

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COMPOSTOS DE BORO
NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE REFRAATÓRIOS A BASE DE
CARBETO DE SILÍCIO - LIGA DE NITRETO**

Cesar Augusto Frasson Rodrigues

SÃO CARLOS – SP

2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COMPOSTOS DE BORO
NA RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO DE REFRAATÓRIOS A BASE DE
CARBETO DE SILÍCIO - LIGA DE NITRETO**

Cesar Augusto Frasson Rodrigues

**Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.

**SÃO CARLOS – SP
2004**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

R696ei

Rodrigues, Cesar Augusto Frasson.

Estudo da influência da adição de compostos de boro na resistência à oxidação de refratários a base de carbetos de silício – liga de nitreto / Cesar Augusto Frasson Rodrigues. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

123 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Material cerâmico. 2. Materiais refratários. 3. Carbetos de silício. 4. Oxidação. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

DEDICATÓRIA

A minha mãe Ederlei e a minha avó Nair, por todos os anos de muito amor, aprendizado e apoio incondicionais em todas as etapas de minha vida.

E lógico que não poderia esquecer de uma pessoa que, embora não mais presente entre nós, ainda serve de referência: meu pai Eduardo.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
UFSCar (1999).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

CESAR AUGUSTO FRASSON RODRIGUES

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 06 DE AGOSTO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
Orientador
PPG-CEM / UFSCar

Profa. Dr. João Baptista Baldo
PPG-CEM / UFSCar

Profa. Dra. Eliria M. J. Agnolon Pallone
Universidade São Francisco

AGRADECIMENTOS

Ao Amigo Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli, pela cumplicidade em nossa amizade, paciência e confiança depositada na orientação deste trabalho.

Ao Jorge Akira Kobayaski (Nacional), por todos os anos de muita atenção, aprendizado e convívio.

À Vanessa Carolina Mazzo, pelo carinho, compreensão e apoio dados durante a finalização do trabalho.

Aos meus amigos e familiares, pelas lições de vida tiradas, em especial a minha tia Edene Frasson.

Ao Márcio Lario, pelos ensinamentos, convívio e companheirismo demonstrados nestes anos.

Aos Srs. Alberto Salvador e Gerson Nisiyamamoto, pelas oportunidades de enriquecimento pessoal e profissional.

Aos Srs. Gerson Ferreira e Silvio Frasson, pelas discussões, idéias e ajudas com o andamento do trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Desenvolvimento da Saint-Gobain Ceramics, em especial aos técnicos José Ricardo Fernandes, pela ajuda na preparação dos corpos de prova, e Avelar Francisco Teixeira, responsável pelas análises de difração de raios X realizadas.

À Saint-Gobain Ceramics pela visão de necessidade de aprimoramento pessoal e suporte dado durante a realização do trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a influência da adição de boro em um refratário comercial a base de carbetto de silício – liga de nitreto, sendo que este tipo de material é comumente utilizado como cerâmica estrutural a altas temperaturas em função de sua combinação de propriedades, tais como manutenção da resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à abrasão, elevada condutividade térmica, boa resistência ao choque térmico e resistência a corrosão. Para produção das composições, compostos de boro foram adicionados ao refratário comercial durante etapa de mistura e posteriormente sinterizados a 1450° C em atmosfera de nitrogênio. Em uma primeira etapa, diversas composições foram testadas levando-se em conta a resistência mecânica a quente do material e fases formadas após queima. Após definição daquelas que seriam testadas, ensaios de resistência mecânica a temperatura ambiente, microscopia eletrônica de varredura e, principalmente, ensaios de oxidação (980 e 1230° C / 200 horas) foram realizados e os resultados obtidos foram comparados com o refratário comercial. Sabendo que o ganho de peso é indicativo do grau de oxidação, dentre os aditivos testados, nitreto de boro se mostrou um material promissor para aumento da resistência a oxidação do material. Sabendo-se que a camada de sílica formada sobre a superfície do material é benéfica para aumento da resistência à oxidação e que a difusividade do oxigênio na camada cristalina é menor que no filme vítreo, os aditivos a base de boro contribuíram para a cristalização da superfície formada, e, conseqüentemente, se mostraram interessantes para diminuição das taxas de oxidação de materiais a base de carbetto de silício. As micrografias obtidas indicam a formação de fibras de nitreto de silício, principalmente na região interna dos poros. Além disso, conforme citado na literatura, a presença de boro como aditivo de sinterização contribuiu para o aparecimento de bolhas na camada oxidada, porém sem ruptura das mesmas. Tal ruptura dessas bolhas seria prejudicial para a resistência à oxidação devido à formação de locais pontuais para a entrada de oxigênio na estrutura. Outro ponto a destacar foi à ausência de esferulitas na camada oxidada.

INFLUENCE OF BORON COMPOUNDS ADDITION IN THE SILICON CARBIDE – NITRIDE BONDED REFRACTORYES OXIDATION RESISTANCE

ABSTRACT

In this work, boron was added in a commercial silicon carbide bonded silicon nitride refractory and its influence has been evaluated. These materials have been used as high temperature structural ceramic due to their properties combination, as the hot modulus of rupture, abrasion resistance, excellent thermal conductivity, good thermal shock resistance and good corrosion resistance. To prepare the studied compositions, boron compounds were added during mixing stage and sintered at 1450° C in a nitrogen atmosphere. Some compositions were tested on a first stage using hot modulus of rupture tests and X ray diffractions. On a second stage, modulus of rupture at room temperature, scanning electronic microscopy and mainly oxidation tests (980 and 1230° C / 200 hours) were performed and valued. The obtained results were compared with the commercial refractory. As the weight gain is an oxidation indicative, samples made with boron nitride have indicated trends to be a good alternative to increase the oxidation resistance. Besides, boron additives contributed to crystallize the silica film in the samples and contributed to getting a better oxidation resistance. The oxygen diffusivity is bigger in the vitreous silica than in the crystalline, and due to this crystallization, boron additives have shown a good opportunity to decrease the oxidation rate. The results obtained by SEM showed silicon nitride fibers, mainly inside the porous. Moreover, as informed on the paper references, boron has contributed to form air bubbles in the silica film, but without bubbles rupture. These ruptures could be responsible to increase the oxidation rate in the silicon carbide surfaces. Also, spherulits were not observed in the oxidized film.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 O Carbetto de Silício	5
2.1.1 Histórico	5
2.1.2 Processo de Obtenção	6
2.1.3 Estrutura Cristalina	9
2.1.4 Propriedades e Aplicações	10
2.2 Resistência Mecânica do Carbetto de Silício	13
2.3 Sinterização do Carbetto de Silício	14
2.4 Aditivos de Sinterização	17
2.4.1 Alumina (Al_2O_3) e Óxido de Ítrio (Y_2O_3)	22
2.4.2 Boro (B)	23
2.5 Oxidação do Carbetto de Silício	24
2.5.1 Tipos de Oxidação	30
2.5.1.1 Oxidação Ativa	30
2.5.1.2 Oxidação Passiva	31
2.5.2 Presença de Vapor d'Água	31
2.5.3 Utilização de <i>Coatings</i>	33
2.6 Formação de Bolhas	34
2.7 Cristalização da Camada de Sílica	35
2.8 Impurezas	37

2.9 Influência do Boro na Resistência a Oxidação	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Mistura das Matérias-Primas	44
3.2 Adição de Boro	45
3.2.1 Definição das Composições – Parte 1	46
3.3 Prensagem	47
3.4 Secagem	49
3.5 Queima	51
3.6 Caracterização das Composições Propostas – Parte 1	52
3.6.1 Preparação dos Corpos de Prova	53
3.6.2 Resistência Mecânica a Quente	54
3.6.3 Densidade e Porosidade Aparentes	54
3.6.4 Difração de Raios X	55
3.7 Definição das Composições – Parte 2	56
3.8 Ensaio de Oxidação	56
3.8.1 Preparação dos Corpos de Prova	57
3.8.2 Materiais e Equipamentos	58
3.8.3 Vapor d'Água	59
3.8.4 Temperaturas.....	62
3.8.5 Taxa de Aquecimento e Tempo de Ensaio	62
3.9 Caracterização das Composições Propostas – Parte 2	63
3.9.1 Ganho de Peso	63
3.9.2 Resistência Mecânica a Temperatura Ambiente	64
3.9.3 Densidade e Porosidade Aparentes	64
3.9.4 Difração de Raios X	64
3.9.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	65
3.10 Fração Fina	66
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 Definição das Composições	67
4.2 Ensaio de Oxidação	75
4.2.1 Oxidação 980° C	77
4.2.2 Oxidação 1230° C	79

4.2.3 Sem Oxidação	81
4.2.4 Comparação Gráfica entre os Resultados Obtidos	81
4.3 Difração de Raios X	87
4.3.1 Ensaio de Oxidação 980° C / 200 horas - Difração de Raios X	88
4.3.2 Ensaio de Oxidação 1230° C / 200 horas - Difração de Raios X	91
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	93
5 CONCLUSÕES	107
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	109
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
8 APÊNDICE	121

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 - Relação entre composição química do SiC obtido e respectiva coloração [Catálogo Carborundum – 1985].....	9
Tabela 3.1 - Relação de matérias-primas, e respectivas porcentagens relativas, utilizadas para a produção do composto refratário a base de carbetto de silício – liga de nitreto.....	43
Tabela 3.2 - Precursores do elemento boro (B) nos materiais refratários a base de carbetto de silício - liga de nitreto, respectivas porcentagens do boro em função de cada aditivo e fornecedores correspondentes.....	45
Tabela 3.3 - Designação das composições ensaiadas e respectivas fontes de adição de boro – Parte 1.....	47
Tabela 3.4 - Designação das composições ensaiadas e respectivas fontes de adição de boro – Parte 2.....	48
Tabela 3.5 - Diferenças existentes entre os processos de secagem ao ambiente e em estufa.....	49
Tabela 3.6 - Composições escolhidas para ensaio de oxidação.....	56
Tabela 3.7 - Relação de materiais necessários para ensaio de oxidação e respectivas funções.....	58
Tabela 3.8 - Temperaturas escolhidas para realização do ensaio de oxidação e respectivas explicações quanto a escolha.....	62
Tabela 4.1 - Designação das composições ensaiadas e respectivas fontes de adição de boro – Parte 1.....	67
Tabela 4.2 - Resultados de PA, DA e resistência mecânica a quente para as composições propostas, com respectivo desvio padrão - Parte 1.....	68
Tabela 4.3 - Resultados de difração de raios-X das composições propostas – Parte 1.....	69
Tabela 4.4 - Designação das composições ensaiadas e respectivas fontes de adição de boro – Parte 2.....	71

Tabela 4.5 - Resultados de PA, DA e resistência mecânica a quente para as composições propostas, com respectivo desvio padrão - Parte 2.....	72
Tabela 4.6 - Resultados de difração de raios-X das composições propostas – Parte 2.....	74
Tabela 4.7 - Definição das composições para posterior ensaio de oxidação, com base nas propriedades a altas temperaturas anteriormente obtidas.....	75
Tabela 4.8 - Resultados de variação de peso percentual das amostras oxidadas a 980° C / 200 h.....	77
Tabela 4.9 - Resultados de densidade e porosidade aparentes e resistência a flexão das amostras oxidadas a 980° C / 200 h.....	78
Tabela 4.10 - Resultados de variação de peso percentual das amostras oxidadas a 1230° C / 200 h.	79
Tabela 4.11 - Resultados de densidade e porosidade aparentes e resistência a flexão das amostras oxidadas a 1230° C / 200 h.....	80
Tabela 4.12 - Resultados de densidade e porosidade aparentes e resistência a flexão das amostras não oxidadas.....	81
Tabela 4.13 - Resultados de difração de raios-X das composições com frações mais finas dos materiais.....	87
Tabela 4.14 - Resultados de difração de raios-X das composições oxidadas a 980° C / 200 h.....	89
Tabela 4.15 - Resultados de difração de raios-X das composições oxidadas a 1230° C / 200 h.....	91
Tabela A.1 - Designação das composições ensaiadas e respectivos aditivos utilizados.....	121
Tabela A.2 - Resultados de PA, DA e resistência mecânica a quente para as composições propostas, com respectivo desvio padrão.....	123
Tabela A.3 - Resultados de difração de raios-X das composições.....	124

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Ilustração esquemática de um forno elétrico utilizado para produção industrial do SiC e produtos formados após reação dos componentes da carga [Catálogo Carborundum - 1985]	6
Figura 2.2 - Fluxograma industrial de produção do carbeto de silício – Método Acheson [Catálogo Carborundum - 1985]	8
Figura 2.3 - Dependência da temperatura com relação a energia livre padrão ΔG°_3 para vários carbetos metálicos [7].....	20
Figura 2.4 - Energia livre padrão (ΔG°_3)versus pressão de vapor (P_m) para diversos metais a temperatura de 2400 K [7].....	21
Figura 2.5 - Diagrama de equilíbrio SiO_2 e B_2O_3 [56]	40
Figura 3.1 - Fotografias mostrando o equipamento e o aparato para prensagem dos corpos de prova utilizados no trabalho; (A) Prensa Industrial Maxibrator; (B) Aparato de prensagem e molde (Saint-Gobain Ceramics - Planta Vinhedo).....	50
Figura 3.2 - Fotografia mostrando os tijolos refratários sobre pallet metálico utilizado durante o processo de secagem.....	51
Figura 3.3 - Fotografia mostrando a preparação das amostras com serra diamantada e resfriamento com água, para posterior caracterização.....	53
Figura 3.4 - Fotografia mostrando as quatro partes obtidas do tijolo padrão cortado para posterior ensaio de oxidação, segundo Norma ASTM C 863 [65].....	57
Figura 3.5 - Fotografia mostrando o esquema de carregamento das amostras no forno, com câmara fechada de carbeto de silício e resistências elétricas.....	59

Figura 3.6 -	Fotografia salientando o orifício presente na tampa refratária, responsável pelo fornecimento de vapor d'água.....	60
Figura 3.7 -	Fotografia mostrando exterior do equipamento, com destaque para o tubo de aço responsável pelo fornecimento de vapor d'água.....	61
Figura 4.1 -	Gráfico comparativo entre resistência mecânica a quente e porcentagens de fase ligante e α -nitreto de silício para as composições propostas – Parte 1.....	70
Figura 4.2 -	Fotografias mostrando as trincas geradas após o processo de secagem a temperatura ambiente dos tijolos obtidos para a Composição 13 – 1,0% Óxido de Boro; (A) tijolo isolado; (B) todos tijolos obtidos.....	73
Figura 4.3 -	Fotografias mostrando os tijolos obtidos após processo de prensagem vibratória e referente às composições escolhidas para posterior ensaio de oxidação; (A) C1 – Refratário Comercial; (B) C2 – 1,0% BN; (C) 1,0% B ₄ C; (D) C14 - 1,0% H ₃ BO ₃	76
Figura 4.4 -	Comparação relativa do ganho percentual de peso entre as amostras oxidadas a 980 e 1230° C.....	82
Figura 4.5 -	Comparação entre os resultados de porosidade aparente obtidos após oxidação a 980 e 1230° C e sem oxidação....	84
Figura 4.6 -	Comparação entre os resultados de resistência mecânica a flexão obtidos após oxidação a 980 e 1230° C e sem oxidação.....	84
Figura 4.7 -	Modo de fratura dos corpos de prova rompidos em ensaio de flexão, destacando a diferença entre a composição padrão de demais composições com adição de boro; (A) C1 – Refratário Comercial; (B) C2 – 1,0% BN; (C) C12 - 1,0% B ₄ C; (D) C14 - 1,0% H ₃ BO ₃	86

Figura 4.8 -	Comparação entre os resultados de variação de peso obtidos e teor de cristobalita formada (Ensaio e Oxidação 980° C / 200h).....	90
Figura 4.9 -	Comparação entre os resultados de variação de peso obtidos e teor de cristobalita formada (Ensaio e Oxidação 1230° C / 200h).....	92
Figura 4.10 -	Gráfico comparativo entre teores de cristobalita obtidos após oxidação a 980 e 1230° C.....	93
Figura 4.11 -	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras não oxidadas (50X); (A) C1 - Refratário Comercial; (B) C2 – 1,0% BN; (C) C12 - 1,0% B ₄ C; (D) C14 - 1,0% H ₃ BO ₃	94
Figura 4.12 -	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras oxidadas a 980° C / 200 horas (50X); (A) C1 - Refratário Comercial; (B) C2 – 1,0% BN; (C) C12 - 1,0% B ₄ C; (D) C14 - 1,0% H ₃ BO ₃	95
Figura 4.13 -	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras oxidadas a 1230° C / 200 horas (50X); (A) C1 - Refratário Comercial; (B) C2 – 1,0% BN; (C) C12 - 1,0% B ₄ C; (D) C14 - 1,0% H ₃ BO ₃	96
Figura 4.14 -	Figura 4.14 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura referente a formação de fase vítrea na composição com adição de carbetos de boro (Composição 12) - após oxidação a 1230° C. Aumento 1000 X.....	98
Figura 4.15 -	Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura referente a formação de fase vítrea na composição com adição de ácido bórico (Composição 14) - após oxidação a 1230° C. Aumento 5000 X.....	98

- Figura 4.16 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura referente a formação de fibras (whiskers) de nitreto de silício na amostra com adição de nitreto de boro – sem oxidação. Aumento 1000 X..... 99
- Figura 4.17 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura referentes a presença de fibras de nitreto de silício nas regiões internas dos poros das amostras não oxidadas (5000X); **(A)** C1 - Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN; **(C)** C12 - 1,0% B₄C; **(D)** C14 - 1,0% H₃BO₃ 100
- Figura 4.18 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicando a presença de bolhas após ensaio de oxidação a 980° C (5000X); **(A)** C1 - Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN..... 102
- Figura 4.19 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicando a presença de bolhas após ensaio de oxidação a 1230° C (5000X); **(A)** C1 - Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN..... 103
- Figura 4.20 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicando a presença de camada oxidada sobre a superfície das amostras oxidadas a 1230° C (1000X); **(A)** C1 - Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN..... 105

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SiC	: Carbeto de Silício
SiO ₂	: Sílica
Si ₃ N ₄	: Nitreto de Silício
α-SiC	: Alfa - Carbeto de Silício
CVD SiC	: SiC obtido por deposição de vapor químico (<i>Chemically Vapour Deposition</i>)
N ₂	: Nitrogênio
B	: Boro
C	: Carbono
Al ₂ O ₃	: Alumina
Si	: Silício
H ₂	: Hidrogênio
β-SiC	: Beta - Carbeto de Silício
α	: Coeficiente de Expansão Térmica (°C ⁻¹)
C	: Carbono
Y ₂ O ₃	: Óxido de Ítrio
AlN	: Nitreto de Alumínio
SSiC	: α-SiC Sinterizado em Atmosfera a Vácuo (<i>Pressureless Sintering</i>)
BeO	: Óxido de Berílio
Al	: Alumínio
Fe	: Ferro
Li	: Lítio
Mg	: Magnésio
ΔG°	: Energia Livre Padrão
P _m	: Pressão de Vapor para Metais
Co	: Cobalto
Ni	: Níquel
BN	: Nitreto de Boro
GLP	: Gás Liquefeito de Petróleo

SiSiC	: Carbeto de Silício Infiltrado com Silício Metálico
ReSiC	: Carbeto de Silício Recristalizado
Po ₂	: Pressão Parcial de Oxigênio
SO	: Monóxido de Silício Gasoso
B ₄ C	: Carbeto de Boro
B ₂ O ₃	: Óxido de Boro
CO	: Monóxido de Carbono
SO	: Dióxido de Carbono ou Gás Carbônico
MEV	: Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO	: Óxido de Magnésio
BN	: Nitreto de Boro
H ₃ BO ₃	: Ácido Bórico
Na ₂ B ₄ O ₇ . 10 H ₂ O	: Bórax
BaO	: Óxido de Bário
TiO ₂	: Óxido de Titânio
PA	: Porosidade Aparente
DA	: Densidade Aparente
ASTM	: American Society for Testing and Materials
M _s	: Massa Seca
M _i	: Massa Imersa
M _u	: Massa Úmida
ρ _L	: Densidade da Água (25° C)
αSi ₃ N ₄	: α–Nitreto de Silício
βSi ₃ N ₄	: β–Nitreto de Silício
Si ₂ ON ₂	: Oxinitreto de Silício
M _i	: Massa – Antes Processo de Oxidação
M _o	: Massa – Após Processo de Oxidação
DP	: Desvio Padrão
FL	: Fases Ligantes (Análise de Difração de Raios X)
Fe ₂ O ₃	: Óxido de Ferro
CaO	: Óxido de Cálcio

1 INTRODUÇÃO

Materiais a base de carbetos de silício (SiC) têm sido reconhecidos como uma importante cerâmica estrutural por motivo de sua única combinação de propriedades, tais como retenção de resistência a altas temperaturas, resistência à abrasão, elevada condutividade térmica, boa resistência ao choque térmico e resistência a corrosão.

A crescente utilização de carbetos de silício nas indústrias cerâmicas em aplicações tais como mobílias refratárias, revestimentos resistentes à abrasão, elementos de aquecimento elétrico, dentre outras, vem exigindo dos ceramistas conhecimentos mais profundos referentes a este tipo de material.

Embora seja o mais estável dos carbetos, todos eles (assim como os nitretos) podem reduzir seus valores de resistência mecânica em função da oxidação que se faz presente em condições cinética e termodinamicamente favoráveis, como por exemplo, nos processos de queima em geral.

A oxidação é a principal responsável pela redução da vida útil dos refratários à base de carbetos de silício. Portanto, o estudo de seus mecanismos de oxidação é de extrema importância em virtude da necessidade de antever variações bruscas em suas propriedades e que possam trazer riscos durante a sua utilização.

O produto formado pela oxidação do carbetos de silício de alta pureza é a sílica intergranular (SiO_2) e que, em grandes quantidades, pode levar a perda das propriedades refratárias do SiC.

Embora seja formada pela oxidação do SiC, é interessante utilizar a sílica como camada superficial protetora em materiais a base de carbetos ou nitreto de silício (SiC ou Si_3N_4 , respectivamente).

Tal importância deve-se ao fato da sílica ser um dos poucos óxidos existentes que possui baixíssima permeabilidade de oxigênio, mesmo considerando baixas temperaturas.

Controlando-se alguns fatores que causam a oxidação dessa classe de material, tais como porosidade, densidade e a correta escolha dos aditivos que irão proteger os grãos de SiC, pode-se conseguir reduzir sensivelmente a ocorrência deste fenômeno.

A transformação do SiC em sílica intergranular devido à oxidação promove uma série de alterações físicas, dentre as quais podemos destacar: ganho de peso, aumento de volume e, principalmente, possível perda das propriedades do material, podendo ocasionar falhas prematuras durante sua aplicação.

A maioria dos estudos relacionados a oxidação de materiais a base de carbetos de silício estão focados em produtos de alta pureza (α -SiC e SiC obtido por deposição de vapor químico - CVD SiC) e elevadas densidades, onde técnicas de prensagem a quente e sinterização a vácuo (*pressureless sintering*) são comumente utilizadas para obtenção dos corpos de prova.

Com relação a caracterização destes materiais, as pesquisas de oxidação de SiC utilizam comumente técnicas termogravimétricas, microscopia eletrônica, espectroscopia de energia dispersiva e difratometria de raios X.

A variação da massa, que é indicativo do grau de oxidação dos materiais a base de SiC, é caracterizada por meio de termogravimetria, onde corpos de prova com dimensões inferiores a poucos centímetros são ensaiados e que não reproduzem na íntegra problemas industriais, com tentativas de aumento da resistência à oxidação dos materiais.

Para se ter uma idéia do grau de detalhamento das técnicas termogravimétricas para estudo da oxidação de carbetos de silício, impurezas presentes nos tubos de alumina, mesmo que em escala muito pequena, devem ser minimizadas pelo uso de materiais de alta pureza.

A própria literatura cita que tubos de alumina podem alterar a cinética de oxidação do SiC por meio da alteração da viscosidade da camada superficial formada e conseqüente aumento da permeabilidade do oxigênio.

Nesse caso, para avaliação termogravimétrica do grau de oxidação do SiC de elevada pureza, a utilização de tubos de sílica vítrea é recomendada para minimizar possíveis alterações dos resultados obtidos.

Conforme comentado anteriormente, muitos esforços têm sido direcionados para o estudo dos mecanismos de oxidação em materiais de carbeto de silício de elevada pureza e altas densidades, porém poucas pesquisas referem-se ao SiC poroso e com aditivos de processamento, comumente utilizados nos processos industriais.

Neste sentido, grande parte das citações sobre aditivos de sinterização via fase líquida do SiC de elevada pureza referem-se a temperaturas próximas de 1800° C para densificação do material, sendo muito superior as utilizadas nos processos industriais de queima de refratários a base de carbeto de silício - liga de nitreto ou liga cerâmica.

Considerando refratários de carbeto de silício – liga de nitreto, a quantidade de estudos até agora realizados é ínfima perante o volume de material utilizado nos mais diversos segmentos de mercado.

Na maioria dos casos, tais estudos relacionados a esta classe de material são feitos pelas empresas fornecedoras de materiais a base de SiC e mantidos em sigilo por questões industriais e comerciais.

Pode-se afirmar que no Brasil, na maioria dos casos, a sinterização industrial de refratários a base de carbeto de silício – liga de nitreto ocorre a 1450° C, em atmosfera controlada de nitrogênio (N₂).

As propriedades alcançadas de resistência mecânica a quente e resistência a oxidação desses materiais são compatíveis com aquelas exigidas nas principais utilizações dessa classe de material.

Dessa maneira, a presente proposta visa avaliar a influência da adição de boro (B) como formador de fase vítrea, por meio da adição de compostos químicos com presença de boro em um refratário comercial a base de carbeto de silício – liga de nitreto e verificar a sua influência com relação a oxidação deste material.

Vale salientar que, embora o trabalho esteja diretamente relacionado com a resistência a oxidação do refratário comercial com adição de boro, muita atenção será direcionada a manutenção das propriedades mecânicas de tal material.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Carbeto de Silício

2.1.1 Histórico

Em 1891, Edward Acheson, realizando experimentos com um pequeno cadinho de ferro e que visava a síntese de diamante, descobriu acidentalmente o primeiro abrasivo sintético que viria a ser sintetizado pelo homem – o Carbeto de Silício (SiC) [1].

A experiência consistia em passar uma corrente elétrica pelo cadinho, contendo uma mistura de argila e coque em pó, e que resultava na formação de cristais de SiC nos terminais do eletrodo de carbono.

Após a descoberta, Acheson viria a construir um forno de maior capacidade com o intuito de se obter quantidade suficiente de material para realizar uma série de experimentos que visavam a caracterização do produto.

Ele registrou a sua “descoberta” com o nome de *Carborundum* e imaginava que o produto formado pela reação era composto de carbono (C) e coríndon (Al_2O_3). Somente em estudos posteriores, constatou-se que o novo composto era carbeto de silício (SiC) [1].

A descoberta do SiC por Acheson vem na contramão da ordem natural dos fatos, pois somente após o carbeto de silício ter sido industrializado, o mesmo foi encontrado na natureza.

Em 1905, Henri Moissan, examinando meteoritos encontrados em Canyon Diablo (Arizona), obteve, após dissolução em ácido clorídrico, um resíduo com características semelhantes ao carbeto de silício produzido em forno elétrico.

A ocorrência natural do SiC em meteoritos se dá em uma quantidade muito pequena e, além disso, o estado encontrado impossibilita a sua utilização em processos industriais.

2.1.2 Processo de Obtenção

A obtenção do carbeto de silício se dá por meio de reação na fase gasosa em forno elétrico. As principais matérias-primas são o quartzo (pureza variável) e o coque (geralmente com baixo teor de cinzas), sendo que a carga é formada por, aproximadamente, 60,0% de quartzo e 40,0% de coque.

Além dos componentes acima descritos, adiciona-se serragem a carga, com a finalidade de facilitar a circulação dos gases gerados durante a produção do SiC, e também cloreto de sódio, no caso da produção do SiC verde, responsável pela remoção de impurezas na forma de cloretos voláteis.

A Figura 2.1 mostra a montagem típica de um forno elétrico para produção do SiC e os produtos formados após a reação entre os componentes da carga.

