

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

O USO DE B_4C COMO ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO DE $SiC-Si_3N_4$ VISANDO
O AUMENTO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

Diego Rodrigues Martin

São Carlos
2010

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

**O USO DE B₄C COMO ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO DE SiC-Si₃N₄ VISANDO
O AUMENTO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO**

Diego Rodrigues Martin

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. João Baptista Baldo

São Carlos
2010

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

M379as

Martin, Diego Rodrigues.

O uso de B_4C como aditivo de sinterização de $SiC-Si_3N_4$ visando o aumento da resistência à oxidação / Diego Rodrigues Martin. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
52 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Materiais refratários. 2. Oxidação de carbetos de silício.
3. Sinterização de carbetos de silício. I. Título.

CDD: 620.143 (20ª)

DEDICATÓRIA

Esta dissertação é dedicada a Cintia, minha esposa, por todo apoio, companheirismo e força para a conclusão deste longo trabalho.

VITAE DO CANDIDATO

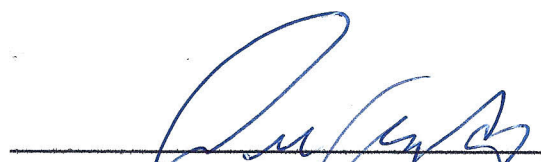
Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
UFSCar (2004)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

DIEGO RODRIGUES MARTIN

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 04 DE FEVEREIRO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. João Baptista Baldo

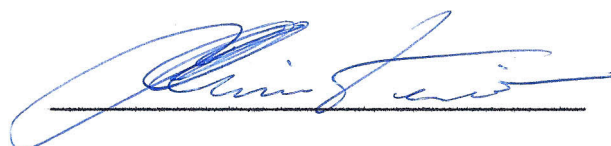
Orientador

PPG-CEM / UFSCar



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

PPG-CEM / UFSCar



Prof. Dr. Eduardo Quinteiro

CITEC/ CCB

AGRADECIMENTO

Agradeço ao professor e amigo Baldo pela paciência e presteza ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a corporação Saint-Gobain por permitir e ser parceira neste estudo.

Agradeço ao Sr. Gerson Nisiyamamoto por apoiar o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço aos Srs. Vladnilson Peter Ramos, Rubens Bartolomeu Neto e Sérgio Murilo Justus pelas acaloradas discussões técnicas e suporte científico durante esse período.

Aos técnicos do laboratório de Refratários da Saint-Gobain pela ajuda prestada.

Agradeço ao Sr. Alarico pela parceria e acompanhamento dos testes de campo dos materiais desenvolvidos durante esse estudo.

Agradeço à minha família pela paciência e respeito às horas de dedicação a este trabalho.

Agradeço ao Sr. João Cardoso por apoiar a conclusão deste extenso trabalho.

E agradeço à Linda, minha companheira de todas as horas.

RESUMO

Os mercados atuais são norteados pela crescente demanda por produtos de elevado desempenho com boa relação custo/benefício. Neste aspecto, o estudo de aditivos que melhorem ainda mais as propriedades inerentes dos produtos refratários de carbetos de silício ligados a nitreto de silício (SiC – Si₃N₄) utilizados em mobílias de fornos para queima de cerâmicas, torna-se uma necessidade. Nesta dissertação é apresentado um estudo envolvendo a adição de carbetos de boro, em formulações industriais de SiC-Si₃N₄ destinadas à confecção de peças de mobílias de fornos para queima de produtos cerâmicos, cuja temperatura de operação varie na faixa de 1000 °C a 1400 °C. Foi adicionado B₄C em quantidades variadas, objetivando estudar a variação do comportamento em função da quantidade de aditivo. O método utilizado para verificar a variação do comportamento, foi o teste de oxidação segundo norma ASTM, onde os corpos de prova foram avaliados em relação ao aumento de massa e de volume, parâmetros esses, que indicam o grau de oxidação dos corpos de prova. Levando-se em conta que o processo industrial tradicional conta com processos de queima e requeima, também foi analisada a possibilidade da extinção da segunda etapa, visando a redução de custos. Os resultados indicaram que a adição de carbetos de boro cumpriu dois requisitos relevantes, quais sejam, agente anti-oxidante e também como aditivo de sinterização, e que a etapa de requeima é indispensável para a obtenção das propriedades desejadas nas peças em carbetos de silício ligados a nitreto de silício.

ABSTRACT

SINTERING B₄C LIKE ADITIVES FOR SiC-Si₃N₄ OBJECTIVE INCREASE OXIDATION RESISTANCE

In order to fulfill modern market requirements based on increased search for SiC – Si₃N₄ products with high performance and good cost/benefit ratio, there is a natural need for additives able to sinter as well as decrease the inherent oxidation tendency of this products. Refractories based on SiC – Si₃N₄ present several important thermal and mechanical properties at high temperatures which lead them to be used as sagars and overall furnace furniture. However carbides and nitrides including SiC – Si₃N₄ are instable at high temperatures in air. The formation of a surface silica layer and other intergranulary distributed silicates, may function as oxidation protection. However, at the same time at high temperatures the thermal and mechanical properties can be badly affected. Based on these assumptions in this work it is presented a study involving the effect of boron carbide as a sintering and antioxidant protector on SiC – Si₃N₄ used mainly kiln furniture. The results indicate that the use of boron carbide was very effective on fulfilling both requirements that is as sintering additive and anti oxidant.

PUBLICAÇÕES

- RAMOS, V.P.S.; MARTIN, D.R.; MORAES, V.A.; SOEIRO, D.R.
Investigation of premature fracture of silicon carbide plates used in ceramic industry. In: UNITECR'09 - 11th Biennial Worldwide Congress. Salvador - BA. Outubro, 2009.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Processo de Obtenção	3
2.2 Propriedades e Aplicações	4
2.3 Estrutura Cristalina	6
2.4 Sinterização e Aditivos	7
2.5 Oxidação	11
2.5.1 Tipos de Oxidação	14
2.5.2 Oxidação na Presença de Boro	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 Processamento	18
3.1.1 Mistura e Moagem	18
3.1.2 Moldagem	18
3.1.3 Secagem	21
3.1.4 Queima	22
3.2 Caracterização	23
3.2.1 Porosidade e Densidade Aparente	24
3.2.2 Resistência Mecânica	24
3.2.3 Resistência Mecânica Hot-Mor	25
3.2.4 Teste de Oxidação	25

3.2.5 Ganho de Massa	26
3.2.6 Equipamento Utilizado	26
3.2.7 Tempo e Temperatura dos Ensaios	27
3.2.8 Testes de Campo	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5 CONCLUSÕES	43
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	45
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 Formulações testadas e suas respectivas quantidades de aditivo B ₄ C, são expressas as quantidades em massa de B	17
Tabela 3.2 Relação entre tempos e equipamentos de secagem	22
Tabela 4.1 Formulações utilizadas e suas respectivas quantidades de aditivo considerando a quantidade de boro em massa	31
Tabela 4.2 Densidade dos corpos a verde nas 4 formulações desenvolvidas, em g/cm ³	32
Tabela 4.3 Densidade Aparente obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima em g/cm ³	33
Tabela 4.4 Porosidade Aparente obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima em porcentagem	35
Tabela 4.5 Resistência Mecânica a Frio obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima em MPa	36
Tabela 4.6 Resistência Mecânica a Quente obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima em MPa	37
Tabela 4.7 Variação percentual de massa obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima, conforme norma ASTM C 863-00	39
Tabela 4.8 Variação percentual de volume obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima, conforme norma ASTM C 863-00	41
Tabela 4.9 Resultado de análise química das formulações sem aditivos e com 1,0% de B	42

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 Moldagem de um tubo queimador. a) Molde e pinos; b) Completando o enchimento em função da retração de secagem e formação do corpo sólido; c) Limpeza da parte superior, pronto para extração do molde	19
Figura 3.2 Defeito na moldagem por enchimento. a) Bolha; b) Trinca no pescoço ocasionada por bolha; c) Abrindo a trinca para analisar o tamanho e quantidade de defeitos encontrados	20
Figura 3.3 Dificuldade na extração do molde de gesso	21
Figura 3.4 Estufas industriais utilizadas na secagem dos produtos refratários com temperatura máxima de 125°C	22
Figura 3.5 Forno Bickley intermitente com capacidade de 16 ton e temperatura máxima de operação de 1750°C	22
Figura 3.6 Forno intermitente elétrico com câmara refratária de enclausuramento e temperatura máxima de operação de 1450°C ..	26
Figura 3.7 a) Tubo queimador padrão 50.000 Kcal; b) visão aproximada do tubo queimador padrão 50.000 Kcal; c) Tubo queimador tipo Ray; d) visão aproximada do tubo queimador tipo Ray	28
Figura 3.8 Tubo queimador montado na carcaça metálica	29
Figura 3.9 Tubo queimador montado em um forno para queima de cerâmica de temperaturas até 1350°C	29
Figura 3.10 Tubo queimador marcado para teste	30
Figura 4.1 Gráfico Densidade Aparente em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e queima com requeima em g/cm ³	34
Figura 4.2 Gráfico Porosidade Aparente em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e queima com requeima em percentual	35
Figura 4.3 Gráfico Resistência Mecânica a a frio em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de	

queima e queima com requeima em MPa	37
Figura 4.4 Gráfico Resistência Mecânica a a quente em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e queima com requeima em MPa	38
Figura 4.5 Gráfico variação percentual de massa em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e queima com requeima	40
Figura 4.6 Gráfico variação percentual de volume em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e queima com requeima	41

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Al : Alumínio

Al₂O₃ : Alumina

AlN : Nitreto de Alumínio

ASTM : American Society for Testing and Materials

B: Boro

B₂O₃ : Óxido de Boro

B₄C : Carbetto de Boro

BaO : Óxido de Bário

BeO : Óxido de Berílio

BN : Nitreto de Boro

BN : Nitreto de Boro

C : Carbono

C : Carbono

CaO : Óxido de Cálcio

Co : Cobalto

CO : Monóxido de Carbono

CVD SiC : SiC obtido por deposição de vapor químico (Chemically Vapour Deposition)

