

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“Caracterização estrutural do nitreto de ferro silício e
avaliação de sua aplicação como matéria-prima para
massa de tamponamento”**

Autor: Sávia Cristina Lacerda Poubel Bastos

Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Dezembro de 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Sávia Cristina Lacerda Poubel Bastos

“Caracterização estrutural do nitreto de ferro silício e avaliação de sua aplicação como matéria-prima para massa de tamponamento”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2007

*Ao meu querido pai,
Minha mãe e meu irmão,
Com muito carinho e amor.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de externar e registrar meu profundo agradecimento e gratidão ao encerrar mais uma etapa da minha vida acadêmica:

A Deus por sempre iluminar meu caminho.

À minha família por acreditarem em mim, me apoiar, me dar forças, pelo incentivo e pelo amor incondicional.

Ao Professor Wander Luiz Vasconcelos, pela valiosa orientação, aprendizado e apoio.

Ao Dr. Alamar Kasan Duarte, Dr. Humberto Bassalo, Eng^o Aloísio Simões, meus agradecimentos pelas orientações, incentivos, aprendizado, crescimento profissional e, estendo este agradecimento à empresa Magnesita, pela parceria e oportunidade a mim concedida.

À Pesquisadora Dra. Daniela Vasconcelos pelo grande apoio nas análises, orientações, me incentivando e aconselhando.

Ao Professor Paulo Roberto Brandão pela disponibilidade, atenção, incentivo e grande contribuição nas análises microestruturais. Ao Sidney, da Magnesita, pela disponibilidade e ajuda dispensada nas análises.

Ao Professor Dagoberto Brandão e à Patrícia que me auxiliaram e incentivaram durante as análises microestruturais, pelas contribuições de grande significado. Aos alunos Dayanna e Leandro, pela ajuda na preparação das amostras, pela disponibilidade sempre concedida.

Ao Professor Vicente Bueno e à Andréa pela ajuda nas análises de difratometria de raios X.

Ao Paulo, do Laboratório de Materiais Cerâmicos, pelo incentivo, apoio e pelas contribuições.

Aos funcionários do CPGEM, Cida e Nelson, pela atenção, amizade e incentivo.

Ao Professor Gerson Correa Filho, que sempre me incentivou durante minha graduação.

À Gisele, pela valiosa contribuição na revisão deste trabalho.

Aos colegas mestrandos e doutorandos pelo companheirismo e ajuda. Ao Carlos, Weber, Eduardo, Sônia, Vilma, Ângela, Manuel, Karina, companheiros do Laboratório de Materiais Cerâmicos e grandes incentivadores.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho, por mais esta conquista.

SUMÁRIO

<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>ix</i>
<i>LISTA DE TABELAS</i>	<i>xv</i>
<i>RESUMO</i>	<i>xvii</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>xviii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Nitreto de ferro silício	4
3.1.1 Propriedades físicas do nitreto de ferro silício	6
3.1.2 Propriedades químicas do nitreto de ferro silício	8
3.1.3 Propriedades térmicas do nitreto de ferro silício	9
3.1.4 Aplicações do nitreto de ferro silício	10
3.2 Aspectos Microestruturais	11
3.2.1 Aspectos microestruturais do nitreto de silício	11
3.2.2 Aspectos microestruturais do ferro silício	13
3.3 Massa de tamponamento	14
3.3.1 Tipos de massas de tamponamento	16
3.3.2 Matérias-primas utilizadas na fabricação das massas de tamponamento	18
3.3.3 Influência da adição do nitreto de ferro silício em massa de tamponamento	23
4. METODOLOGIA	26
4.1 Caracterização estrutural do nitreto de ferro silício	26
4.1.1 Composição química	26

4.1.2	Difração de raios X	27
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura / EDS	27
4.1.4	Análises termo-gravimétricas	30
4.1.5	Granulometria a laser	30
4.1.6	Porosimetria de mercúrio.....	30
4.1.7	Adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)	31
4.1.8	Picnometria com hélio	32
4.1.9	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	32
4.2	Massas de tamponamento	33
4.2.1	Tratamento térmico.....	33
4.2.2	Difração de raios X	34
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura / EDS	34
4.2.4	Análises termo-gravimétricas	35
4.2.5	Massa específica aparente e porosidade aparente	36
4.2.6	Porosimetria de mercúrio.....	36
4.2.7	Adsorção-dessorção de nitrogênio (BET).....	36
4.2.8	Picnometria com hélio	37
4.2.9	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	37
4.2.10	Resistência à compressão a temperatura ambiente	38
4.2.11	Resistência à flexão a temperatura ambiente	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1	Caracterização estrutural do nitreto de ferro silício	40
5.1.1	Composição química	40
5.1.2	Identificação de fases	41
5.1.3	Caracterização microestrutural.....	42
5.1.4	Análises termo-gravimétricas	62
5.1.5	Granulometria a laser	66
5.1.6	Porosimetria de mercúrio.....	68
5.1.7	Adsorção – dessorção de nitrogênio (BET).....	69

4.1.8	Picnometria com hélio	70
5.1.9	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	71
5.2	Avaliação das massas de tamponamento.....	74
5.2.1	Difração de raios X	74
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura / EDS	79
5.2.3	Análises termo-gravimétricas	97
5.2.4	Massa específica aparente e porosidade aparente	101
5.2.5	Porosimetria de mercúrio.....	104
5.2.6	Adsorção – dessorção de nitrogênio (BET)	107
5.2.7	Picnometria com hélio	110
5.2.8	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	112
5.2.9	Resistência à compressão à temperatura ambiente.....	119
5.2.10	Resistência à flexão à temperatura ambiente	120
6.	CONCLUSÕES	122
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
	<i>ANEXO I</i>	<i>131</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Taxa de expansão térmica em relação à temperatura de tijolos refratários e Fe-Si ₃ N ₄	7
Figura 3.2 - Condutividade térmica em relação à temperatura de tijolos refratários e do Fe-Si ₃ N ₄	8
Figura 3.3 - Fotomicrografia do Si ₃ N ₄ poroso.....	12
Figura 3.4 - Diagrama de equilíbrio de fase binária do Fe-Si.....	13
Figura 3.5 - Fotomicrografia da morfologia das partículas de FeSi.....	14
Figura 3.6 - Relação entre o teor de SiC e o índice de corrosão pela escória, em refratários do sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC-C.....	21
Figura 3.7 - Relação entre o teor de Si ₃ N ₄ adicionado e o índice de corrosão das massas de tamponamento pela escória.....	22
Figura 3.8 - Mudança na composição de fases após tratamento térmico.....	24
Figura 3.9 - Relação entre adição de nitreto de ferro silício e índice de corrosão.....	24
Figura 3.10 - Relação entre o teor de nitreto de ferro silício e o índice de corrosão a 1400°C.....	25
Figura 4.1 - Desenho esquemático do processo de dispersão das partículas.	28
Figura 4.2 - Representação esquemática do penetrômetro com a amostra e mercúrio.....	31
Figura 4.3 - Representação esquemática do equipamento de ensaio de resistência à compressão.....	38
Figura 4.4 - Representação esquemática do equipamento de ensaio de resistência à flexão à temperatura ambiente.....	39
Figura 5.1 - Difratoograma de Raios X da amostra A.....	41
Figura 5.2 - Difratoograma de Raios X da amostra B.....	42
Figura 5.3 - Fotomicrografia das amostras, em aspecto geral, aumento de 50X: a) material A b) material B.....	43
Figura 5.4 - Espectrogramas dos aspectos gerais das amostras: a) material A b) material B.....	44