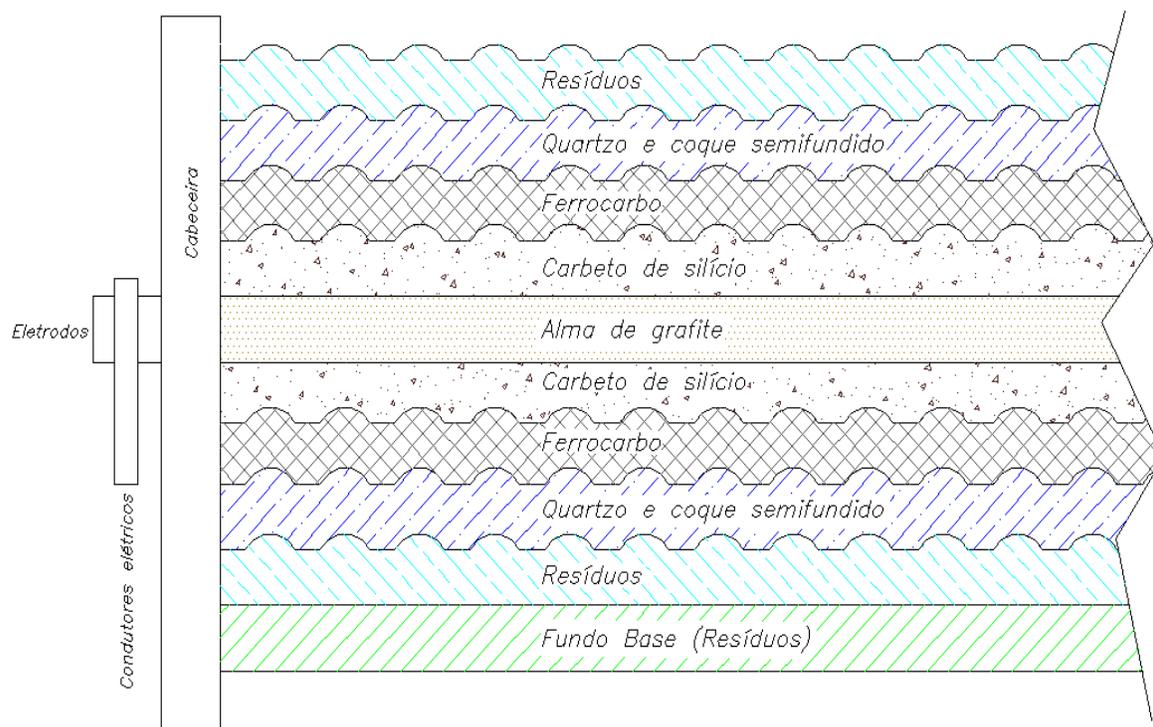


Figura 2.1 - Ilustração esquemática de um forno elétrico utilizado para produção industrial do SiC e produtos formados após reação dos componentes da carga [Catálogo Carborundum - 1985].

No processo produtivo, as matérias-primas utilizadas são misturadas a fim de se obter uma maior homogeneização ao longo da carga do forno e carregadas até a altura do eletrodo.

Com o objetivo de ligar os terminais dos eletrodos, uma “alma” de grafite é introduzida no forno. Após a introdução do elemento condutor, completa-se a carga do forno e aplica-se uma diferença de potencial nos eletrodos para que se obtenha o carbeto de silício, onde temperaturas de até 2600° C são utilizadas com o intuito de se acelerar a obtenção do material [1].

Terminada a reação, e posteriormente ao resfriamento, a carga do forno é desmontada. A parte mais distante da “alma”, que não reage completamente em função da baixa temperatura alcançada, faz a função de um isolante térmico entre as partes mais quentes e as partes laterais do forno. A mesma é removida e armazenada para composição de outra fornada.

O SiC é obtido na forma de blocos e é resultado das altas temperaturas alcançadas ao redor do elemento de grafite. Para utilização industrial, este bloco passa por um processo de moagem e posterior classificação.

A parte mais externa desse bloco é formada por um material semicristalino e que é comumente chamado de ferro-carbono (85% SiC), com forte tendência a aplicações siderúrgicas.

A parte interna do bloco é composta por um material cristalino e passará por um processo de beneficiamento (britagem, moagem, classificação e separação magnética) antes de sua aplicação como matéria-prima em refratários, abrasivos, elementos de aquecimento, etc.

Além do método Acheson, o SiC também pode ser produzido por reações na fase vapor ou reações no estado sólido. Esta reação inclui a direta reação do silício (Si) e do carbono (C), pelo método de evaporação, sendo que a superfície da matéria-prima é aquecida e fundida usando uma descarga em arco elétrico e uma mistura de gases inertes, principalmente hidrogênio (H₂) ou nitrogênio (N₂), com o intuito de formar uma partícula de SiC ultrafina [1].

O fluxograma industrial de produção do carbeto de silício é apresentado na Figura 2.2, destacando todas as etapas envolvidas desde a chegada das matérias-primas componentes da carga até a expedição final do SiC.

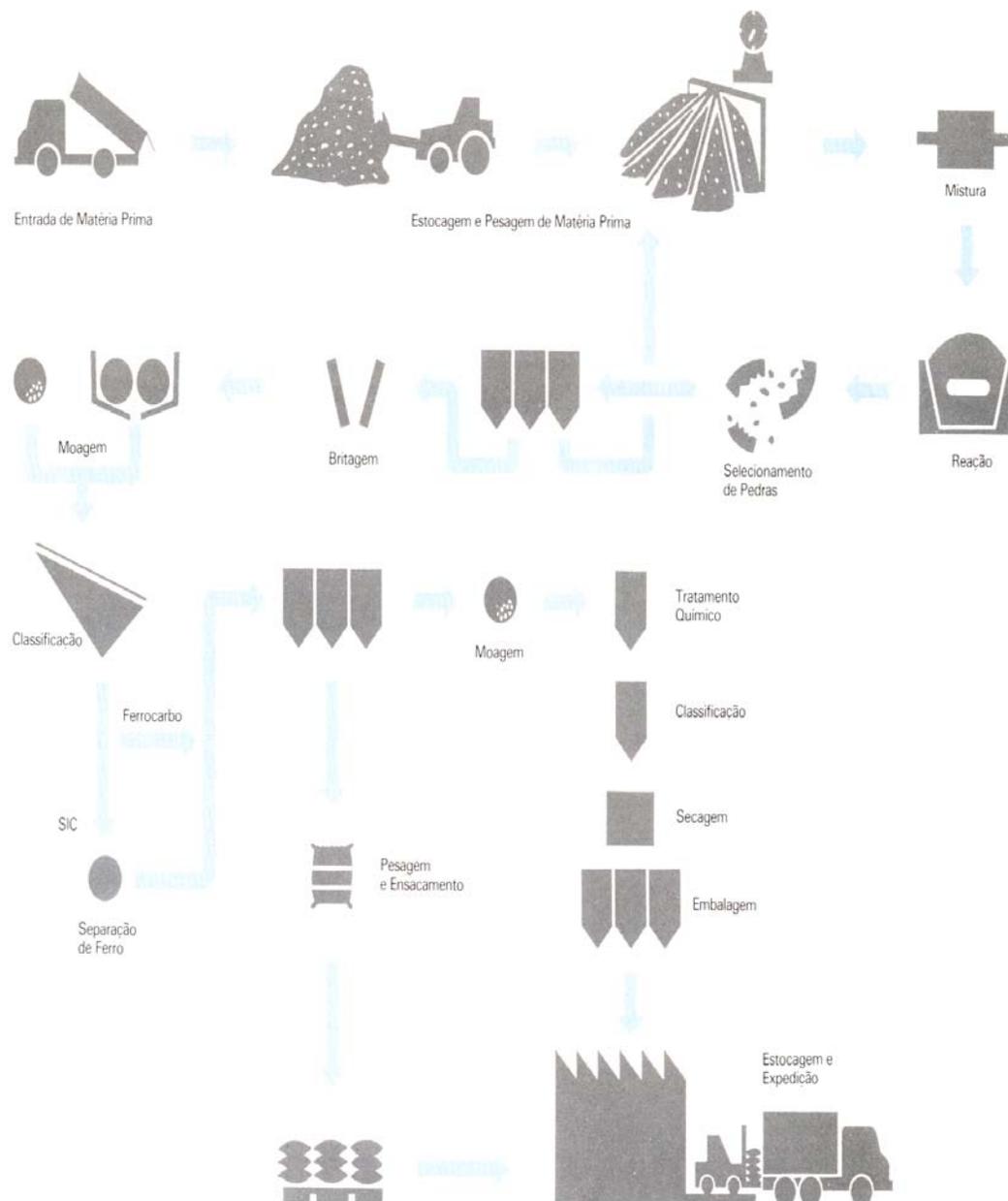


Figura 2.2 – Fluxograma industrial de produção do carbeto de silício – Método Acheson [Catálogo Carborundum - 1985].

Em função da pureza (composição química) do carbeto de silício, podem-se classificar os produtos obtidos em cinco categorias distintas e relacioná-los com a coloração adquirida, conforme Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Relação entre composição química do SiC obtido e respectiva coloração [Catálogo Carborundum – 1985].

PUREZA QUÍMICA	COLORAÇÃO
Superior a 99,5 % SiC	Incolor
99,5% SiC	Verde Claro
99,0% SiC	Verde Escuro
98,0% SiC	Preto
90% SiC	Cinza

2.1.3 Estrutura Cristalina

O carbeto de silício possui estrutura cristalina em camadas e com muitos polimorfos (politipismo). A variação do número de camadas de uma célula unitária produz vários sistemas cristalográficos diferentes, exibindo seqüências de ordenação em um plano, sem qualquer variação da estequiometria do material.

Convencionou-se chamar de β -SiC (beta-SiC) o carbeto de silício formado a baixas temperaturas, sendo que o mesmo cristaliza-se no sistema cúbico.

Já o carbeto de silício Alfa (α -SiC), formado a altas temperaturas, cristaliza nos sistemas hexagonal e rômico, dependendo do número de camadas em cada célula unitária.

Podemos dizer que a relação entre os átomos de silício e carbono mostra cada átomo de Si circundado tetraedricamente por 4 átomos de C e, cada um de carbono, por 4 átomos de silício [1].

2.1.4 Propriedades e Aplicações

Atualmente existe uma grande variedade de materiais cerâmicos que estão ocupando funções antes restritas a metais e ligas de alta dureza, para uso em ambientes agressivos, tais como altas temperaturas, elevada densidade de carga, resistência à corrosão, dentre outras.

Devido a isso, diversos nitretos, carbetos e outros materiais covalentes estão sendo objetos de vários estudos por motivo de suas excelentes propriedades quando comparadas aos metais e suas ligas.

Segundo Somiya [1], um fato a se destacar no carbetos de silício de alta pureza é a altíssima temperatura de decomposição do material, que gira em torno de 2400° C, sem chegar a fusão.

O SiC tem sido constantemente aplicado como material estrutural a altas temperaturas devido a sua excelente resistência mecânica a quente, resistência ao *creep*, boa resistência ao choque térmico, elevada dureza, estabilidade química e estabilidade térmica a altas temperaturas [1-5].

Sendo o SiC composto por elementos químicos leves e possuir uma ligação interatômica forte, o material possui baixo peso específico, baixo coeficiente de expansão térmica e alta condutibilidade térmica [1,5].

Vale salientar que, além de componente estrutural, o SiC tem sido utilizado constantemente em trocadores de calor, componentes mecânicos para aplicações a altas temperaturas e materiais resistentes a abrasão.

Sendo o caráter covalente das ligações do SiC (maior que 88%) responsável pela combinação das propriedades relatadas acima, o seu baixo coeficiente de difusão torna complicado o processo de sinterização sem ajuda de aditivos ou pressão externa [1].

Neste caso, temperaturas superiores a 2000° C são exigidas para se obter a densificação do material, dificultando a obtenção de corpos densos somente através de tecnologias convencionais de pós [3,5-10].

Em 1999, She e Ueno [11] ressaltaram que na tentativa de se obter SiC densos por técnicas convencionais de sinterização, muitas investigações têm sido focadas em aditivos de sinterização. Tais aditivos têm como objetivo a diminuição das temperaturas necessárias para densificação do material.

Como já mencionado anteriormente, segue abaixo uma relação com algumas das principais características do carbetos de silício:

Condutividade Elétrica : SiC de alta pureza é um isolante elétrico, porém impurezas presentes o tornam um semicondutor. Esta propriedade é governada pela quantidade e tipo de impureza. Com o decorrer do tempo, a condutividade elétrica é prejudicada em virtude da oxidação do material;

Dureza : O material possui dureza superior à do coríndon e apresenta excelente resistência à abrasão. Na escala de dureza Mohs, o seu valor esta entre 9 e 10, sendo que este último valor é referência para o diamante (material mais duro encontrado na natureza);

Resistência Mecânica a Quente : Carbetos de silício puro apresenta alta estabilidade térmica, com temperatura de decomposição iniciando-se a 2000° C e dissociando-se completamente a 2400° C, sem chegar a fusão [1];

- Condutibilidade Térmica** : Em virtude do SiC apresentar alto módulo de elasticidade, seus átomos serem relativamente leves e a diferença do peso atômico ser pequena, as vibrações de rede são harmônicas e dão ao material uma alta condutibilidade térmica quando comparada a outros materiais cerâmicos [1];
- Expansão Térmica** : Nos sólidos, a distância entre os átomos é mantida em estado de equilíbrio devido ao balanço do potencial de energia entre a força de interação atômica e a força repulsiva. Devido a sua alta interação atômica, o SiC possui baixo coeficiente de expansão volumétrica, credenciando o mesmo para aplicações estruturais a altas temperaturas. O coeficiente de expansão térmica (α) do carbetto de silício é $4,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, na faixa de 25 a 1600° C.

Vale salientar que todas essas propriedades do SiC são estritamente dependentes da densidade e do tamanho de grão do material, ou seja, é muito sensível a defeitos, tais como poros, trincas e grãos grandes, os quais reduzem sua segurança de utilização e podem limitar seu uso [2,4].

Impurezas no SiC, até mesmo quando não na forma de aditivos, podem ser responsáveis pelo decréscimo das propriedades do material. Pode-se dizer que as principais impurezas são: alumínio, ferro, oxigênio e carbono livre [1].

Vale salientar que nos últimos anos, pesquisas relacionadas ao SiC e seus compósitos tem sido objeto de vários estudos, tais como particulados, *whiskers*, fibras de SiC, as quais exibem uma significativa melhora em suas propriedades quando comparada ao carbetto de silício isoladamente.

2.2 Resistência Mecânica do Carbetto de Silício

J. Y. Kim e Y. W. Kim [12] ressaltaram que as chaves para se conseguir alta resistência mecânica e elevada tenacidade são o controle da microestrutura e a minuciosa seleção dos aditivos de sinterização, os quais influenciam a química da fase vítrea cerâmica.

Essas propriedades podem ser obtidas por meio de investigação de correlações entre propriedades microestruturais e condições iniciais de preparação dos pós [13].

Uma particularidade importante deste tipo de material é que o mesmo pode ser significativamente reforçado por meio do minucioso controle do design microestrutural, onde reforços de grãos de SiC alongados são crescidos *in-situ* durante a sinterização, aumentando a resistência mecânica do material [14,15].

No ano de 2000, Pujar et al [14] indicaram que a natureza alongada do grão de SiC e a fraqueza do contorno de grão promovem microtrincas na matriz cerâmica, resultando em significativo aumento da tenacidade do material.

Já She e Ueno [16] afirmaram que o aumento da tenacidade do material pode ser associado, principalmente, a deflexão das trincas em companhia com o contorno interfásico fraco.

Este, por sua vez, gera microtrincas na interface entre os grãos de SiC e uma segunda fase, como função de tensão residual gerada pela expansão térmica.

Além disso, Nagano e Kaneko [17] demonstraram que a fase vítrea no contorno de grão contribui para a diminuição da tensão e temperatura de deformação, tendo como consequência o aumento da ductilidade a altas temperaturas. Outro fato a se destacar é que o controle minucioso do contorno de grão permite obter amostras sinterizadas com alta tenacidade de fratura [4].

Entretanto, Keppeler et al [18] salientaram que devido as altas temperaturas necessárias para sinterização do SiC via estado sólido, existe um risco de crescimento anormal dos grãos, dificultando o controle microestrutural e acarretando em alterações das propriedades mecânica dos materiais.

Bo He [2] e Magnani [4] demonstraram que muita atenção tem sido focada em materiais com reforço de fibras, os quais tem se comportado como uma aproximação para se aumentar a resistência mecânica do material, sendo que as fissuras são responsáveis pela dissipação de energia e evitam o surgimento de trincas catastróficas.

Além disso, ainda para o caso de compósitos, acredita-se que o boro (B) melhore a densidade e as propriedades mecânicas por agir na ligação interfacial entre a matriz e as fibras [2].

2.3 Sinterização do Carbetto de Silício

As principais técnicas de sinterização de carbetto de silício de alta pureza utilizam sinterização via estado sólido, que requer temperaturas superiores a 2000° C para densificação do material, ou via fase líquida, que se dá por meio da introdução de aditivos e exigem temperaturas inferiores (1800° C), quando comparadas a técnica anteriormente citada.

Por diversas décadas, boro (B) e carbono (C) foram utilizados isoladamente ou em conjunto como aditivos de sinterização via fase sólida de materiais a base de SiC [7].

Segundo She e Ueno [16], por volta de 1970 Prochaska mostrou que pequenas adições desses elementos químicos poderiam melhorar significativamente a densificação do SiC via estado sólido.

Nagano e Kaneko [17] relataram que B e C não formam segunda fase no contorno de grão e são geralmente utilizados como aditivos de sinterização devido as suas excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas.

Kim et al [12] ressaltaram que para sinterização no estado sólido, a presença de quantidades moderadas de carbono livre é benéfica em virtude de reagir com sílica e remover este tipo de material a partir da superfície das partículas de SiC.

Para que ocorra a densificação adequada do material via estado sólido, é importante observar que as características iniciais dos pós são de larga influência no comportamento de sinterização dos materiais a base de carbeto de silício.

Entretanto, a aplicação do SiC como material estrutural só foi possível após o desenvolvimento de uma técnica de sinterização na qual obtiveram-se cerâmicas densas com temperaturas relativamente baixas (1800° C, aproximadamente), quando comparada com métodos mais antigos, onde temperaturas superiores a 2000° C eram requeridas para densificação via fase sólida deste tipo de material [8, 10, 17-19].

Zhou et al [20] afirmaram que muitas cerâmicas avançadas são densificadas por mecanismos de sinterização via fase líquida. A microestrutura é caracterizada por uma matriz de grãos cristalinos rodeados por uma camada de fases intergranulares, incluindo fases vítreas ou parcialmente cristalizadas, com junções em multi-grãos e filmes finos entre os mesmos.

Um dos requisitos para se ter sinterização via fase líquida é ter suficiente fração volumétrica do líquido, exibindo completo molhamento da fase sólida e uma apreciável solubilidade do sólido no líquido.

Além da menor temperatura necessária para densificação do material, a sinterização via fase líquida de materiais a base de SiC apresenta ainda a vantagem de poder controlar a microestrutura e, por conseguinte, formar um material reforçado *in-situ*.

O comportamento e crescimento dos grãos durante a sinterização via fase líquida pode ser controlado por meio de parâmetros de fabricação dos corpos cerâmicos.

Utilizando-se da escolha correta de pós, aditivos e temperatura de sinterização, é possível obter materiais com propriedades especiais, que são decorrentes do controle do *design* microestrutural [8, 13].

Esse reforço *in-situ* pode fazer com materiais de SiC obtidos por sinterização via fase líquida apresentem melhores propriedades mecânicas que aqueles obtidos via fase sólida [4, 13, 18, 20].

Segundo Sciti e Bellosi [8], os mais importantes fatores que influenciam a sinterização via fase líquida são:

1. Características iniciais do pó: distribuição do tamanho de grão, presença de oxigênio e carbono;
2. Parâmetros de sinterização: tempo, temperatura e pressão;
3. Atmosfera de sinterização: vácuo, argônio, nitrogênio ou oxigênio;
4. Composição e quantidade da fase líquida;
5. Uso da câmara de pó (*powder bed*) e sua composição;
6. Processamento do material anteriormente a queima.

Alguns avanços tem sido realizados para o entendimento da evolução microestrutural do SiC sinterizado via fase líquida, porém, o processamento seguro dessas cerâmicas é ainda questão de desconforto, com dois importantes comentários [14]:

1. Densificação inadequada e irreproduzível dos corpos obtidos;
2. Significante perda de massa durante a sinterização.

Conforme relatado por Grande et al. [6], um dos maiores problemas encontrados com a sinterização de carbetos de silício via fase líquida usando aditivos de sinterização é a formação de voláteis e conseqüentes perdas de massa durante a sinterização.

Essa perda de massa está diretamente relacionada com a temperatura e proporção de produtos gasosos formados pela reação entre o SiC e os aditivos de sinterização [17].

Ainda segundo Nagano e Kaneko [17], a perda de massa pode ser afetada pelo total de oxigênio presente nas composições por meio de impurezas, quantidade de aditivos óxidos e através da pressão parcial de oxigênio na atmosfera do forno.

Choi e Lee [21] relataram que muitas propriedades do SiC podem ser degradadas a altas temperaturas devido ao filme fino residual intergranular, que está inevitavelmente presente na sinterização via fase líquida.

A altas temperaturas, a fase vítrea tem a tendência de amolecer, podendo ocasionar a diminuição das propriedades do material. Esta fase residual é excelente para tenacidade a baixas temperaturas, mas pode limitar suas propriedades acima do ponto de amolecimento [8, 22].

Em 2002, Kim [23] afirmou que diversos estudos tem sido focados na melhoria das propriedades a altas temperaturas de materiais a base de SiC, onde se destacam:

1. Formação de fase líquida transiente, as quais podem formar fase cristalina durante sinterização;
2. Diminuição da quantidade total de aditivos por meio de processamento coloidal;
3. Uso de aditivos com características refratárias (como por exemplo, alumina (Al_2O_3), óxido de ítrio (Y_2O_3) e nitreto de alumínio (AlN));
4. Cristalização do filme intergranular por meio de tratamento térmico;
5. Uso de aditivos que permitam a formação de solução sólida na rede de carbeto de silício.

2.4 Aditivos de Sinterização

Visando melhorar a sinterização de materiais a base de SiC, Negita [7] relatou que os principais aditivos de sinterização eram encontrados, na maioria das vezes, por tentativa e erro.

Portanto, sem uma sistemática com relação a discussão dos efeitos desses aditivos nas composições dos materiais, principalmente no que tange as propriedades do mesmo.

Conforme literatura diversa, a maioria dos aditivos de sinterização foram desenvolvidas para composições de SiC de alta pureza (SiC 99,999%, para o caso de SiC obtido via deposição por vapor químico - CVD SiC) e/ou que utilizam técnicas de processamento especiais, tais como a sinterização em atmosfera a vácuo (*pressureless sintering* - SSiC) ou sinterização com auxílio de prensagem a quente.

Como dito anteriormente, a aproximação para sinterização de SiC sem pressão foi iniciada quando óxidos formadores de fase líquida foram introduzidos e temperaturas inferiores a 2000° C mostraram-se suficientes para densificar os materiais a base de SiC.

O papel dos aditivos para sinterização de cerâmicas covalentes pode ser considerado não somente como uma melhoria na densificação do material, mas também como elemento chave para o desenvolvimento microestrutural, sendo que as propriedades relatadas dos materiais são influenciadas pelo tipo e quantidade dos aditivos [9, 24].

Para Sciti e Bellosi [8], as propriedades de transporte da fase líquida na matriz dependem da fração volumétrica e composição química, as quais são influenciadas pelos aditivos de sinterização selecionados.

Esses aditivos podem promover a densificação do material sem perda de massa e também dispensar a utilização de "câmara de pó (*powder bed*)", que é uma prática não muito utilizada industrialmente [13].

Segundo Grande et al [6], a distribuição homogênea dos aditivos de sinterização nos corpos a verde é de grande importância, pois otimiza a densidade e a microestrutura do material.

Segundo López et al [25], inicialmente os aditivos formadores de fase líquida nas composições encontram-se localizados nos contornos de grão do carbetto de silício.

Mas somente controlar a distribuição nos compactos a verde não é suficiente, pois microestruturas heterogêneas serão obtidas caso a perda de massa não seja controlada.

Devido as características relatadas acima, aditivos de sinterização, tais como, por exemplo, metais, compostos óxidos ou não-óxidos, além de sais de nitretos, são usualmente utilizados para melhorar a densificação do SiC [7].

Segundo Negita, pode-se dizer que os principais aditivos de sinterização para materiais a base de SiC são :

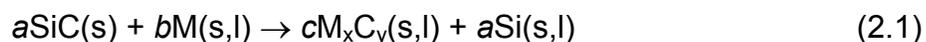
Óxidos - Al_2O_3 , BeO e Óxidos de Terras Raras;

Metálicos - B, Al, Fe, Li e Mg.

A condição inicial para escolha ideal de um aditivo de sinterização é que este não decomponha o SiC durante o processo de sinterização a altas temperaturas.

Quando metais são adicionados para ajudar na densificação de materiais a base de carbeto de silício, reações entre metal e SiC podem ocorrer em alguns casos.

Uma importante reação para formar carbeto metálicos (M_xC_y), indicada pela Equação 2.1, é obtida pela subtração da reação de formação do SiC (Equação 2.2) a partir da reação de formação do carbeto metálico, indicada pela Equação 2.3 [7].



Sabendo-se que a energia livre padrão da Equação 2.1 (ΔG°_1) é dada pela subtração das energia livres das Equações 2.3 e 2.2 (ΔG°_3 e ΔG°_2 , respectivamente), a reatividade do SiC com os metais é caracterizada pela comparação entre ΔG°_2 e ΔG°_3 .

Valores de ΔG°_2 para α -SiC (elevada pureza) e ΔG°_3 para vários carbetos metálicos podem ser visualizados na Figura 2.3 como função da temperatura.

Figura 2.3 – Dependência da temperatura com relação a energia livre padrão (ΔG°_3) para vários carbetos metálicos [7].

Na Figura 2.3, a linha em negrito representa ΔG° para o SiC. Já a região hachurada, a temperatura de sinterização do α -SiC (2300-2400 K).

Sendo a energia livre padrão da Equação 2.1 dada por $\Delta G_3^0 - \Delta G_2^0$, a condição para que os carbetos metálicos não decomponham o SiC é possuir ΔG_3^0 maior ΔG_2^0 .

Em adição a reatividade dos metais Negita [7] afirmou que é necessário considerar as pressões parciais de vapor dos metais (P_m), sendo que estes devem ser estáveis e não evaporarem durante a sinterização. A Figura 2.4 apresenta o ΔG_3^0 e respectivas pressões de vapor para diversos metais.

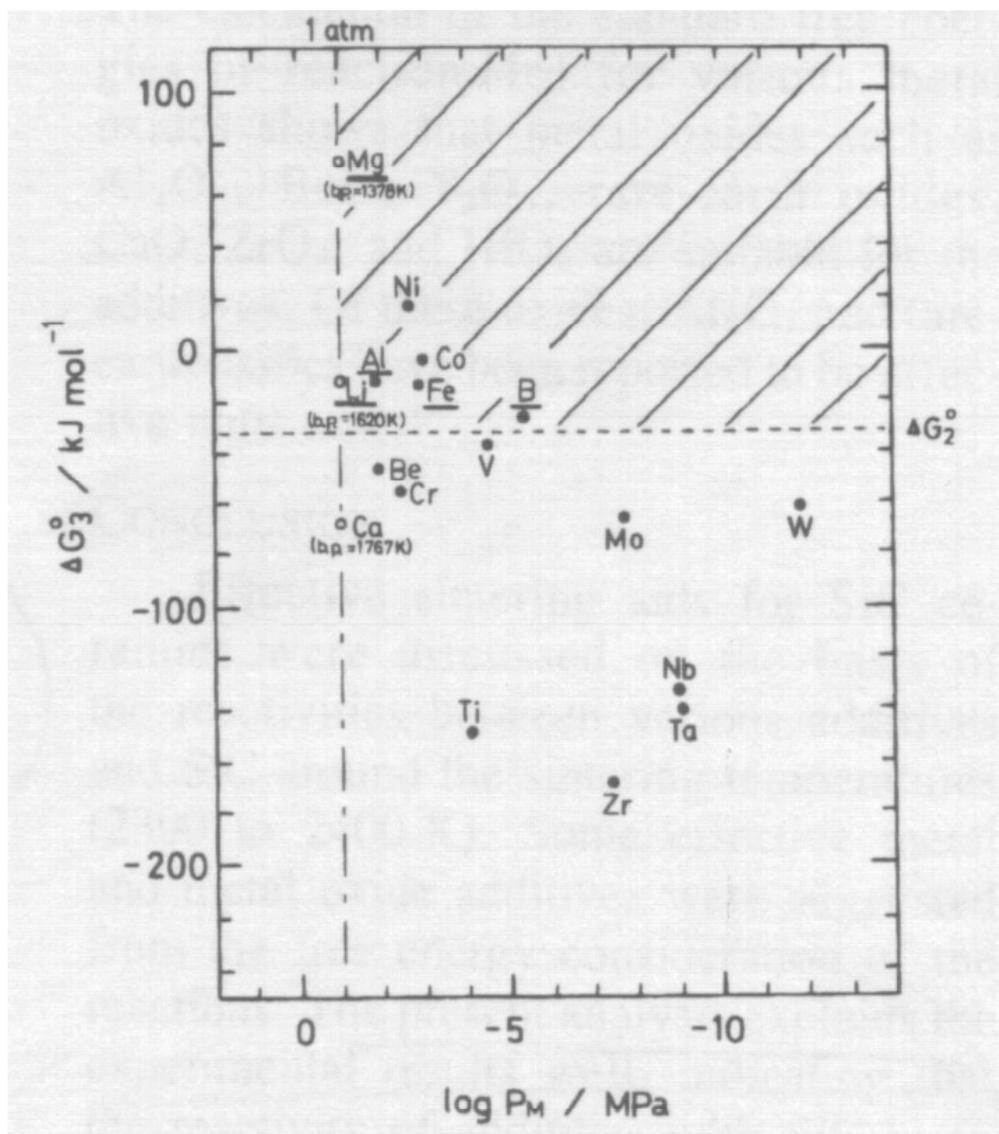


Figura 2.4 – Energia livre padrão (ΔG_3^0) versus pressão de vapor (P_m) para diversos metais a temperatura de 2400 K [7].