DA : Densidade Aparente

DP : Desvio Padrão

Fe : Ferro

Fe₂O₃ : Óxido de Ferro

FL : Fases Ligantes (Análise de Difração de Raios X)

GLP : Gás Liquefeito de Petróleo

H₂ : Hidrogênio

Li : Lítio

MEV : Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg : Magnésio

MgO : Óxido de Magnésio

MI : Massa – Antes Processo de Oxidação

Mi : Massa Imersa

MO : Massa – Após Processo de Oxidação

Ms : Massa Seca

Mu : Massa Úmida

N₂ : Nitrogênio

Ni : Níquel

PA : Porosidade Aparente

Pm : Pressão de Vapor para Metais

P_{O₂} : Pressão Parcial de Oxigênio

ReSiC : Carbetto de Silício Recristalizado

Si : Silício

Si₂ON₂ : Oxinitreto de Silício

Si₃N₄ : Nitreto de Silício

SiC : Carbetto de Silício

Sintering)

SiO₂ : Sílica

SiSiC : Carbetto de Silício Infiltrado com Silício Metálico

SO : Dióxido de Carbono ou Gás Carbônico

SO : Monóxido de Silício Gasoso

SSiC : α-SiC Sinterizado em Atmosfera a Vácuo (Pressureless

TiO₂ : Óxido de Titânio

Y₂O₃ : Óxido de Ítrio

α : Coeficiente de Expansão Térmica (°C⁻¹)

αSi₃N₄ : α-Nitreto de Silício

α-SiC : Alfa - Carbetto de Silício

βSi₃N₄ : β-Nitreto de Silício

β-SiC : Beta - Carbetto de Silício

ρ_L : Densidade da Água (25°C)

ΔGo: Energia Livre Padrão

1 INTRODUÇÃO

Produtos industriais exibindo qualidades excepcionais, como alta resistência ao desgaste e, conseqüentemente, elevada durabilidade, agregam um conjunto de propriedades que os classificam como sendo chamado de alta performance.

A alta performance passou a ser um requisito básico a qualquer produto que pretende entrar ou continuar no concorrido mercado global, onde só os melhores sobrevivem. Visando se manter como um *player* líder de mercado, um grande fabricante de produtos refratários a base de carbetos de silício (SiC), iniciou um estudo da aditivização de seus produtos afim de atingir um ganho de performance que lhe permita diferenciar seus produtos frente aos seus concorrentes.

Refratários à base de carbetos de silício tem sido reconhecidos como de alta performance devido a sua combinação única de propriedades, tais como manutenção da resistência mecânica a quente, resistência ao desgaste, elevada condutividade térmica e estabilidade química, o que lhes conferem boa resistência ao choque térmico e resistência à corrosão por escórias básicas não ferruginosas.

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

Embora seja o mais estável de todos os carbetos, o SiC, assim como os nitretos, pode sofrer diminuição significativa na resistência mecânica em função da oxidação gerada em função de determinadas condições cinéticas e termodinâmicas, que estão presentes nos processos de queima em geral.

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

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

Apesar da sílica formada ser resultado da oxidação do carbeto, sua utilização como camada protetora, assim como se formam camadas passivantes nos metais, como por exemplo o aço inox, pode ser muito benéfica aos produtos de carbeto de silício ou nitreto de silício (SiC ou Si_3N_4 respectivamente).

A baixíssima permeabilidade da sílica ao oxigênio é a origem dessa grande importância e, todavia, um dos fatores motivadores dessa pesquisa.

A transformação do SiC em sílica intergranular devido à oxidação promove uma série de transformações físicas, dentre as quais pode-se destacar: ganho de massa; aumento no volume e conseqüente redução da densidade; e principalmente a perda de propriedades como a elevada resistência mecânica e ao choque térmico, podendo levar a falhas prematuras durante a aplicação desse material.

Muitos dos esforços tem sido direcionados ao estudo dos mecanismos de oxidação em materiais de carbeto de silício puros e densos, porem poucas pesquisas referem-se ao SiC poroso e com aditivos de sinterização.

Considerando os refratários de carbeto de silício ligados a nitreto de silício (SiC – Si_3N_4), a quantidade de estudos realizados até o momento é ínfima perto do volume de material consumido nos mais diversos segmentos do mercado.

Nesse âmbito, o trabalho avaliou a influência da adição de B_4C de efeito sinterizante e anti-oxidante em refratários a base de SiC, como também avaliou o efeito da variação de suas quantidades. Objetivando assim identificar uma composição que seja tecnicamente eficiente e, cujo custo seja compatível com a realidade de mercado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Em 1891, Edward Acheson, realizando experimentos com um pequeno cadinho de ferro, visando a síntese de diamante, descobriu acidentalmente o primeiro abrasivo sintético que viria a ser utilizado em larga escala pelo homem – o carbetto de silício (SiC) [1].

A experiência consistia em passar uma corrente elétrica pelo cadinho, que continha uma mistura de argila e coque de petróleo em pó, que resultava na formação de cristais de SiC nos terminais dos eletrodos de carbono.

Após a descoberta, Acheson viria a construir um forno de maior capacidade com o intuito de obter quantidades suficientes de material para realizar uma série de experimentos que visavam a caracterização do produto da inusitada reação.

Ele registrou a 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 material era carbetto de silício (SiC).

A ocorrência natural de SiC em meteoritos se dá em uma quantidade muito pequena e além disso, o estado encontrado impossibilita seu uso em processos industriais.

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

2.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO

A obtenção do carbetto de silício se dá por meio de reação na fase gasosa em forno elétrico. As principais matérias primas são o quartzo e o coque, sendo que a carga é formada aproximadamente por 60% de quartzo e 40% de coque.

Além dos componentes acima, 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 do SiC verde, responsável pela remoção de impurezas na forma de vários cloretos voláteis.

No processo produtivo, as matérias primas utilizadas são previamente misturadas a fim de se obter uma maior homogeneização ao longo da carga do 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 empregadas com o intuito de se promover a reação entre os componentes da carga.

O SiC é obtido na forma de blocos e é resultado das altas temperaturas alcançadas ao redor do elemento de grafite. Para utilização industrial, esse bloco passa pelos processos de cominuição e classificação.

Além do método Acheson, o SiC também pode ser produzido por reações na fase vapor ou reações no estado sólido. As reações no estado sólido produzem carbeto de silício de alta pureza, todavia, esse processo tem produtividade muito baixa e custo de processo muito alto, sendo economicamente inviável para utilização em escala industrial. Já no método Acheson, a reação inclui a reação direta do Si e do 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 (H_2 ou N_2), com o intuito de formar uma partícula ultra fina [1].

Em relação à caracterização, o SiC e seus produtos refratários até hoje causam dúvidas quanto a classificação dentro do mundo das cerâmicas. Na literatura o SiC é comumente classificado de mais de uma maneira. Em alguns casos ele é considerado um refratário não óxido e em outros ele é tido como refratário composto [2].

2.2 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 a corrosão, a abrasão entre outras.

Devido a isso diversos nitretos, carbetos e outros materiais covalentes, tem sido objeto de vários estudos por motivo de suas excelentes propriedades quando comparado a metais e suas ligas.

Um fato a se destacar no carbetos de silício de alta pureza é a altíssima temperatura de decomposição do material, que se situa 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, alta resistência ao desgaste e estabilidade química e térmica a altas temperaturas [1, 3-6].

Sendo o SiC composto por elementos químicos leves cuja ligação primária é de caráter covalente, o material possui alta resistência mecânica, baixo peso específico, baixo coeficiente de expansão térmica e alta condutividade térmica [1, 6].

Valendo 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 de propriedades relatadas acima, o seu baixo coeficiente de difusão torna complicado o processo de sinterização sem a ajuda de aditivos ou pressão externa.

Neste caso, temperaturas superiores a 2000 °C são exigidas para se obter a densificação do material, dificultando a obtenção de corpos densos utilizando somente tecnologias convencionais [4, 6-10].

O 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.

Sua dureza é superior a do coríndon e apresenta excelente resistência a abrasão. Na escala de dureza Mohs, o seu valor está entre 9 e 10, sendo o último, a dureza do diamante, considerado o material mais duro.

O carbetto de silício puro apresenta alta estabilidade térmica, com temperatura de decomposição iniciando em 2000 °C e dissociando-se completamente a 2400 °C, sem iniciar o processo de fusão.

Em virtude do SiC apresentar alto módulo de elasticidade, de seus átomos serem relativamente leves e da diferença de peso atômico ser pequena, as vibrações de rede são harmônicas e dão ao material uma alta condutibilidade térmica quando comparado a outros materiais cerâmicos.

Nos sólidos, a distância entre 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 $4,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, entre os 25 °C a 1600 °C [1, 6].

2.3 ESTRUTURA CRISTALINA

O carbetto de silício possui estrutura cristalina com muitos polimorfos, além de apresentar também 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 na estequiometria do material.

O carbetto de silício na forma cristalina alfa (α -SiC) é a fase mais estável termodinamicamente. A fase é formada a altas temperaturas, cristalizando nos sistemas hexagonal e rômico, dependendo do número de camadas em cada célula unitária.

Já o carbetto de silício na forma cristalina beta (β -SiC) é a fase formada a temperaturas mais baixas, sendo que o mesmo cristaliza-se no sistema cúbico [1] e acima de 1500 °C transforma na fase alfa.

2.4 SINTERIZAÇÃO E ADITIVOS

Para obtenção de produtos cerâmicos com desejadas microestruturas e propriedades finais, faz-se necessário o processo de “queima” ou sinterização, que é o tratamento térmico dos chamados “produtos a verde”.

Este processo pode envolver três estágios, sendo o primeiro composto pelas reações de pré-sinterização que inclui queima de ligantes e eliminação de produtos voláteis de decomposição e oxidação.

O segundo estágio, a sinterização, que é um termo tecnicamente utilizado para se referir à consolidação do produto. Na consolidação, as partículas se juntam formando um agregado que possui resistência mecânica. A sinterização *strictu senso* indica que a densificação e retração ocorreram, porém densificação e retração nem sempre ocorre num processo de sinterização, como por exemplo, no caso de isolantes refratários altamente porosos, que após a sinterização podem se tornar menos densos ou mesmo nas sinterizações onde a porosidade final é de caráter fechado.