Figura 5.5 - Fotomicrografia da amostra A – aspecto geral a) aumento 500x b) aumento 1000x c) aumento 900x d) aumento 800x.....	46
Figura 5.6 - Fotomicrografia da amostra B – aspecto geral a) aumento 500x b) aumento 700x c) aumento 600x.....	48
Figura 5.7 - Espectrogramas obtidos nas análises químicas pontuais por EDS, da Figura 3: a) ponto 1; b) ponto 2.....	49
Figura 5.8 - Distribuição por frequência do diâmetro calibre máximo da fase α - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.	51
Figura 5.9 - Distribuição por frequência do diâmetro mínimo da fase α - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.	52
Figura 5.10 - Distribuição por frequência da razão de aspecto da fase α - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.	53
Figura 5.11 - Fotomicrografias evidenciando a fase α - Si_3N_4 : a) nitreto de ferro silício A; b) nitreto de ferro silício B.	54
Figura 5.12 - Distribuição por frequência do diâmetro calibre máximo da fase β - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.	55
Figura 5.13 - Distribuição por frequência do diâmetro mínimo da fase β - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.	56
Figura 5.14 - Distribuição por frequência da razão de aspecto da fase β - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.	57
Figura 5.15 - Fotomicrografias evidenciando a fase β - Si_3N_4 : a) nitreto de ferro silício A; b) nitreto de ferro silício B.	58
Figura 5.16 - Distribuição por frequência do diâmetro calibre máximo da fase FeSi_2 dos nitretos de ferro silício A e B.	59
Figura 5.17 - Distribuição por frequência do diâmetro mínimo da fase FeSi_2 dos nitretos de ferro silício A e B.	60
Figura 5.18 - Distribuição por frequência da razão de aspecto da fase FeSi_2 dos nitretos de ferro silício A e B.	61
Figura 5.19 - Fotomicrografias da fase de FeSi_2 dos nitretos de ferro silício A e B.	62
Figura 5.20 - Termoanálise do nitreto de ferro silício A, sob atmosfera oxidante.	63

Figura 5.21 - Termoanálise do nitreto de ferro silício B, sob atmosfera oxidante.	64
Figura 5.22 - Termoanálise do nitreto de ferro silício A, sob atmosfera de argônio.....	65
Figura 5.23 - Termoanálise do nitreto de ferro silício B, sob atmosfera de argônio.....	66
Figura 5.24 - Distribuição bimodal de partículas dos materiais A e B.	67
Figura 5.25 - Distribuição bimodal de poros dos nitretos de ferro silício A e B.	68
Figura 5.26 – Distribuição bimodal de poros, pelo método BET, dos nitretos de ferro silício A e B.....	70
Figura 5.27 - Espectrograma do nitreto de ferro silício A.	71
Figura 5.28 - Espectrograma do nitreto de ferro silício B.	72
Figura 5.29 - Razão entre picos de Si-N e β -FeSi ₂ para os nitretos de ferro silício A e B.	73
Figura 5.30 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M1, curada a 350°C.....	74
Figura 5.31 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M1, tratada termicamente à 1000°C.	75
Figura 5.32 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M1, tratada termicamente à 1200°C.	75
Figura 5.33 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M1, tratada termicamente à 1400°C.	76
Figura 5.34 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M2, curada a 350°C.....	77
Figura 5.35 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M2, tratada termicamente à 1000°C.	78
Figura 5.36 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M2, tratada termicamente à 1200°C.	78
Figura 5.37 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M2, tratada termicamente à 1400°C.	79
Figura 5.38 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M1 curada a 350°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.....	80

Figura 5.39 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1000°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.	82
Figura 5.40 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1200°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.	84
Figura 5.41 - Fotomicrografia por microscopia eletrônica de varredura de uma partícula de nitreto de ferro silício presente na massa de tamponamento M1, tratada à 1200°C.	86
Figura 5.42 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1400°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.	87
Figura 5.43 - Fotomicrografia por microscopia óptica de uma partícula de nitreto de ferro silício presente na massa de tamponamento M1, tratada à 1400°C.	88
Figura 5.44 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M2 curada a 350°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.	90
Figura 5.45 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M2 tratada à 1000°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.	92
Figura 5.46 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M2 tratada à 1200°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.	94
Figura 5.47 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M2 tratada à 1400°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.	96
Figura 5.48 - Termoanálise da massa de tamponamento M1, sob atmosfera de argônio.	98
Figura 5.49 - Termoanálise da massa de tamponamento M1, sob atmosfera oxidante.	99
Figura 5.50 - Termoanálise da massa de tamponamento M2, sob atmosfera de argônio.	100
Figura 5.51 - Termoanálise da massa de tamponamento M2, sob atmosfera oxidante.	101

Figura 5.52 - Resultados da massa específica aparente em função da temperatura das massas de tamponamento M1 e M2.....	102
Figura 5.53 - Resultados de porosidade aparente em função da temperatura, para massas de tamponamento M1 e M2.....	103
Figura 5.54 - Resultados de porosimetria de mercúrio, para massa de tamponamento M1, em função do diâmetro dos poros.....	105
Figura 5.55 - Resultados de porosimetria de mercúrio, para massa de tamponamento M2, em função do diâmetro dos poros.....	106
Figura 5.56 - Distribuição fracional de poros pelo método BET para massa de tamponamento M1.....	108
Figura 5.57 - Distribuição fracional de poros pelo método BET para massa de tamponamento M2.....	109
Figura 5.58 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M1 curada à 350°C.....	112
Figura 5.59 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1000°C.....	113
Figura 5.60 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1200°C.....	113
Figura 5.61 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1400°C.....	114
Figura 5.62 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M2 curada à 350°C.....	114
Figura 5.63 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M2 tratada termicamente à 1000°C.....	115
Figura 5.64 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M2 tratada termicamente à 1200°C.....	115
Figura 5.65 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M2 tratada termicamente à 1400°C.....	116
Figura 5.66 - Razão entre os picos de absorção Si-N e β -FeSi ₂ das massas de tamponamento M1 e M2 nas temperaturas de tratamento térmico.....	117
Figura 5.67 - Razão entre os picos de absorção Si-N e Si-C das massas de tamponamento M1 e M2 nas temperaturas de tratamento térmico.....	118