Conforme afirmação anterior, a qual mostra que a condição para que um metal seja adequado a sinterização de α -SiC é possuir ΔG°_3 maior ΔG°_2 e considerando baixas pressões de vapor, pode-se afirmar que os metais posicionados na área hachurada são os mais indicados para se utilizar como aditivos de sinterização do SiC, sendo eles : boro (B), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e alumínio (Al).

Dentre esses indicados acima, o B é o que possui mais baixa pressão de vapor, sendo que esta característica pode ser a responsável pelo sucesso da adição de B em materiais de SiC prensados a quente e sinterizados em atmosfera a vácuo (SSiC) [7].

Segundo Negita [7], devido a elevada pressão de vapor, Al, Fe, Ni e Co possuem forte tendência em evaporar do corpo durante o processo de sinterização. Com isto, para o sucesso destes metais como aditivo de sinterização, deve-se tomar o cuidado para que os mesmos não evaporem.

Após correta escolha do aditivo a ser utilizado, vale salientar que a adição dos materiais formadores de fase vítrea deve ser controlada para que as propriedades a altas temperaturas do SiC não degradem em virtude da formação de um contorno de grão com temperatura de dissociação mais baixa [6, 11, 14, 16, 18, 26].

2.4.1 Alumina (Al_2O_3) e Óxido de Ítrio (Y_2O_3)

Embora o alumínio não seja indicado isoladamente para melhorar a sinterização de materiais a base de SiC, existe um crescente interesse em sinterização via fase líquida de carbeto de silício com adição de Al_2O_3 ou simultaneamente de Al_2O_3 e Y_2O_3 (ou outras terras raras) em função das facilidades geradas pela adição de tais óxidos, sendo que a principal é a possibilidade de sinterização a temperaturas próximas de 1850-1900° C [15].

Como demonstraram She e Ueno [11], diversos experimentos indicaram que SiC pode ser densificado a relativas baixas temperaturas (1850-2000° C) com adição de Al_2O_3 e Y_2O_3 via mecanismo de sinterização via fase líquida.

Entretanto, Rixecker et al [13] afirmaram que a utilização de óxido de ítrio (Y_2O_3) isoladamente não é capaz de formar quantidade suficiente de fase vítrea para promover boa densificação do carbetto de silício abaixo de $2000^\circ C$.

O interesse em Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos de sinterização é proveniente da formação de três eutéticos, sendo que o menor deles possui temperatura de fusão igual a $1760^\circ C$ [11]. Isto resulta em um decréscimo da temperatura necessária para densificação do SiC, quando comparada com aquela atingida via fase sólida. Geralmente, a quantidade de Al_2O_3 e Y_2O_3 introduzida nas composições giram em torno de 7,5 a 15,0% (em peso).

2.4.2 Boro (B)

Magnani et al [27] citaram que Prochaska, por volta de 1975, já tinha adicionado boro ao carbetto de silício visando a diminuição da temperatura de sinterização de tais materiais.

Bo He [2] e Fergus et al [19] afirmaram que a introdução de 0,5% de B em SSiC (α -SiC sinterizado a vácuo) aumenta significativamente a densidade e também as propriedades do material por meio da diminuição da energia de ligação dos grão.

Além da diminuição da energia de ligação, este tipo de aditivo também permite densificar o material através da reação com a sílica residual presente na superfície da partícula de SiC.

Seguindo essa tendência industrial de utilização do boro como aditivo de sinterização, pode-se dizer que ele tem sido constantemente adicionado em materiais a base de carbetto de silício para aplicações específicas a altas temperaturas, principalmente no que se refere ao α -SiC sinterizado em atmosfera a vácuo (SSiC). Apenas para se ter uma idéia do grau de pureza do SSiC, pode-se dizer que, mesmo em porcentagens iguais a 0,5%, o boro é o elemento mais concentrado presente nestes materiais [19].

Com relação a matrizes de SiC com reforços de fibra, nitreto de boro (BN) tem se mostrado um material promissor, pois apresenta-se estável em contato com o carbetto de silício a altas temperaturas.

Embora o boro seja um forte formador de fase vítrea, Nagano e Kaneko [17] afirmaram que boro e carbono não formam fase no contorno de grão de materiais a base de SiC e tem como resultado um aumento da resistência mecânica a elevadas temperaturas. Já segundo She e Ueno [16], o modo de fratura de materiais a base de SiC dopados com B e C são predominantemente transgranulares.

2.5 Oxidação do Carbetto de Silício

A utilização de combustíveis de queima limpa, tais como GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) e gás natural, nos ciclos de queima de materiais cerâmicos geram atmosferas oxidantes e provocam mudanças físico-químicas no carbetto de silício, sendo que uma das mais importantes é a oxidação do referido material.

Até mesmo atmosferas redutoras podem provocar a oxidação do SiC. Isto pode ser facilmente visualizado se observarmos o processo de produção do referido material.

Acima de 1200°C, a tendência é para a produção de carbetto de silício. Entretanto, abaixo desta temperatura não ocorre a reação entre a sílica e o carbono.

Nagano e Kaneko [17] relataram que, em função do próprio processo produtivo do SiC, a matéria-prima obtida já apresenta uma camada oxidada em sua superfície.

O processo de oxidação tem como resultado a erosão da estrutura e eventualmente degradação dos materiais originalmente obtidos. Muitos esforços tem sido despendidos em estudos para aumentar a resistência a oxidação de materiais com presença de carbono a elevadas temperaturas [28].

Neste sentido, pesquisas envolvendo a oxidação de carbetos de silício são de extrema importância em função das propriedades e utilizações anteriormente descritas, principalmente no que se refere a sua utilização como cerâmica estrutural a altas temperaturas, elementos de aquecimento e trocadores de calor.

Bellosi e Espósito [29] afirmaram que o SiC está sujeito a oxidação devido ao contato com gases a altas temperaturas e podem falhar prematuramente devido a oxidação de suas superfícies, resultado da geração de defeitos e propagação de trincas.

López et al [30] e Costello et al [31] afirmaram que a energia de ativação reportada na literatura para oxidação de materiais a base de carbetos de silício varia desde 84 até 498 kJ/mol (para temperaturas inferiores a 1500° C).

Essa grande dispersão tem sido atribuída aos diferentes tipos de materiais utilizados, onde pós, cristais e formas policristalinas alteram significativamente a cinética de oxidação por meio da variação da concentração de impurezas.

Para que ocorra oxidação, é necessário que haja uma quantidade adequada de potencial de oxigênio. Segundo Lamkin e Rylei [32], para manter a taxa de oxidação, o potencial de oxigênio deixa de ser fundamental, dando lugar ao processo de transporte de oxigênio através do filme superficial formado.

Abaixo de 1350° C, acredita-se que o transporte de oxigênio através da camada de sílica é predominado pela permeação molecular através dos interstícios de sílica.[33]

Segundo Ramberg e Worrell [34], o filme de sílica formado na superfície de materiais a base de SiC é uma barreira eficiente para reduzir a taxa de oxidação. Entretanto, a interpretação da cinética de oxidação nestes sistemas é complicada por três fatores: existência de diferentes mecanismos de transporte de oxigênio, impurezas na camada oxidada e possível cristalização do filme formado.

Os mecanismos de transporte de oxigênio podem ser intersticial, onde o oxigênio difunde através do volume livre da estrutura da sílica, ou por meio da difusão de íons na rede tetraédrica de SiO_4 . Estes dois mecanismos operam simultaneamente e possuem diferentes dependências com relação a temperatura .

Segundo Fergus e Worrell [35] a camada de sílica formada é muito sensível a impurezas e estes elementos podem ser responsáveis pela alteração da viscosidade da camada, difusividade de oxigênio e cinética de cristalização.

É importante salientar que até mesmo impurezas provenientes das paredes do tubo de alumina, utilizados normalmente em ensaios de oxidação, podem afetar a cinética de oxidação do SiC [34].

É interessante destacar que a presença de sílica cristalizada (cristobalita) é desejada para melhorar a resistência a oxidação de materiais a base de carbetos de silício.

Assume-se que o processo de oxidação é limitado por três fatores principais [25, 36,37];

1. Difusão de oxigênio através do filme de sílica formado na superfície do material em direção a interface com o SiC;
2. Reações na interface sílica / carbetos de silício;
3. Difusão de qualquer produto formado durante essas reações, no sentido da camada oxidada de sílica.

Lamkin e Rylei [32] assumem que a difusão do silício para fora da camada de sílica é negligenciável e a do oxigênio no sentido da interface SiC / SiO_2 tende a diminuir com a formação do filme oxidado, tendo como resultado o controle do processo de oxidação.

Jorgensen et al [38] afirmaram que os produtos formados pela oxidação consistem geralmente em uma mistura de sílica vítrea e cristalina, para o caso de oxidação de materiais a base de SiC de elevada pureza, e com forte dependência da temperatura.

Considerando a presença de impurezas, as mesmas podem facilitar a formação de silicatos (também vítreos ou cristalinos), dependendo da composição inicial dos materiais encontrados.

A camada de sílica formada auxilia na resistência a oxidação de materiais a base de SiC devido a formação de um filme passivo de sílica que se forma sobre o material e dificulta a passagem de oxigênio pelo filme de SiO₂ formado [39].

Conforme López e Phoomiphakdeephan [25], para temperaturas acima de 1100° C, o processo de oxidação exibe dois estágios distintos. O estágio inicial de oxidação é caracterizado por um rápido desenvolvimento do filme na superfície exposta, como também internamente nos poros abertos, sendo que a variação de massa neste estágio possui características parabólicas.

Já a transição para o segundo estágio mostra que a taxa de oxidação de materiais a base de SiC é drasticamente reduzida, tendendo a crescer com o aumento da temperatura.

Segundo Frasson et al [40], experimentos demonstram que há pouca probabilidade de oxidação do SiC a temperaturas entre 1100°C e 1350°C. Isto se deve ao fato de que em compostos que contém óxido de ferro e alumina (geralmente usados como ligantes), tais componentes reagem com a sílica e iniciam sua sinterização ao redor de 1100°C, formando uma camada protetora aos grãos de SiC.

Por outro lado, abaixo de 1100°C a camada de sílica permanece porosa e portanto, não impede o contato dos gases reativos com a superfície do SiC. Com isso, a oxidação ocorre, particularmente, próxima aos 980°C, e tem sua velocidade reduzida drasticamente abaixo dos 815°C, devido a estabilidade do material.

Já para temperaturas superiores a 1350°C, a fluidez da sílica aumenta, deixando os grãos de carbetos de silício expostos à ação do oxigênio e resultando no aumento drástico da taxa de oxidação.

Para Futakawa [41] uma desvantagem em se utilizar barreiras de sílica vítrea em SiSiC (carbeto de silício infiltrado com silício metálico) para prevenir oxidação é o amolecimento de sua fase vítrea a altas temperaturas. Para manter a proteção contra oxidação em regimes de alta temperatura deve-se evitar fluxo viscoso da mesma.

Entretanto, o mesmo Futakawa [41] afirmou que, do ponto de vista termomecânico, a presença de sílica vítrea na superfície do SiSiC é desejada para aplicações onde houverem ciclos térmicos.

Neste caso, tensões compressivas residuais são geradas na superfície do material quando resfriados a temperatura ambiente após utilização, mantendo a adesão e integridade da camada formada. Isso é devido ao baixo coeficiente de expansão térmico da sílica vítrea, quando comparada com o silício e também com o SiC.

Para o caso da sílica cristalina, os filmes superficiais demonstram diversas trincas ("*cracks*") quando rapidamente resfriados a partir das temperaturas de oxidação. Com isso, o oxigênio pode passar mais facilmente por essa camada protetora de sílica e reagir com o SiC, levando o mesmo a oxidação [30, 41].

Para Ogbuji [39], a camada de sílica formada sobre a superfície de materiais a base de SiC possui um mecanismo de auto-recuperação, que é raramente encontrado na oxidação de outros tipos de materiais.

Esse mecanismo promove a retenção da camada passiva oxidada e é importante em aplicações de engenharia onde altas temperaturas e ciclos térmicos possam degradar o filme oxidado.

A diminuição da viscosidade da sílica acima da temperatura de transição vítrea faz com que ela flua e sele os poros do material. Além disso, o fluxo da camada de sílica auxilia a selar possíveis trincas da camada cristalizada que possam existir na superfície do material [39].

Conforme relatado por Nanri et al [42], ocorre uma diminuição da porosidade de SiC poroso (elevada pureza) em decorrência do preenchimento dos poros superficiais pela camada de sílica formada. Vale salientar que a quantidade de sílica formada possui uma relação direta com a pressão parcial de oxigênio.

Já Provérbio e Carassiti [43] afirmaram que a escala de evolução da oxidação e, conseqüentemente, a velocidade de ocorrência deste fenômeno, depende, entre outros fatores, do processo de sinterização, porosidade, aditivos de sinterização, permeabilidade do material e distribuição granulométrica.

Como exemplo da influência da porosidade na taxa de oxidação do SiC, pode-se destacar o carbetto de silício recristalizado (ReSiC), o qual possui uma alta resistência ao *creep* por motivo da ausência de fase vítrea intergranular, podendo se comportar de maneira viscosa durante longos períodos de tempo a altas temperaturas [24].

Porém este material possui baixa resistência a oxidação devido a grande quantidade de poros abertos (aproximadamente 15%), acarretando em oxidações internas e podendo levar a destruição da estrutura.

Conforme dito anteriormente, existe a necessidade de se estudar os mecanismos de oxidação do SiC para antevermos variações bruscas em suas propriedades e que possam levar o material ao colapso.

Além da alteração das propriedades, a oxidação promove algumas alterações físicas nos materiais a base de SiC, tais como : aumento da massa e volume, diminuição da densidade e, conseqüentemente, possível perda de propriedades quando comparados com materiais não oxidados.

Embora tudo leve a crer que a oxidação é deletéria as propriedades dos materiais a base de SiC, Maeda [3] afirma que a resistência a flexão de SiC sinterizado em atmosfera a vácuo não é fortemente afetada por tal ataque.

Além disso, quase todos os estudos sobre oxidação de materiais a base de SiC dizem somente a respeito do filme óxido formado. Entretanto, poucas pesquisas têm indicado a presença de uma camada de oxicarbeto formada em adição à camada de SiO₂ (25, 37).

2.5.1 Tipos de Oxidação

Como já é sabido, os átomos de oxigênio tendem a migrar da superfície oxidada para o interior do corpo cerâmico sinterizado, reagindo com o SiC e fazendo com que o mesmo se decomponha.

Em virtude disso, podemos dizer que materiais a base de carbeto de silício possuem dois tipos de oxidação distintas:

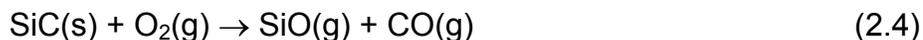
1. Oxidação Ativa;
2. Oxidação Passiva.

Os mecanismos de ação (ativa ou passiva) são dependentes da pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) e da temperatura, sendo que a cada temperatura existe uma pressão parcial de oxigênio de transição, acima da qual a oxidação passiva é favorecida, e abaixo, a oxidação ativa é predominante.

Segundo Schneider [44], levando-se em conta experimentos para determinação do tipo de oxidação predominante (ativa ou passiva) nos materiais a base de SiC, pode-se afirmar que pressões inferiores a 1,0 MPa são requeridas nos ensaios para determinação da pressão parcial de oxigênio de transição.

2.5.1.1 Oxidação Ativa

A oxidação ativa de materiais a base de SiC ocorrem a menores pressões parciais de oxigênio (quando comparadas a oxidação passiva), com formação de monóxido de silício gasoso (SiO), conforme Equação 2.4 [44, 45]:



A taxa de oxidação ativa aumenta com o aumento da temperatura e é função linear da pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}). Durante a oxidação ativa, o material exhibe uma gradual perda de peso com conseqüente exposição de novas superfícies a serem atacadas e que podem consumir completamente a amostra.

2.5.1.2 Oxidação Passiva

Ao contrário da ativa, a oxidação passiva é um fenômeno controlado por difusão. Para materiais densos, a taxa inicial de oxidação aumenta com o aumento da temperatura e a cinética é parabólica em virtude da formação do filme protetor de sílica.

Novamente, a função do filme de sílica é impedir a difusão do oxigênio no sentido da interface $\text{SiO}_2 / \text{SiC}$ e impedir a liberação de produtos gasosos da reação, evitando o surgimento de bolhas.

Além disso, a oxidação passiva ocorre em ambientes com maior pressão parcial de oxigênio se levado em consideração à oxidação ativa, tendo como resultado a formação do filme superficial de sílica, conforme Equações 2.5 e 2.6 [46].

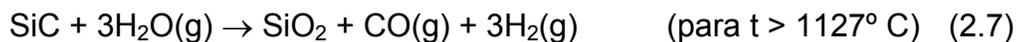


2.5.2 Presença de Vapor d'Água

Segundo Maeda [3], muitas investigações tem sido realizadas para avaliar o comportamento de oxidação do SiC em atmosferas "secas", porém relativamente poucas tem sido conduzidas em atmosferas "úmidas", com presença de vapor d'água.

Mesmo sabendo que a resistência a oxidação depende, entre outros fatores, da formação da camada superficial de sílica, pode-se supor que mesmo a baixas temperaturas a oxidação pode ocorrer se a pressão de água for elevada. Isso se deve ao fato da solubilidade de sílica em água ser dependente da pressão e da temperatura.

Opila [47] afirmou que os cálculos de equilíbrio termodinâmico mostram que a oxidação de materiais a base de SiC em vapor d'água ocorrem através das Equações 2.7 e 2.8.



Vale salientar que os produtos formados pela reação entre SiC e vapor d'água, quando não na forma de sílica, se encontram na fase gasosa. Tais gases irão migrar em direção a superfície da camada de sílica formada e poderão ocasionar a formação de bolhas, aumentando ainda mais a permeação do oxigênio na camada passiva formada.

Atmosferas com presença de vapor d'água exibem uma relação linear entre ganho de peso por oxidação e quantidade de vapor d'água presente no ambiente [3,43].

O SiC tende a oxidar consideravelmente na presença de vapor d'água, sendo que este é responsável pelo processo de devitrificação da camada oxidada. Tal devitrificação do filme acarreta no aumento da taxa de difusão do oxigênio pelo filme óxido formado [49].

Existe uma concordância geral na literatura, a qual diz respeito que o vapor d'água é responsável pelo aumento da taxa de oxidação do SiC, porém a magnitude deste aumento ainda é objeto de discussões.

Segundo Opila [47], esta confusão pode ser explicada por dois fenômenos independentes :

1. Impurezas, na presença de vapor d'água, aumentam significativamente a oxidação do SiC;
2. A camada superficial de sílica, abaixo de certas condições, é volátil na presença de vapor d'água.

Vale destacar que a cinética da água no processo de oxidação é fortemente acentuada pela presença de álcalis. Com relação a solubilidade da SiO₂ em água, pode-se dizer esta que é dependente da pressão e da temperatura, sendo que quanto maior estes fatores, maior será a oxidação do material.

Ainda conforme Opila [47], a difusividade do vapor d'água na sílica é 100 vezes menor que a do oxigênio. Porém, no que se refere a solubilidade, a mesma é 1000 vezes maior.

Neste sentido, pode-se dizer que a permeabilidade resultante do vapor d'água em sílica (que é o produto da difusividade com a permeabilidade) é 10 vezes maior que a permeabilidade do oxigênio isoladamente [25].

2.5.3 Utilização de *Coatings*

Uma alternativa para minimizar o efeito da oxidação é a utilização de *coatings*, que via de regra são aplicados na superfície do material a ser protegido. Neste caso, o *coating* deve ser denso, aderente a superfície a ser protegida e capaz de resistir a fratura durante utilização [29].

Geralmente, a aderência entre o material a ser protegido e o *coating* não é a desejada. Devido a isso, a interface cerâmica-*coating* é levada freqüentemente a falhar por motivo dos ciclos térmicos utilizados.

Essa camada protetora deve resistir à fratura e não descolar do material a ser protegido, em virtude de sofrer tensão originada pelo transporte de massa envolvendo crescimento da interface, mudanças na temperatura, contrações geométricas pelo formato da peça, permeabilidade de oxigênio, evaporação a altas temperaturas e solicitações externas, impostas por aplicações específicas [29,50].

Um *coating* ideal para a proteção de superfícies deve possuir as seguintes características:

1. Evitar a difusão do oxigênio pela camada aplicada;
2. Possuir uma boa aderência com o material a ser protegido;
3. A formação da camada protetora deve ser o mais rápida possível, evitando o ressecamento e a degradação do sistema, e também ocorrer dentro de uma faixa larga de temperatura;

4. O *coating* deve ser estável, uniforme, sem qualquer tipo de fissura, e apresentar baixa permeabilidade de oxigênio;
5. Não permitir excessiva volatilidade dos seus componentes;
6. Possuir compatibilidade química e mecânica.

Além disso, *coatings* com a adição de boro (2,0 a 3,0 % peso) estão apresentando resultados promissores de resistência a oxidação em virtude do borosilicato formado a partir da reação entre a sílica e o boro [50].

Segundo Zhang et al [51], a composição C–SiC–B₄C tem se comportado como um excelente sistema para inibir o efeito da oxidação a temperaturas superiores a 1000° C, através da formação de um filme fino de borosilicato.

Já para Kobaiashi [28], em sistemas C–SiC–B₄C , além da barreira de borosilicato formada, o compósito possui um mecanismo de auto-recuperação, sendo que uma camada é rapidamente formada para substituir uma parte que foi danificada acidentalmente.

A impregnação de pó de grafite com uma solução aquosa de óxido de boro (B₂O₃) tem apresentado resultados interessantes em virtude da diminuição da reatividade do grafite com o oxigênio a elevadas temperaturas. Átomos de boro são conhecidos por formar solução sólida substitucional durante oxidação de fibras de carbono [28].

2.6 Formação de Bolhas

Muitas vezes, quando se usam técnicas termogravimétricas para determinar a oxidação de SiC, um cíclico ganho / perda de massa é observado, sendo que o mesmo é decorrente da formação e posterior ruptura de bolhas na camada oxidada [44, 45, 52].

Segundo Schneider et al [41] e Narushima et al [42], pode-se dizer que duas condições devem ser satisfeitas para a formação de bolhas na camada oxidada:

1. Deve existir uma camada de sílica uniforme sobre a superfície do SiC;
2. A pressão de gás na interface SiO_2 / SiC deve ser superior a pressão exercida sobre a superfície da camada oxidada.

Outro fato a se destacar é que a redução da viscosidade pode gerar bolhas no óxido formado caso elevada pressão de gás seja formada entre a superfície do substrato e da camada oxidada [19].

Ainda com relação a afirmações feitas por Schneider [41], para que sejam observadas bolhas na camada oxidada, os produtos formados pela decomposição do SiC (como por exemplo Si, SiO, SiO_2 , CO ou CO_2) devem possuir uma pressão superior aquela que age sobre o filme de sílica.

2.7 Cristalização da Camada de Sílica

Segundo Fergus e Worrell [19] a camada de sílica inicialmente formada é vítrea, sendo metaestável abaixo de seu ponto de fusão e então podendo cristalizar se exposta a altas temperaturas durante tempos prolongados.

Já López e Phoomiphakdeephon [25] afirmaram que impurezas podem promover a cristalização da sílica vítrea, sendo que a exata natureza do processo de cristalização é fortemente influenciada pelo processo de manufatura.

A cristalização da camada de sílica pode aumentar a resistência a oxidação por meio da diminuição da difusão do oxigênio. Inversamente proporcional, se a camada for vítrea ou formada por silicatos, o oxigênio será transportado mais facilmente pela camada oxidada, permitindo rápida oxidação.

Além do tempo e também da temperatura, a superfície vítrea tende a cristalizar em função das impurezas ou água presente no ambiente de oxidação. Como se sabe, o transporte de oxigênio na cristobalita é menor que na sílica vítrea [37].

Aditivos de sinterização podem afetar a viscosidade, difusividade do oxigênio e também a cinética de cristalização da camada superficial de sílica e, devido a isso, alterar a cinética de oxidação do SiC [30].

Costello e Tressler [53] observaram que a redução nas taxas de oxidação na superfície cristalina oxidada de materiais de SiC de elevada pureza, quando comparada ao estado vítreo, era decorrente da formação de esferulitas formadas na camada de cristobalita.

A cristalização da sílica durante a oxidação do SiC tem como consequência a nucleação heterogênea de esferulitas que crescem na matriz vítrea [33, 53].

A identificação da cristobalita, presente na camada cristalizada, pode ser detectada por meio de difração de raios X e a presença de esferulita, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Em 2000, Ogbuji [39] afirmou que a permeação de oxigênio é aproximadamente 36 vezes mais rápida em sílica vítrea do que na cristobalita e que uma boa maneira de diminuir a taxa de oxidação é promover a completa cristalização da superfície formada.

Tal afirmação é decorrência de estudos realizados por meio de técnicas termogravimétricas em diversas atmosferas para verificar a influência da cristalização sobre a resistência a oxidação de materiais a base de SiC [33-39].

Estes estudos envolvem a pre-oxidação do SiC em atmosfera de oxigênio, posterior tratamento térmico em atmosfera de argônio e reoxidação em atmosfera de oxigênio, sendo que temperaturas entre 1350° C (temperatura acima da qual aumenta a contribuição da difusão do oxigênio iônico, o que dificultaria a análise) e 1200° C (temperatura abaixo da qual a cristalização da sílica vítrea não é esperada) são utilizadas.

Segundo Ogbuji [33], a taxa de oxidação do SiC a 1300° C diminui por um fator de 30, quando o filme óxido é quase completamente cristalizado. Essa diferença nas taxas de oxidação leva a crer que a difusividade do oxigênio é maior na sílica vítrea do que na cristalina por um fator semelhante.

Durante a etapa de pré-oxidação (em atmosfera de oxigênio), a presença de sílica vítrea é destacada. Já para a re-oxidação, após tratamento térmico em argônio, a cristobalita está presente em maior quantidade.

Em outra referência, o mesmo Ogbuji [39] afirma que a grande diferença entre a taxa de oxidação da sílica vítrea e cristobalita resulta em uma diferença similar nas taxas de difusão do oxigênio molecular em ambos os materiais.

Segundo Ramberg e Worrell [34], a cinética de cristalização inicia-se apreciavelmente a temperaturas próximas de 1200° C, para o caso de óxidos puros, onde a β -cristobalita é uma fase estável.

Estudos de oxidação de carbetos de silício a temperaturas maiores ou iguais a 1200° C tipicamente mostram significativa quantidade de cristobalita na camada oxidada [34].

A transformação de α -cristobalita para β -cristobalita ocorre a aproximadamente 200° C. Esta transformação causa uma grande mudança volumétrica, sendo que muitas vezes pode causar microtrincas durante o processo de resfriamento [54].

Devido a mudança de volume, tensões podem ser geradas na superfície cristalizada. Se isso ocorrer, existe a possibilidade da camada superficial vir a romper, aumentando subitamente a taxa de oxidação do SiC.

Vale salientar que a partir do momento que a camada cristalina trincar após, principalmente, processo de resfriamento, a taxa de oxidação irá aumentar em função dos espaços livres formados pelas trincas [39].

2.8 Impurezas

Segundo Fergus e Worrell [19], a utilização de aditivos de sinterização é prática comum para se densificar materiais a base de SiC, sendo que muitas vezes são incorporados na camada superficial de sílica durante o processo de oxidação.

Estes elementos podem alterar a estrutura e propriedades de transporte da sílica e, conseqüentemente, afetar diretamente a cinética de oxidação de materiais a base de carbetos de silício [26].

Durante a oxidação térmica de materiais a base de carvão de silício, Costello e Tressler [53] afirmaram que ocorre uma redistribuição de impurezas presentes no material na interface de crescimento, com o intuito de se igualar o potencial químico do óxido e do substrato. Entretanto, os mesmos autores também indicaram que, em função dessa redistribuição, o controle da espessura oxidada é dificultado.

Sabe-se que a presença da camada de sílica é importante para reduzir a oxidação do material. Embora seja uma excelente barreira contra a oxidação, ela é muito sensível à presença de impurezas, as quais afetam diretamente a viscosidade do líquido, difusividade do oxigênio e cinética de cristalização da superfície formada [19, 39].

Para o caso de aditivos óxidos (MgO , Al_2O_3 e Y_2O_3 , por exemplo), eles tendem a migrar para a superfície oxidada para formar silicatos correspondentes. Tal reação resulta na diminuição da viscosidade, o que eleva a cinética de oxidação [25,37].

Além de alterar a viscosidade do filme passivo, impurezas são responsáveis pelo trincamento da camada cristalizada, através da devitrificação, gerando também uma maior difusão do oxigênio em direção a interface SiO_2 / SiC .