O terceiro estágio, resfriamento, pode industrialmente incluir estágios de recozimentos para alívio de tensões ou propiciar cristalização ou estabilização de fases.

As ligações químicas entre os átomos de silício e de carbono no SiC são aproximadamente 88% covalentes, diminuindo a difusividade intrínseca dos átomos participantes, tornando difícil atingir altas densificações. Nesse caso, aditivos de sinterização como boro, carbono e alumínio promovem a sinterização via estado sólido. Por outro lado, o sistema Y_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 é tipicamente aplicado em sinterização via fase líquida [11,12].

As principais técnicas de sinterização de carbeto de silício de alta pureza, 99,99% SiC, utilizam sinterização via estado sólido, que requer temperaturas superiores a 2000°C para densificação do material. No caso via fase líquida, que se dá por meio da introdução de aditivos e exigem temperaturas inferiores (1800°C). Essa segunda técnica é a mais utilizada na sinterização de produtos de uso industrial a base de SiC.

A grande vantagem da sinterização via fase líquida é a redução na temperatura e no tempo de sinterização. A fase líquida formada é normalmente desenvolvida através de reações entre os aditivos e a sílica presente na superfície dos grãos de SiC. A quantidade e a composição da fase líquida formada se devem a formulação inicial e outras variáveis de processo, todavia o processo de densificação é único e ocorre através do processo de solução e re-precipitação [11, 12].

Variando-se a quantidade de aditivo do sistema Y_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 , pode-se observar através de análises de dilatométrica a presença de dois picos de retração durante o processo de sinterização. O primeiro pico está relacionado a um leve rearranjo de partículas, a temperaturas ainda abaixo da temperatura de sinterização, e o segundo pico, ocorre a altas temperaturas, indicando a formação de líquido e solução e re-precipitação [11, 12].

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].

Dados de literatura mostram que pequenas adições desses elementos químicos poderiam melhorar significativamente a densificação do SiC via estado sólido [13,14]. Relataram que B e C não formam uma segunda fase no contorno de grão e são geralmente utilizados como aditivos de sinterização devido às excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas.

Muitas cerâmicas avançadas são densificadas por mecanismos de sinterização via fase líquida. A condição inicial é de que o líquido exiba completo molhamento da fase sólida, levando a 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* [15].

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, 16]. 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, 15, 16, 17].

Adições de Al metálico ou compostos de Al como aditivos de sinterização tem sido reconhecidos por facilitar a sinterização por fase líquida do SiC, reduzindo a temperatura de densificação, induzindo a transformação de fase entre polítipos de SiC e promovendo crescimento de grão anisotrópicos, formando filmes amorfs nos contornos de grão.

Corpos de SiC prensados a quente na presença de alumínio, boro e carbono (ABC-SiC), tem demonstrando excelente resistência mecânica, alta tenacidade, resistência a fadiga, elevada resistência ao *creep* e elevada resistência a abrasão tanto na temperatura ambiente como em temperatura elevada.

Estudos de microscopia eletrônica de transmissão confirmam a existência de um fino filme intergranular amorfo. Tratamentos térmicos abaixo de 1000°C levam a cristalização e em torno dos 1300°C, levam a uma alteração significativa da concentração de Al nesse filme, como resultado da rejeição dos grãos adjacentes. Essa mudança química e estrutural pode ser diretamente relacionada aos incrementos nos resultados de propriedades a elevadas temperaturas nos compostos de SiC prensados a quente com alumínio, boro e carbono [18].

Relata-se na literatura, 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, 19].

A dificuldade na sinterização de certos sistemas cerâmicos criou a necessidade da inclusão em tais sistemas de outros elementos, óxidos e ou metais. A inserção desses materiais visa, em geral, facilitar o processo de sinterização, reduzindo os tempos e principalmente a temperatura, o que viabiliza o uso comercial de certos sistemas.

Quando falamos em facilitar o processo de sinterização, sobremaneira, estamos falando em introduzir elementos formadores de fase líquida, sejam eles formadores por si só devido ao seu baixo ponto de fusão, ou elementos reativos que formam novas fases compostas que, todavia, geram eutéticos de baixo ponto de fusão.

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

Algumas características dos aditivos devem ser fortemente observadas, sua reatividade com o sistema, para que haja a formação de compostos e também a pressão parcial de vapor, que deve ser tão baixa quanto possível, pois materiais com elevada pressão de vapor tendem a evaporar durante o processo de sinterização [8].

O interesse em Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos de sinterização é proveniente da formação de eutéticos sendo que o menor deles possui temperatura de fusão igual a 1760°C [13]. Isso resulta no efeito de redução da temperatura de sinterização descrito acima. Todavia, as quantidades em massa se situam entre 7,5% e 15% o que possivelmente criará uma interferência muito grande nas propriedades termomecânicas do produto a base de SiC.

Em adição no caso da adição de metais, é necessário considerar as pressões parciais de vapor dos mesmos (P_m), sendo que aqueles não evaporáveis durante a sinterização, são os mais indicados para se utilizar como aditivos de sinterização do SiC. Dentre os metais : boro (B), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e alumínio (Al) [7] foram os mais utilizados.

Dentre esses, 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].

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, 7, 13, 17, 20, 21, 22].

Dessa forma uma opção interessante é o óxido de boro, B_2O_3 , que pode ser incluso através de várias fontes como: ácido bórico, nitreto de boro, carbetos de boro e etc.

O efeito da adição do boro será descrito em mais detalhes na descrição dos efeitos de oxidação do sistema em estudo.

2.5 OXIDAÇÃO

O carbetos de silício (SiC) é considerado o mais estável dos carbetos e em função dessa característica ele é amplamente aplicado como material refratário em uma grande variedade de indústrias. Todavia, assim como os nitretos, esses materiais se oxidam em condições cinéticas e termodinamicamente favoráveis.

O produto formado pela oxidação dos carbetos é prioritariamente sílica (SiO_2) intergranular e silicatos diversos em função da presença de dopantes e contaminações no próprio material e na atmosfera de uso. Quando ocorre a formação desses produtos em grande quantidade, ocorre a perda das propriedades refratárias dos compostos a base de SiC.

A transformação do SiC em sílica (SiO_2) provoca uma série de mudanças físicas e químicas danosas as propriedades dos produtos

refratários, tais como: o aumento do volume (crescimento), diminuição da densidade e conseqüente perda da resistência mecânica.

A taxa de oxidação e conseqüentemente a velocidade de ocorrência deste fenômeno dependem, entre outros fatores, da porosidade e permeabilidade do material, do tamanho dos grãos (distribuição granulométrica) e da atmosfera do forno em que o produto estará sendo exposto durante sua operação.

A caracterização da camada de “fase vítrea” formada na etapa de requeima, tipicamente utilizada no processo de sinterização de carbetos de silício ligados a nitreto de silício, mostra que a nucleação de cristobalita ocorre de forma heterogênea dentro da SiO₂ e isso é comprovado por uma camada de sílica amorfa que envolve os núcleos de cristobalita encontrados sobre o substrato de SiC-Si₃N₄ [14]. A permeabilidade ao O₂ é bem maior na fase vítrea do que na cristobalita, o que demonstra a fundamental importância da requeima ser rigorosamente controlada de modo a cristalizar a camada de sílica formada, protegendo assim o SiC do contato com o O₂.

Outro fator de grande influência é o tamanho de grão. No processo de oxidação fica evidente tal influência, quando submete-se a mesma condição de queima um determinado produto refratário com distribuição de tamanhos de grão diferentes. A cinética de oxidação do SiC foi fortemente influenciada pelo tamanho de grão 1,2 e 0,2µm [17].

Isso demonstra que a presença de material fino na composição de peças refratárias pode facilitar a densificação e aumentar a resistência mecânica, assim como, reduzir o tempo e a temperatura de requeima pode prejudicar a vida útil do produto refratário quando o mesmo é exposto a uma condição de uso altamente oxidante.

Até mesmo atmosferas redutoras podem provocar a oxidação do SiC e isto pode ser facilmente visualizado se observamos o processo de produção do carbetos de silício.

A reação química que ocorre na fabricação do SiC é a seguinte:



Esta reação pode ser reversível dependendo da temperatura. Acima de 1200 °C, a tendência é para a produção de SiC. Entretanto, abaixo desta temperatura ocorre o inverso, ou seja, a formação de sílica e carbono a partir do SiC.

Vapor de água e outras fontes de oxigênio na forma gasosa, também podem acelerar o fenômeno de oxidação.

A experiência industrial demonstra que há pouca probabilidade de oxidação do SiC a temperaturas entre 1100 °C e 1500 °C, o que pode ser verificado em diagramas de energia livre ΔG° . Isto se deve ao fato de que em compostos que contém óxido de ferro e alumina (geralmente utilizados como ligantes), estes compostos reagem com a sílica e iniciam o coalescimento em torno de 1100 °C, formando uma camada protetora aos grãos de SiC. Entretanto, para temperaturas superiores a 1550 °C a viscosidade da SiO₂ se reduz significativamente deixando os grãos de SiC expostos a ação do O₂.

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 próximo aos 980 °C e tem sua cinética reduzida abaixo de 815 °C, devido a condições de baixa energia de ativação.

Controlando fatores que causam a oxidação, como a porosidade e conseqüentemente a densidade do material, os ligantes que protegem os grãos de SiC, pode-se conseguir reduzir sensivelmente a ocorrência deste fenômeno.

Materiais como Al₂O₃, B₂O₃, CaO, PbO e V₂O₅ e vapor d'água podem causar aceleração da oxidação, caso presentes na atmosfera do forno ou na composição do produto.

Os refratários a base de nitretos, como o nitreto de silício (Si₃N₄), convertem-se mais vagarosamente à seus óxidos metálicos sob condições extremas de oxidação a altas temperaturas, sendo portanto, composições que possuem esses componentes têm sua resistência à oxidação sensivelmente aumentadas [23].