Figura 5.68 - Resultados de resistência à compressão à temperatura ambiente, em função da temperatura de tratamento térmico das massas de tamponamento M1 e M2.	119
Figura 5.69 - Resultados de resistência à flexão à temperatura ambiente, em função da temperatura de tratamento térmico das massas de tamponamento M1 e M2.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1 - Composição química típica do Fe-Si ₃ N ₄	5
Tabela III. 2 - Propriedades físicas do Fe-Si ₃ N ₄	6
Tabela III. 3 - Relação das características microestruturais das fases polimórficas do nitreto de silício.	11
Tabela III.4 - Relação de características microestruturais das fases polimórficas do ferro silício.	14
Tabela III. 5 - Funções principais das várias matérias-primas nas massas.	19
Tabela III. 6 - Principais reações das massas de tamponamento.	22
Tabela V.1 - Composição química das amostras A e B.	40
Tabela V.2 - Análise química pontual dos campos da amostra A.	47
Tabela V.3 - Análise química pontual dos campos da amostra B.	49
Tabela V.4 - Valores de diâmetro calibre máximo, diâmetro mínimo e razão de aspecto dos nitretos de ferro silício.	50
Tabela V.5 - Informações granulométricas dos materiais A e B.	67
Tabela V.6 - Informações obtidas pela porosimetria de mercúrio.	68
Tabela V.7 - Informações de área, volume e tamanho de poros.	69
Tabela V.8 - Valores de massa específica real para os nitretos de ferro silício.	70
Tabela V.9 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M1 tratada a 1000°C.	83
Tabela V.10 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M1 tratada à 1200°C.	85
Tabela V.11 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M1 tratada à 1400°C.	88
Tabela V.12 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M2 curada a 350°C.	91
Tabela V.13 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M2 tratada à 1000°C.	93
Tabela V.14 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M2 tratada à 1200°C.	95

Tabela V.15 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M2 tratada à 1400°C.....	97
Tabela V.16 - Valores da massa específica aparente para as massas de tamponamento M1 e M2.....	102
Tabela V.17 - Valores da porosidade aparente para as massas de tamponamento M1 e M2.....	103
Tabela V. 18 - Resultados dos ensaios de porosimetria de mercúrio.....	105
Tabela V.19 - Resultados dos ensaios de adsorção-dessorção de nitrogênio.....	110
Tabela V.20 - Resultados dos ensaios de picnometria com hélio.....	110
Tabela V.21 -Volume de poros das massas de tamponamento.....	111
Tabela V.22 - Relações de volumes de poros das massas de tamponamento.....	111
Tabela V.23 - Valores de resistência à compressão à temperatura ambiente das massas de tamponamento.....	119
Tabela V.24 - Valores de resistência à flexão à temperatura ambiente das massas de tamponamento.....	121

RESUMO

O nitreto de ferro silício é um tipo de compósito obtido através da nitretação do ferro silício, à temperatura e pressão controladas. Ainda pouco estudado este material possui algumas aplicações nas indústrias química, cerâmica e siderúrgica. Neste trabalho enfocou-se o seu uso como uma das matérias-primas de massas de tamponamento para furos de corrida de altos-fornos. Foram realizadas caracterizações física, química e microestrutural do nitreto de ferro silício e, avaliada a sua influência quando adicionado em massas de tamponamento. Para isso, o estudo avaliou massas de tamponamento com 15% e 30% de adição de nitreto. Dentre as amostras de nitreto de ferro silício, de dois fabricantes diferentes, que foram analisadas, observaram-se diferenças quanto à distribuição frequencial dessas partículas nas faixas granulométricas. A caracterização da morfologia e tamanho das partículas dos materiais mostrou-se de suma importância. Nas demais propriedades analisadas (identificação de fases, composição química, ligações químicas, análise térmica, porosidade) não foram observadas diferenças significativas. Para a avaliação da influência dessa matéria-prima na massa de tamponamento foram utilizadas massas de tamponamento tratadas termicamente a 1000°C, 1200°C e 1400°C, temperaturas em que a matéria-prima reage na massa. Na identificação de fases (carbeto de silício, coríndon, mulita, grafita e nitreto de silício), foi observado o decréscimo do nitreto de silício durante o aumento da temperatura, como já previsto, devido às reações da matéria-prima, produzindo Fe_3Si e liberando gases N_2 e CO . Na avaliação microestrutural foram analisadas as reações em cada temperatura. Os resultados sugerem que a porosidade do material pode estar relacionada à liberação constante de voláteis, logo, a densidade aparente do material tendeu a se comportar de modo contrário. O material com maior adição de nitreto apresentou maior resistência à compressão. Quanto à resistência do material à flexão não houve diferença significativa entre as massas de tamponamento analisadas.

ABSTRACT

The iron silicon nitride is a kind of composite obtained through nitretation of the iron silicon, the temperature and controlled pressure. Still little studied this material have some applications, where in this work is stressed the use of this as one of the raw materials in the taphole mud to blast furnace. We carried out a study about physical, chemical and microstructural characterizations of the iron silicon nitride and, evaluation of its influence when added to the taphole mud. The iron silicon nitride samples studied presented significant difference during morphology and particles size characterization. In the others properties (chemical elements presents, crystallographic phases, microstructure and granulometric distribution of particles, well as size and volume of pores and superficial area) it was not observed significant difference. For the influence evaluation of the iron silicon nitride, the taphole muds were heat treated at 1000°C, 1200°C and 1400°C. In the phases identification, the iron silicon nitride decreased during the temperature increased, due to the raw material reactions, producing Fe_3Si and liberating gases constantly, N_2 and CO . In the microstructural evaluation was observed the reactions in each temperature. The material porosity can be related to pores due to the constantly liberation of volatile. The material with larger nitride addition presented better compression strength. The room temperature flexural strength didn't show significant difference among taphole muds.

1. INTRODUÇÃO

No atual estágio de desenvolvimento da sociedade, é impossível imaginar o mundo sem o uso de ferro fundido e aço. Esses materiais se tornaram corriqueiros no cotidiano, mas fabricá-los exige uma técnica que deve ser renovada continuamente, por isso o investimento das siderúrgicas em pesquisas. O alto-forno é o fornecedor de matéria-prima para a produção do aço. O gusa produzido durante o processo de redução é transportado por carros torpedo para a aciaria, onde é transformado em aço. Neste contexto da siderurgia, encontra-se uma produtividade do volume de fornecimento de gusa para a aciaria que é o furo de corrida e, em consequência, encontra-se também a massa de tamponamento, material utilizado para vedar os furos de vazamento do alto-forno no final de cada corrida.

Frente aos avanços tecnológicos, surgiram modernos altos-fornos com maior capacidade de produção. Com isso, as condições operacionais das massas de tamponamento se tornaram cada vez mais severas, passando a exigir maior desempenho das massas.

A melhoria da performance das massas de tamponamento tem sido obtida pelo desenvolvimento de novas matrizes, pela adição de carvão de silício, nitreto de ferro silício, etc. O nitreto de ferro silício tem sido utilizado como uma matéria-prima especial para quase todos os tipos de furo de corrida, devido ao fato de apresentar elevada refratariedade e resistência à corrosão (Lopes, 2002).

Os artigos técnicos a respeito do nitreto de ferro silício apresentam uma visão fragmentada e incompleta sobre suas características e propriedades. O conhecimento global das propriedades desse composto gerou a necessidade de um estudo na tentativa de uma posterior correlação entre as propriedades de massas de tamponamento e adições de nitreto de ferro silício.