Apenas para exemplificar os efeitos de impurezas no processo de oxidação do SiC , em testes específicos para se avaliar a cinética de oxidação, a presença de impurezas pode ser responsável por taxas de oxidação irreais, mesmo utilizando-se de amostras de alta pureza e equipamentos com controles rigorosos [34].

Segundo Ramberg et al [34] e Opila [55], até mesmo estudos realizados em tubos de alumina de elevada pureza (teor Al_2O_3 99,8%) podem ter como resultado taxas de oxidação incorretas.

Isso se deve ao fato de uma possível diferença que possa existir nos valores de oxidação encontrados, quando são realizados testes em diferentes tipos de tubo, como por exemplo tubos de alumina e sílica fundida.

Neste caso, os resultados de resistência a oxidação do SiC obtidos em tubos de alumina apresentam maiores valores de oxidação quando comparados ao tubo de sílica fundida.

Tal diferença nos resultados é decorrência do tubo de sílica vítrea possuir composição química semelhante ao filme formado e, devido a isso, não alterar a viscosidade da camada superficial.

2.9 Influência do Boro na Resistência a Oxidação

Geralmente, a viscosidade do filme oxidado é diminuída pela presença de impurezas, causando um aumento do transporte de oxigênio em direção a interface $\text{SiO}_2 / \text{SiC}$ e, por conseguinte, aumentando a taxa de oxidação.

Segundo She e Ueno [16], boro tem sido utilizado desde a década de 70 como aditivo de densificação para materiais a base de carbetos de silício de elevada pureza, principalmente os sinterizados em atmosfera a vácuo (SSiC).

Em 2003, Baud et al. [26] afirmou que a porosidade presente nos materiais a base de SiC, além de contribuir para o aumento da taxa de oxidação, faz com que o oxigênio se difunda com mais facilidade, oxidando o boro para o óxido correspondente (B_2O_3).

Seguindo a tendência natural, sabe-se que a presença de B_2O_3 na camada de sílica pode reduzir a viscosidade em função do borosilicato formado. Neste caso, sendo a difusividade do oxigênio inversamente proporcional a viscosidade, a taxa de oxidação do SiC com adição de B deve ser maior quando comparada a composições sem a sua presença [19].

Entretanto, essa camada inicialmente formada é vítrea e metaestável abaixo de seu ponto de fusão, podendo cristalizar-se quando exposta a longos períodos de tempo e elevadas temperaturas e tendo como resultado a diminuição das taxas de oxidação [19, 36].

Segundo Jacobson [37] e Costello et al [57], para o caso do SiC sinterizado em atmosfera a vácuo (SSiC), com adições de boro, a cristalização inicia-se na interface $\text{SiO}_2 / \text{SiC}$ e se estende até a superfície do filme oxidado. Tal fato faz com que seja criada uma camada com menor viscosidade em função do boro que difunde na camada superficial.

Durante a oxidação de materiais a base de carbetto de silício, SiO_2 e B_2O_3 reagem para formar borosilicatos estáveis e apresentam um eutético a aproximadamente 450°C . O diagrama de equilíbrio para o sistema SiO_2 e B_2O_3 pode ser visualizado na Figura 2.5.

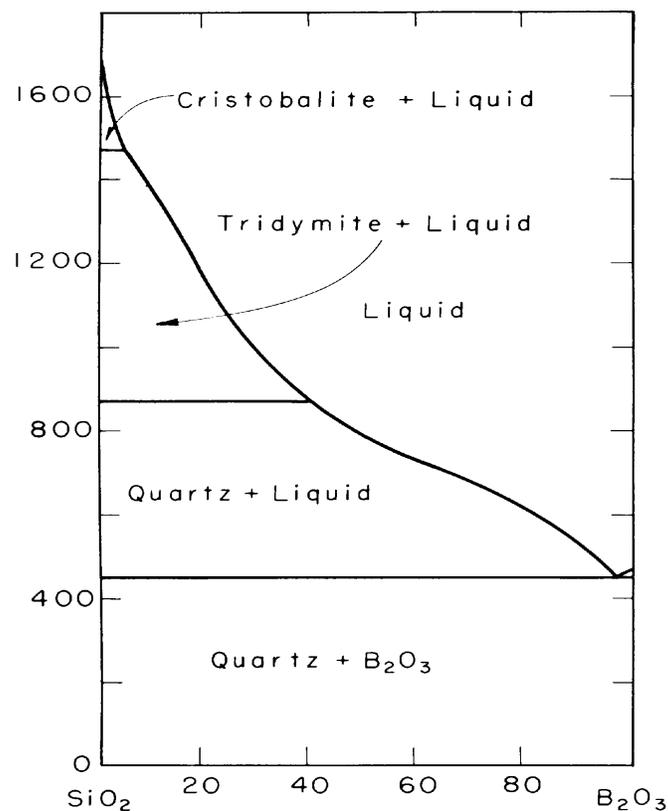


Figura 2.5 – Diagrama de equilíbrio SiO_2 e B_2O_3 [56].

Segundo Zheng et al [58] a formação de óxido de boro (B_2O_3) na matriz pode facilmente fechar os poros e inibir a difusão do oxigênio. Além disso, a expansão causada pela formação de B_2O_3 e a fluidez alcançada podem fechar parcialmente os poros deixados pela oxidação das fibras.

Sheldon e Sun [59] utilizando cálculos termodinâmicos para analisar a oxidação simultânea de nitreto de boro (BN) e carbetto de silício em compósitos, chegaram à conclusão que, com quantidade suficiente de oxigênio, a formação de sílica ocorrerá antes da formação de óxido de boro.

Estes cálculos foram comprovados por meio de experimentos práticos, sendo que não foi observada qualquer presença de boro na camada de sílica formada. Novamente, tal comportamento pode ser explicado pelo fechamento dos poros existentes através da formação da camada de sílica, evitando o contato do oxigênio com o corpo de BN [59].

Para compósitos SiC-SiC com presença de nitreto de boro, o efeito do B na oxidação do SiC pode ser considerado alguma coisa diferente de impurezas normalmente encontradas. Ele promove a crescimento precoce da sílica a temperaturas próximas de $800^\circ C$ [56].

Segundo Jacobson [60], materiais a base de nitreto de boro (BN) quando expostos a altos potenciais de oxigênio tendem a oxidar para uma fase líquida óxida (B_2O_3), acima de aproximadamente $450^\circ C$, segundo equação abaixo:



Zheng et al [58] reportou que em compósitos ternários SiC- B_4C -C borossilicatos podem ser formados na superfície oxidada do compósito, protegendo o carbono contra oxidação.

Fergus e Worrell [19] promoveram testes comparativos entre CVD SiC e SSiC (α -SiC com adição de 0,5% B) e concluíram que a taxa de oxidação do SSiC é menor que o CVD SiC, indicando que essa adição de 0,5% de B não afeta significativamente a viscosidade da sílica.

Conforme Costello e Tressler [57], um ponto a destacar é que a presença de B_2O_3 pode promover a formação de bolhas na camada de sílica pelo aumento da pressão de gás na interface SiC / SiO_2 e diminuição da viscosidade da sílica.

Esse aumento da pressão surgida na interface SiC / SiO_2 pode ser resultado da reação entre B_2O_3 e vapor d'água para formar ácido bórico (H_3BO_3) a temperatura ambiente.

O surgimento das bolhas é devido ao ácido bórico ser instável acima de $200^\circ C$ e tender a formar uma fase gasosa pela vaporização ou decomposição de seus componentes.

Sabendo-se que a maioria da literatura a respeito da adição de boro em refratários de carbetos de silício - liga de nitreto é escassa ou quase inexistente, o presente trabalho irá avaliar a influência do boro como precursor da fase líquida, a partir de diversos compostos, e verificar a sua influência nas propriedades finais do SiC e, a partir dos resultados alcançados, relacioná-los com a resistência a oxidação do carbetos de silício.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento experimental desse trabalho, a formulação e cálculo de composições do material refratário à base de carbetos de silício - liga de nitreto teve como base um refratário comercial [61].

A Tabela 3.1 apresenta as matérias-primas utilizadas na produção de tal refratário, juntamente com suas respectivas porcentagens relativas. É importante salientar que a formulação original do material não poderá ser apresentada neste trabalho em virtude de sigilo industrial.

Tabela 3.1 – Relação de matérias-primas, e respectivas porcentagens relativas, utilizadas para a produção do composto refratário a base de carbetos de silício – liga de nitreto.

MATERIAL	PORCENTAGENS RELATIVAS (% PESO)
Carbeto de Silício 1	12,0 – 15,0
Carbeto de Silício 2	18,0 – 21,0
Carbeto de Silício 3	18,0 – 21,0
Carbeto de Silício 4	7,0 – 10,0
Carbeto de Silício 5	16,0 – 19,0
Carbeto de Silício 6	1,0 – 4,0
Aditivos de Processamento	2,0 – 5,0
Aditivo Metálico	14,0 – 17,0
Água	2,0 – 5,0

3.1 Mistura das Matérias-Primas

A etapa de mistura de matérias-primas consistiu em homogeneização em misturador industrial EIRICH, sendo a mesma dividida em três etapas subseqüentes:

- ETAPA 1 - Adição dos componentes da mistura e posterior homogeneização a seco (tempo mínimo de mistura: 2 minutos);
- ETAPA 2 - Adição de 50,0% dos aditivos de processamento, já misturados previamente em água, à composição refratária (tempo mínimo de mistura: 3 minutos);
- ETAPA 3 - Adição do restante dos aditivos de processamento utilizados (tempo mínimo de mistura: 4 minutos);

Vale ressaltar que todas as matérias-primas utilizadas na produção do refratário comercial já são fornecidas prontas para uso, dispensando qualquer tipo de tratamento ou beneficiamento anterior ao processo de prensagem.

Além disso, todas elas passam por rigorosos testes de aprovação de material, sendo que características como granulometria, pureza química e teor de ferro são avaliados antes de liberação da mesma ao setor produtivo.

Conforme procedimento interno da Saint-Gobain, a mistura deverá ficar em repouso por, no mínimo, 24 horas antes de sua utilização no processo produtivo.

O material permanece acondicionado em recipientes plásticos com tampa, para evitar perda da umidade. Qualquer alteração na umidade das matérias-primas poderá acarretar no aparecimento de problemas durante posterior etapa de prensagem dos materiais refratários.

Para a confecção dos corpos de prova desta pesquisa, as matérias-primas foram retiradas de misturas (“bateladas”) contendo aproximadamente 1,0 tonelada de material.

Um cuidado tomado nesta etapa foi o de sempre utilizar a mesma mistura (“batelada”) de SiC para adicionar os aditivos à base de boro. Tal atitude visa minimizar alterações dos resultados obtidos em virtude de possíveis diferenças existentes quanto à preparação das matérias-primas.

3.2 Adição de Boro

Para a produção do composto de carbeto de silício - liga de nitreto com adição de boro, tal aditivo será introduzido no sistema por meio dos compostos químicos apresentados na Tabela 3.2, sendo que a mesma apresenta, além da descrição do aditivo, a porcentagem de boro presente em cada uma das composições e o fornecedor correspondente.

Tabela 3.2 - Precursores do elemento boro (B) nos materiais refratários a base de carbeto de silício - liga de nitreto, respectivas porcentagens do boro em função de cada aditivo e fornecedores correspondentes.

DESCRIÇÃO	COMPOSTO QUÍMICO	% BORO / ADITIVO	FORNECEDOR
Óxido de Boro	B_2O_3	31,05	Brasilbor
Ácido Bórico	H_3BO_3	17,48	Brazmo
Bórax	$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	11,34	Brazmo
Nitreto de Boro	BN	43,55	Saint-Gobain (EUA)
Carbeto de Boro	B_4C	78,26	Mudanjiang (China)

Vale salientar que os aditivos acima citados foram adicionados e homogeneizados a mistura refratária de SiC por meio de misturador planetário INCO, com tempo mínimo de mistura igual a 3 minutos para cada composição.

O presente trabalho pode ser dividido em duas etapas distintas quanto à definição das composições, sendo que a primeira foi necessária para escolha dos aditivos a serem utilizados e definição de suas respectivas porcentagens.

Com os aditivos e quantidades definidas, durante a segunda etapa foram realizados os ensaios de oxidação e demais caracterizações, visando verificar a influência da adição de boro em refratários a base de SiC.

3.2.1 Definição das Composições – Parte 1

A primeira etapa foi de extrema importância para o decorrer de toda a pesquisa, pois consistiu em definir as composições e suas respectivas porcentagens em peso para posterior ensaio de resistência mecânica a quente.

Embora o trabalho esteja relacionado com a resistência a oxidação do SiC – liga de nitreto, o ensaio de resistência mecânica a quente se fez presente durante a definição das composições em virtude da adição de boro promover a formação de fase líquida durante processo de sinterização.

Pensando no caso da utilização de SiC como cerâmica estrutural a altas temperaturas, a formação de fase líquida poderia ocasionar a diminuição das propriedades mecânicas dos materiais à base de carbetos de silício e inviabilizar o mesmo para uma série de aplicações a altas temperaturas.

A Tabela 3.3 apresenta as composições com adição de boro que foram ensaiadas e suas respectivas designações.

Após obtenção dos resultados referentes às composições descritas na Tabela 3.3, os resultados de resistência mecânica a quente foram analisados e na grande maioria das composições propostas os resultados não foram satisfatórios.

Tabela 3.3 - Designação das composições ensaiadas e respectivas fontes de adição de boro – Parte 1.

DESIGNAÇÃO	COMPOSIÇÃO
COMPOSIÇÃO 1	Composição Padrão - Refratário Comercial
COMPOSIÇÃO 2	Composição com adição de 1,0% Nitreto de Boro
COMPOSIÇÃO 3	Composição com adição de 3,5% Carbetto de Boro
COMPOSIÇÃO 4	Composição com adição de 3,5% Ácido Bórico
COMPOSIÇÃO 5	Composição com adição de 3,5% Bórax
COMPOSIÇÃO 6	Composição com adição de 1,0% Silicato de Lítio

Tais resultados insatisfatórios tiveram como conseqüência a necessidade de mais uma rodada de escolha das composições. Neste sentido, foi confeccionada mais uma série de amostras para verificação de resistência mecânica a quente das composições propostas. A Tabela 3.4 apresenta tais composições, com suas respectivas designações.

3.3 Prensagem

Todas as composições propostas, após processo de mistura, foram prensadas por meio de prensagem vibratória (Prensa Industrial Maxibrator), utilizando-se de molde de madeira com paredes de chapa metálica.

Durante a prensagem vibratória, além da pressão exercida sobre o material / molde, tem-se a vibração da mesa de prensagem. Tal artifício aumenta a compactação a verde do material por meio de aceleração e desaceleração dos grãos que estão presentes no molde [62].

Tabela 3.4 - Designação das composições ensaiadas e respectivas fontes de adição de boro – Parte 2.

DESIGNAÇÃO	COMPOSIÇÃO
COMPOSIÇÃO 7	Composição com adição de 1,0% BaO-B ₂ O ₃ -TiO ₂
COMPOSIÇÃO 8	Composição com adição de 0,5% Nitreto de Boro + 0,5% Silicato de Lítio
COMPOSIÇÃO 9	Composição Padrão - Refratário Comercial
COMPOSIÇÃO 10	Composição com adição de 0,5% Silicato de Lítio
COMPOSIÇÃO 11	Composição com adição de 1,0% Silicato de Lítio - Tratado Termicamente
COMPOSIÇÃO 12	Composição com adição de 1,0% Carbetos de Boro
COMPOSIÇÃO 13	Composição com adição de 1,0% Óxido de Boro
COMPOSIÇÃO 14	Composição com adição de 1,0% Ácido Bórico

Essa movimentação e conseqüente rearranjo dos grãos não somente é benéfica para aumento da compactação dos corpos cerâmicos, mas também para minimizar o aparecimento de laminações nos corpos refratários prensados.

Sendo variável a pressão exercida no molde em virtude da movimentação da mesa de prensagem, cabe destacar que o tempo de prensagem foi o mesmo para todas as composições propostas: 12 segundos.

O tamanho das amostras prensadas foi semelhante ao de um tijolo refratário padrão: 229,0 x 114,0 x 63,0 milímetros. Nesta primeira etapa, a quantidade de amostras prensadas foram dois tijolos para cada composição proposta.

Essa dimensão é a mesma utilizada para coleta de corpos de prova no processo produtivo (BACK-UP), sendo que os mesmos são queimados e posteriormente enviados ao Controle de Qualidade da Saint-Gobain para realização de ensaios laboratoriais.

Para facilitar a extração dos corpos de prova do molde, utilizou-se óleo vegetal como desmoldante. Após o processo de prensagem, os tijolos foram colocados em *pallets* metálicos para posterior processo de secagem.

A Figura 3.1 ilustra a dimensão de uma prensa vibratória utilizada para conformação de materiais refratários e também, de maneira mais aproximada, o aparato de prensagem e o molde utilizado para obtenção dos corpos de prova utilizados neste trabalho.

3.4 Secagem

O processo de secagem das amostras foi realizado em duas etapas subseqüentes, sendo a primeira realizada a temperatura ambiente e a segunda, em estufa industrial.

A diferenciação entre os dois processos de secagem pode ser entendida por meio da Tabela 3.5, sendo que diferentes tempos e temperaturas são evidenciados.

Em ambos os processos, as amostras são secas sobre os *pallets* metálicos anteriormente citados. A visualização desses pallets pode ser feita através da Figura 3.2, juntamente com os corpos de prova obtidos.

Tabela 3.5 – Diferenças existentes entre os processos de secagem ao ambiente e em estufa.

	TEMPO MÍNIMO (h)	TEMPERATURA (° C)
Secagem ao Ambiente	24	Ambiente
Secagem em Estufa	48	125

(A)



(B)



Figura 3.1 – Fotografias mostrando o equipamento e o aparato para prensagem dos tijolos utilizados no trabalho; **(A)** Prensa Industrial Maxibrator; **(B)** Aparato de prensagem e molde (Saint-Gobain - Planta Vinhedo).



Figura 3.2 – Fotografia mostrando os tijolos refratários sobre *pallet* metálico utilizado durante o processo de secagem.

3.5 Queima

Os corpos de prova, após processo de secagem, foram queimados em forno industrial BICKLEY, sendo o mesmo utilizado para queima de materiais refratários, com temperatura de queima igual a 1450° C (taxa de aquecimento de 40° C/h) e possibilidade de controle da atmosfera (nitrogênio).

Tais fornos possuem caixa refratária hermeticamente fechada, permitindo a nitretação dos corpos em seu interior. A injeção de N₂ (vazão de 60 a 80 m³/hora) acontece durante parte do processo de queima e é prática industrial quando se refere a materiais a base de carbetos de silício – liga de nitreto [61].

Sabendo das possíveis variações das condições de queima em um processo cerâmico industrial, tais como diferença de temperatura, pressão e quantidade de nitrogênio adicionado (para o caso de produtos nitretados), tomou-se o cuidado em colocar todas as amostras para serem queimadas em um único ciclo de queima e posicionadas umas próximas das outras.

Com relação a temperatura de sinterização, a mesma foi de 1450° C. Já a curva de queima para sinterização dos corpos de prova foi a mesma utilizada para queima de materiais a base de SiC – liga de nitreto.

3.6 Caracterização das Composições Propostas – Parte 1

Nesta primeira parte de caracterização das amostras, o objetivo era determinar quais composições seriam escolhidas para posterior ensaio de oxidação e demais avaliações.

Vale mais uma vez ressaltar que, embora o estudo estivesse relacionado com a resistência a oxidação, de nada adiantaria se não atentássemos para a resistência mecânica a quente das composições propostas.

Com os resultados de resistência mecânica a quente de todas as composições, aquelas que mostraram propriedades mecânicas à elevada temperatura (1450° C) comparáveis ao refratário comercial foram selecionadas para posterior ensaios de caracterização, dentre os quais se destaca a resistência à oxidação, conforme será descrito no decorrer deste capítulo.

Nesta primeira parte, foram realizados ensaios de resistência mecânica a quente e determinações de porosidade e densidade aparentes (PA e DA, respectivamente), além da difração de raios X, para verificar a quantidade de fase ligante formada.

Embora a pesquisa seja relacionada à adição de boro nos materiais de SiC, algumas composições contendo silicato de lítio, óxido de bário, óxido de titânio foram avaliadas como possíveis aditivos. Os resultados obtidos para as composições com ausência de boro podem ser encontrados no Apêndice deste trabalho.

3.6.1 Preparação dos Corpos de Prova

Antes do processo de caracterização dos materiais obtidos, houve a necessidade de preparação de corpos de prova, sendo que cortes foram feitos nos tijolos queimados utilizando equipamento policorte.

A Figura 3.3 mostra o exato momento do corte de um tijolo queimado, por meio de serra diamantada e água, sendo que estes se fizeram necessários em função da elevada dureza do carbetão de silício e resfriamento do conjunto (equipamento / material), respectivamente.



Figura 3.3 – Fotografia mostrando a preparação das amostras com serra diamantada e resfriamento com água, para posterior caracterização.

3.6.2 Resistência Mecânica a Quente

O ensaio de resistência mecânica a quente foi decisivo quanto a escolha das composições que posteriormente seriam analisadas por meio de ensaio de oxidação.

A importância deste ensaio deve-se ao fato de materiais a base de SiC – liga de nitreto serem comumente utilizados como cerâmicas estruturais a altas temperaturas. A presença de formador de fase líquida, neste caso específico o boro, poderia diminuir as propriedades a altas temperaturas e inviabilizar tais aplicações.

O ensaio de resistência mecânica a quente para materiais refratários segue norma ASTM C 583 – 00 *Standard Test Method for Modulus of Rupture of Refractory Materials at Elevated Temperatures* [63].

O mesmo foi realizado em equipamento ISOHEAT (capacidade 250 kgf), com taxa de aplicação de carga de 300N/min e temperatura de 1450° C. O tamanho dos corpos de prova seguiu a referida norma, com dimensão de 150,0 x 25,0 x 25,0 milímetros.

3.6.3 Densidade e Porosidade Aparentes

As medidas de densidade e porosidade aparentes utilizaram a técnica de imersão, baseada na lei de Arquimedes, na qual as amostras sinterizadas foram fervidas em água por 2 horas, conforme Norma ASTM C 20 – 00 *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water* [64]

A massa seca (M_S) foi medida antes do processo de fervura das amostras, conforme indicado pela norma. Já as massas imersa (M_I) e úmida (M_U) foram medidas após fervura das amostras em água.

Através das Equações 3.1 e 3.2 foi possível calcular, respectivamente, a densidade e porosidade aparentes das amostras sinterizadas.

$$DA = \frac{M_s}{(M_U - M_I)} \cdot \rho_L \quad (g/cm^3) \quad (3.1)$$

$$\%PA = \frac{(M_U - M_s)}{(M_U - M_I)} \times 100 \quad (3.2)$$

onde ρ_L é a densidade da água (a 25°C).

3.6.4 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X realizada nesta etapa do trabalho visava a identificação e quantificação das fases ligantes presentes nas composições propostas.

A caracterização das amostras por difratometria de raios X foi realizada por meio de um difratômetro PHILIPS modelo XRG 3100 com tubo de cobre ($\lambda = 1,540598$). Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 6° a 73° , modo contínuo a $1^\circ/\text{min}$.

As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio de base de dados centrada no sistema JCPDS.

O cálculo dos teores das fases presentes nas amostras foi feito por meio de programa computacional, seguindo procedimento interno da Saint-Gobain para determinação das porcentagens de carbetos de silício (SiC), silício livre (Si), α -nitreto de silício ($\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$), β -nitreto de silício ($\beta\text{Si}_3\text{N}_4$), oxinitreto de silício (Si_2ON_2) e cristobalita (SiO_2).

Apenas como comentário, e levando-se em consideração o programa computacional utilizado, o cálculo dos teores das fases presentes considera a intensidade dos principais picos encontrados para cada fase durante ensaio de difração de raios X.

3.7 Definição das Composições – Parte 2

Após análise dos resultados de resistência mecânica a quente obtidos, conclui-se que as composições presentes na Tabela 3.6 seriam aquelas escolhidas para posterior ensaio de oxidação.

Neste sentido, etapas de mistura, prensagem, secagem e queima foram novamente realizadas para preparação das composições, sempre levando em consideração mesmo lote de matérias-primas e ciclo de queima.

Tabela 3.6 – Composições escolhidas para ensaio de oxidação.

DESIGNAÇÃO	COMPOSIÇÃO
COMPOSIÇÃO 1	Padrão - Refratário Comercial
COMPOSIÇÃO 2	Padrão + 1,0% (em peso) Nitreto de Boro
COMPOSIÇÃO 12	Padrão + 1,0% (em peso) Carbetto de Boro
COMPOSIÇÃO 14	Padrão + 1,0% (em peso) Ácido Bórico

3.8 Ensaio de Oxidação

Sabendo-se que o objetivo do presente trabalho é avaliar a influência da adição de boro na resistência a oxidação de materiais a base de SiC – liga de nitreto, o ensaio de oxidação é de extrema importância para tal entendimento.

Para realização do ensaio, a referência seguida foi a Norma ASTM C 863 – 00 *Standard Test Method for Evaluating Oxidation Resistance of Silicon Carbide Refractories at Elevated Temperatures* [65].

O resultado do ensaio realizado apresenta a evolução da oxidação de SiC a elevadas temperaturas em atmosfera de vapor d'água, sendo que o mesmo é utilizado para acelerar o processo de oxidação. A variação do peso percentual das amostras é o indicativo do grau de oxidação das composições ensaiadas.

3.8.1 Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram obtidos por meio de prensagem de tijolo padrão (229,0 x 114,0 x 63,0 milímetros) e posterior corte em quatro partes, sendo que a escolha desta dimensão ($\frac{1}{4}$ das dimensões do tijolo padrão) segue a mesma norma citada para realização do ensaio de oxidação [65]. Para cada composição estudada, foram prensados 4 corpos de prova (tijolo padrão).

Cada $\frac{1}{4}$ do tijolo cortado foi pesado antes e depois do ensaio de oxidação para verificar a variação de peso e, por conseguinte, conhecer o efeito da oxidação em cada composição.

A Figura 3.4 mostra os corpos de prova obtidos (por meio de corte em serra policorte), sendo que se referem ao tijolo padrão dividido em quatro partes. Na mesma figura, a caneta presente serve como referencial dimensional das amostras obtidas.



Figura 3.4 – Fotografia mostrando as quatro partes obtidas do tijolo padrão cortado para posterior ensaio de oxidação, segundo Norma ASTM C 863 [65].

3.8.2 Materiais e Equipamentos

Para realização do ensaio de oxidação, a Tabela 3.7 apresenta os materiais e equipamentos necessários, juntamente com a função de cada um, para realização do procedimento de oxidação.

Para realização do ensaio de oxidação, utilizou-se um forno elétrico com máxima temperatura de uso de 1450° C e controlador automático para regulagem das taxas de aquecimento e máxima temperatura.

Tabela 3.7 – Relação de materiais necessários para ensaio de oxidação e respectivas funções.

EQUIPAMENTO	FUNÇÃO
Forno (com controlador automático)	Promover o aquecimento das amostras, pelo menos até 1230° C.
Câmara Refratária Fechada	Colocação das amostras e enclausurar o vapor d'água utilizado no ensaio
Fonte de Vapor d'Água	Promover a entrada de vapor d'água dentro da câmara fechada
Balança Analítica	Pesagem das amostras a serem ensaiadas (anteriormente e depois do ensaio)

A Figura 3.5 mostra o forno já carregado com as amostras, destacando a câmara fechada de carbetto de silício, porém com a tampa frontal ainda não fixada, e resistências elétricas presentes.

As dimensões da câmara refratária utilizada foram 508,0 x 432,0 x 356,0 milímetros. Já a colocação das amostras foi feita com auxílio de placas refratárias e suportes de mulita, para que fosse possível a montagem de *decks*.



Figura 3.5 – Fotografia mostrando o esquema de carregamento das amostras no forno, com câmara fechada de carbeto de silício e resistências elétricas.

Após colocação das amostras no interior da câmara fechada, a tampa frontal foi fixada com ajuda de concreto refratário apropriado.

Esta tampa possui um orifício para entrada do vapor d'água e tem como objetivo enclausurar o mesmo no interior da câmara. A Figura 3.6 mostra o orifício localizado na tampa refratária e também a fixação da tampa na câmara de SiC com auxílio de concreto refratário.

3.8.3 Vapor d'Água

Conforme já comentado na revisão da literatura, o vapor d'água tem a finalidade de acelerar o processo de oxidação de materiais a base de carbeto de silício.