Os resultados de uma extensa investigação sobre materiais a serem utilizados em temperaturas acima de 1500 °C em atmosfera oxidante, concluiu

que somente dois materiais têm características que permitem seu uso ainda que com algumas restrições. O primeiro é o disiliceto de molibdênio (MoSi_2), que possui excelente resistência a oxidação, porém baixa resistência mecânica, podendo ser reforçado com partículas de SiC. A outra opção é R-SiC que possui ótima resistência mecânica a quente, todavia, tem baixa resistência a oxidação, podendo ser aditivado visando a redução da oxidação [15].

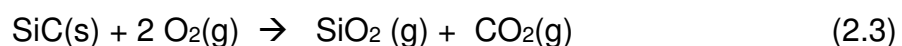
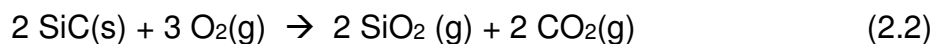
Visando proteger um compósito SiC reforçado com fibra de carbono, foi desenvolvido um *coating* a base de silicato de ítrio (Y_2SiO_5), objetivando proteger o material base da corrosão e oxidação. A deposição desse material deve ser feita por *sleep casting* e proporciona excelente aumento da resistência a oxidação em temperaturas até 1600°C , em detrimento a um elevado custo do silicato de ítrio [24].

2.5.1 TIPOS DE OXIDAÇÃO

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 de oxigênio no sentido da interface SiO_2/SiC e impedir a liberação de produtos gasosos da reação, evitando o surgimento de bolhas.

Além disso, a oxidação passiva ocorre em ambientes com alta pressão parcial de oxigênio e resulta na formação do filme protetor de sílica, conforme equação abaixo [19]



Ao contrário da passiva, a oxidação ativa de materiais a base de SiC ocorrem a baixas pressões parciais de oxigênio, com formação de monóxido de silício gasoso (SiO), como mostra a equação abaixo.



A taxa de oxidação ativa aumenta com o aumento da temperatura e é função linear da pressão parcial de oxigênio. Durante a oxidação ativa, o material exhibe perda de massa, ao contrário da passiva, onde ocorre ganho de massa em função do aumento da oxidação.

2.5.2 OXIDAÇÃO NA PRESENÇA DE BORO

De uma forma geral a viscosidade da camada oxidada é diminuída pela presença de impurezas, causando um aumento do transporte de oxigênio em direção a interface SiO₂/SiC e, conseqüentemente, aumentando a taxa de oxidação.

O boro tem sido utilizado desde a década de 70 como aditivo de densificação para materiais a base de SiC de elevada pureza, principalmente os sinterizados em atmosfera a vácuo (S-SiC) [25].

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 B₂O₃ [26].

Seguindo a tendência natural, sabe-se que a presença de B₂O₃ 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 [27].

Entretanto, essa camada inicialmente formada é amorfa e metaestável abaixo do seu ponto de fusão, podendo cristalizar quando exposta a longos períodos de tempo a elevadas temperaturas e resultando na diminuição das taxas de oxidação [22, 27]

Para o caso de carbetto de silício sinterizado em atmosfera a vácuo S-SiC, com a adição de boro, a cristalização se inicia na interface SiO_2/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 SiC, SiO_2 e B_2O_3 reagem para formar borosilicatos estáveis e apresentam um eutético a aproximadamente 450°C [28, 29].

Utilizando cálculos termodinâmicos para analisar a oxidação simultânea do nitreto de boro BN e SiC em compósitos, chegaram a 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 [30].

A formação de óxido de boro (B_2O_3) na matriz pode facilmente fechar os poros e inibir a difusão de oxigênio. Além disso, a expansão causada pela formação de B_2O_3 e a fluidez alcançada pode fechar parcialmente os poros deixados pela oxidação.

Resultados experimentais mostram que em compósitos ternários SiC- B_4C -C, borosilicatos podem ser formados na superfície oxidada do compósito, protegendo o carbono contra a oxidação [31].

Testes comparativos foram realizados entre CVD SiC e S-SiC (α -SiC com adição de 0,5% de B). Como resultado, concluíram que taxa de oxidação do S-SiC é menor que o CVD SiC, indicando que essa adição de 0,5% de boro não afeta significativamente a viscosidade da sílica [27].

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 [29].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizada como base, uma formulação comercial de um produto refratário de carbetos de silício ligado a nitreto de silício ($\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$), comercialmente conhecido como N-SiC e mais três variações, onde pretendeu-se verificar a influência da quantidade de aditivo de sinterização, no processo de sinterização e seus resultados frente a oxidação do produto em uso.

Foi utilizado o boro como aditivo de sinterização, em função de suas propriedades como agente formador de fase líquida. A fonte de boro utilizado é o carbetos de boro (B_4C), pois essa é a fonte com maior percentual de boro, aproximadamente 78%. Outras possíveis fontes são o óxido de boro, ácido bórico e bórax.

Foram concebidas formulações com diferentes quantidades do aditivo com o objetivo de verificar a influência da quantidade de Boro, no produto final.

As quantidades de aditivo são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Formulações testadas e suas respectivas quantidades de aditivo B_4C , são expressas as quantidades em massa de B.

Carbetos de silício nitretado (N-SiC)	Carbetos de boro (B_4C)
ADVANCER	0%
N-ADV 01	0,5%
N-ADV 02	1,0%
N-ADV 03	2,0%

A formulação do produto comercial base, conhecido pela marca Advancer®, não pode ser divulgada, por motivos de sigilo industrial.

3.1 PROCESSAMENTO

Todas as formulações tiveram o mesmo processo de mistura, moldagem, secagem e queima. Foi mantido o padrão industrial de produção, para que se pudesse efetivamente comparar as formulações aditivadas à formulação original.

3.1.1 MISTURA E MOAGEM

Foram utilizadas as mesmas matérias primas aplicadas nos produtos da linha tradicional da empresa, que não são P.A.

Parte das diversas matérias primas é inserida no moinho de bolas onde é adicionada água e tem início a moagem. Após algumas horas é retirada uma amostra onde são avaliados o pH e viscosidade da mistura. É adicionada a última matéria prima da composição original e a moagem continua por mais algumas horas. Novamente é retirada uma amostra.

Se os parâmetros analisados não estiverem dentro da faixa de tolerância dos valores pré determinados, são feitas as correções necessárias e após alguns minutos com o moinho ligado para homogeneização, a suspensão está pronta para moldagem.

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

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.

3.1.2 MOLDAGEM

Após a liberação dos moldes de gesso, se dá início ao processo de moldagem. A colagem de barbotina ou *casting*, como também é conhecida, procede de forma tradicional, conforme figura 3.1.

Existem sobremaneira, duas rotas de moldagem, na primeira, conhecida como esgotamento, após determinado tempo, é verificada a espessura da

parede formada através de um gabarito e se a mesma for suficiente, o excesso é vertido e logo em seguida retirasse a peça do molde. No segundo método, conhecido como enchimento, a barbotina preenche o molde com fluxo ascendente e após um tempo pré determinado, ao redor de 15min nesse caso, o molde bipartido é aberto e a peça é retirada do mesmo.

a)



b)



c)



Figura 3.1: Moldagem de um tubo queimador. a) Molde e pinos; b) Completando o enchimento em função da retração de secagem e formação do corpo sólido; c) Limpeza da parte superior, pronto para extração do molde.

O processo de moldagem por enchimento apresenta algumas dificuldades técnicas, como podemos ver na Figura 3.2, onde vemos uma falha no preenchimento do molde conhecido como bolha ou vazio.

Esse tipo de defeito é característico de viscosidade elevada para moldagem, problema que ocorreu em função da inclusão do B₄C na formulação

original. O carбето de boro levou a uma alteração na condição de defloculação do sistema em questão.

Como solução, a título de permitir a moldagem dos corpos de prova, foi alterada a quantidade de defloculante no sistema. Com essa alteração conseguiu-se retornar à viscosidade e densidade adequadas a moldagem.

a)



b)



c)

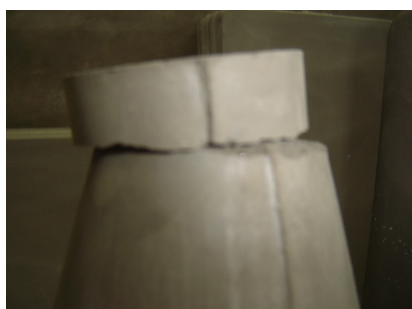


Figura 3.2: Defeito na moldagem por enchimento. a) Bolha; b) Trinca no pescoço ocasionada por bolha; c) Abrindo a trinca para analisar o tamanho e quantidade de defeitos encontrados.

Também em função da inclusão de B_4C , houve maior dificuldade para se retirar os tubos do molde, conforme observamos na Figura 3.3.



Figura 3.3: Dificuldade na extração do molde de gesso.

É válido ressaltar que essas dificuldades não foram percebidas na moldagem dos corpos de prova para caracterização. A moldagem de peças grandes e com geometrias complexas, como os produtos de uso comercial, sempre demandam mais cuidados.

3.1.3 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 esses dois processos de secagem pode ser entendida por meio da Tabela 3.2, onde são apresentados os diferentes tempos e temperaturas aplicados no processo.

Em ambos os casos, são utilizados carrinhos metálicos e suportes de uma variedade de gesso diferente do utilizado nos moldes, conforme Figura 3.4.



Figura 3.4: Estufas industriais utilizadas na secagem dos produtos refratários, com temperatura máxima de 125°C.

Tabela 3.2: Relação entre tempos e equipamentos de secagem.

ETAPA DA SECAGEM	TEMPO MÍNIMO (h)	TEMPERATURA MÁXIMA (°C)
SECAGEM AMBIENTE	24	AMBIENTE
SECAGEM EM ESTUFA	48	125

3.1.4 QUEIMA

Os corpos cerâmicos, após processo de secagem, foram queimados em um forno industrial intermitente, marca Bickley, o mesmo utilizado para queima dos produtos refratários com temperatura máxima de queima igual a 1750°C, apresentado na Figura 3.5.



Figura 3.5: Forno Bickley intermitente com capacidade de 16 ton e temperatura máxima de operação de 1750°C.

O processo de queima do material em questão ocorre em duas etapas.

Primeiro ocorre uma queima, de ciclo mais longo, curva de 68h, em atmosfera nitretante, rica em gás N_2 , com vazão controlada, que só é possível devido a existência de caixas refratárias herméticas. A vazão normal de injeção de gás N_2 é de $75m^3/h$. A temperatura de patamar é de $1430^\circ C$.