Assim, este trabalho buscou a caracterização estrutural do nitreto de ferro silício e, a avaliação da influência deste material, como matéria-prima em massas de tamponamento.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é caracterizar o nitreto de ferro silício - uma das matérias-primas de massas de tamponamento para furo de corrida de altos-fornos e, avaliar a sua evolução microestrutural e influência na massa de tamponamento através de tratamentos térmicos.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizações físicas, químicas e microestrutural do nitreto de ferro silício;
- Avaliar a evolução microestrutural da massa de tamponamento, em específico do nitreto de ferro silício;
- Avaliar a influência do nitreto de ferro silício na massa de tamponamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nitreto de ferro silício

O nitreto de ferro silício ($\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$) é um tipo de compósito produzido através do processo de nitretação do ferro silício (Equação 3.1), sob condições de temperaturas elevadas e específicas. A absorção de átomos de nitrogênio e as modificações químicas superficiais produzem melhorias substanciais nas propriedades mecânicas do material (Atmani *et al.*, 1996).



Comparado com nitretos puros, o $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ é, em geral, mais fácil de ser sinterizado, com baixo coeficiente de expansão térmica, maior resistência à quente e condutividade térmica. Esse composto pode ser utilizado como agregado ou como matriz em refratários, entre outros materiais. Para refratários, o ferro é muitas vezes visto como elemento nocivo. A porcentagem em peso, raramente é maior que 10% em refratários. Em outras ocasiões, como as diferentes posições dos refratários em altos-fornos, uma quantidade pouco maior de ferro é útil. Por exemplo: quando é usado como material de tamponamento em altos-fornos, o $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ pode estabilizar o tamponamento, proteger os refratários no fundo do forno, e etc (Zhang *et al.*, 2005).

O $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ exibe características similares às do nitreto de silício (Denka, 1990):

- refratariedade acima de 1700°C ou mais. É também altamente resistente à corrosão causada por metais líquidos;
- a resistência ao *spalling* é superior e possui propriedades químicas e térmicas extremamente estáveis e;
- os compostos de nitreto de ferro silício têm uma taxa de expansão térmica menor, maior condutividade térmica e maior dureza.

O nitreto de silício (Si_3N_4) possui papel fundamental entre as cerâmicas para fins estruturais, principalmente devido à sua boa resistência ao choque térmico e alta resistência à corrosão. Esse material apresenta ainda, boa estabilidade química, boa resistência à abrasão e baixo coeficiente de expansão térmica. Devido às suas propriedades termomecânicas em temperaturas elevadas, esse material tem sido intensamente investigado. Sua aplicação em processos metalúrgicos é crescente, como em fundição de ligas metálicas e no furo de corrida de altos fornos (Coutinho *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2003).

O nitreto de ferro silício possui amplas aplicações, não somente como matéria-prima para refratários, mas também como material industrial nas áreas de produção de cerâmicas, siderurgia, química, entre outras (Denka, 1990).

O material disponível no mercado é classificado usualmente em dois grupos: produto comum e produto estabilizado. Os produtos comuns são misturas de nitreto de ferro silício com nitreto de silício como seu componente em maior quantidade, incluindo algum ferro livre. Os produtos estabilizados são caracterizados pela presença de algum componente proveniente da oxidação do ferro livre (Lopes, 2002).

A composição química típica do $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ é mostrada na Tabela III. 1. A fase mineralógica usualmente presente em maior quantidade é o $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, com $\alpha\text{-Fe}$ e algum $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Lopes, 2002).

Tabela III. 1 - Composição química típica do $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$.

Componentes	Produto comum	Produto estabilizado
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	75 – 80%	70 – 75%
Si	48 – 51%	45 – 50%
N	30 – 32%	27 – 30%
$\alpha\text{-Fe}$	12 – 17%	12 – 17%

FONTE: Lopes, 2002.

3.1.1 Propriedades físicas do nitreto de ferro silício

A Tabela III. 2 mostra as principais propriedades físicas do nitreto de ferro silício (Denka, 1990).

Tabela III. 2 - Propriedades físicas do Fe-Si₃N₄.

Cor	Branco cinzento (produto comum) e marrom (produto estabilizado)
Massa específica real	3,50 (g/cm ³)
Forma cristalina	Componente majoritário Si ₃ N ₄ (sistema hexagonal)
Refratariedade	Não ocorre amolecimento até 1700°C
Condutividade térmica	4,65 W / m.K
Taxa de expansão térmica	0,33% dentro de 0° a 1000°C
Taxa de redução-expansão linear residual	- 0,04% (1400°C por 2 horas)
Resistência elétrica	10 ⁸ Ω-cm (25°C), 6x10 ⁵ Ω-cm (1000°C)

FONTE: Denka, 1990; Sampaio *et al.*, 2005.

O nitreto de ferro silício possui um coeficiente de expansão térmica muito pequeno em relação à refratários de carbetos de silício e refratários de alta alumina. Esta pequena taxa em relação a outros tipos de tijolos refratários pode ser visualizada na Figura 3.1.

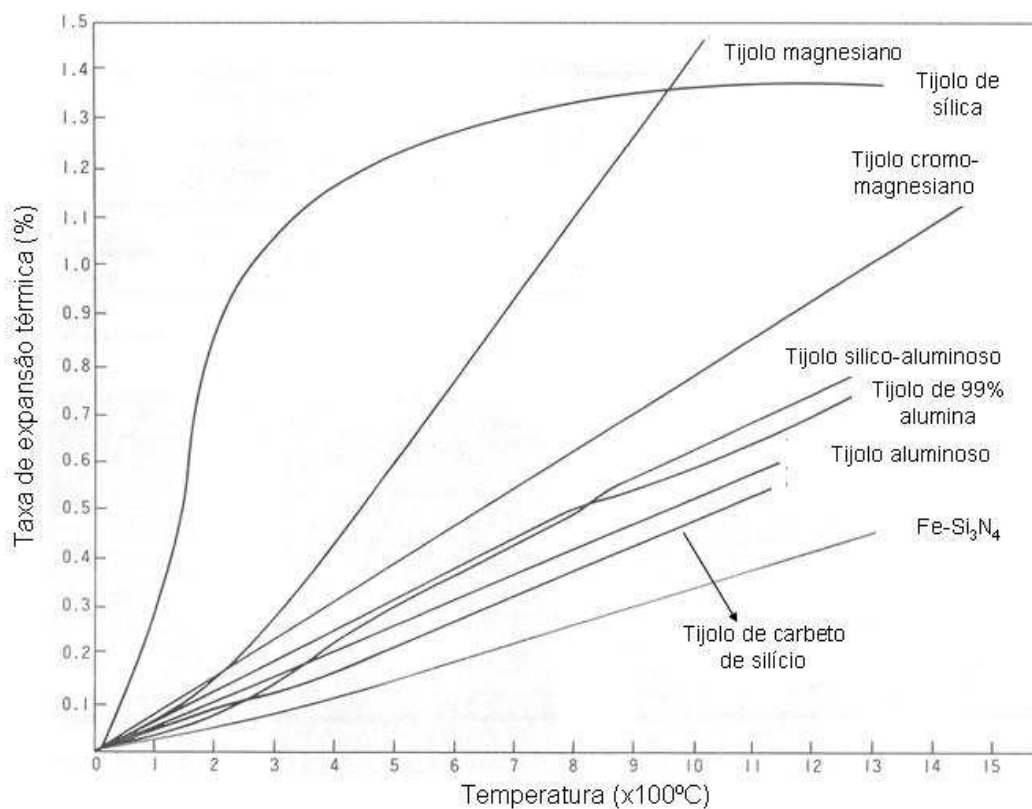


Figura 3.1 - Taxa de expansão térmica em relação à temperatura de tijolos refratários e Fe-Si₃N₄.