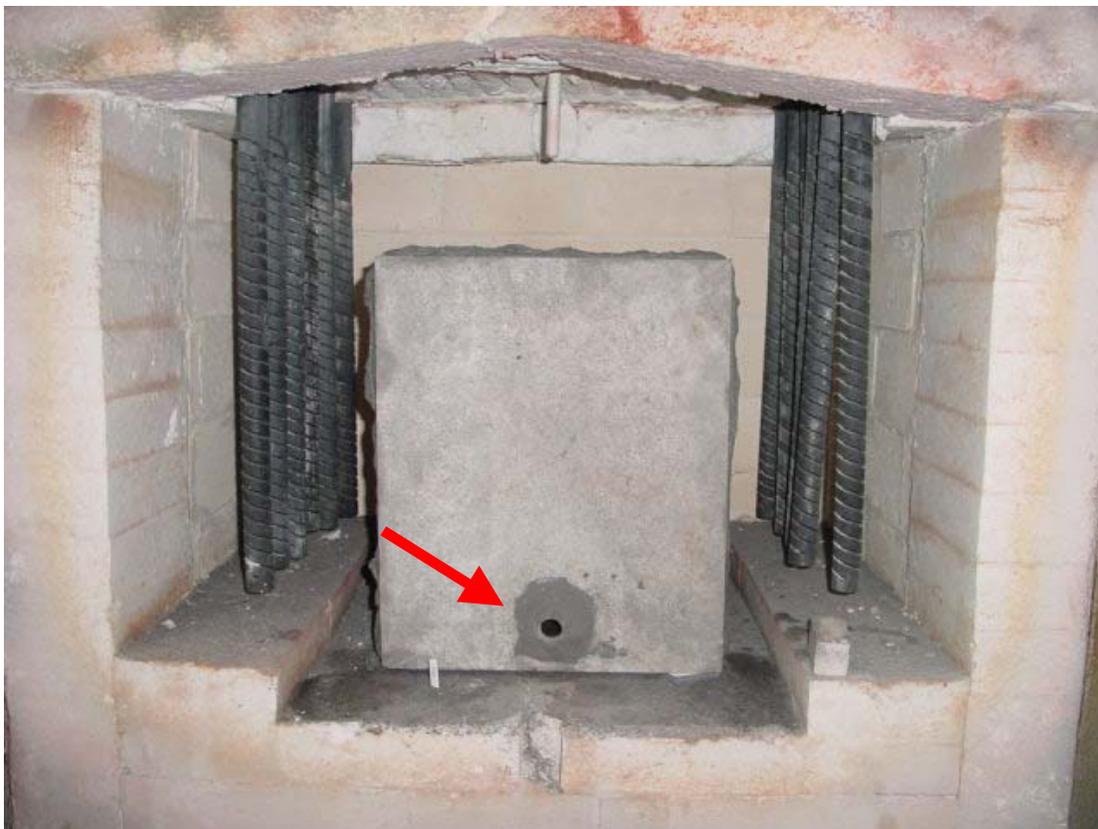


Figura 3.6 – Fotografia salientando o orifício presente na tampa refratária, responsável pelo fornecimento de vapor d'água.

A Norma ASTM C 863 – 00 [65] afirma que a quantidade de vapor d'água a ser introduzida na câmara durante o ensaio é de 32 kg/m^3 , do volume da câmara por hora.

Em virtude da não disponibilidade de caldeira para realização do experimento, a Saint-Gobain estabeleceu para seus ensaios internos que o vapor d'água a ser introduzido na câmara será fornecido por meio de entrada de água. Dessa maneira, a quantidade de água a ser adicionada na câmara fechada deve ser 24 ml / min .

Para que a água seja adicionada de maneira controlada à câmara, utilizou-se uma bomba de diafragma Masterflex L/S P com regulador de vazão (vazão mínima de 10 ml/min).

A Figura 3.7 mostra o exterior do forno utilizado para o ensaio, onde o tubo de aço indicado pela seta é responsável pela introdução de água no conjunto. Além disso, a fotografia também apresenta o controlador automático de temperatura do forno.



Figura 3.7 – Fotografia mostrando exterior do equipamento, com destaque para o tubo de aço responsável pelo fornecimento de vapor d'água.

Periodicamente, a vazão de água era checada para evitar possíveis distorções nos resultados obtidos. Essa checagem era feita no próprio tubo utilizado, sendo que um registro permitia que essa checagem fosse feita com o ensaio em andamento.

3.8.4 Temperaturas

A norma C 863 [65] afirma que a definição da temperatura dos ensaios de oxidação deve determinada conforme necessidade de aplicação do material a base de SiC. Devido a isso, estabeleceu-se que as temperaturas dos ensaios deveriam ser: 980 e 1230° C.

A Tabela 3.8 mostra, além das temperaturas dos ensaios, os motivos pelos quais as mesmas foram escolhidas.

Tabela 3.8 – Temperaturas escolhidas para realização do ensaio de oxidação e respectivas explicações quanto à escolha.

TEMPERATURA	MOTIVO
980° C	Conforme literatura, nesta temperatura a camada de sílica não impede o contato dos gases reativos com a superfície do SiC, oxidando o material.
1230° C	Temperatura de aplicação de materiais refratários a base de SiC como cerâmica estrutural para queima de louças sanitárias.

3.8.5 Taxa de Aquecimento e Tempo de Ensaio

A taxa de aquecimento seguida para realizada dos ensaios de oxidação foi de 5° C / minuto em forno de resistência elétrica.

Já o tempo de máxima temperatura (980 ou 1230° C) foi de 200 horas para cada ensaio, sendo que a fonte do vapor d'água somente era introduzido na câmara quando estas temperaturas eram atingidas. Após 200 horas, o vapor d'água e o forno eram desligados.

O resfriamento do conjunto foi feito livremente, sem qualquer introdução de ar frio para acelerar o processo de queda da temperatura.

O resfriamento lento foi baseado na literatura, sendo que a mesma afirma que o resfriamento brusco da camada oxidada pode levar ao aparecimento de trincas e, com isso, acelerar o processo de oxidação.

3.9 Caracterização das Composições Propostas – Parte 2

Nesta segunda etapa, o objetivo principal era caracterizar as amostras oxidadas, sendo que avaliações do ganho de peso, resistência mecânica a temperatura ambiente, porosidade e densidade aparentes (PA e DA, respectivamente), difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram realizados para verificar a influência da adição de boro em refratários a base de carbetos de silício – liga de nitrato.

3.9.1 Ganho de Peso

Os corpos de prova oxidados foram caracterizados quanto ao ganho de peso percentual decorrente do processo de oxidação. Este procedimento segue Norma ASTM 863 – 00 [65].

A Equação 3.3 apresenta o cálculo da variação percentual da, onde M_i e M_o são, respectivamente, os pesos obtidos antes e após processo de oxidação.

$$\%GanhoPeso = \frac{(M_o - M_i)}{M_i} \times 100 \quad (3.3)$$

3.9.2 Resistência Mecânica a Temperatura Ambiente

O ensaio de resistência mecânica a frio visava comparar os resultados de resistência mecânica obtidos após oxidação das amostras. Para efeito comparativo, as amostras foram ensaiadas após oxidação a 980 e 1230° C e também sem ataque de oxigênio.

O ensaio de resistência mecânica a temperatura ambiente para materiais refratários segue norma ASTM C 133 – 97 *Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories* [66].

O mesmo foi realizado em máquina universal de ensaios TINIUS-OLSEN modelo Super L (capacidade 30 toneladas) com taxa de aplicação de carga de 1,0 MPa/s. O tamanho dos corpos de prova seguiu aqueles utilizadas para ensaio de oxidação [65], referentes a $\frac{1}{4}$ das dimensões de um tijolo refratário padrão.

3.9.3 Densidade e Porosidade Aparentes

Conforme descrito no tópico 3.6.3 deste trabalho, as medidas de densidade e porosidade aparentes utilizaram a técnica de imersão, baseada na lei de Arquimedes e conforme Norma ASTM C 20 [64].

Os cálculos de densidade e porosidade aparentes para as amostras oxidadas seguem, respectivamente, as Equações 3.1 e 3.2 anteriormente descritas.

3.9.4 Difração de Raios X

Diferentemente da primeira etapa do trabalho, onde a análise de difração de raios X visava a identificação e quantificação das fases ligantes presentes nas composições propostas, esta etapa consistiu identificar e quantificar a quantidade de sílica (cristobalita) formada na superfície dos materiais ensaiados.

Para isso, estabeleceu-se uma espessura padrão de 10,0 milímetros para todas as composições oxidadas, onde cortes foram feitos nas amostras considerando essa espessura a partir da face oxidada.

A caracterização das amostras por difratometria de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro Philips modelo XRG 3100 com tubo de cobre ($\lambda = 1,540598$). Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 6° a 73° , modo contínuo a $1^\circ/\text{min}$.

As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio de base de dados centrada no sistema JCPDS.

O cálculo dos teores das fases presentes nas amostras foi feito por meio de programa computacional, seguindo procedimento interno da Saint-Gobain Ceramics para determinação das porcentagens de carbeto de silício (SiC), silício livre (Si), α -nitreto de silício ($\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$), β -nitreto de silício ($\beta\text{Si}_3\text{N}_4$), oxinitreto de silício (Si_2ON_2) e cristobalita (SiO_2).

Novamente, apenas como comentário, e levando-se em consideração o programa computacional utilizado, o cálculo dos teores das fases presentes considera a intensidade dos principais picos encontrados para cada fase durante ensaio de difração de raios X.

3.9.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras (oxidadas ou não) foram recobertas pela vaporização de uma fina camada de ouro a fim de se obter uma superfície condutora de elétrons.

Posteriormente, para obtenção das imagens relativas a cada amostra, elas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura LEICA CAMBRIDGE modelo Stereoscan 440, com feixe de e^- incidentes de 20 kV.

3.10 Fração Fina

Com o objetivo de descobrir as possíveis reações ocorridas e fases formadas nos materiais a base de carbetos de silício – liga de nitreto com a adição de boro, composições contendo apenas a fração fina do refratário comercial foram produzidas.

A fração mais fina dos materiais consistiu em separar o grão de SiC com mais baixa granulometria e misturar com os outros aditivos de processamento, onde se destaca o aditivo metálico.

Para confecção destes corpos de prova com fração fina, 10% em peso de cada aditivo (nitreto de boro, carbetos de boro e ácido bórico) foi adicionado a essa composição para avaliar estas possíveis reações.

A mistura dos componentes das composições foi feita por meio de misturador planetário INCO, com tempo mínimo de mistura de 3 minutos. A prensagem das amostras foi feita por meio de prensagem em prensa laboratorial, com tamanho dos corpos de prova igual a 100 x 20 x 20 milímetros.

As mesmas foram queimadas em atmosfera controlada de nitrogênio e com temperatura de sinterização de 1450° C, sendo que a curva utilizada foi àquela apropriada para refratários a base de carbetos de silício.

A caracterização das amostras foi realizada por meio de difração de raios X, em um difratômetro Philips modelo XRG 3100 com tubo de cobre ($\lambda = 1,540598$). Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 6° a 73°, modo contínuo a 1°/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Definição das Composições

A primeira etapa de definição das composições teve como objetivo avaliar os resultados de porosidade e densidade aparentes e, principalmente, resistência mecânica a quente das composições inicialmente propostas. Tal análise visava definir quais delas seriam escolhidas para posterior ensaio de oxidação.

Neste sentido, a Tabela 4.1 apresenta novamente as composições com adição de boro inicialmente propostas e suas respectivas designações.

Tabela 4.1 - Designação das composições ensaiadas e respectivas fontes de adição de boro – Parte 1.

DESIGNAÇÃO	COMPOSIÇÃO
COMPOSIÇÃO 1	Composição Padrão - Refratário Comercial
COMPOSIÇÃO 2	Composição com adição de 1,0% Nitreto de Boro
COMPOSIÇÃO 3	Composição com adição de 3,5% Carbetos de Boro
COMPOSIÇÃO 4	Composição com adição de 3,5% Ácido Bórico
COMPOSIÇÃO 5	Composição com adição de 3,5% Bórax

Levando-se em consideração as composições acima propostas, a Tabela 4.2 apresenta os resultados de porosidade e densidades aparentes (PA e DA, respectivamente) e resistência mecânica a quente obtidos para cada composição.

A caracterização da composição 5, com adição de 3,5% de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), não foi possível de ser realizada em virtude de laminação dos tijolos prensados.

Tabela 4.2 – Resultados de PA, DA e resistência mecânica a quente para as composições propostas, com respectivo desvio padrão - Parte 1.

DESIGNAÇÃO	DA (g/cm ³)		PA (%)		RM - 1450° C* (MPa)	
	Média	DP**	Média	DP**	Média	DP**
COMPOSIÇÃO 1	2,71	0,009	12,75	0,546	50,51	5,382
COMPOSIÇÃO 2	2,71	0,003	11,81	0,145	52,07	1,765
COMPOSIÇÃO 3	2,67	0,021	8,78	0,182	25,38	3,719
COMPOSIÇÃO 4	2,60	0,007	16,18	0,214	34,47	3,364
COMPOSIÇÃO 5	LAMINOU					

RM – 1450° C* – Resistência Mecânica a Quente

DP**- Desvio Padrão

Tal acontecimento deve ter sido ocasionado pela hidratação das matérias-primas, em função da grande quantidade de água presente no bórax.

A água presente na composição faz com que pressões internas sejam geradas em função da necessidade de liberação do vapor d'água produzido e estas tensões, por sua vez, promovem a laminação dos corpos.

Em função da elevada quantidade de água presente no aditivo e da laminação ocorrida, o bórax foi descartado de ensaios futuros, mesmo que se fosse adicionado em menor quantidade.

Por meio de análise de difração de raios X, a Tabela 4.3 apresenta as fases encontradas em cada uma das composições propostas. Vale salientar que este tipo de análise, com determinação dos teores de carbeto de silício (SiC), silício livre (Si) e fases ligantes (FL) é procedimento padrão da Saint-Gobain para avaliar o grau de nitretação das composições de SiC – liga de nitreto.

Tabela 4.3 – Resultados de difração de raios X das composições propostas –
Parte 1.

	SiC (%)	Si (%)	αSi₃N₄ (%)	βSi₃N₄ (%)	Si₂ON₂ (%)	FL (%)
COMPOSIÇÃO 1	76,60	0,33	7,55	9,60	2,90	20,05
COMPOSIÇÃO 2	80,10	0,40	3,60	8,70	3,52	15,82
COMPOSIÇÃO 3	79,50	4,67	-	6,20	3,62	9,82
COMPOSIÇÃO 4	78,30	0,25	-	7,30	10,22	17,52

O percentual de fase ligante (FL) presente nas composições corresponde a somatória de α -nitreto de silício (α Si₃N₄), β -nitreto de silício (β Si₃N₄) e oxinitreto de silício (Si₂ON₂). Além disso, é interessante afirmar que a somatória das fases indicadas pela Tabela 4.3 não fechará em 100%, em virtude da presença de outras fases, tais como Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e CaO.

Outro fato a destacar nas observações feitas por meio dos resultados de difração de raios X é o alto teor de silício livre na Composição 3 (3,5% de carbeto de boro), indicando que a reação de nitretação foi incompleta.

Provavelmente, a adição de carbeto de boro tenha dificultado a reação para obtenção de α -nitreto de silício. Porém, este mesmo aditivo contribuiu para formar uma fase vítrea durante o processo de sinterização. O resultado dessa formação é o fechamento dos poros superficiais, com diminuição da porosidade aparente do material.

A Figura 4.1 apresenta um gráfico onde se pode visualizar a relação entre a resistência mecânica a quente e porcentagem de α -nitreto de silício e fase ligante para as composições propostas.

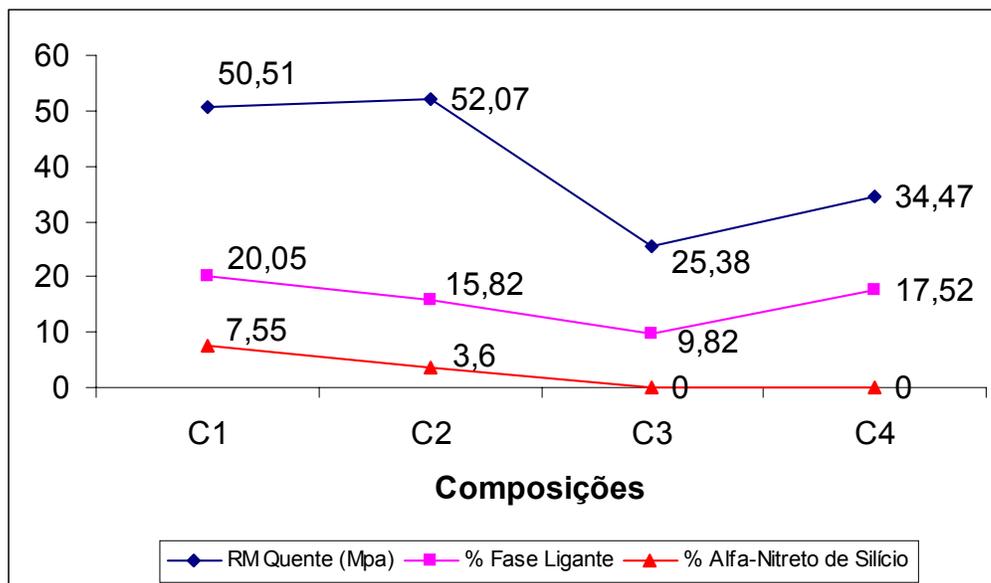


Figura 4.1 – Gráfico comparativo entre resistência mecânica a quente e porcentagens de fase ligante e α -nitreto de silício para as composições propostas – Parte 1.

Observando-se a média dos resultados de resistência mecânica a quente obtidos, podemos afirmar que os valores alcançados pelas composições com 3,5% de aditivos – Composições C3 e C4 (carbeto de boro e ácido bórico, respectivamente) são muito inferiores ao obtido pela Composição C1 – Refratário Comercial [61].

Já com relação a Composição 2, onde 1,0% em peso de nitreto de silício foi adicionado ao material refratário padrão, embora o percentual de $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ apresente-se inferior a composição padrão, o valor médio de resistência mecânica a quente foi superior ao material refratário comercial (Composição 1), credenciando o mesmo para posterior ensaio de oxidação.

Além da observação acima elaborada, pode-se fazer uma analogia com os dados obtidos por meio de difração de raios X, onde a ausência da fase α -nitreto de silício pode ser a responsável pelos baixos valores de resistência mecânica a elevadas temperaturas encontrados.

Nanri et al [42] afirmou que a diminuição da porosidade de SiC poroso (elevada pureza) é decorrência do preenchimento dos poros superficiais pela camada de sílica formada

Segundo Zhang et al [51], compósitos a base de C–SiC–B₄C tem se mostrado excelentes barreiras para inibir o efeito da oxidação a temperaturas superiores a 1000° C, onde um fino filme de borosilicato é formado na superfície do material, promovendo o fechamento dos poros superficiais.

Em função dos baixos valores de resistência mecânica a quente obtidos pelas Composições 3 e 4 sugeriu-se uma nova rodada de definição das composições. A Tabela 4.4 apresenta as novas composições propostas, onde se definiu que os aditivos a base de boro seriam adicionados considerando apenas 1,0% em peso para todas as composições, excetuando o nitreto de boro que já foi previamente testado e aprovado.

Tabela 4.4 - Designação das composições ensaiadas e respectivas fontes de adição de boro – Parte 2.

DESIGNAÇÃO	COMPOSIÇÃO
COMPOSIÇÃO 1	Composição Padrão – Refratário Comercial
COMPOSIÇÃO 12	Composição com adição de 1,0% Carbetto de Boro
COMPOSIÇÃO 13	Composição com adição de 1,0% Óxido de Boro
COMPOSIÇÃO 14	Composição com adição de 1,0% Ácido Bórico

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de porosidade e densidades aparentes (PA e DA, respectivamente) e resistência mecânica a quente obtidos para cada nova composição proposta.

Tabela 4.5 – Resultados de PA, DA e resistência mecânica a quente para as composições propostas, com respectivo desvio padrão - Parte 2.

DESIGNAÇÃO	DA (g/cm ³)		PA (%)		RM - 1450° C* (MPa)	
	Média	DP**	Média	DP**	Média	DP**
COMPOSIÇÃO 1	2,70	0,000	13,43	0,077	51,42	2,617
COMPOSIÇÃO 12	2,70	0,005	13,55	0,153	49,15	5,597
COMPOSIÇÃO 13	TRINCOU					
COMPOSIÇÃO 14	2,70	0,005	14,19	0,215	51,53	2,826

RM – 1450° C* – Resistência Mecânica a Quente

DP**- Desvio Padrão

Logo após o processo de secagem a temperatura ambiente, os tijolos prensados referentes à Composição 13, com adição de óxido de boro, começaram a trincar, sendo que o ocorrido repetiu-se mais de uma vez e em todos os tijolos, descartando qualquer problema durante o processo de mistura ou prensagem.

A aparência dos tijolos trincados estava mais seca que as demais composições, indicando uma possível reação entre os componentes da mistura e aditivo, com conseqüente perda de água.

A Figura 4.2 mostra um tijolo trincado isoladamente, bem como todos os tijolos prensados para a composição com adição de 1,0% de óxido de boro, onde é possível ver nitidamente as trincas geradas após processo de secagem a temperatura ambiente.

(A)



(B)



Figura 4.2 – Fotografias mostrando as trincas geradas após o processo de secagem à temperatura ambiente dos tijolos obtidos para a Composição 13 – 1,0% Óxido de Boro; **(A)** tijolo isolado; **(B)** todos tijolos obtidos.

Por meio de análise de difração de raios X, a Tabela 4.6 apresenta as fases encontradas em cada uma das composições propostas nesta nova rodada de definição, onde teores de carbeto de silício, silício livre e fase ligantes podem ser visualizados.

Tabela 4.6 – Resultados de difração de raios X das composições propostas – Parte 2.

	SiC (%)	Si (%)	αSi₃N₄ (%)	βSi₃N₄ (%)	Si₂ON₂ (%)	FL (%)
COMPOSIÇÃO 1	77,20	0,31	4,74	11,24	3,48	19,46
COMPOSIÇÃO 12	77,40	0,29	1,62	11,74	5,18	18,54
COMPOSIÇÃO 14	73,20	0,31	9,81	7,94	4,91	22,66

Apenas por meio da observação dos resultados de resistência mecânica a quente das amostras sintetizadas, pode-se afirmar que o simples fato de diminuir o percentual de 3,5% para 1,0% (em peso) já foi suficiente para as composições com aditivos a base de boro obtivessem resultados compatíveis com aqueles apresentados pela Composição 1 – Refratário Comercial [61] (Tabela 4.5).

Outro ponto a destacar é que essa diminuição do percentual dos aditivos promoveu o aparecimento da fase α Si₃N₄ (α -nitreto de silício), coincidindo com o aumento das propriedades a altas temperaturas dos materiais ensaiados.

Mesmo sabendo que o boro é um forte formador de fase vítrea, Nagano e Kaneko [17] afirmaram que ele não forma fase no contorno de grão de materiais a base de SiC, tendo como resultado um aumento da resistência mecânica a elevadas temperaturas.

Desta maneira, para continuação do trabalho e levando em consideração os resultados de resistência mecânica a altas temperaturas, a Tabela 4.7 apresenta as composições escolhidas para posterior ensaio de oxidação.

Tabela 4.7 – Definição das composições para posterior ensaio de oxidação, com base nas propriedades a altas temperaturas anteriormente obtidas.

DESIGNAÇÃO	COMPOSIÇÃO
COMPOSIÇÃO 1	Composição Padrão – Refratário Comercial
COMPOSIÇÃO 2	Composição com adição de 1,0% Nitreto de Boro
COMPOSIÇÃO 12	Composição com adição de 1,0% Carbeto de Boro
COMPOSIÇÃO 14	Composição com adição de 1,0% Ácido Bórico

4.2 Ensaio de Oxidação

Sendo o objetivo do presente trabalho a avaliação da influência da adição de boro na resistência a oxidação de materiais a base de carbeto de silício – liga de nitreto, o ensaio de oxidação apresenta papel fundamental nesse entendimento.

Como já especificado na capítulo anterior, o ensaio de oxidação seguiu a Norma ASTM C 863 – 00 *Standard Test Method for Evaluating Oxidation Resistance of Silicon Carbide Refractories at Elevated Temperatures* [65].

Para realização do ensaio de oxidação, novas amostras foram prensadas e sinterizadas. A Figura 4.3 mostra, meramente para efeito ilustrativo, os tijolos obtidos para todas as composições especificadas na Tabela 4.7, antes do processo de secagem em estufa.

(A)



(B)



(C)



(D)



Figura 4.3 – Fotografias mostrando os tijolos obtidos após processo de prensagem vibratória e referente às composições escolhidas para posterior ensaio de oxidação; **(A)** C1 – Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN; **(C)** 1,0% B₄C; **(D)** 1,0% H₃BO₃.

Após processo de sinterização, as amostras foram cortadas seguindo especificação da Norma C 863 – 00 [65].

O resultado do ensaio realizado apresenta a evolução da oxidação de SiC a elevadas temperaturas em atmosfera de vapor d'água, sendo que este é utilizado para acelerar o processo de oxidação.

Sendo o objetivo do presente trabalho a avaliação da influência da adição de boro quanto à resistência a oxidação de materiais a base de SiC – liga de nitreto, a variação de peso percentual das amostras é o indicativo do grau de oxidação das composições ensaiadas.

Os ensaios de oxidação foram efetuados a 980 e 1230° C, com taxa de aquecimento de 5° C/min e tempo de ensaio, após estabilização a máxima temperatura, de 200 horas para cada temperatura ensaiada.

4.2.1 Oxidação 980° C

A Tabela 4.8 apresenta os valores médios de variação percentual de peso e respectivo desvio padrão para as amostras oxidadas a 980° C.

Tabela 4.8 – Resultados de variação de peso percentual das amostras oxidadas a 980° C / 200 h.

DESIGNAÇÃO	% VARIAÇÃO PESO (980° C/200 h)	DESVIO PADRÃO
COMPOSIÇÃO 1	1,90	0,05
COMPOSIÇÃO 2	1,73	0,03
COMPOSIÇÃO 12	2,25	0,11
COMPOSIÇÃO 14	1,91	0,03

Já a Tabela 4.9 apresenta a média dos resultados de densidade e porosidade aparentes e resistência mecânica a frio para as mesmas amostras oxidadas a 980° C.

Tabela 4.9 – Resultados de densidade e porosidade aparentes e resistência à flexão das amostras oxidadas a 980° C / 200 h.

DESIGNAÇÃO	DA (g/cm ³)		PA (%)		RM* (MPa)	
	Média	DP**	Média	DP**	Média	DP**
COMPOSIÇÃO 1	2,73	0,01	9,62	0,65	49,75	2,59
COMPOSIÇÃO 2	2,73	0,01	8,02	0,27	53,39	7,98
COMPOSIÇÃO 12	2,76	0,01	5,41	0,28	42,12	3,21
COMPOSIÇÃO 14	2,72	0,02	9,88	0,66	49,20	6,54

RM* – Resistência Mecânica a Temperatura Ambiente

DP** - Desvio Padrão

Como discussão das tabelas apresentadas anteriormente (Tabelas 4.8 e 4.9), pode-se notar que a menor variação de peso apresentada pelas composições oxidadas a 980° C foi a com adição de nitreto de boro (Composição 2).

Além disso, esta mesma composição apresentou os melhores resultados de resistência à flexão, sendo até mesmo superior aquela obtida pelo refratário comercial [61].

As composições padrão e com adição de ácido bórico (Composições 1 e 14, respectivamente) obtiveram resultados muito semelhantes quanto ao ganho de peso, porosidade aparente e resistência mecânica.

Sendo o grau de oxidação dado pela variação percentual de peso, pode-se afirmar que a amostra que mais oxidou a 980° C foi a com adição de carbeto de boro (Composição 12).

Provavelmente devido a maior formação de sílica (fase vítrea), decorrente do próprio processo de oxidação, a Composição 12 apresentou uma menor porosidade aparente quando comparadas às outras três composições, sendo que tal resultado pode ter sido causado pelo fechamento dos poros superficiais da amostra oxidada.

4.2.2 Oxidação 1230° C

A Tabela 4.10 apresenta os valores médios de variação percentual de peso e respectivo desvio padrão para as amostras oxidadas a 1230° C.

Tabela 4.10 – Resultados de variação de peso percentual das amostras oxidadas a 1230° C / 200 h.

DESIGNAÇÃO	% VARIAÇÃO PESO (1230° C/200 h)	DESVIO PADRÃO
COMPOSIÇÃO 1	1,91	0,05
COMPOSIÇÃO 2	1,56	0,09
COMPOSIÇÃO 12	2,17	0,01
COMPOSIÇÃO 14	2,38	0,04

Já a Tabela 4.11 apresenta a média dos resultados de densidade e porosidade aparentes e resistência mecânica a frio para as mesmas amostras oxidadas a 1230° C.

Tabela 4.11 – Resultados de densidade e porosidade aparentes e resistência à flexão das amostras oxidadas a 1230° C / 200 h.

DESIGNAÇÃO	DA (g/cm ³)		PA (%)		RM* (MPa)	
	Média	DP**	Média	DP**	Média	DP**
COMPOSIÇÃO 1	2,75	0,01	6,94	0,35	61,15	2,72
COMPOSIÇÃO 2	2,74	0,01	7,75	0,22	53,95	2,22
COMPOSIÇÃO 12	2,75	0,01	6,73	0,28	42,88	2,33
COMPOSIÇÃO 14	2,74	0,01	7,10	0,67	46,06	2,69

RM* – Resistência Mecânica a Temperatura Ambiente

DP** - Desvio Padrão

Analisando-se os resultados obtidos após ensaio de oxidação a 1230° C, novamente a composição que apresentou menor ganho de peso foi a com nitrato de boro (Composição 2), sendo até mesmo inferior as amostras oxidadas a 980° C.