Na segunda etapa do processo de queima ocorre o que a empresa classifica como requeima. Essa fase é tecnicamente um tratamento térmico, onde se forma o filme fino oxidado na superfície do corpo cerâmico, nessa fase do processo ocorre o fenômeno da oxidação do carbetto de silício e de seu aditivo o carbetto de boro. Nessa etapa a temperatura é um pouco menor, $1380^\circ C$, do que na primeira queima e a atmosfera é oxidante. Não havendo necessidade das caixas herméticas.

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 no mesmo ciclo de queima e posicionadas umas próximas das outras.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Após esses passos de conformação, queima e tratamento térmico, todas as amostras foram submetidas a caracterização, conforme descrito abaixo, antes e após serem expostas ao teste de oxidação em alta temperatura conforme norma ASTM C 863 – 00, que avalia a resistência a oxidação de refratários de carbetto de silício a altas temperaturas, através da variação de massa.

A caracterização consiste em avaliar a densidade aparente DA, porosidade aparente PA, resistência mecânica RM, resistência mecânica a quente Hot MOR e análise química quantitativa.

Todos os corpos de prova foram moldados através do processo de colagem de barbotina, conforme o descrito anteriormente, já nos formatos em que seriam necessários para as posteriores análises. Essa ação visou evitar o

processo de corte e outras ações sobre os corpos de prova, que poderiam trazer alguma alteração nas propriedades iniciais e possíveis erros de interpretação nos resultados.

3.2.1 POROSIDADE E DENSIDADE APARENTE

As medidas de densidade e porosidade aparentes utilizaram a técnica de imersão, baseada na lei de Arquimedes, na qual os corpos 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* [32]

A massa seca (M_s) foi medida antes do processo de fervura dos corpos, 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 (g/cm^3) e porosidade aparentes (%) dos corpos sinterizados.

$$DA = \frac{M_s}{(M_u - M_i)} \cdot \rho_l \quad (3.1)$$

$$PA = \frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} \cdot 100 \quad (3.2)$$

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

3.2.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA

O ensaio de resistência mecânica em 3 pontos 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* [33].

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 aquelas utilizadas para ensaio de oxidação [34],

3.2.3 RESISTÊNCIA MECÂNICA HOT-MOR

Esse tipo de ensaio é de grande importância no universo das cerâmicas refratárias, pois as mesmas têm aplicações estruturais e devem, sobremaneira, conservar suas propriedades quando trabalham em altas temperaturas. Assim como nos ensaios a frio, também foi utilizado o ensaio em 3 pontos.

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* [35].

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.

3.2.4 TESTE DE OXIDAÇÃO

Esse ensaio foi, todavia, o foco do presente estudo. Onde o estudo do comportamento do refratário comercial a base de SiC foi exposto ao teste de oxidação conforme norma abaixo.

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* [34].

Após a realização desse teste, os corpos de prova que haviam sido previamente caracterizados, foram novamente submetidos a caracterização, obtendo assim os resultados que permitiram a análise da influência e eficiência da adição de B₄C como aditivo de sinterização com foco na melhora da resistência a oxidação do produto final.

3.2.5 GANHO DE MASSA

Os corpos de prova expostos ao teste de oxidação apresentaram um ganho de massa em resultado ao processo de oxidação, essa variação de massa foi mensurada conforme Norma ASTM 863 – 00.

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

$$\%Massa = \frac{(M_o - M_i)}{M_i} \cdot 100 \quad (3.3)$$

3.2.6 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para realização dos testes de oxidação utilizou-se um forno elétrico para temperatura máxima de até 1450°C, com sistema automático de controle de temperatura em rampas de aquecimento, patamar e resfriamento.

Para garantir o enclausuramento do vapor, foi utilizada uma câmara refratária hermética, onde foi inserido o vapor durante o ensaio de oxidação. A Figura 3.6 mostra a câmara refratária já fechada dentro do forno automático.



Figura 3.6: Forno intermitente elétrico com câmara refratária de enclausuramento e temperatura máxima de operação de 1450°C.

Como fonte de vapor d'água foi utilizado um orifício na caixa refratária e no forno onde o fluxo foi controlado por uma bomba de vazão controlada.

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/m³, do volume da câmara por hora.

Em virtude da indisponibilidade de caldeira para realização do experimento, foi estabelecido que o vapor d'água a ser introduzido na câmara, fosse 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).

3.2.7 TEMPO E TEMPERATURA DOS ENSAIOS

Em acordo com a Norma ASTM C 863 – 00, que prevê a adequação dos tempos e temperaturas a serem utilizado e visando uma condição em que houvesse reprodução das condições de uso do produto refratário comercial a base de SiC, a temperatura escolhida para o ensaio foi de 900 °C, temperatura essa, muito próxima da qual a condição de oxidação é máxima, pois a camada de sílica teoricamente não impede totalmente a permeabilidade de O₂, propiciando a continuidade do processo de oxidação e conseqüente deterioração das propriedades do refratário a base de SiC.

A determinação do tempo, 500h, foi realizada em função de resultados anteriores, onde o tempo de 200h não foi suficiente para elucidar diferenças significativas nas propriedades medidas nos corpos, após o teste de oxidação. Principalmente se levarmos em conta que o material em questão, Advancer® é tipicamente bem resistente a oxidação, em função de seu processo de fabricação que inclui tratamento térmico para a formação do filme protetor de sílica.

3.2.8 TESTES DE CAMPO

Em função das severas condições de oxidação do produto refratário conhecido como Tubo Queimador, esse produto foi selecionado para ter um

lote fabricado com uma formulação dos corpos de prova contendo B_4C que sofreram o teste de oxidação.

A formulação definida para o teste de campo foi 1% de boro, em função do conjunto de resultados obtidos nos testes de caracterização e oxidação.

Esse procedimento tem como objetivo, verificar se os diferenciais encontrados nos corpos de prova após o teste de oxidação se reproduzem na utilização prática do produto, uma vez que o objetivo desse estudo foi desenvolver uma nova linha de produtos de aplicação industrial. Essa nova linha recebeu o nome de Advancer 3000® em função da adequação ao padrão mundial de nomenclaturas da empresa produtora de refratários, Saint-Gobain.

A Figura 3.7 mostra o produto tubo queimador feito em material refratário a base de SiC ligado Si_3N_4 comercialmente conhecido como N-SiC. Também são apresentadas na Figura 3.8 imagens do material em questão montado na parte metálica do conjunto do queimador, assim como sua montagem no produto final, Figura 3.9, que é um forno para queima de produtos cerâmicos até $1350^\circ C$.

a)



b)



c)



d)



Figura 3.7: a) Tubo queimador padrão 50.000 Kcal; b) visão aproximada do tubo queimador padrão 50.000 Kcal; c) Tubo queimador tipo Ray; d) visão aproximada do tubo queimador tipo Ray.



Figura 3.8: Tubo queimador montado na carcaça metálica.



Figura 3.9: Tubo queimador montado em um forno para queima de cerâmica de temperaturas até 1350 °C.

Os testes de campo procederam da seguinte forma:

- Foram encaminhados a quatro clientes previamente selecionados três tubos queimadores de cada modelo, no material tradicional Advancer® e mais três de cada tipo com a formulação incluindo B₄C.

- As marcações presentes nos tubos, Figura 3.10, não eram de conhecimento dos clientes, para evitar interferência nos resultados, em função de uma certa aversão a novos produtos por parte alguns funcionários das fábricas.



Figura 3.10: Tubo queimador marcado para teste.

- A diferença estética entre os produtos com as diferentes formulações era extremamente sutil, sendo assim considerou-se que a identificação unicamente visual seria improvável.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão aqui analisados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações dos corpos de prova, refratários a base de SiC sinterizados sem e com a adição de carbeto boro em variadas quantidades e posteriormente expostos a teste de oxidação.

A Tabela 4.1 apresenta as formulações utilizadas durante a execução do presente estudo.

Tabela 4.1: Formulações utilizadas e suas respectivas quantidades de aditivo, considerando a quantidade de boro em massa.

Carbeto de silício ligado a nitreto de silício (SiC-Si₃N₄)	Aditivo carbeto de boro (B₄C), 78% de B em massa
ADVANCER®	0%
N-ADV 01	0,50%
N-ADV 02	1,00%
N-ADV 03	2,00%

Os corpos de prova confeccionados com base nas 4 formulações adotadas foram caracterizados em duas instâncias: Primeira queima e requeima.

Para facilitar a apresentação e discussão dos resultados, visando a comparação entre as formulações sem aditivo e as formulações contendo aditivo, os dados referentes aos corpos sinterizados serão apresentados primeiro e na seqüência, os resultados dos corpos cerâmicos expostos ao teste de oxidação.

A Tabela 4.2 mostra a densidade a verde dos corpos conformados sem a presença do aditivo a base de Boro, que aparece com seu nome comercial, Advancer® e com a presença do aditivo nas quantidades indicadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.2: Densidade dos corpos a verde nas 4 formulações desenvolvidas em g/cm³.

Amostra	Densidade a verde	
	Média	DP
ADVANCER®	2,57	0,03
N-ADV 01	2,43	0,01
N-ADV 02	2,39	0,01
N-ADV 03	2,36	0,01

Pode-se observar claramente que a densidade dos corpos a verde é em torno de 7% menor do que no material tradicional, Advancer®. Isso é um indicativo claro de que houve uma alteração significativa nas características da barbotina em função da inserção do aditivo boro, a partir do carbetto de boro. Essa influência é diretamente proporcional a quantidade de aditivo inserido no sistema. Quanto mais aditivo, menor é a densidade inicial.

O acerto de viscosidade não foi feito na ocasião do enchimento dos moldes para conformação, pois o formato simples dos corpos de prova não trouxe dificuldades aparentes a moldagem.

Os corpos moldados posteriormente na forma de Tubos Queimadores demandaram correções na viscosidade em função das dificuldades apresentadas durante o processo de moldagem. A alta viscosidade levou ao preenchimento incorreto do molde, deixando bolhas com ar no corpo. A adição de mais defloculante, em pequena quantidade, foi necessária para permitir uma moldagem de melhor qualidade.