FONTE: Denka, 1990.

Outra propriedade física que pode ser observada em relação a outros tijolos refratários é a condutividade térmica (Figura 3.2). O material Fe-Si₃N₄ apresenta um valor elevado de condutividade térmica em relação aos tijolos de sílica, tijolos aluminosos e tijolos de 99% de alumina.

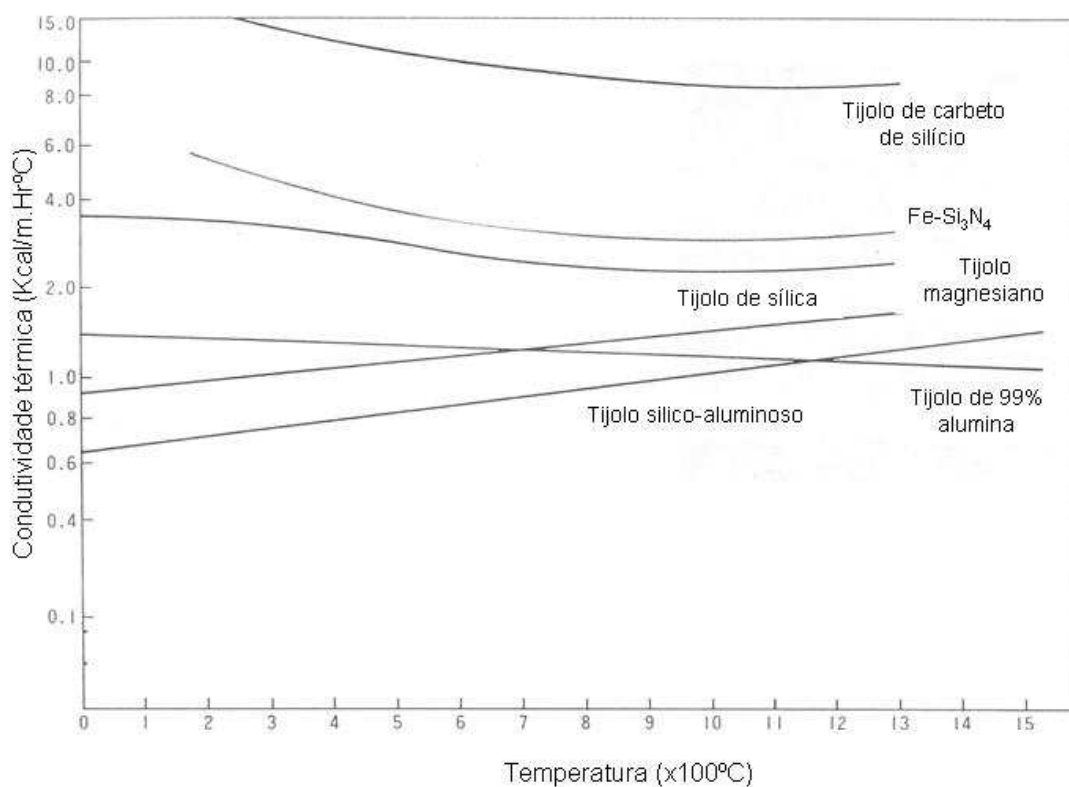


Figura 3.2 - Condutividade térmica em relação à temperatura de tijolos refratários e do $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$.

FONTE: Denka, 1990.

3.1.2 Propriedades químicas do nitreto de ferro silício

Normalmente, o nitreto de ferro silício começaria a oxidar a temperaturas acima de 1000°C . No entanto, a formação imediata de um filme de oxidação previne novas oxidações. Com isso, o material não amolece no ambiente até a temperatura alcançar 1700°C , proporcionando maior resistência à corrosão contra metais líquidos como alumínio, zinco, titânio e chumbo. Quanto metais líquidos tais como cobre e magnésio, proporciona-se uma resistência menor, mas satisfatória, contra a corrosão. Também melhora a resistência à corrosão contra escória ácida e cinza de carvão. Contudo, uma fraca corrosão causada por escória alcalina é relatada na literatura (Denka, 1990).

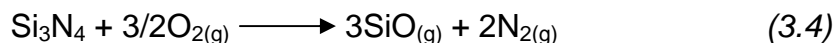
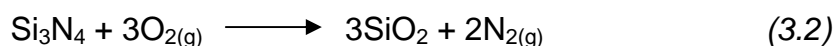
Uma porção de componente de ferro livre pode sofrer elutriação usando ácido sulfúrico, ácido hidrocloreico ou outros ácidos. No entanto, o componente principal, nitreto de silício, é quase inerte quimicamente destes ácidos. O nitrogênio acumulado pode ser decomposto e expelido pelo tratamento com um material alcalino, tal como soda cáustica ou potassa cáustica (hidrato de potássio) (Denka, 1990).

3.1.3 Propriedades térmicas do nitreto de ferro silício

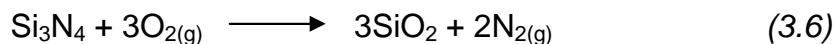
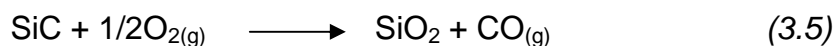
As reações químicas do SiC ligado ao Fe-Si₃N₄ têm sido pesquisadas, pelos métodos de análises térmicas, durante o processo de sinterização no forno de nitretação. Os resultados indicam que três reações importantes ocorrem durante o processo (Peng *et al.*, 2003):

- a oxidação do carbono;
- a fusão do ferro silício e;
- a nitretação do ferro silício.

Durante a oxidação do Si₃N₄, três tipos de óxidos podem ser formados (Hong *et al.*, 2005):



Para os materiais SiC, Si₃N₄ e Si₂N₂O puros sob alta pressão parcial de oxigênio, ocorre a formação de uma camada de SiO₂ protetora e a taxa de crescimento do filme de SiO₂ é controlada pela difusão do oxigênio através do óxido (Gao *et al.*, 2002):



3.1.4 Aplicações do nitreto de ferro silício

O nitreto de ferro silício tem sido utilizado como matéria-prima na fabricação de massa de tamponamento para furo de corrida de alto-forno por apresentar boa refratariedade e resistência à corrosão. Na formulação típica de uma massa de tamponamento de alta performance, este material é usado em 13% a 20% da formulação (Lopes, 2002).