Entretanto, ocorreu uma inversão quanto a porosidade aparente e resistência a flexão, quando comparadas ao refratário comercial.

Nesta temperatura de oxidação, em função do ganho de peso, pode-se afirmar que a composição mais oxidada foi a com adição de ácido bórico, seguida pela Composição 12 (com adição de carbeto de boro).

4.2.3 Sem Oxidação

Para efeito comparativo dos resultados, amostras das mesmas composições foram caracterizadas quanto à densidade e porosidade aparentes e resistência mecânica a frio, porém sem passar por ensaio de oxidação.

A Tabela 4.12 apresenta os valores médios de variação percentual de peso e respectivo desvio padrão para as amostras oxidadas não oxidadas.

Tabela 4.12 – Resultados de densidade e porosidade aparentes e resistência a flexão das amostras não oxidadas.

DESIGNAÇÃO	DA (g/cm ³)		PA (%)		RM* (MPa)	
	Média	DP**	Média	DP**	Média	DP**
COMPOSIÇÃO 1	2,68	0,01	14,40	0,32	48,68	2,44
COMPOSIÇÃO 2	2,69	0,01	13,75	0,46	58,23	3,55
COMPOSIÇÃO 12	2,69	0,00	14,34	0,14	50,57	2,10
COMPOSIÇÃO 14	2,67	0,00	15,03	0,14	41,83	1,89

RM* – Resistência Mecânica a Temperatura Ambiente

DP** - Desvio Padrão

4.2.4 Comparação Gráfica entre os Resultados Obtidos

Tendo em mãos os diferentes resultados de ganho percentual de peso, porosidade aparente e resistência à flexão para as amostras não oxidadas ou oxidadas a 980 e 1230° C, podemos elaborar diferentes gráficos:

- i. Comparação relativa do ganho percentual de peso entre as amostras oxidadas a 980 e 1230° C/200 horas (Figura 4.4);
- ii. Comparação entre os resultados de porosidade aparente obtidos após oxidação a 980 e 1230° C / 200 horas e sem oxidação (Figura 4.5);
- iii. Comparação entre os resultados de resistência mecânica a flexão obtidos após oxidação a 980 e 1230° C / 200 horas e sem oxidação (Figura 4.6).

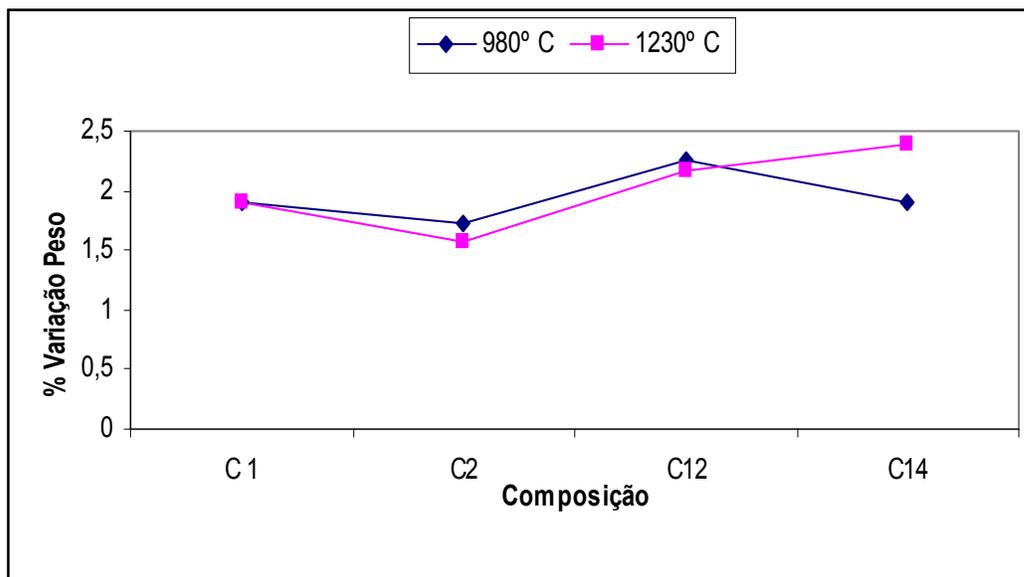


Figura 4.4 - Comparação relativa do ganho percentual de peso entre as amostras oxidadas a 980 e 1230° C.

Através da Figura 4.4 podemos visualizar que o ganho de peso das amostras oxidadas foi constante para as duas temperaturas ensaiadas, excetuando a composição com ácido bórico.

Na Composição 14 o ganho de peso a 1230° C foi superior ao de 980° C (2,38 e 1,91%, respectivamente), indicando uma maior oxidação das amostras ensaiadas a 1230° C.

Em altas temperaturas, o oxigênio presente nas atmosferas de sinterização difunde por entre os poros dos materiais a base de carbetos de silício e oxidam o boro para formar seu óxido correspondente [35].

Segundo Baud et al. [26], o óxido de boro formado pode reagir com a camada de sílica para formar borosilicato. Tais borosilicatos apresentam viscosidade inferior quando comparados à camada de sílica inicialmente formada e podem aumentar a taxa de oxidação dos materiais com adição de boro.

Conforme Norma ASTM C 863 – 00 [65], referente a oxidação a altas temperaturas de materiais a base de carbetos de silício, a variação de peso percentual das amostras é o indicativo do grau de oxidação das composições ensaiadas.

Analisando as composições que quase não sofreram alteração do ganho percentual de peso com variação da temperatura, podemos afirmar que o nitreto de boro mostrou-se um aditivo bastante promissor.

Dessa maneira podemos observar que a composição contendo nitreto de boro (Composição 2) foi a menos oxidada de todas aquelas testadas em função do seu menor ganho de peso.

A Figura 4.5 apresenta uma comparação entre os resultados de porosidade aparente das composições ensaiadas, com ou sem oxidação. As amostras que não sofreram oxidação apresentam altos valores de porosidade aparente quando comparadas com as amostras oxidadas a 980 e 1230° C.

A baixa porosidade das amostras oxidadas, quando comparadas com as aquelas sem oxidação, pode ser explicada pela formação de uma fina camada de sílica sobre a superfície do material.

Para o caso de carbetos de silício de elevada pureza, sabe-se que os produtos formados pela oxidação são basicamente uma mistura de sílica vítrea e cristalina [38].

Já com relação a Figura 4.6, podemos observar que os resultados de resistência a flexão não alteraram-se mesmo com a formação de fase vítrea em função da adição de boro ou pela presença da camada superficial de sílica.

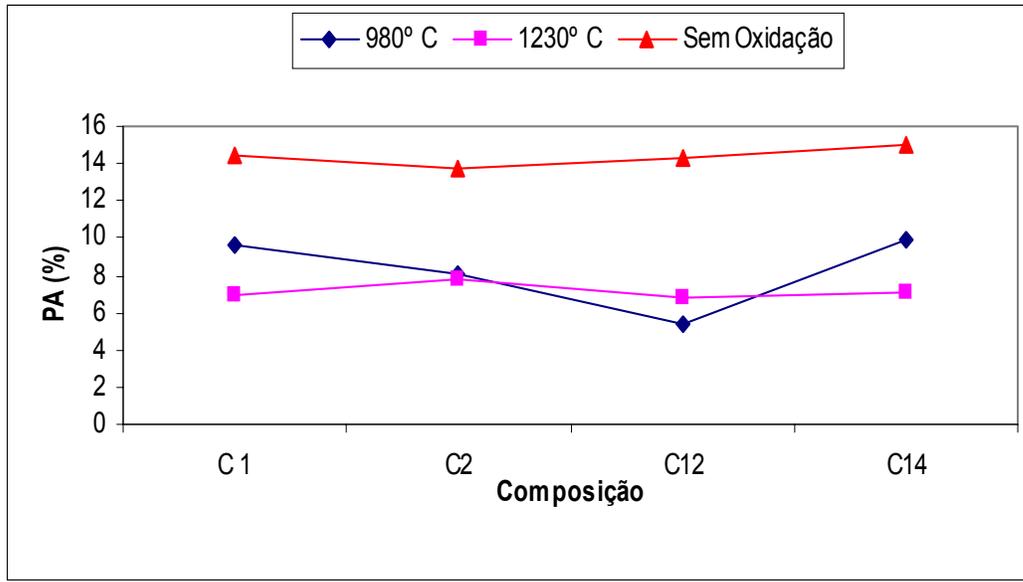


Figura 4.5 - Comparação entre os resultados de porosidade aparente obtidos após oxidação a 980 e 1230° C e sem oxidação.

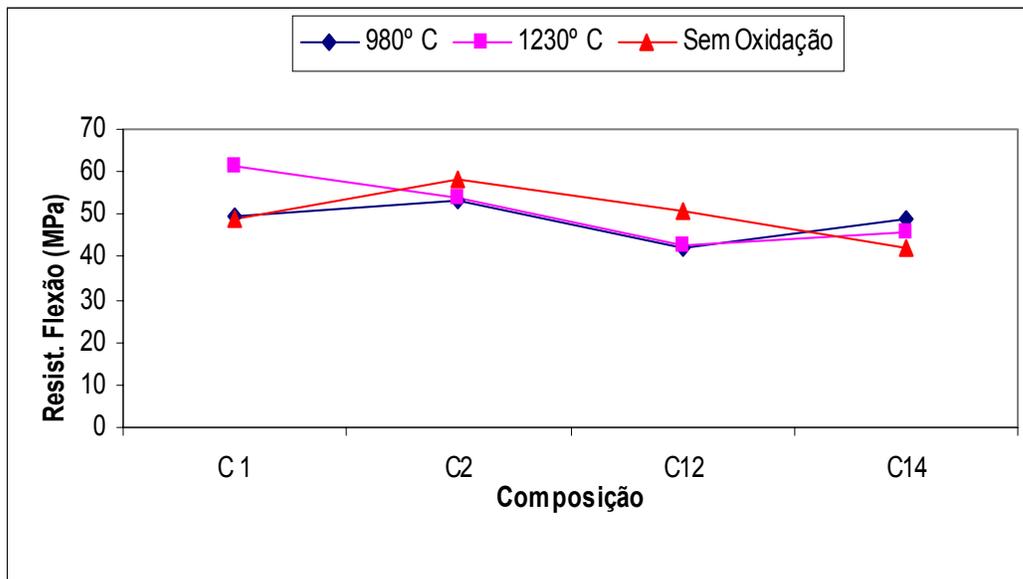


Figura 4.6 - Comparação entre os resultados de resistência mecânica a flexão obtidos após oxidação a 980 e 1230° C e sem oxidação.

Mesmo sabendo que o boro é um forte formador de fase vítrea, ele não forma fase no contorno de grão dos materiais a base de SiC e pode até mesmo aumentar as propriedades a elevadas temperaturas [17].

Outro exemplo da literatura para explicar a manutenção das propriedades mesmo após ensaio de oxidação foi dado por Maeda [3], sendo que ele afirma que a resistência a flexão de SiC sinterizado em atmosfera a vácuo (com presença de boro) não é fortemente afetada por tal ataque.

Ainda com relação as propriedades a altas temperaturas, afirma-se que a introdução de 0,5% de B em SSiC (α -SiC sinterizado a vácuo) aumente significativamente a densidade e também as propriedades do material por meio da diminuição da energia de ligação dos grão [2,19].

Além disso, podemos afirmar por meio de observações visuais que os ensaios de resistência a flexão realizados nas amostras com adição de boro mostraram-se diferentes daqueles obtidos através da composição padrão.

A diferença esta no modo de fratura dos corpos de prova, sendo que a composição padrão rompe em linha reta com a aplicação da carga no cutelo da máquina de ensaio.

Já todas as composições com presença de boro romperam de maneira similar, porém diferente do refratário comercial. O modo de fratura sempre foi na direção diagonal da aplicação da carga, independentemente da temperatura a qual as amostras foram oxidadas (980 e 1230° C e sem oxidação).

Tal característica pode ser visualizada por meio da Figura 4.7, onde são mostrados os corpos de prova rompidos em máquina universal de ensaios Tinius-Olsen, conforme Norma C 133 – 00 [66].

Referente a esta observação, She e Ueno [16] afirmaram que o modo de fratura de materiais a base de carbetos de silício dopados com boro e carbono e ensaiados a oxidação são predominantemente transgranulares.

(A)



(B)



(C)



(D)



Figura 4.7 – Modo de fratura dos corpos de prova rompidos em ensaio de flexão, destacando a diferença entre a composição padrão de demais composições com adição de boro; **(A)** C1 – Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN; **(C)** C12 - 1,0% B₄C; **(D)** C14 - 1,0% H₃BO₃.

4.3 Difração de Raios X

Antes de avaliarmos a influência dos aditivos com relação a resistência a oxidação por meio de difração de raios X, vale demonstrar os resultados obtidos por meio das composições contendo apenas fração fina dos materiais, conforme descrito no capítulo Materiais e Métodos.

Os aditivos foram adicionados as composições com porcentagens de 10,0% em peso, considerando apenas a fração fina do material.

A Tabela 4.13 mostra os resultados obtidos para a difração de raios X das amostras compostas por apenas fração fina. O percentual de fase ligante corresponde a somatória das fases α -nitreto de silício ($\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$), β -nitreto de silício ($\beta\text{Si}_3\text{N}_4$) e oxinitreto de silício (Si_2ON_2).

Tabela 4.13 – Resultados de difração de raios X das composições com frações mais finas dos materiais.

	SiC (%)	Si (%)	$\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ (%)	$\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ (%)	Si_2ON_2 (%)	Si_2O (%)	FL (%)
C 1	36,02	1,44	35,54	4,44	6,96	0,59	46,94
C 2	41,16	6,27	19,49	7,77	7,97	1,34	35,23
C 12	46,20	36,43	-	-	-	1,37	-
C 14	46,96	28,92	-	-	-	9,13	-

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 4.13, podemos concluir por meio de comparação com as porcentagens obtidas pela composição padrão, considerando apenas a fração fina, que os aditivos a base de boro dificultam o processo de nitretação dos materiais a base de SiC – liga de nitreto.

Novamente, se levado em conta somente a fração fina, a composição 2 foi a que mais se aproximou dos teores de fase ligante presentes na composição padrão. Embora possua uma porcentagem de $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ inferior ao padrão, este material apresentou resistências mecânicas a frio e a quente compatíveis com o refratário comercial.

Com relação a quantidade de fase ligante, as composições 12 e 14 (Fração Fina) não apresentaram formação dessas fases após processo de sinterização. Isso pode ser decorrência da grande quantidade e também oxidação dos aditivos (carbeto de boro e ácido bórico, respectivamente), formando óxido correspondente e com baixa temperatura de fusão.

Provavelmente, essa formação de uma camada vitrificada sobre a superfície do material impede a reação entre o aditivo metálico com o nitrogênio presente no processo de sinterização.

Além disso, comparando o teor de cristobalita (Si_2O) formado nessas duas composições, pode-se observar que a amostra com ácido bórico apresenta uma quantidade muito superior quando comparada ao carbeto de boro.

4.3.1 Ensaio de Oxidação 980° C / 200 horas - Difração de Raios X

Como descrito anteriormente, para caracterização das amostras oxidadas por meio da difração de raios X, as mesmas foram cortadas considerando 10,0 milímetros a partir da face oxidada.

Tal análise visava estimar a quantidade relativa de cristobalita formada nas composições após processo de oxidação a 980° C.

A Tabela 4.14 apresenta os resultados da difração de raios X das amostras oxidadas a 980° C / 200 horas, destacando-se a quantidade de cristobalita formada nos corpos de prova.

Tabela 4.14 – Resultados de difração de raios X das composições oxidadas a 980° C / 200 h.

	SiC (%)	Si (%)	αSi₃N₄ (%)	βSi₃N₄ (%)	Si₂ON ₂ (%)	Si₂O (%)	FL (%)
C 1	81,60	0,42	5,25	3,46	3,14	1,12	11,85
C 2	76,96	0,38	6,64	8,73	0,75	1,54	16,12
C 12	77,23	0,32	0,90	11,61	2,35	2,59	14,86
C 14	75,96	0,19	2,85	11,13	1,71	3,16	15,69

Os resultados obtidos na difração de raios X para as amostras oxidadas evidenciam que a nitretação das composições foi satisfatória, com altos teores alcançados das fases ligantes.

Com relação a formação de cristobalita, antes de se elaborar qualquer comentário, devemos fazer uma analogia com o ganho percentual de peso das composições.

Neste sentido, a Figura 4.8 apresenta um gráfico comparativo entre o ganho percentual de peso com o teor de cristobalita obtido para as composições ensaiadas.

Sabendo-se que o produto formado pela oxidação de materiais a base de carbetos de silício é a sílica, se comparados somente os teores de cristobalita obtidos, pode-se dizer que a amostra padrão foi a que menos oxidou dentre todas as composições ensaiadas.

Se apenas atentássemos para o ganho percentual de peso, que é indicativo do grau de oxidação, a afirmação acima estaria incorreta. Neste sentido, a composição com adição de nitrato de boro foi a que apresentou os menores valores percentuais com relação a variação do peso.

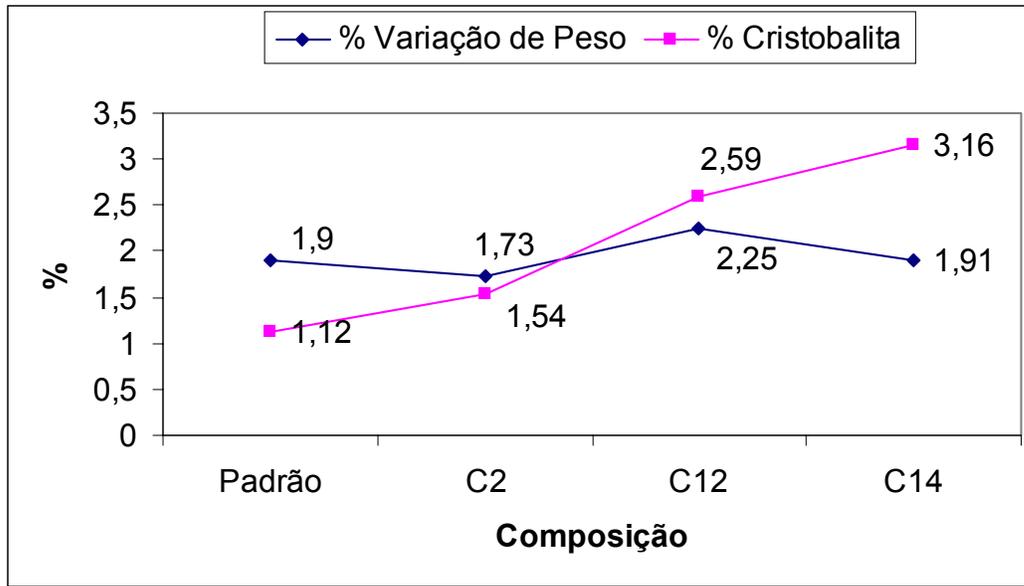


Figura 4.8 – Comparação entre os resultados de variação de peso obtidos e teor de cristobalita formada (Ensaio e Oxidação 980° C / 200h).

Tal incoerência pode ser explicada pelo fato da presença de boro promover a cristalização da fase vítrea formada, sendo benéfico para o aumento da resistência a oxidação dos materiais. Jacobson [37] afirmou que para o caso do SiC sinterizado em atmosfera a vácuo (SSiC), o boro auxilia a cristalização da camada de sílica formada.

Segundo Ogbuji [39], a permeação de oxigênio é aproximadamente 36 vezes mais rápida em sílica vítrea do que na cristobalita e que uma boa maneira de diminuir a taxa de oxidação é promover a completa cristalização da superfície formada.

Sendo assim, a amostra do refratário padrão apresenta um maior ganho percentual de peso em virtude da presença de sílica vítrea em sua estrutura, não detectável pela difração de raios X.

4.3.2 Ensaio de Oxidação 1230° C / 200 horas - Difração de Raios X

Sabendo-se que o interessante na difração de raios X das amostras oxidadas seria a determinação do teor de sílica, a Tabela 4.15 apresenta os valores encontrados após ensaio de oxidação a 1230° C / 200 horas.

Tabela 4.15 – Resultados de difração de raios X das composições oxidadas a 1230° C / 200 h.

	SiC (%)	Si (%)	αSi₃N₄ (%)	βSi₃N₄ (%)	Si₂ON ₂ (%)	Si₂O (%)	FL (%)
C 1	73,88	0,22	8,39	6,42	2,17	3,93	16,97
C 2	71,31	0,40	9,14	7,66	1,28	5,21	18,08
C 12	74,68	0,53	2,32	8,45	2,12	6,90	12,89
C 14	72,33	0,07	3,31	10,44	1,91	6,94	15,66

A Figura 4.9 apresenta o gráfico comparativo entre os teores de cristobalita obtidos e o ganho de peso percentual das amostras oxidadas a 1230° C / 200 horas.

Por meio da avaliação do teor de cristobalita presente nas composições, pode-se dizer novamente que o menor valor apresentado foi o da composição padrão. Porém, a mínima variação de peso foi apresentada pela composição com nitrato de boro (Composição 2).

Dessa maneira conclui-se que a adição de boro contribui para a cristalização da camada formada e conseqüente redução do grau de oxidação de materiais a base de carbetos de silício.

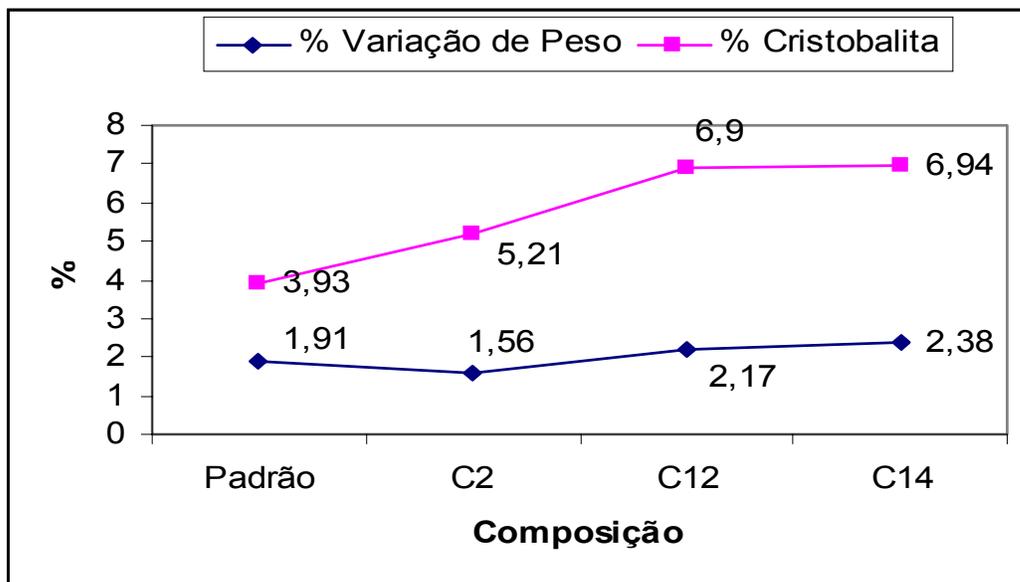


Figura 4.9 – Comparação entre os resultados de variação de peso obtidos e teor de cristobalita formada (Ensaio e Oxidação 1230° C / 200h).

Outro ponto importante a se destacar é a variação do teor de cristobalita formada para todas as composições com o aumento da temperatura. A Figura 4.10 apresenta os valores de cristobalita obtidos após oxidação a 980 e 1230° C / 200 horas.

Por meio da Figura 4.10, pode-se notar que ocorre um aumento dos teores de cristobalita obtidos nas diferentes temperaturas, sendo maior esse teor quanto maior for a temperatura do ensaio de oxidação.

Segundo Ramberg e Worrell [34], a cinética de cristalização inicia-se apreciavelmente a temperaturas próximas de 1200° C, para o caso de óxidos puros, onde a β -cristobalita é uma fase estável.

Já Luthra [36] afirma que a camada inicialmente formada é vítrea e metaestável abaixo de seu ponto de fusão, podendo cristalizar quando exposta a longos períodos de tempo e elevadas temperaturas e resultando na diminuição das taxas de oxidação.

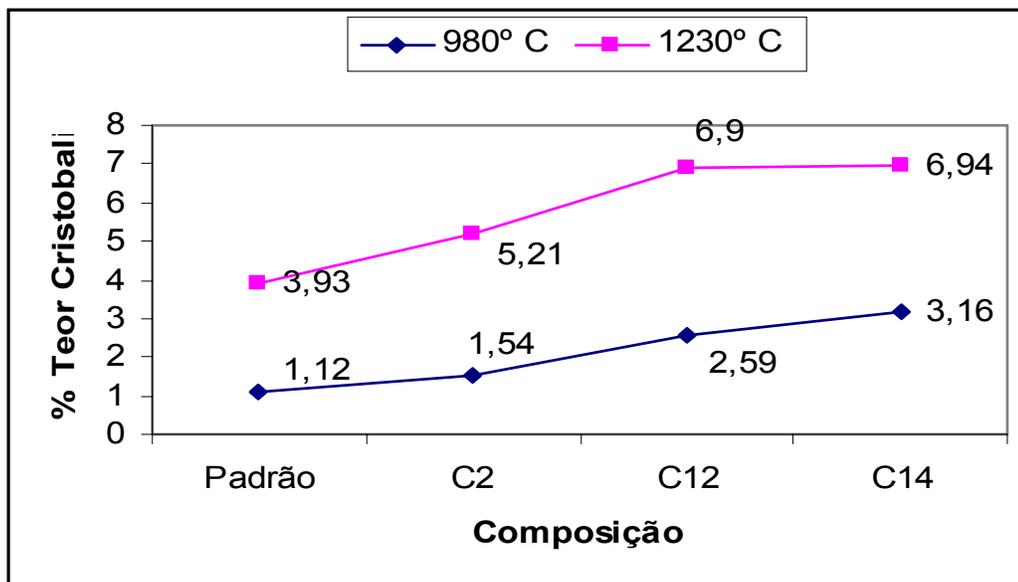


Figura 4.10 – Gráfico comparativo entre teores de cristobalita obtidos após oxidação a 980 e 1230° C.

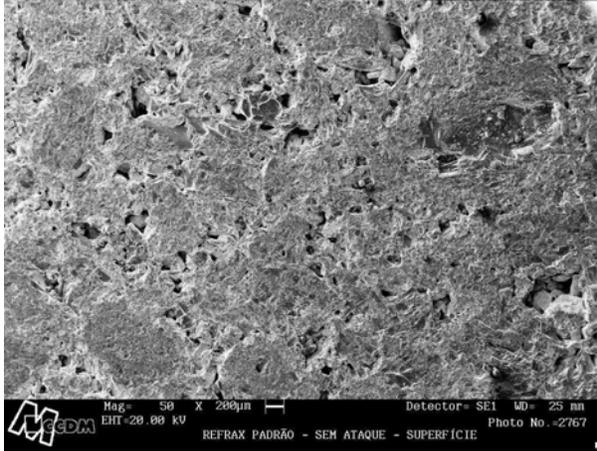
Embora o objetivo da fração fina fosse detectar possíveis fases formadas nos compostos com adição de boro, é importante destacar a ausência do elemento boro nesses resultados.

A explicação para tal acontecimento é devido aos picos de nitreto de boro, carbeto de boro e óxido de boro serem coincidentes com os picos de carbeto de silício e silício metálico presentes nas composições, que em maior quantidade, “escondem” os picos dos compostos com boro.

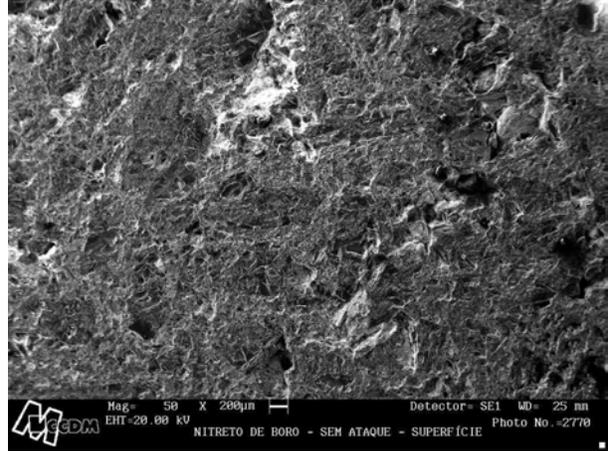
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 mostram micrografias com baixo aumento das composições analisadas, sendo elas, respectivamente, não oxidadas, oxidadas 980° C / 200h e oxidadas 1230° C / 200h.