Todas as informações da caracterização serão apresentadas comparando o mesmo parâmetro nas quatro formulações e comparando o material após primeira queima e após requeima. O processo de requeima é um tratamento térmico que faz parte, naturalmente, do processo produtivo do Advancer® e visa gerar uma camada oxidada na superfície do corpo cerâmico. Todavia, esse processo tem um custo particularmente alto e como o aditivo a base de boro já favorece a formação de uma camada oxidada, houve interesse

em verificar todas as propriedades do material antes e após esse tratamento térmico.

Apesar da grande variação na densidade a verde obtida, os resultados de densidade aparente, obtidos pelo método de Arquimedes, Tabela 4.3, mostram que o processo de sinterização permitiu que os corpos aditivados, mesmo partindo de densidade bem inferior, atingissem uma densidade muito próxima ao do Advancer® tradicional.

Tabela 4.3: Densidade Aparente obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima, em g/cm³.

Amostra	DA - Queima		DA - Requeima	
	Média	DP	Média	DP
ADVANCER®	2,63	0,02	2,65	0,01
N-ADV 01	2,68	0,02	2,72	0,02
N-ADV 02	2,70	0,02	2,70	0,01
N-ADV 03	2,66	0,00	2,70	0,00

Com objetivo de facilitar a visualização da variação da densidade entre as quatro formulações, é apresentada abaixo um gráfico na Figura 4.1.

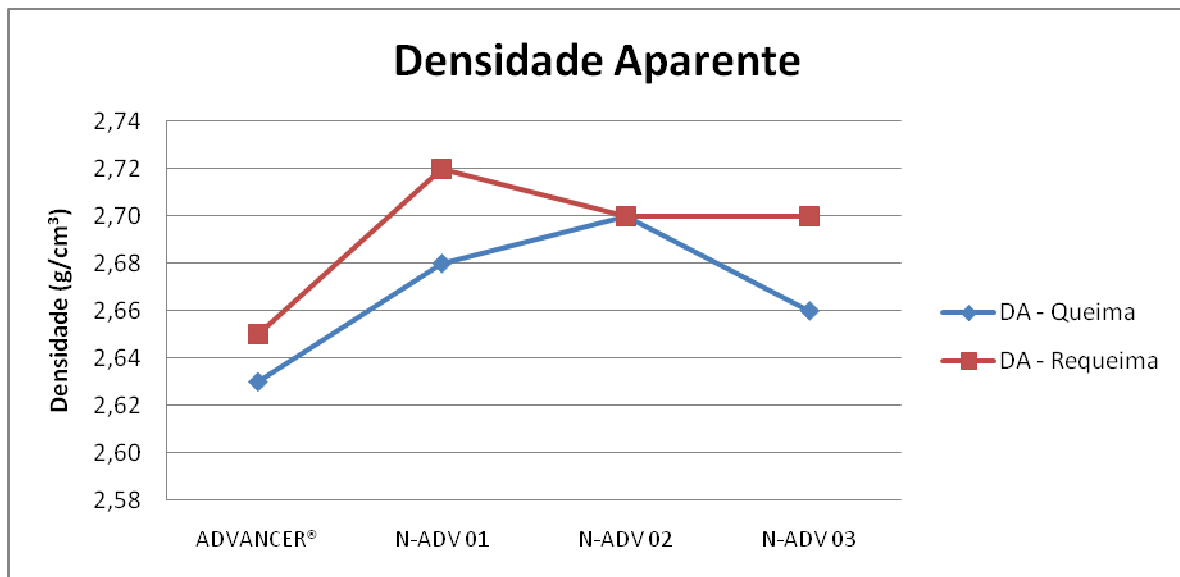


Figura 4.1: Gráfico da Densidade Aparente em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e queima com requeima em g/cm³.

Quase todas as amostras tiveram um esperado ganho de densidade após o processo de requeima. Somente a amostra N-ADV02 não apresentou ganho de densidade aparente. Podendo ser um indício que a fase vítrea formada durante a oxidação pode ter protegido o corpo contra a oxidação da requeima.

Na avaliação da porosidade, Tabela 4.4, nota-se uma grande redução na porosidade após a requeima, da amostra sem a presença de aditivos. A redução da porosidade nas amostras aditivadas foi significativamente menor, possivelmente associada a formação de fase líquida nos contornos de grão logo na primeira queima.

Tabela 4.4: Porosidade Aparente obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima em porcentagem.

Amostra	PA - Queima		PA - Requeima	
	Média	DP	Média	DP
ADVANCER®	12,03	0,17	6,22	1,28
N-ADV 01	8,53	0,30	6,14	0,67
N-ADV 02	7,82	0,39	3,37	0,17
N-ADV 03	8,32	0,19	3,59	0,99

Para elucidar essa variação é apresentado o gráfico dessa variação na Figura 4.2.

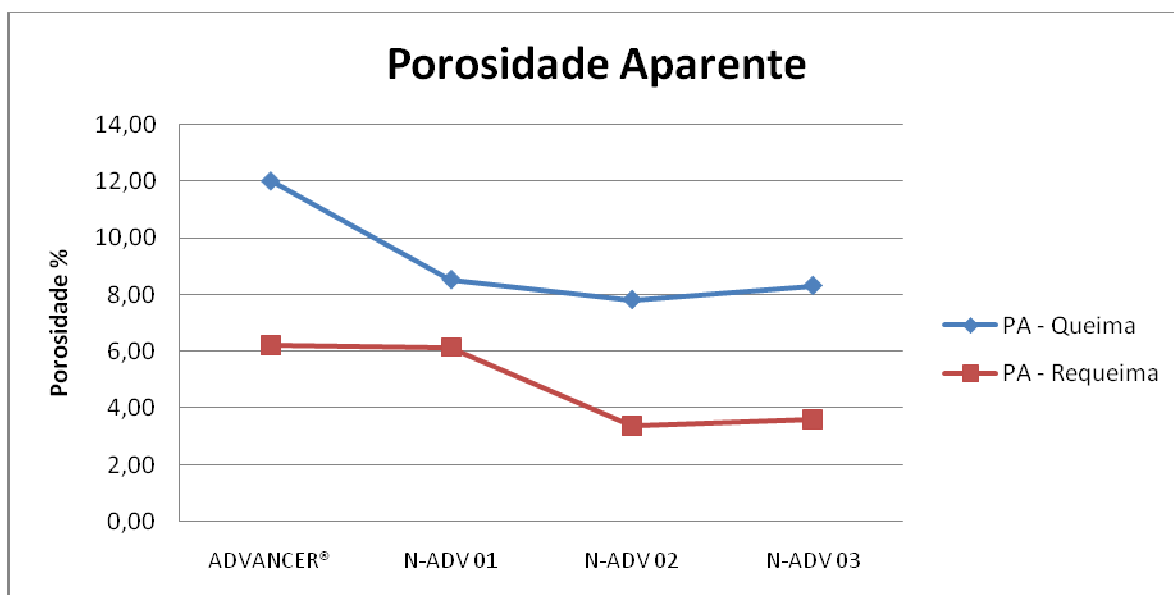


Figura 4.2: Gráfico da Porosidade Aparente em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e queima com requeima em percentual.

É possível observar que existe uma aparente tendência a redução da porosidade com o aumento da quantidade de aditivo, todavia, na amostra N-ADV03, podemos ver uma reversão nessa tendência. Esse aumento na porosidade tem seu aspecto negativo em relação a permeabilidade de gases e conseqüente oxidação do corpo, todavia, ela é muito importante para manter a

resistência ao choque térmico, fator de elevada importância nesse tipo de produto refratário.

A variação da resistência mecânica a frio, Tabela 4.5, apresentou uma relevante queda em todas as amostras quando comparadas entre a primeira e segunda queimas. Essa variação é normal em função da formação de fase líquida nos contornos de grão e dessa forma reduzindo o efeito de ancoragem que os *wisker* advindos da fase ligante, majoritariamente composta por nitreto de silício.

Tabela 4.5: Resistência Mecânica a Frio obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima em MPa.

Amostra	RFTa - Queima		RFTa - Requeima	
	Média	DP	Média	DP
ADVANCER®	144,70	13,62	116,60	15,07
N-ADV 01	131,10	24,53	114,30	13,86
N-ADV 02	128,80	13,09	108,10	16,00
N-ADV 03	133,20	4,23	113,90	8,96

Essa ancoragem é uma das principais responsáveis pela elevada resistência mecânica dos produtos de carbetos de silício ligados a nitreto de silício.

Quando comparado a evolução da quantidade de aditivo com a resistência mecânica a frio, Figura 4.3, nota-se um comportamento muito parecido com o da porosidade, apresentado na Figura 4.2. Existe uma aparente tendência inversamente proporcional ao aumento da quantidade de aditivo, mas quando a quantidade é significativamente majorada como na amostra N-ADV03, observa-se um aumento da resistência mecânica a frio.

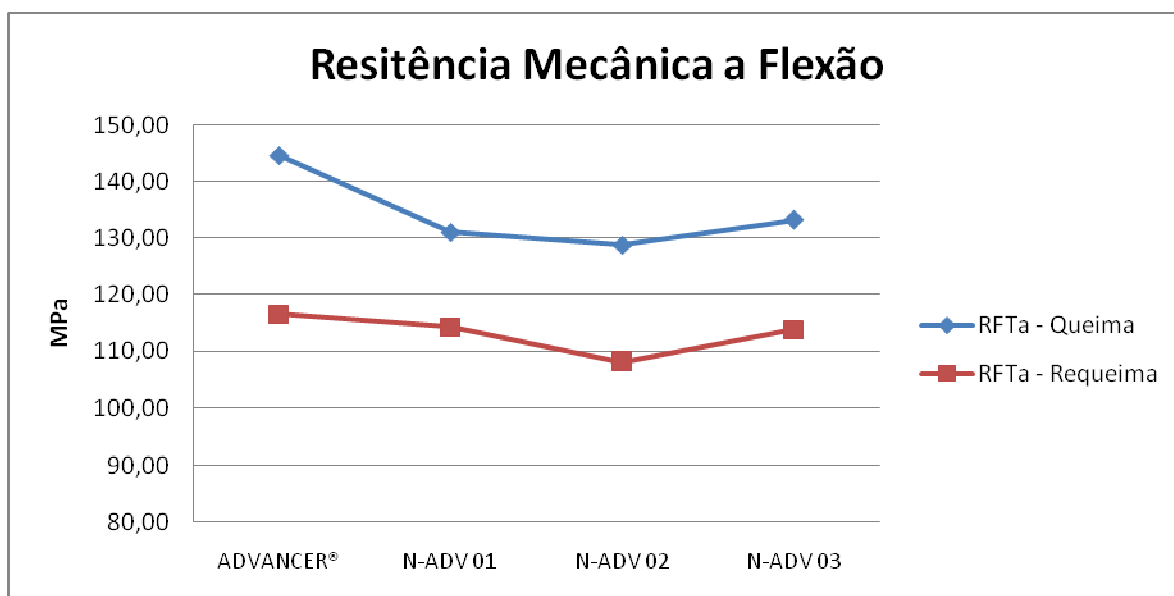


Figura 4.3: Gráfico da Resistência Mecânica a frio em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e queima com requeima em MPa.