No projeto de refratários para o furo de corrida, o Fe-Si₃N₄ é usado devido a algumas de suas propriedades, tais como (Lopes, 2002):

- alta resistência mecânica em elevadas temperaturas;
- pequena taxa de expansão térmica;
- alta condutividade térmica;
- alta resistência ao *spalling* e;
- alta resistência à abrasão, corrosão e oxidação.

O nitreto de ferro silício também é um material anti-abrasivo e duro para moagem. Ele também pode ser utilizado como aditivo de nitrogênio para aços, simplificando a quantidade de tratamentos e ajustes de composição dos aços (Denka, 1990).

3.2 Aspectos Microestruturais

3.2.1 Aspectos microestruturais do nitreto de silício

O nitreto de silício possui duas estruturas cristalinas polimórficas designadas com α -Si₃N₄ e β -Si₃N₄. Suas características microestruturais são apresentadas na Tabela III. 3 (López *et al.*, 1998).

Tabela III. 3 - Relação das características microestruturais das fases polimórficas do nitreto de silício.

Fase	Estrutura cristalina	Dimensões da célula (nm)	
		a	c
α -Si ₃ N ₄	trigonal	0,781	0,559
β -Si ₃ N ₄	hexagonal	0,760	0,291

FONTE: Ning *et al.*, 1997.

A fase α do nitreto de silício se transforma, irreversivelmente, em fase β em temperaturas acima de 1400°C, através da formação de fase-líquida. Essa transformação dinâmica da fase α para a fase β tem sido analisada através de muitos estudos (López *et al.*, 1998).

É amplamente conhecido que as cerâmicas de nitreto de silício sinterizadas são compostas de grãos alongados de β -Si₃N₄ e grãos esferoidais de α -Si₃N₄ e que sua elevada resistência é atribuída a essas formas (Kawai *et al.*, 2001). A Figura 3.3 apresenta uma fotomicrografia do nitreto de silício, evidenciando a estrutura alongada do β -Si₃N₄.

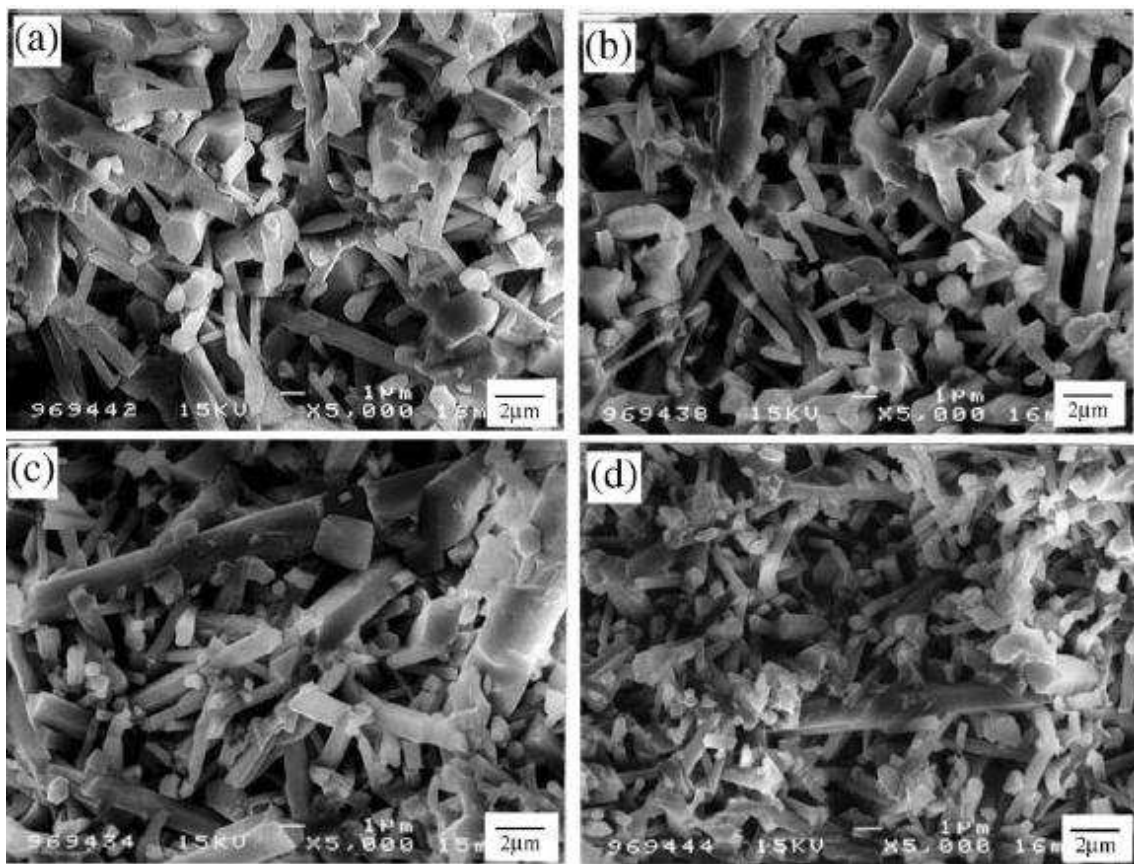


Figura 3.3 - Fotomicrografia do Si_3N_4 poroso.

FONTE: Kawai *et al.*, 2001.

Resultados de pesquisas observados na literatura demonstram que as propriedades das cerâmicas de Si_3N_4 são intimamente relacionadas com sua microestrutura. O controle e o projeto da microestrutura têm levado a melhoria nas propriedades das cerâmicas de Si_3N_4 (Jiang *et al.*, 1999).

A mais importante consequência da transformação da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ para $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ é a mudança morfológica observada nos grãos. A presença de grãos β alongados (aciculares) mostra grande potencial para melhoria das propriedades da fratura através de vários mecanismos reportados, tais como trinca por deflexão, arrancamento de grãos, etc. Não obstante, o aumento na resistência à fratura, o aumento da fase β é acompanhado pela redução na dureza e no módulo de elasticidade. Conseqüentemente, o entendimento e controle da formação da fase são críticos para o desenvolvimento da

microestrutura visando a uma melhoria nas propriedades mecânicas (López *et al.*, 1998).

3.2.2 Aspectos microestruturais do ferro silício

Os silicatos de ferro apresentam muitas fases e têm sido muito estudados por suas propriedades pouco comuns. De acordo com o diagrama de fase binário do Fe-Si (Figura 3.4), o FeSi_2 existe em duas fases cristalográficas: o $\beta\text{-FeSi}_2$ um semicondutor, estável em temperaturas abaixo de 900°C e o $\alpha\text{-FeSi}_2$ metálico e estável em temperaturas acima de 900°C . Outra fase FeSi_2 metálica cúbica ($\gamma\text{-FeSi}_2$) com uma estrutura do tipo da fluorita, que só pode ser produzida sob condições restritas, foi descoberta e está sendo estudada (Xu *et al.*, 2004; Molnár *et al.*, 2004).