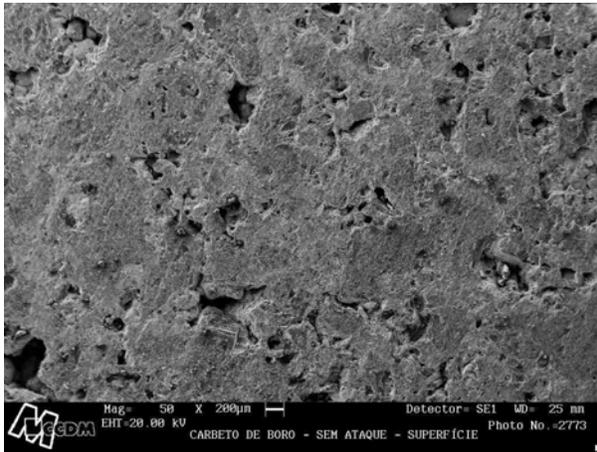
(A)



(B)



(C)



(D)

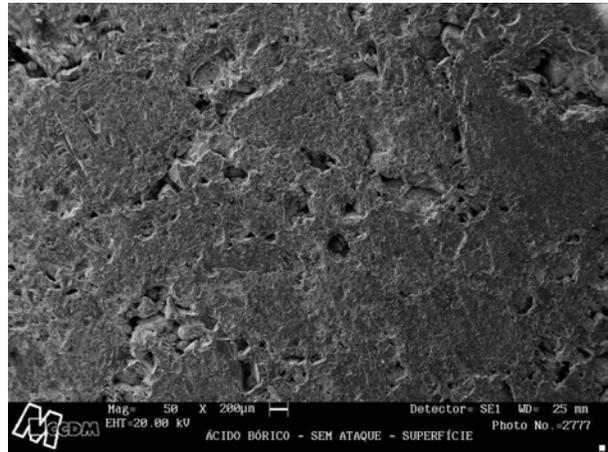


Figura 4.11 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras não oxidadas (50X); **(A)** C1 - Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN; **(C)** C12 - 1,0% B₄C; **(D)** C14 - 1,0% H₃BO₃.

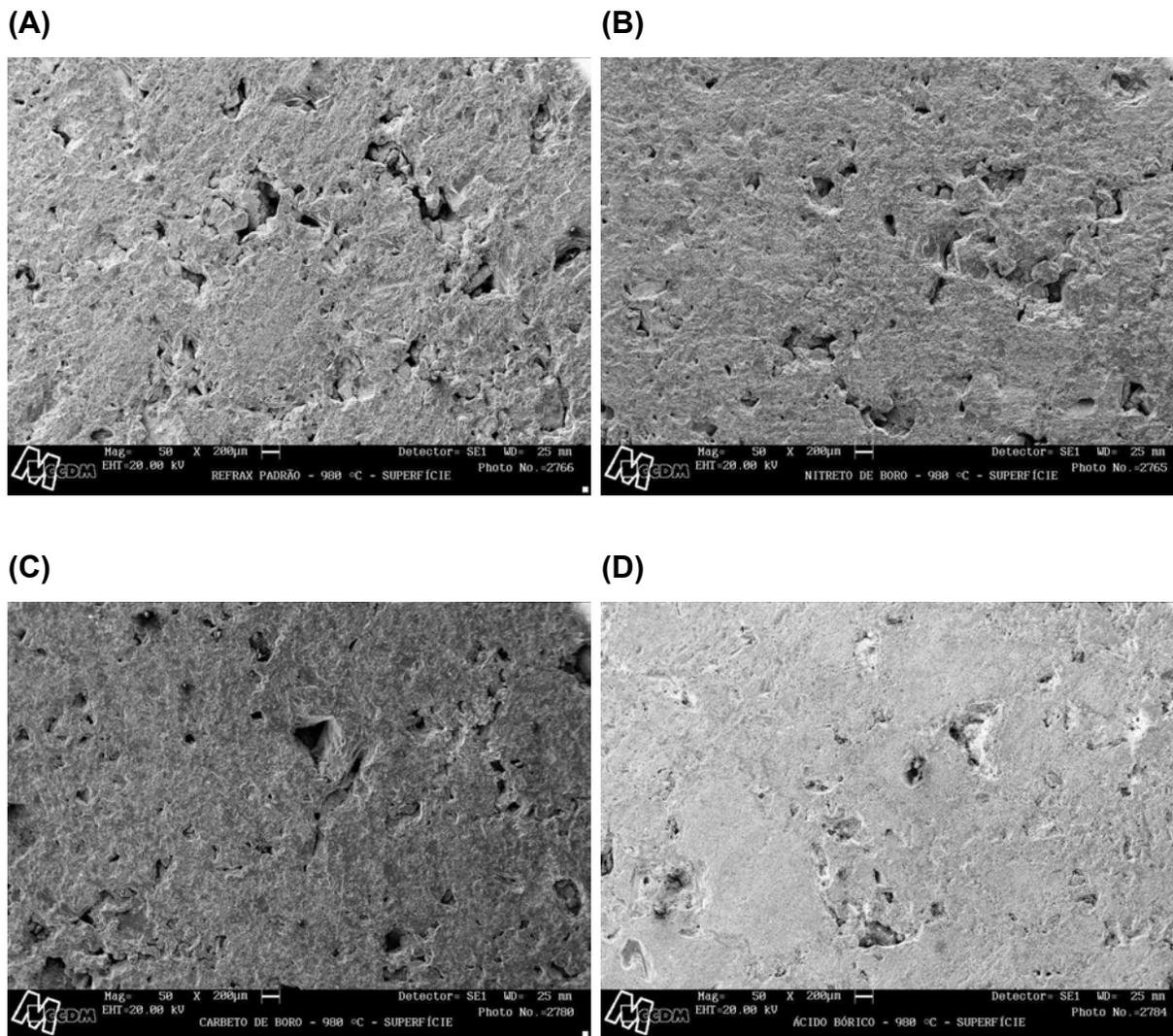
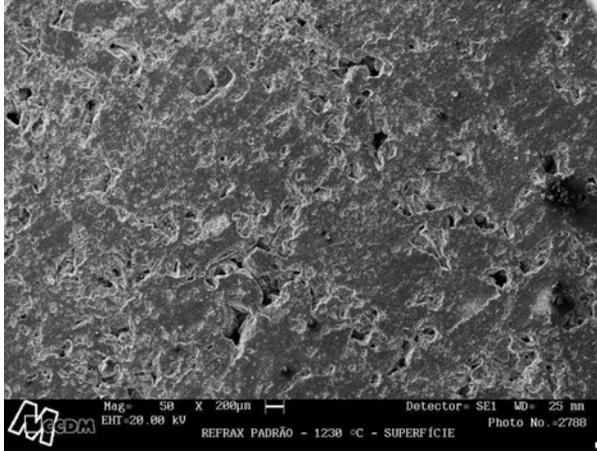


Figura 4.12 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras oxidadas a 980° C / 200 horas (50X);

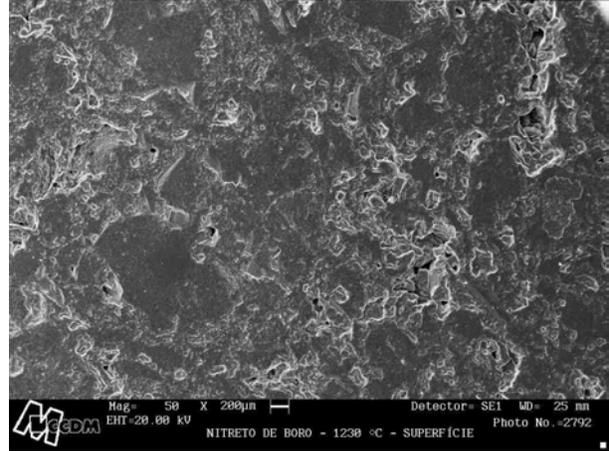
(A) C1 - Refratário Comercial; (B) C2 – 1,0% BN; (C) C12 - 1,0% B₄C;

(D) C14 - 1,0% H₃BO₃

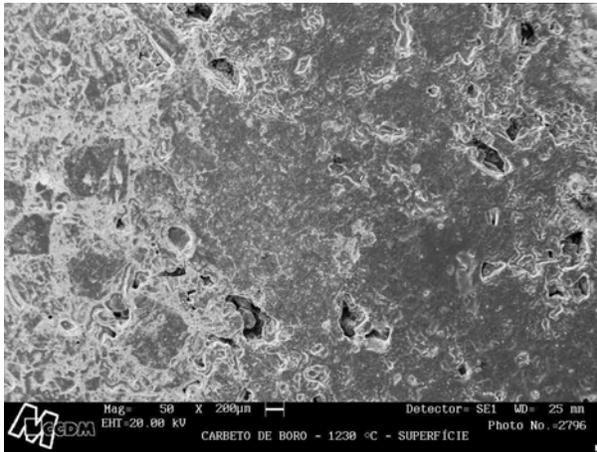
(A)



(B)



(C)



(D)

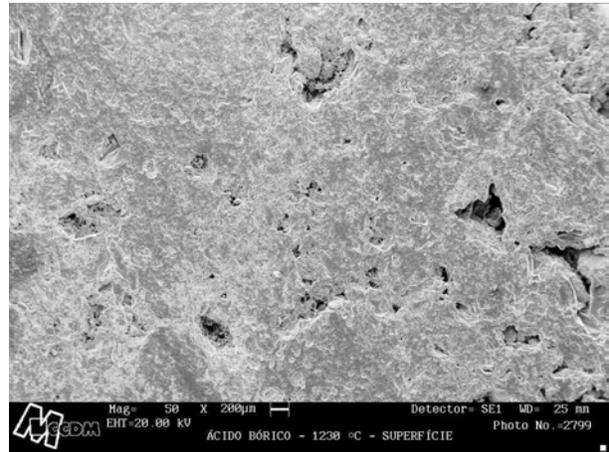


Figura 4.13 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras oxidadas a 1230° C / 200 horas (50X);

(A) C1 - Refratário Comercial; (B) C2 – 1,0% BN; (C) C12 - 1,0% B₄C;

(D) C14 - 1,0% H₃BO₃

As micrografias mostradas nas figuras acima descritas mostram a diferença superficial ocasionada pela oxidação das amostras, sendo que aquela sem oxidação (Figura 4.11) apresenta uma superfície mais irregular e com maior quantidade de poros.

Já para amostras ensaiadas a 980 e 1230° C / 200 horas (Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente), pode-se visualizar nitidamente a existência de uma camada vítrea sobre a superfície do material, decorrente da formação do filme de sílica proveniente da oxidação do carbetto de silício.

Além da superfície menos porosa, a presença da fase vítrea nas composições após ensaios de oxidação pode ser visualizada pela cobertura (“véu”) formada sobre a superfície dos corpos de prova.

Tal morfologia pode ser vista por meio das Figuras 4.14 e 4.15, onde as mesmas mostram a fase vítrea recobrando a superfície das composições com adição de carbetto de boro e ácido bórico, respectivamente.

Por meio da Figura 4.16 pode-se notar a formação de fibras de nitreto de silício (*whiskers*) na amostra com adição de nitreto de boro não oxidada.

Se consideradas as amostras oxidadas, a visualização dessas fibras se torna dificultada em função da camada de sílica formada sobre a superfície do material.

As fibras de nitreto de silício também foram observadas em todas as composições, principalmente no interior de poros, excetuando a Composição 14. Nesse caso, a amostra de ácido bórico apresentou menor ocorrência dessas fibras durante a caracterização micrográfica.

A Figura 4.17 mostra micrografias de todas as amostras, destacando a presença de fibras de nitreto de silício para as composições padrão, com nitreto de boro e carbetto de boro (Figuras 4.17A, 4.17B e 4.17C), principalmente nas regiões internas dos poros.

Entretanto, Figura 4.17D refere-se a composição com adição de ácido bórico, sendo que fibras nessa composição foram mais difíceis de serem encontradas quando comparadas as outras três citadas acima.

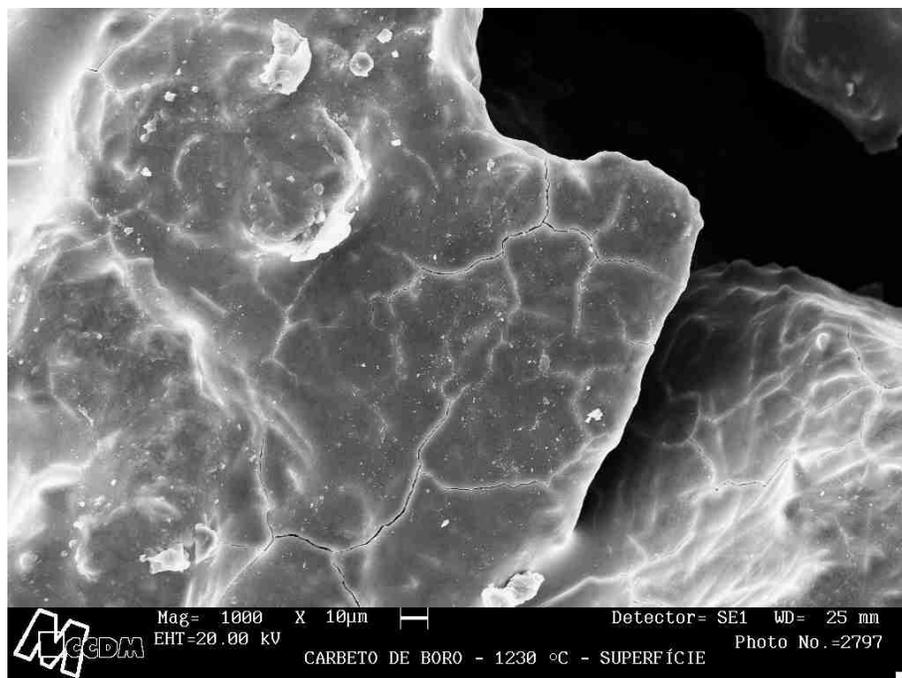


Figura 4.14 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura referente a formação de fase vítrea na composição com adição de carbeto de boro (Composição 12) - após oxidação a 1230° C. Aumento 1000 X.

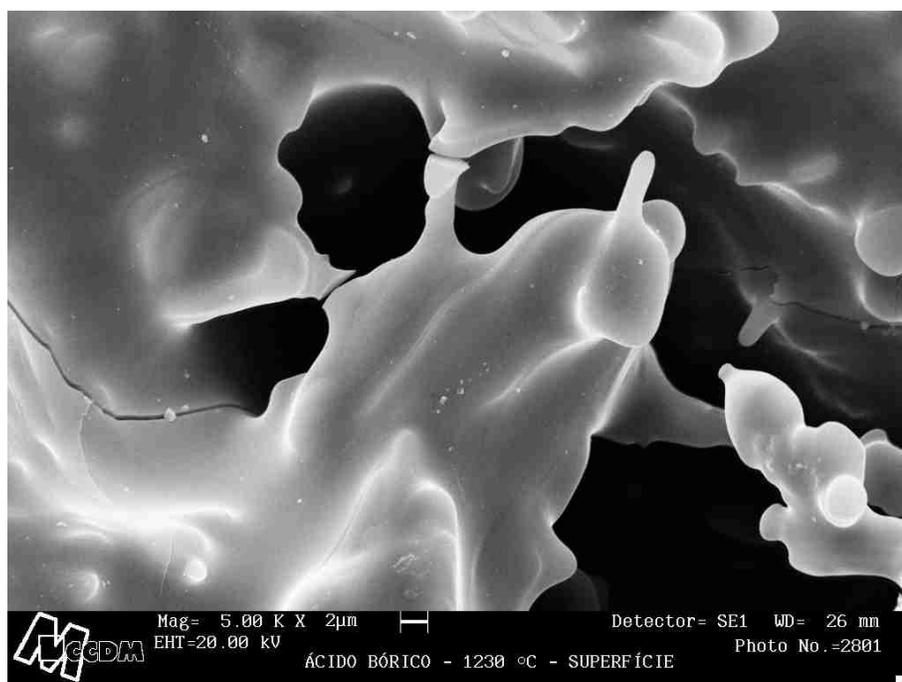


Figura 4.15 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura referente a formação de fase vítrea na composição com adição de ácido bórico (Composição 14) - após oxidação a 1230° C. Aumento 5000 X.

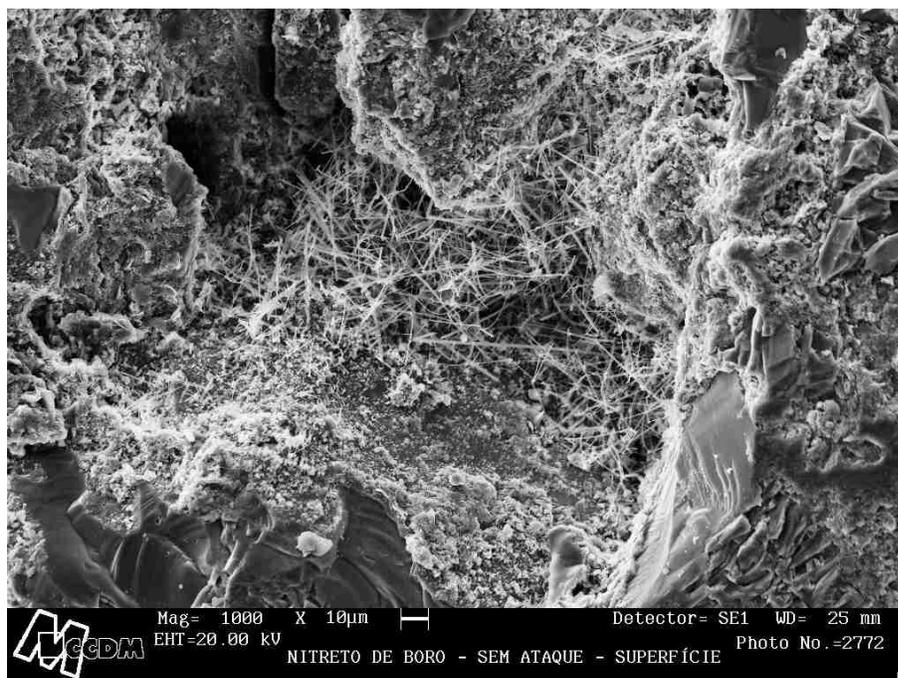


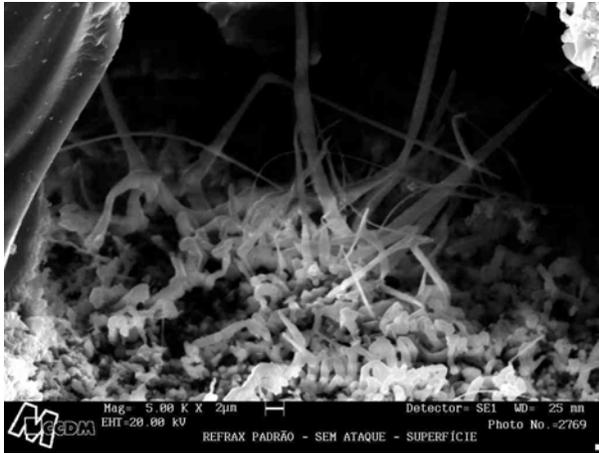
Figura 4.16 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura referente a formação de fibras (whiskers) de nitreto de silício na amostra com adição de nitreto de boro – sem oxidação. Aumento 1000 X.

Sabendo-se que o objetivo do trabalho era avaliar a influência da utilização de boro com relação a resistência a oxidação de materiais a base de carbetos de silício, a caracterização das amostras indicou que a composição com adição de nitreto de boro (Composição 2) pode ser considerada uma alternativa para se melhorar a resistência ao ataque de oxigênio.

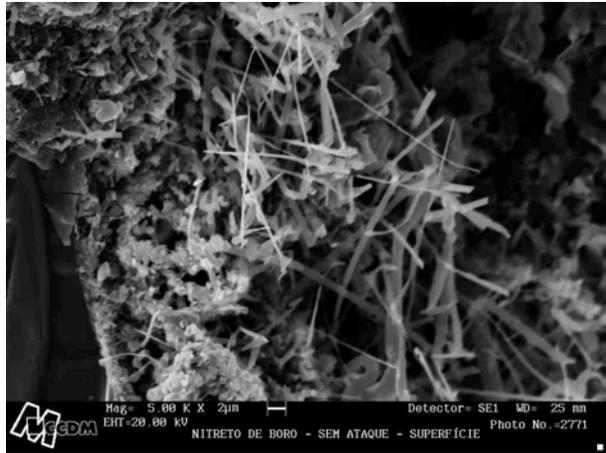
Um ponto a ser discutido com relação a utilização de nitreto de boro como formador de fase vítrea é a possível formação de bolhas na camada oxidada.

Tal fato foi observado por Baud et al [26], onde os autores afirmaram que a formação de óxido de boro pode promover o aparecimento de bolhas na camada de sílica por meio do aumento da pressão de gás na interface SiC / SiO₂ e diminuição da viscosidade da sílica .

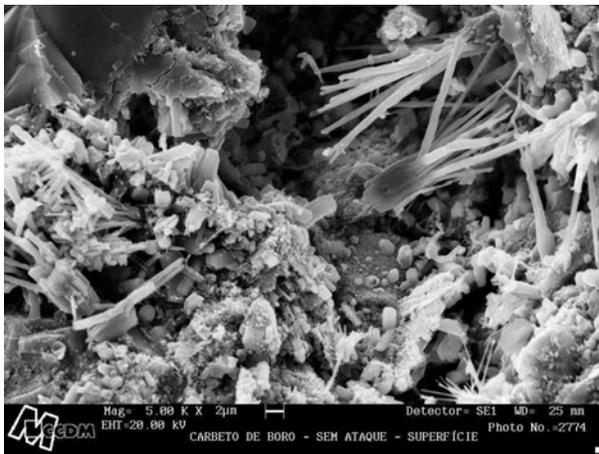
(A)



(B)



(C)



(D)

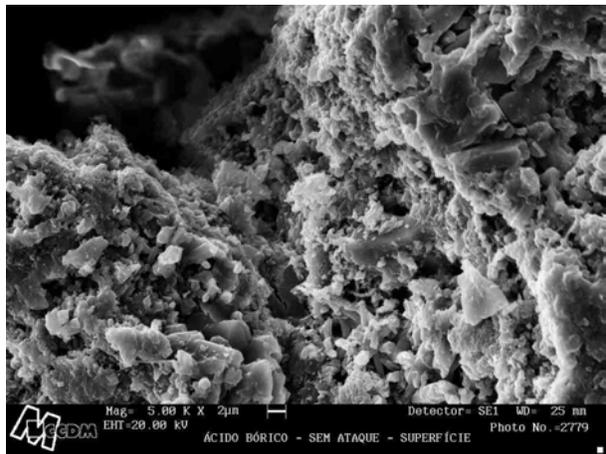


Figura 4.17 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura referentes a presença de fibras de nitreto de silício nas regiões internas dos poros das amostras não oxidadas (5000X); **(A)** C1 - Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN; **(C)** C12 - 1,0% B₄C; **(D)** C14 - 1,0% H₃BO₃

A Figura 4.18 apresenta micrografias das amostras do refratário comercial e com adição de nitreto de boro após ensaio de oxidação a 980° C (Figura 4.18A e 4.18B, respectivamente), onde bolhas na camada oxidadas são facilmente visualizadas.

Por meio de observação visual, pode-se notar que o tamanho das bolhas presentes na composição com adição de nitreto de boro é maior do que aquelas apresentadas pela composição do refratário comercial.

Tais bolhas foram analisadas (análise de EDS) durante a caracterização micrográfica das composições e apenas as presenças de silício e oxigênio foram evidenciadas.

Dessa maneira, pode-se afirmar que, provavelmente, o boro não difunde para fora das bolhas formadas, o que poderia alterar a sua viscosidade com conseqüente rompimento das mesmas.

Tal rompimento das bolhas é indesejado nas composições a base de carbetos de silício porque locais pontuais de entrada de oxigênio na estrutura seriam formados.

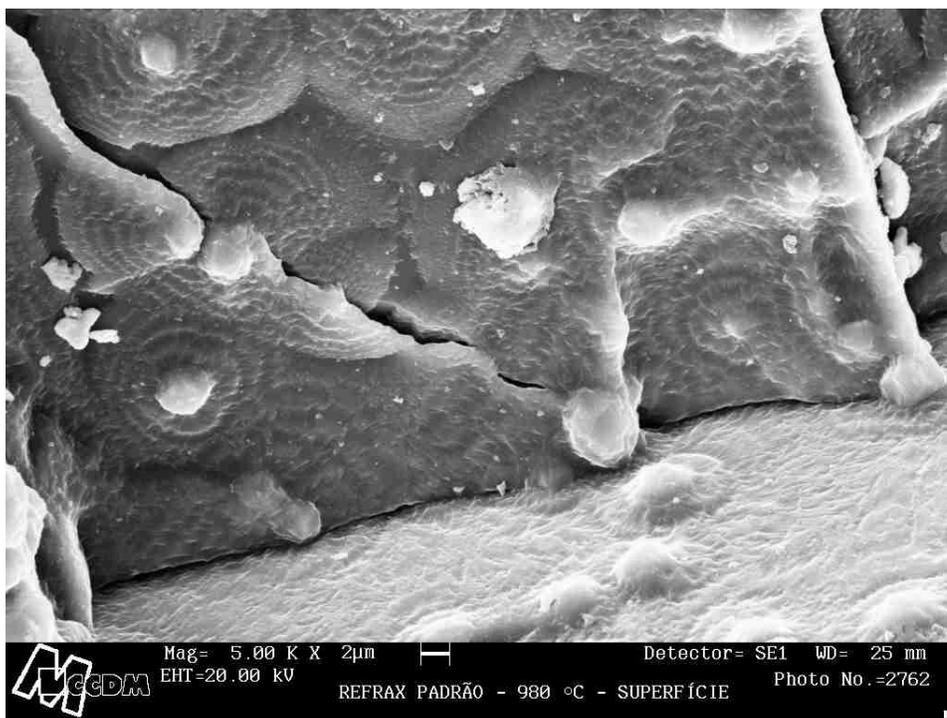
Levando-se em conta as possíveis diferenças superficiais existentes nas composições após ensaio de oxidação a 980 e 1230° C, a Figura 4.19 apresenta as micrografias obtidas para as composições do refratário comercial e com adição de BN, após ensaio de oxidação a 1230° C (Figuras 4.19A e 4.19B).

Por meio de comparação entre as Figuras 4.18 e 4.19 e considerando-se o mesmo aumento para as micrografias obtidas (5000X), pode-se afirmar que as Figuras 4.19A e 4.19B apresentam menor quantidade de bolhas e com tamanho relativo inferior as presentes nas Figuras 4.18A e 4.18B.

Provavelmente, tal afirmação pode ser explicada por meio da comparação da quantidade de cristobalita formada nas temperaturas dos ensaios de oxidação, sendo que em 1230° C a quantidade de sílica cristalina é superior a presente na amostra ensaiada a 980° C (Figura 4.10).

A cristalização da sílica pode alterar a viscosidade do filme formado e, conseqüentemente, dificultar o aparecimento das bolhas sob a camada de sílica das amostras por meio das reações.

(A)



(B)

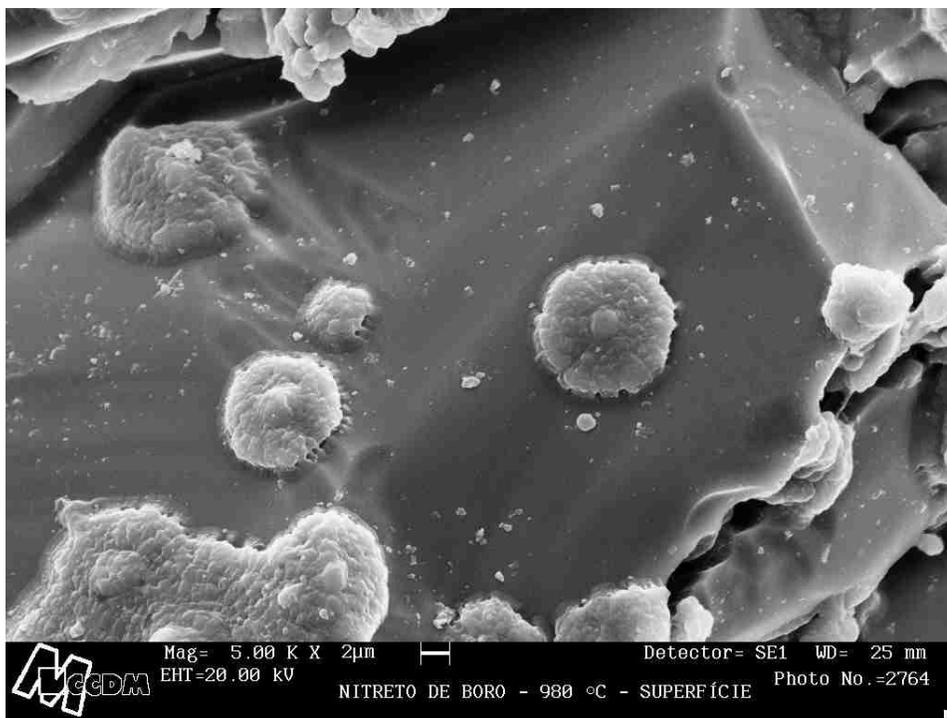
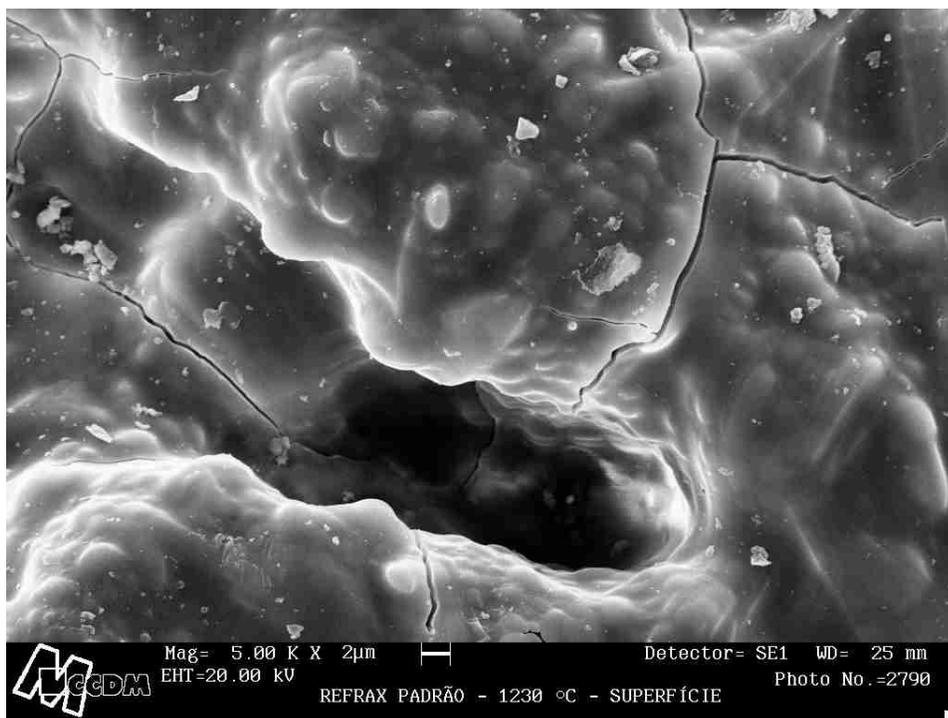


Figura 4.18 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicando a presença de bolhas após ensaio de oxidação a 980° C (5000X);

(A) C1 - Refratário Comercial; (B) C2 – 1,0% BN.