O comportamento da resistência mecânica a quente, Tabela 4.6, comparando antes e após requeima teve um comportamento instável, não seguindo um padrão como o da resistência mecânica a frio, onde todas as amostras tiveram perda de resistência.

Na amostra sem aditivo, houve uma queda acentuada, em função do filme de sílica ser fino e pouco refratário. Nas amostras aditivadas as variações foram de menor amplitude e ocorreram para mais e para menos resistência.

Tabela 4.6: Resistência Mecânica a Quente obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima em MPa.

Amostra	Hot MOR - Queima		Hot MOR - Requeima	
	Média	DP	Média	DP
ADVANCER®	151,7	16,55	128,2	10,42
N-ADV 01	146,7	5,67	149,2	8,41
N-ADV 02	158,70	6,85	151,70	14,49
N-ADV 03	145,00	20,58	158,20	11,32

A resistência das amostras antes do tratamento oxidante teve uma variação relativamente pequena em relação à adição do aditivo e o aumento da quantidade do mesmo.

Após requeima pode-se observar uma tendência de aumento da resistência mecânica a quente, diretamente proporcional ao aumento da quantidade de aditivo nas amostras, Figura 4.4. Isso indica que a fase líquida formada manteve alta viscosidade, indicando elevada refratariedade da mesma.

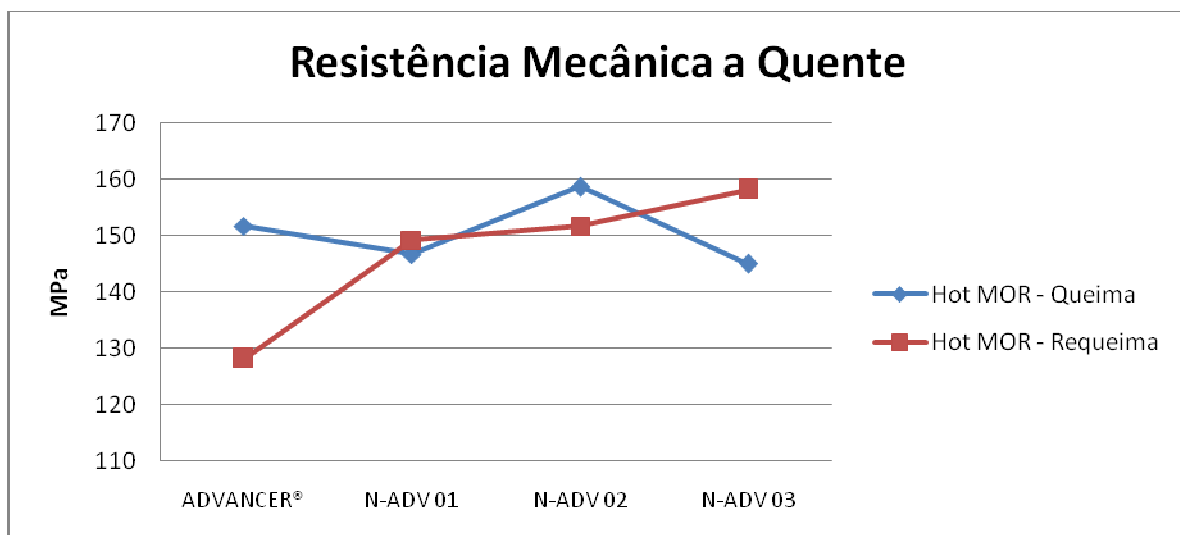


Figura 4.4: Gráfico da Resistência Mecânica a quente em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e requeima em MPa.

Após a etapa inicial de caracterização, os corpos de prova com as mesmas formulações iniciais foram submetidos a um ensaio de oxidação em presença de vapor d'água, conforme Norma ASTM C 863 – 00.

Foi definido um tempo de ensaio igual a 500 horas, devido ao material Advancer® ser naturalmente resistente a oxidação e supostamente ainda mais após a inserção do aditivo de sinterização. Considerou-se que o tempo associado a existência de vapor na câmara de teste e a temperatura crítica para oxidação do SiC, revelassem sensivelmente as diferenças entre as

amostras com e sem aditivos, assim como, a diferença entre as quantidades do mesmo nas amostras.

Caracteristicamente, o SiC apresenta forte tendência a oxidação em temperaturas próximas a 900 °C e isso pode ser claramente identificado através de ganho de massa e aumento de volume. Essa variação é resultado da oxidação do SiC em SiO₂ perdendo o C para o ambiente na forma de CO e CO₂.

Como resultado do teste, procura-se identificar as variações de peso e de volume nos corpos cerâmicos ensaiados.

As variações de massa, Tabela 4.7, resultaram em uma substancial diferença entre as amostras que já haviam passado pela requeima e as que não passaram. As amostras previamente oxidadas tiveram um índice percentual de ganho de massa menor do que as que não passaram pelo tratamento térmico.

Isso é um claro indicativo da inviabilidade de se produzir esse material sem o processo de requeima.

Tabela 4.7: Variação percentual de massa obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima, conforme norma ASTM C 863-00.

Amostra	Massa% - Queima		Massa% - Requeima	
	Média	DP	Média	DP
ADVANCER®	6,94	2,02	0,31	0,23
N-ADV 01	2,14	0,11	0,3	0,18
N-ADV 02	1,31	0,24	0,02	0,05
N-ADV 03	1,36	0,42	0,17	0,06

Acompanhando-se o ganho de massa em função da existência e percentual de aditivo nas amostras sem tratamento térmico, podemos ver a tendência de redução no ganho de massa em função do aumento da quantidade de boro no sistema.

Seguindo a mesma linha de raciocínio para as amostras que passaram pela requeima antes do teste de oxidação, pode-se ver uma variação muito menor entre as amostras sem e com aditivo. Ainda assim, as amostras com aditivos apresentaram menor ganho de massa do que as amostras sem boro.

Notou-se uma pequena diferença no desempenho, favorável a amostra N-ADV02, que contém 1% de boro.

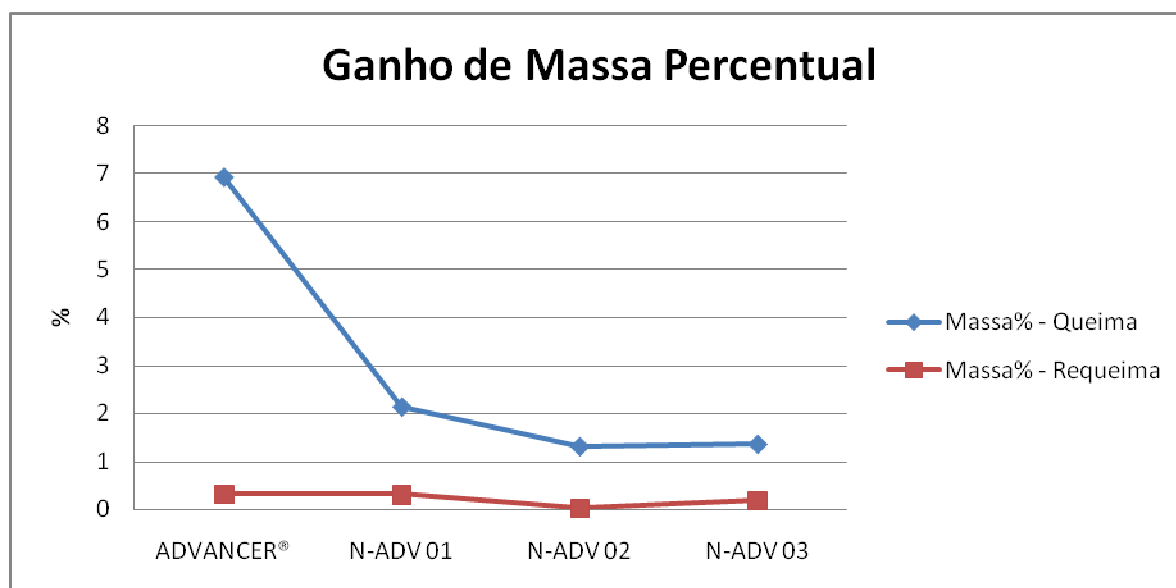


Figura 4.5: Gráfico variação percentual de massa em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e requeima com requeima.

Em complementação ao ganho de massa, também foi avaliado o aumento do volume, Tabela 4.8, diferentemente do ganho de massa, houve uma diferença muito pequena entre os corpos que sofreram requeima e os que não passaram pelo tratamento térmico. Mas essa afirmação se restringe as amostras aditivadas, pois os resultados no material original foram substancialmente diferentes, havendo uma grande diferença entre os materiais com e sem requeima. O material sem requeima teve maior aumento de volume que o com requeima.

Tabela 4.8: Variação percentual de volume obtida nas 4 formulações após queima e queima com requeima, conforme norma ASTM C 863-00.

Amostra	Volume% - Queima		Volume% - Requeima	
	Média	DP	Média	DP
ADVANCER®	16,27	5,96	0,53	0,64
N-ADV 01	0,59	0,6	0,78	0,55
N-ADV 02	0,39	0,73	0,49	0,43
N-ADV 03	0,14	0,19	0,16	0,22

Em relação ao incremento na quantidade de boro, ficou comprovado que o aumento da quantidade de aditivo favorece o desempenho em relação ao controle do aumento de volume.