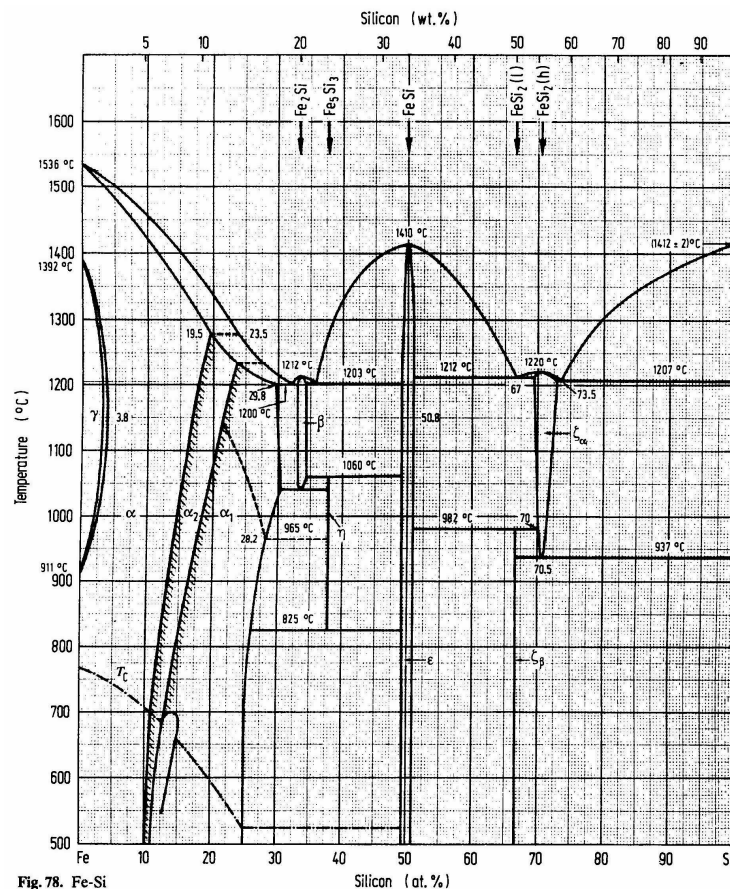


Fig. 78. Fe-Si

Figura 3.4 - Diagrama de equilíbrio de fase binária do Fe-Si.

FONTE: Kubaschewski, 1982.

As características microestruturais das fases polimórficas do ferro silício são apresentadas na Tabela III. 4.

Tabela III.4 - Relação de características microestruturais das fases polimórficas do ferro silício.

Fase	Estrutura cristalina	Dimensões da célula (nm)		
		a	b	c
α -FeSi ₂	tetragonal	0,2695	0,2695	0,514
β -FeSi ₂	ortorrômbica	0,9863	0,7791	0,7833

FONTE: Xu *et al.*, 2004; Han *et al.*, 2006.

A morfologia das partículas do pó de ferro silício pode ser observada na Figura 3.5.

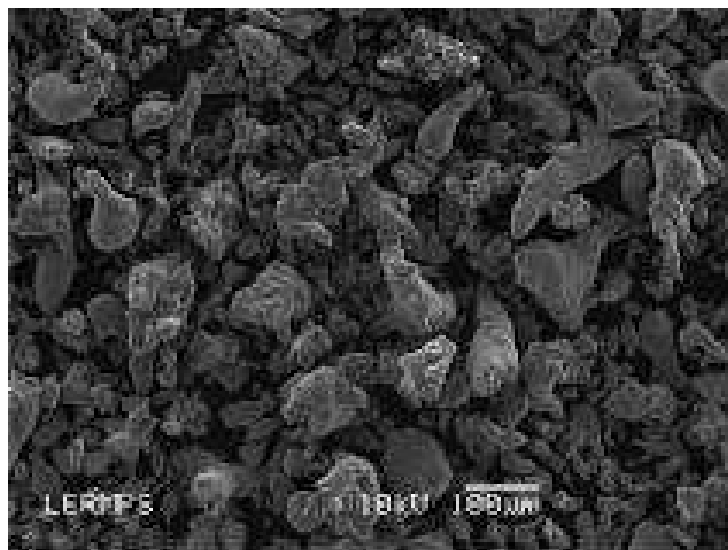


Figura 3.5 - Fotomicrografia da morfologia das partículas de FeSi.

FONTE: Cherigui *et al.*, 2005.

3.3 Massa de tamponamento

A tecnologia para altos-fornos tem apresentado grande progresso nos últimos dez anos, maior produtividade, melhor qualidade do metal produzido, proporcionando estabilidade operacional, segurança e prolongamento da

campanha do revestimento refratário. Como consequência dessa evolução, os refratários para furo de corrida dos altos-fornos estão sujeitos à maiores solicitações, notável aumento da vazão de gusa, tempo de corrida mais longo, bem como aumento da temperatura do líquido (Lopes, 2002).

As massas de tamponamento com adições de não-óxidos foram projetadas e desenvolvidas para atender às necessidades acima descritas. Elas são importantes para manter estável a operação do alto-forno, proporcionar corridas mais longas e proteger a parede e a sola do cadinho nas regiões próximas ao furo de corrida. A melhoria desta performance das massas tem sido obtida pelo desenvolvimento de novas matrizes e adição de carbetos de silício, nitreto de ferro silício, etc. O nitreto de ferro silício tem sido usado como uma matéria-prima especial para quase todos os tipos de furo de corrida, devido a apresentar boa refratariedade e resistência à corrosão (Lopes, 2002; Izuka *et al.*, 1996).

As massas de tamponamento de furos de corrida de altos-fornos são materiais utilizados para vedar os furos de corrida desses equipamentos no final das corridas. Quando uma massa é injetada no furo de corrida, a escória e o gusa remanescentes, que ainda escoam por esse furo, devem ser conduzidos de volta para dentro do alto-forno a fim de que esse furo possa ser devidamente preenchido somente com a massa, sem se misturar com esses materiais. Em contra-partida, na abertura da corrida, essa massa que foi anteriormente injetada dentro do furo, curada e sinterizada, deve permitir relativa facilidade de perfuração quando vazada por uma perfuratriz. Assim, essa massa é um refratário monolítico importante para permitir operações de vazamento estáveis do alto-forno (Bassalo, 2006).

As principais características que uma massa de tamponamento deve possuir para conferir um bom desempenho são (Bassalo, 2006):

- boa plasticidade no canhão para garantir uma adequada injeção no furo de corrida;
- rápido endurecimento, depois de injetada, para a devida vedação do furo de corrida e redução do tempo de exposição do canhão em frente ao mesmo;
- boa permeabilidade, para assegurar a saída dos gases formados (voláteis do piche líquido ou resina);
- boa aderência na massa remanescente das regiões internas do furo de corrida e no “cogumelo” formado;
- relativa facilidade ao corte pela ferramenta usada na preparação da corrida (barra imersa) ou na abertura do furo de corrida (broca);
- boa condição de vida em estoque, sem ocorrência de endurecimento excessivo durante seu período de validade, o que viria a prejudicar sua injetabilidade;
- ser compatível com a estrutura refratária interna do alto-forno e;
- ser ambientalmente segura.