(A)



(B)

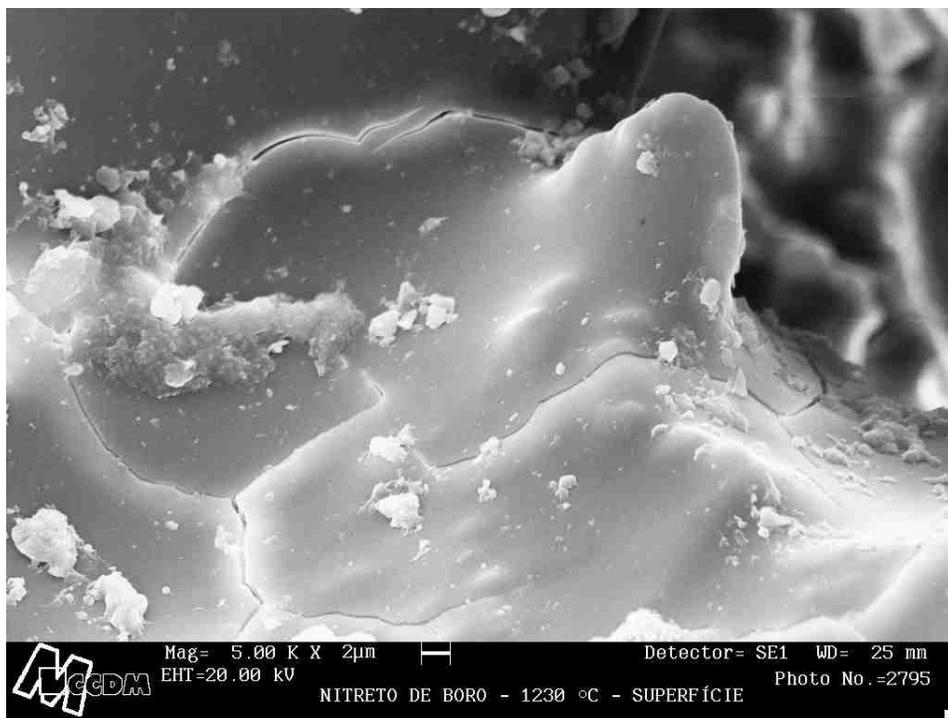


Figura 4.19 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicando a presença de bolhas após ensaio de oxidação a 1230° C (5000X);

(A) C1 - Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN.

Já a Figura 4.20 apresenta micrografias referentes a formação da camada superficial nas amostras padrão e com adição de nitreto de boro (Figuras 4.20A e 4.20B, respectivamente).

Tais micrografias são referentes a observação visual da superfície das amostras ensaiadas a 1230° C, indicando a presença de camada de sílica formada em função da oxidação de materiais a base de carbetos de silício.

Além disso, por meio da Figura 4.20, pode-se observar a presença de fissuras na camada oxidada. Segundo Ogbuji [37], o trincamento da camada oxidada, muitas vezes resultante das condições de resfriamento dos corpos cerâmicos, é deletério quanto a resistência a oxidação.

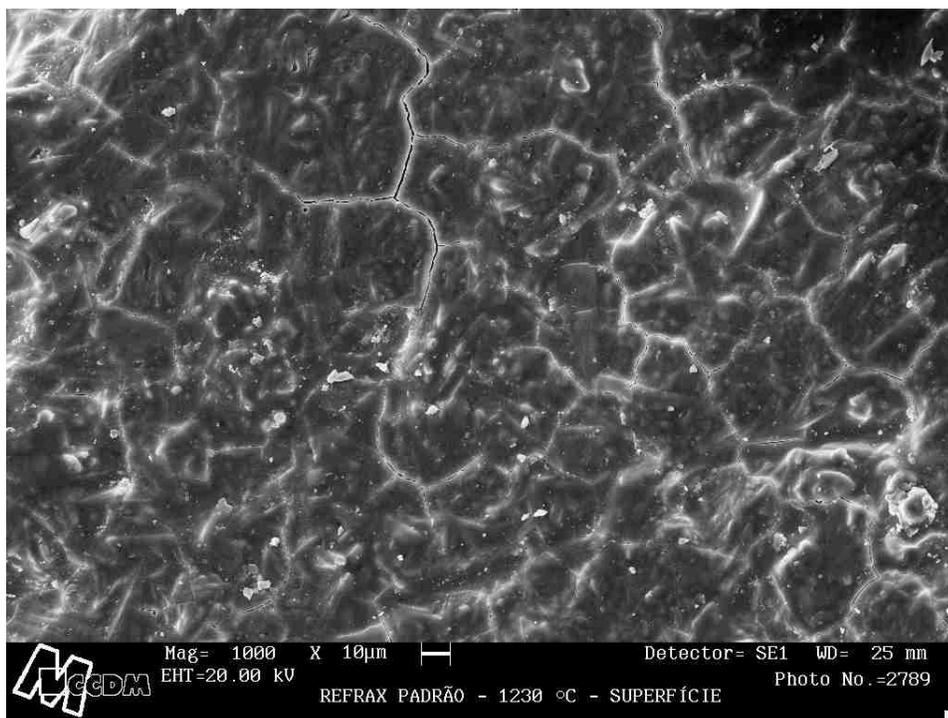
Tais fissuras irão facilitar a passagem de oxigênio em direção a interface $\text{SiO}_2 / \text{SiC}$, em decorrência dos espaços livres deixados na camada e tendo como consequência o aumento brusco da taxa de oxidação.

Para o caso de carbetos de silício de elevada pureza, a nucleação heterogênea de esferulita é indicativo da cristalização da camada oxidada [33,53].

Entretanto, após análises micrográficas realizadas nas amostras após ensaios de oxidação (980 e 1230° C), nenhuma esferulita foi encontrada na superfície das amostras.

Provavelmente, a não nucleação da esferulita possa ser explicada pela presença de impurezas relacionadas aos aditivos e condições de processamento, dificultando a o processo de nucleação da mesma.

(A)



(B)

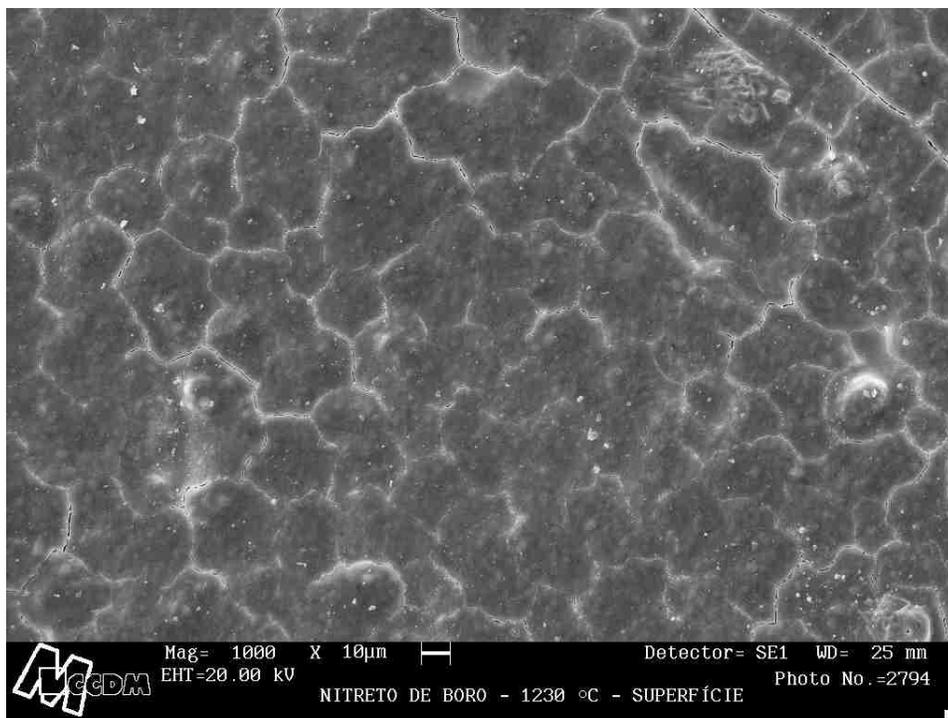


Figura 4.20 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicando a presença de camada oxidada sobre a superfície das amostras oxidadas a 1230° C (1000X); **(A)** C1 - Refratário Comercial; **(B)** C2 – 1,0% BN.

5 CONCLUSÕES

Após análise dos resultados obtidos, pode-se concluir que nitreto de boro (BN) se mostrou um aditivo promissor para melhora da resistência a oxidação de materiais a base de carbeto de silício – liga de nitreto. Tal conclusão deve-se ao fato da composição com adição de nitreto de boro apresentar menor ganho de peso, que é indicativo do grau de oxidação, quando comparado com as outras composições propostas e, dentre elas, o refratário comercial.

Se apenas fosse levada em conta a formação de cristobalita na camada oxidada como indicativo de resistência a oxidação, a amostra do refratário comercial teria obtido os melhores resultados.

Dessa maneira, pode-se concluir que, devido ao maior ganho de peso quando comparado a composição com BN, o refratário comercial apresenta uma quantidade superior de sílica vítrea.

Entretanto, após um certo período de tempo e temperatura, camada de sílica tende a cristalizar, formando um filme fino de cristobalita. Conforme literatura, a difusividade do oxigênio é maior na camada vítrea do que na camada oxidada e, sendo assim, a cristalização da camada superficial é desejada para aumento da resistência a oxidação dos materiais.

A presença de boro nas composições favoreceu a formação de cristobalita na camada oxidada. As difrações de raios X indicaram maior percentual desta fase quando comparada a composição padrão.

Além disso, ainda com relação os resultados obtidos por meio de difração de raios X e considerando o mesmo intervalo de tempo do ensaio de oxidação, a cristalização da camada oxidada aumenta quanto maior for a temperatura de ensaio (980 e 1230° C).

A adição de 3,5% de carbeto de boro e ácido bórico como aditivos em composições de carbeto de silício – liga de nitreto mostrou dificultar a nitretação (queima em atmosfera de nitrogênio) das amostras, com diminuição do teor das fases ligantes (α -nitreto de silício, β -nitreto de silício e oxinitreto).

Tal fato deva ser causado pela formação da camada oxidada sobre a superfície do material e, conseqüentemente, impedindo que o nitrogênio entre em contato com os elementos presentes nas composições.

Já quando adições de 1,0% dos mesmos aditivos se fizeram presentes, o teor das fases ligantes foi semelhante aos obtidos pelo refratário comercial.

Outro ponto a destacar é a ausência de esferulitas na camada de sílica, sendo, provavelmente, decorrência da presença de “impurezas” no filme superficial. Segundo a literatura, para amostras de SiC de elevada pureza, o indicativo da formação de cristobalita é a nucleação de esferulitas.

Por meio de análise micrográfica, pode-se nitidamente observar a presença de uma camada oxidada sobre a superfície do material. Além disso, embora o boro seja um formador de fase líquida, não foram observadas qualquer perda significativa das propriedades mecânicas dos materiais com adição de 1,0% de aditivos a base de boro.

Por meio das micrografias obtidas, percebe-se a formação de fibras (*whiskers*) de nitreto de silício no material sinterizado em atmosfera de nitrogênio, principalmente na região interna dos poros.

A presença de boro na composição promove o aparecimento de maior quantidade de bolhas na camada oxidada, quando comparada com a composição refratária comercial. Apesar de presente na camada superficial, não foi notado o rompimento das bolhas, o que poderia acarretar no aumento das taxas de oxidação.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Aplicação prática (teste de performance) do refratário à base de carbetto de silício – liga de nitreto com adição de 1,0% de nitreto de boro (BN).
- Estudo detalhado das reações que possam ter ocorrido durante o processo de sinterização e posterior oxidação dos materiais com os aditivos utilizados.
- Investigação do modo de fratura das amostras com adição de formadores de fase vítrea em comparação com o refratário comercial de carbetto de silício – liga de nitreto.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SOMIYA, S., INOMATA, Y. **Silicon Carbide Ceramics 1 - Fundamental and Solid Reaction**. New York, Elsevier Science Publishers, 1988.
- 2 - BO HE, X. Effect of sintering additives on mechanical properties of C_f / SiC composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 74, p. 300 – 305, 2002.
- 3 - MAEDA, M.; NAKAMURA, K.; YAMADA, M. Oxidation resistance evaluation of silicon carbide ceramics with various additives. **Journal of American Ceramic Society**, v. 72, n. 3, p. 512 – 514, 1989.
- 4 - MAGNANI, G.; MINOCCARI, G. L.; PILOTTI, L. Flexural strength and toughness of liquid phase sintered silicon carbide. **Ceramics International**, v. 26, p. 495 – 500, 2000.
- 5 - HUANG, Z.H.; JIA, D.C.; ZHOU, Y.; WANG, Y.J; Effect of a new additive on mechanical properties of hot-pressed silicon carbide ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 37, p. 933 – 940, 2002.
- 6 - GRANDE, T. et al. Effect of weight loss on liquid-phase-sintered silicon carbide. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, n. 4, p. 1047 – 1052, 1997.
- 7 - NEGITA, K. Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: reactivities of silicon carbide with various additives. **Journal of American Ceramic Society**, v. 69, n. 12, p. C 308 – C 310, 1986.

- 8 - SCITI, D.; BELLOSI, A. Effects of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 3849 – 3855, 2000.
- 9 - LEE, Y.; KIM, Y. Effects of additive amount on microstructure and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 699 – 702, 2001.
- 10 - KIRIANOV, A.; YAMAGUCHI, A. Sintering and oxidation resistance of compositions in the SiC - La₂O₃ - Al₂O₃ - Cr₂O₃ system - I. Pressureless sintering of compositions in the SiC - La₂O₃ - Al₂O₃ - Cr₂O₃ system at low temperatures. **Ceramics International**, v. 26, p. 441 – 446, 2000.
- 11 - 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, p. 1629 – 1639, 1999.
- 12 - KIM, J.Y.; KIM, Y. W. Microstructure and mechanical properties of α -silicon carbide sintered with yttrium-aluminum garnet and silica. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 441 – 444, 1999.
- 13 - RIXECKER, G. et al. High temperature effects in the fracture mechanical behaviour of silicon carbide liquid-phase sintered with AlN-Y₂O₃ additives. **Journal of European Ceramic Society**, v. 21, p. 1013 – 1019, 2001.
- 14 - PUJAR, V. V.; JENSEN, R. P.; PADTURE, N. P. Densification of liquid-phase-sintered silicon carbide. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p. 1011 – 1014, 2000.

- 15 - JENSEN, R. P. et al. High temperature properties of liquid-phase sintered α -silicon carbide. **Materials Science and Engineering**, v. A 282, p. 109 – 114, 2000.
- 16 - 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, p. 139 – 142, 1999.
- 17 - NAGANO, T.; KANEKO, K. Effect of atmosphere on weight loss in sintered silicon carbide during heat treatment. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 11, p. 2781 – 2787, 2000.
- 18 - KEPPELER, M. et al. High temperature mechanical behaviour of liquid phase sintered silicon carbide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 521 – 526, 1998.
- 19 - FERGUS, J. W.; WORRELL, W. L. Effect of carbon and boron on the high-temperature oxidation of silicon carbide. **Journal of American Ceramic Society**, v. 78, n. 7, p. 1961 - 1964, 1995.
- 20 - ZHOU, Y. et al. Effects of intergranular phase chemistry on the microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics densified with rare-earth oxide and alumina additions. **Journal of American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1642 – 1644, 2001.
- 21 - CHOI, H. J.; LEE, J. G. Oxidation behavior of liquid-phase sintered silicon carbide with aluminum nitride and rare-earth oxides (Re_2O_3 , where Re = Y, Er, Yb). **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, n. 9, p. 2281 – 2286, 2002.

- 22 - KIRIANOV, A.; YAMAGUCHI, A. Sintering and physicochemical properties of compositions in the SiC-Al₂O₃-La₂O₃-Cr₂O₃ system - II. Oxidation resistance of pressureless sintered compacts in the SiC-Al₂O₃-La₂O₃-Cr₂O₃ system. **Ceramics International**, v. 26, p. 447 – 453, 2000.
- 23 - KIM, Y. W. High-temperature strength of liquid-phase-sintered SiC with AlN and Re₂O₃ (Re = Y, Yb). **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, n. 4, p. 1007 – 1009, 2002.
- 24 - BUNDSCHUH, K. et al. Selection of materials for use at temperatures above 1500° C in oxidizing atmospheres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 2389 – 2391, 1998.
- 25 - LÓPEZ, H. F.; PHOOMIPHAKDEEPHAN, W. Influence of porosity on the high temperature oxidation of a SiC-reinforced Si₃N₄ ceramic composite. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 5995-6004, 2000
- 26 - BAUD, S. et al. High temperature sintering of SiC with oxide additives: I. Analysis in the SiC- Al₂O₃ and SiC- Al₂O₃- Y₂O₃ systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1 – 8, 2003.
- 27 - MAGNANI, G. et al. Pressureless sintering and properties of αSiC – B₄C composite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 633 - 638, 2001.
- 28 - KOBAYASHI, K. et al. Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C-SiC powders. **Carbon**, v. 33, n. 4, p. 397-403, 1995.
- 29 - BELLOSI, A., ESPOSITO, L. Protective coatings for non-oxide ceramics. **Surface Engineering**, v. 16, n. 5, p. 397 – 402, 2000.

- 30 - LÓPEZ, H. F.; PHOOMIPHAKDEEPHAN, W. High temperature oxidation of nitride bonded SiC-ceramics. **Materials Letters**, v. 36, p. 65-69, 1998.
- 31 - COSTELLO, J. A.; TRESSLER, R. E. Oxidation kinetics of hot-pressed and sintered α -SiC. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 6, p. 327-331, 1981.
- 32 - LAMKIN, M. A.; RILEY, F. L. Oxygen mobility in silicon dioxide and silicate glasses : a review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 10, p. 347-367, 1992
- 33 - OGBUJI, L. U. J. T. Effect of oxide devitrification on oxidation kinetics of SiC. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 6, p. 1544-1550, 1997.
- 34 - RAMBERG, C. E.; WORRELL, W. L. Oxygen transport in silica at high temperatures implications of oxidation kinetic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11,p. 2607-2616, 2001.
- 35 - FERGUS, J. W.; WORRELL, W. L. The oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide. **Ceramic Transactions – Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics**, v. 10. Ohio: The American Ceramic Society, Inc. p. 43-51 1990.
- 36 - LUTHRA, K. L. Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p. 1095-1103, 1991.
- 37 - JACOBSON, N. S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 1, p. 3-28, 1993.

- 38 - JORGENSEN, P. J. et al. Oxidation of silicon carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 12, p. 613-616, 1959.
- 39 - OGBUJI, L. U. J. T. Fundamentals of passive oxidation in SiC and Si₃N₄ . **9th CIMTEC – World Ceramics Congress**. 1999, p. 355-366.
- 40 - FRASSON, S. C. et al. Estudo comparativo do efeito da oxidação sobre as propriedades físicas dos materiais de carbeto de silício – Parte 1. **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2002.
- 41 - FUTAKAWA, M. Viscosity of amorphous oxide scales on SiSiC at elevated temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 7 , p. 1819-1823, 1998.
- 42 - NANRI, H. Oxidation behaviour of porous SiC at high temperatures. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Internal Edition v. 104, p. 723-727, 1996.
- 43 - PROVERBIO, E.; CARASSITI, F. Low temperature oxidation of silicon nitride by water in supercritical condition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p.1121 – 1126, 1996.
- 44 - SCHNEIDER, B. Et al. A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide. **Journal of the Materials Science**, v. 33, p. 535-547, 1998.
- 45 - NARUSHIMA, T. et al. Active-to-passive transition and bubble formation for high-temperature oxidation od chemically vapor-deposited silicon carbide in CO-CO₂ atmosphere. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 4, p.1079-1082, 1994.

- 46 - RAMBERG, C. E. et al. Passive-oxidation kinetics of high-purity silicon carbide from 800° C to 1100° C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 11, p. 2897-2911, 1996.
- 47 - OPILA, E. J. Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 625-636, 1999.
- 49 - SINGHAL, S. C. Effect of water vapor on the oxidation of hot-pressed silicon nitride and silicon carbide. **Journal of the American Ceramic Society – Discussions and Notes**, v. 59, n. 1-2, p. 81-82, 1976.
- 50 - MA, C. C. M. et al. Microstructure and oxidation resistance of SiC coated carbon-carbon composites via pressureless reaction sintering. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 649 – 654, 1996.
- 51 - ZHANG, W. G. et al. The effects of nanoparticulate SiC upon the oxidation behaviour of C-SiC-B₄C composites. **Carbon**, v. 36, n. 11, p. 1591-1595, 1998.
- 52 - GOTO, T.; HOMMA, H. High-temperature active/passive oxidation and bubble formation of CVD SiC in O₂ e CO₂ atmospheres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2749-2756, 2002.
- 53 - COSTELLO, J. A.; TRESSLER, R. E. Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I. In dry oxygen. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 9, p. 674-681, 1986.
- 54 - IMANAKA, Y. et al. Cristobalite phase formation in glass/ceramic composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 5, p. 1265-1271, 1995.

- 55 - OPILA, E. Influence of alumina reaction tube impurities on the oxidation of chemically-vapor-deposited silicon carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 4, p. 1107-1110, 1995.
- 56 - ROCKETT, T. J., FOSTER, W. R. Phase relations in the system boron – silica. **Journal of American Ceramic Society**, v. 48, n. 2, p. 75 - 80, 2002.
- 57 - COSTELLO, J. A.; TRESSLER, R. E. Boron redistribution in sintered α -SiC during thermal oxidation. **Journal of American Ceramic Society**, v. 64, n. 6, p. 332 - 335, 1981.
- 58 - ZHENG, G. B. et al. Effect of boron addition on oxidation resistance of carbon fiber polycarbosilane-derived SiC composites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, p. 2047-2049, 1998.
- 59 - SHELDON, B. W.; SUN, E. Y. Oxidation of BN-coated SiC fibers in ceramic matrix composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 2, p. 539-543, 1996.
- 60 - JACOBSON, N. S.; MORSCHER, G. N. High-temperature oxidation of boron nitride: II, boron nitride layers in composites. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 6, p. 1473-1482, 1999.
- 61 - CARBORUNDUM COMPANY (Niagara Falls). JOHN P. SWENTZEL. **Silicon Nitride – Bonded Silicon Carbide Refractories**. US Pat. n. 2.752.258, June 26, 1956.
- 62 - DAVID J. FREY. **Aparatus for Forming Particles into Shaped Articles**. US Pat. n. 4.531.903, July, 30, 1985.

- 63 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 583 **Standard Test Method for Modulus of Rupture of Refractory Materials at Elevated Temperatures**, West Conshohcken, EUA, 2000.
- 64 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 20 **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water**, West Conshohcken, EUA, 2000.
- 65 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 863 **Standard Test Method for Evaluating Oxidation Resistance of Silicon Carbide Refractories at Elevated Temperatures**, West Conshohcken, EUA, 2000.
- 66 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 133 **Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories**, West Conshohcken, EUA, 1997.

APÊNDICE

O objetivo em testar composições com adição de lítio é devido ao mesmo formar fase líquida durante a sinterização e, além disso, ser passível de cristalização*.

Já a função do tratamento térmico foi promover a cristalização da camada oxidada e verificar a sua influência quanto à resistência mecânica das composições propostas.

A Tabela A.1 refere-se às composições ensaiadas e respectivos aditivos utilizados, onde a composição 1 refere-se a composição padrão.

Tabela A.1 - Designação das composições ensaiadas e respectivos aditivos utilizados.

DESIGNAÇÃO	COMPOSIÇÃO
COMPOSIÇÃO 1	Composição Refratário Comercial
COMPOSIÇÃO 6	Composição com adição de 1,0% Silicato de Lítio
COMPOSIÇÃO 7	Composição com adição de 1,0% BaO-B ₂ O ₃ -TiO ₂
COMPOSIÇÃO 8	Composição com adição de 0,5% Nitreto de Boro + 0,5% Silicato de Lítio
COMPOSIÇÃO 9	Composição Padrão Refrax 2820
COMPOSIÇÃO 10	Composição com adição de 0,5% Silicato de Lítio
COMPOSIÇÃO 11	Composição com adição de 1,0% Silicato de Lítio - Tratado Termicamente

* **Ceramics and Glasses**. Samuel J Schneider Jr et al. Ed. The Materials Information Society, p. 479, EUA, 1991

Já a Tabela 2 mostra os resultados de densidade e porosidade aparentes (DA e PA, respectivamente) e resistência mecânica a quente para as composições propostas.

Tabela A.2 – Resultados de PA, DA e resistência mecânica a quente para as composições propostas, com respectivo desvio padrão.

DESIGNAÇÃO	DA (g/cm ³)		PA (%)		RM - 1450° C* (MPa)	
	Média	DP**	Média	DP**	Média	DP**
COMPOSIÇÃO 1	2,71	0,009	12,75	0,546	50,51	5,382
COMPOSIÇÃO 6	2,69	0,008	13,10	0,500	33,18	1,528
COMPOSIÇÃO 7	2,71	0,005	14,23	0,222	40,12	0,244
COMPOSIÇÃO 8	2,69	0,005	13,39	0,175	32,45	2,482
COMPOSIÇÃO 10	2,71	0,001	13,05	0,264	35,23	5,385
COMPOSIÇÃO 11	2,71	0,006	10,68	0,339	30,70	3,583

RM – 1450° C* – Resistência Mecânica a Quente

DP** - Desvio Padrão

Com relação aos resultados obtidos, os valores de densidade e porosidade aparentes encontraram-se semelhantes à composição refratária comercial (Composição 1).

Já com relação aos resultados de resistência mecânica a quente obtidos, os valores encontrados são bastante inferiores a do refratário comercial, mesmo com quantidade adicionada não superior a 1,0%.

Levando-se em consideração que a adição de 1,0% nitreto de boro é benéfica para manutenção das propriedades a quente do material, quando se adiciona silicato de lítio juntamente com o BN a resistência mecânica a altas temperaturas continua insatisfatória.

A Tabela A.3 apresenta o teor das fases ligantes presentes nas composições ensaiadas.

Tabela A.3 – Resultados de difração de raios-X das composições.

	SiC	Si	$\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{Si}_3\text{N}_4$	Si_2ON_2	FL
COMPOSIÇÃO 1	76,60	0,33	7,55	9,60	2,90	20,05
COMPOSIÇÃO 6	74,80	0,30	7,96	6,50	6,44	20,90
COMPOSIÇÃO 7	79,20	0,33	4,70	10,55	1,67	16,92
COMPOSIÇÃO 8	78,40	0,37	2,64	9,28	5,48	17,40
COMPOSIÇÃO 10	78,50	0,30	3,98	8,50	5,76	18,24
COMPOSIÇÃO 11	77,30	0,30	7,88	4,16	6,55	18,59

A pequena presença de silício livre na difração de raios X indica que a nitretação foi satisfatória. Além disso, o teor de fase ligante esta de acordo com o padrão estabelecido.

Como conclusão, podemos dizer que a presença de lítio é deletéria para manutenção das propriedades a quente do material. Tais resultados inviabilizam qualquer tentativa de utilizar estas composições como cerâmica estrutural a altas temperaturas.