Essa variação inversamente proporcional se deve a espessura da camada oxidada formada na presença do boro. Quanto mais aditivo, a camada é mais espessa e conseqüentemente a proteção a oxidação e seus efeitos é maior.

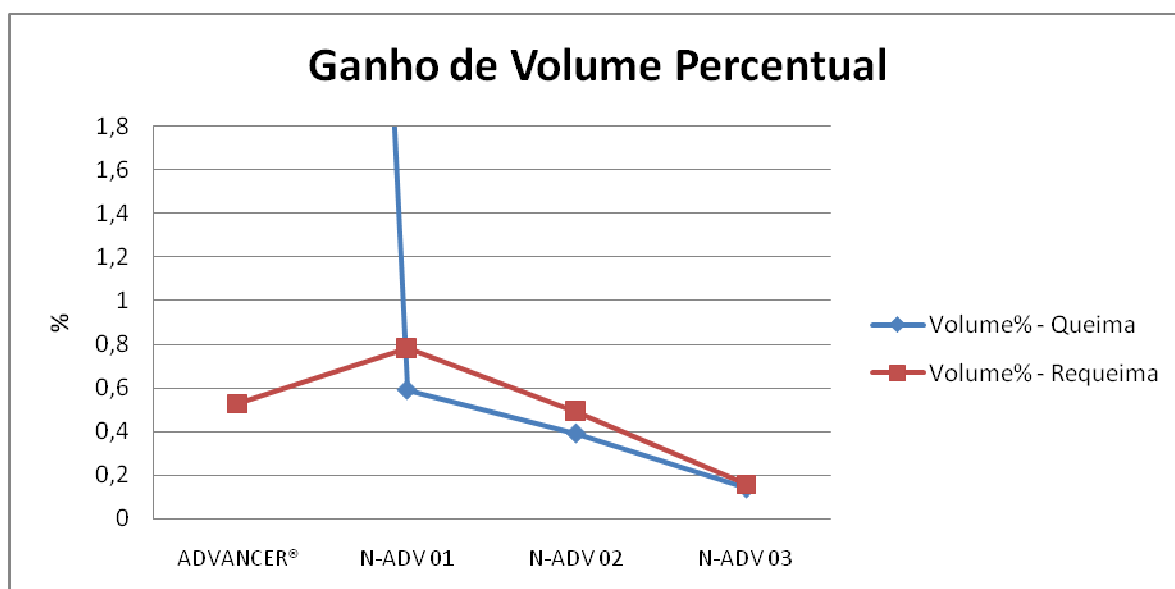


Figura 4.6: Gráfico variação percentual de volume em função da variação da quantidade de aditivo nas 4 formulações e dos processos de queima e queima com requeima.

Os resultados das análises químicas, Tabela 4.9, mostram que não há diferenças relevantes entre as composições sem boro e N-ADV02, em relação a formação de fase ligante ou mesmo a percentagem de SiC.

Tabela 4.9: Resultado de análise química das formulações sem aditivo e com 1,0% de B.

	Advancer	N-ADV02
SiO ₂ :		
Al ₂ O ₃ :	5,00	4,60
Fe ₂ O ₃ :	0,56	0,51
TiO ₂ :	0,02	0,02
CaO:	0,01	0,01
MgO:		
SiC:	71,50	73,00
Si:	0,20	0,20
Si ₃ N ₄ + β Sialon:	19,20	19,00
Si ₂ ON ₂ :	1,70	2,20
Fase Ligante:	20,90	21,20
SiO ₂ :Cristobalita:	1,20	0,90

Segundo histórico da empresa Saint-Gobain que produz o Advancer®, essas diferenças não apresentam influência relevantes no comportamento do material.

Todavia, a redução na quantidade de cristobalita na amostra N-ADV02 em relação ao corpo sem boro é aparentemente contraditória, pois, seria esperada uma quantidade de cristobalita maior, uma vez que o boro usado como aditivo favorece a formação da camada oxidada. Porém, esse efeito da camada oxidada ocorre na superfície e a amostra utilizada para a análise química é um pedaço do corpo, que inclui parte externa e interna. Como a oxidação na parte externa foi mais intensa, a barreira de proteção se formou e protegeu a parte interna do material, que teve um nível de oxidação bem menor

e resultou numa formação total de cristobalita inferior ao que se formou na amostra convencional, sem boro.

Tendo em vista os resultados avaliados, a formulação N-ADV02 foi definida como a formulação adequada para os testes de campo.

As doze amostras moldadas com aditivo, assim como as doze amostras feitas em Advancer® ainda estão trabalhando nos fornos contínuos dos clientes escolhidos. Como a vida útil desse produto pode variar entre 2 e 4 anos e os tubos queimadores foram enviados aos clientes nos primeiros meses de 2009, sendo que alguns demoraram alguns meses para entrar em operação, esse resultado dos testes de campo será apresentado posteriormente em um artigo referente a esse estudo.

5 CONCLUSÕES

Após criteriosa análise dos resultados obtidos, fica evidente que a utilização de B_4C como aditivo de sinterização com o objetivo de melhorar a resistência a oxidação em refratários comerciais a base de $SiC-Si_3N_4$ é tecnicamente viável.

Observando sob a ótica comercial, os resultados das análises realizadas são promissores. O ganho de performance deve ser evidenciado nos testes de campo para que essa questão possa ser realmente confirmada, pois o ganho de desempenho deve ser superior ao aumento do custo de produção.

A formação dos filmes de cristobalita provavelmente ocorreu de forma esperada. Todavia, seria adequado um estudo mais aprofundado de Microscopia para verificar efetivamente as fases que se formam nos contornos de grão na parte interna do material e na parte externa, onde a oxidação é mais intensa devido ao maior fluxo de O_2 .

A produção de refratários de $SiC-Si_3N_4$ sem uso do tratamento térmico de requeima é inviável, pois a requeima é importante para cristalizar em cristobalita o filme fino de sílica vítrea que se forma ao redor dos grãos de SiC , devido ao tempo em elevada temperatura que favorece termodinamicamente essa reação.

A redução no ganho de massa e aumento de volume indicam a efetividade na ação do B_4C como agente anti oxidante.

O aumento da quantidade de aditivo não é recomendado por provocar perda de propriedades a quente, em função do provável aumento da camada oxidada entre os grãos de SiC , apesar da alta refratariedade dessa película.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos, estudos futuros devem ser direcionados à otimização do processo de moldagem por colagem, especificamente a defloculação.

Serão necessários estudos mais aprofundados em relação a defloculação desse sistema, pois a otimização dos resultados depende de uma moldagem adequada e que garanta as características iniciais do corpo a verde.

Os trabalhos futuros devem ser complementados com ensaios de resistência mecânica a frio e quente após ensaio de oxidação assim como testes de campo com resultados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOMIYA, S.; INOMATA, Y. **Silicon Carbide Ceramics 1 – Fundamental and Solid Reaction**. New York, Elsevier Science Publishers, 1988.
- [2] GAZULLA, M.F.; G'OMEZ, M.P.; ORDUÑA, M.; BARBA, A. Physico-chemical characterization of silicon carbide refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3451-3458, 2006.
- [3] BO HE, X. Effect of sintering additives on mechanical properties of C/SiC composites. **Materials Chemistry and Physics**, v.74, p. 300-305, 2002.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.

- [11] MARCHI, J.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Densification studies of silicon carbide-based ceramics with Yttria, Silica and Alumina as sintering additives. **Materials Research**, v. 4, n. 4, p. 231-236, 2001.
- [12] MARCHI, J.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Sintering of silicon carbide ceramics with additives based on the (Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2) system. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 1739-1744, 2006.
- [13] 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.
- [14] HORVÁTH, E.; ZSÝROS, GY.; TO'TH, A.L.; SAJO', I.; ARATO', P.; PFEIFER, J. Microstructural characterization of the oxide scale on nitride bonded SiC-ceramics. **Ceramics International**, v. 34, p. 151-155, 2008.
- [15] BUNDSCHUH, K.; SHÜZE, M.; MÜLLER, C.; GREIL, P.; HEIDER, W. Selection of materials for use at temperatures above 1500° C in oxidizing atmospheres. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 18, p. 2389-2391, 1998.
- [16] GERMAN, R.M. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [17] QUANLI, J.; HAIJUN, Z.; SUPING, L.; XIAOLIN, J. Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders. **Ceramics International**, v. 33, p. 309-313, 2007.
- [18] ZHANG, X.F.; YANG, Q.; DE JONGHE, L.C. Microstructure development in hot-pressed Silicon Carbide: effects of Aluminum, Boron, and Carbon additives. **Acta Mater**, 2002.
- [19] 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.
- [20] SHAW, N.J. Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models – I – Densification. **Pow. Met. Int.** 21 [3], p. 16-21, 1989.
- [21] TOMASI, R. **Notas de Aula de Introdução a Materiais Cerâmicos**. São Carlos, 1995.

- [22] 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.
- [23] FRASSON, S.C.; LARIO, M.C.; ALVES, W. Estudo comparativo do efeito da oxidação sobre as propriedades físicas de materiais de Carbetto de Silício – Parte 1. **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2002.
- [24] WEDSTER, J.D. et al. Oxidation protection coatings for C/SiC base don yttrium silicate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 2345-2350, 1998.
- [25] 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.
- [26] 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 the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1642-1644, 2001.
- [27] FERGUS, J.W.; WORRELL, W.L. Effect of carbon and boron on the high-temperature oxidation of silicon carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 7, p. 1961-1964, 1995.
- [28] JACOBSON, N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. **Journal of American the Ceramic Society**, v. 76, n. 1, p. 3-28, 1993.
- [29] COSTELLO, J.A.; TRESSLER, R.E. Boron redistribution in sintered α -SiC during thermal oxidation. **Journal of he American Ceramic Society**, v. 64, n. 6, p. 332-335, 1981.
- [30] 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.
- [31] 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.

- [32] **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.
- [33] **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.
- [34] **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.
- [35] **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.