3.3.1 Tipos de massas de tamponamento

As primeiras massas de tamponamento utilizadas eram compostas por matérias-primas de baixa pureza, como chamote de baixo teor de alumina, areia, argila e a base de água. Como os equipamentos utilizados para operação de massas de tamponamento não eram suficientemente potentes, era necessário que as massas tivessem um teor de água de 15% a 18%, o que provocava uma considerável retração do material, com surgimento de trincas. Entre os anos de 1960 e 1965, misturas baseadas em chamote silico-aluminoso, argila, coque, piche e alcatrão foram utilizados, mas ainda era necessário um teor de água próximo a 15% em peso, para que fosse atingida a plasticidade requerida (Scudeller, 1997).

Com o surgimento de modernos altos-fornos, de elevada capacidade de produção, as condições de operação dessas massas se tornaram cada vez

mais severas. As corridas mais longas, acompanhadas de escórias mais corrosivas e de uma maior vazão do banho, passaram a exigir massas de tamponamento de desempenho elevado. Foi necessária a formulação de novas massas de tamponamento, com o intuito de melhor atender a essas solicitações, constituídas basicamente pelos seguintes componentes (Scudeller, 1997):

- agregados de materiais refratários convencionais, como argila refratária e pirofilita;
- agregados de materiais refratários especiais, como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC e $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$;
- aditivos especiais, como Si metálico, Si_3N_4 e Fe-Si;
- material carbonáceo, como o coque e;
- ligante à base de alcatrão ou resina fenólica.

As massas de tamponamento de furos de corrida de altos-fornos, considerando-se o tipo de ligante usado na sua fabricação, podem ser classificadas em três grandes grupos (Bassalo, 2006):

- 1- Massas ligadas a piche líquido ou alcatrão;
- 2- massas ligadas a resinas e;
- 3- massas ligadas a misturas de ligantes sintéticos que substituem o piche e/ou a resina.

O piche líquido, como ligante, contribui com propriedades interessantes. Entretanto, possui o inconveniente de conter “benzopireno”, que é considerado carcinogênico e, portanto, nocivo à saúde. Nos altos-fornos de 3 e 4 furos de corrida é mais comum o uso de massas ligadas à piche líquido. São altos fornos de grande porte, cujos projetos de concepção são japoneses, e nos quais se usam blocos de silimanita ou alta alumina nos furos de corrida (Bassalo, 2006).

As massas ligadas à resina também desempenham função importante em determinados furos de corrida de altos-fornos chamados de furos frios (blocos de carbono). No entanto, contém “formaldeído”, que também é considerado prejudicial à saúde humana. Finalmente, em especial na Europa, onde a regulamentação ambiental é bastante rigorosa, começam a ser utilizados ligantes ou misturas de ligantes sintéticos (Bassalo, 2006).

Estes alto-fornos, normalmente são de projetos europeus, com blocos de furo de corrida de carbono microporoso, também chamados de “furos frios”. No caso de massas ligadas à resina, a velocidade de endurecimento e sinterização podem ser melhor controladas pela adição de aditivos especiais (agentes endurecedores) durante sua fabricação, contribuindo para reduzir, de forma significativa, a ocorrência de vazamentos com furo úmido ou “*splash*” (Bassalo, 2006).

Embora massas ligadas à resina sejam indicadas para altos-fornos de 1 e 2 furos de corrida, existem muitos casos de massas ligadas com misturas de piche-resina ou mesmo somente ligadas à piche usadas em alto-fornos na América Latina, incluindo o Brasil. A opção pelo tipo de massa a ser usada depende do balanço entre as exigências técnicas e ambientais (Bassalo, 2006).

3.3.2 Matérias-primas utilizadas na fabricação das massas de tamponamento

As massas de tamponamento são constituídas por várias matérias-primas em diversas frações granulométricas, visando conferir adequada distribuição de tamanho de partículas para um necessário empacotamento e densificação da estrutura refratária formada após aplicação. Isto é necessário para aumentar a resistência mecânica dessa estrutura frente às solicitações como a erosão do gusa e dificultar a penetração e corrosão da escória. Como conceito, considera-se como agregado refratário o material de granulometria superior a 212 µm, e como matriz refratária o material passante nessa malha. A matriz

refratária é a porção mais importante da massa na densificação de suas propriedades físico-mecânicas (Bassalo, 2006).

Na Tabela III. 5 são mostradas as principais matérias-primas constituintes das massas de tamponamento e suas principais funções.

Tabela III. 5 - Funções principais das várias matérias-primas nas massas.

Matérias-primas	Funções principais
Alumina fundida, bauxito sinterizado, chamote sinterizado	Agregados de base, materiais importantes; refratariedade
Argilo-mineral	Plasticidade; injetabilidade
Pirofilita	Plasticidade; expansão (500/2300°C)
Sílica, areia	Expansão (600/1000°C)
Cianita	Expansão (>1200°C)
Alumina calcinada fina, sílica fina	Sinterização, formação de mulita, expansão
Zircônita, cromita	Aditivos especiais, spalling, corrosão
Carbeto de silício, carbono	Resistência à corrosão
Nitreto de ferro silício	Resistência à erosão, corrosão
Pós-metálicos	Resistência à erosão, sinterização
Coque, carbono ultra-fino	Perfuração; resistência à corrosão
Piche, resina, óleos especiais	Ligantes; aglomerantes; coesão

FONTE: Bassalo, 2006.

A qualidade das matérias-primas tem sido melhorada e, a formulação das massas de tamponamento pode conter mais de 15 tipos diferentes de matérias-primas. É importante ressaltar que a distribuição granulométrica dessas matérias-primas é muito importante e influencia na absorção resina/piche, definindo a consistência da massa, a densidade à verde e, também, a velocidade de sinterização durante a reação (Lopes, 2002).

As funções de cada matéria-prima utilizada em massas de tamponamento são descritas a seguir (Scudeller, 1997):

- argila plástica: usada para facilitar a formação da parede de proteção no interior do cadinho do alto-forno. Seu uso também melhora consideravelmente a adesão, além de agir como lubrificante, facilitando a injeção da massa no furo de corrida. Ela também promove a sinterização por agir como ligante cerâmico;
- finos de coque com o teor máximo de cinzas de até 24%: aumentam a porosidade/permeabilidade da massa, facilitando o desprendimento de voláteis. Além disso, devido à atmosfera redutora produzida pelo coque, os outros componentes carbonáceos tornam-se menos propensos à oxidação;
- chamote sílico-aluminoso e bauxito sinterizado com refratariedade acima de 1700°C: melhoram a resistência mecânica, reduzindo a porosidade aparente e melhorando a estabilidade volumétrica da massa;
- carbetto de silício: usado, principalmente, para melhorar a resistência à corrosão, contribuindo também para reduzir a oxidação dos outros materiais carbonáceos;
- piche em pó com um alto ponto de amolecimento (>150°C) e resina β (>22%): são incorporados à massa como fonte de carbono muito fino e disperso, que ajuda a reduzir a porosidade e em consequência a infiltração da escória e;
- resina Novolac em pó: começa a polimerizar em temperaturas acima de 130°C, formando um gel com ligações de carbono tridimensionais, que melhora a resistência à flexão à quente e promove a cura da massa dentro do furo em cerca de 3 à 10 minutos.

O carbetto de silício possui boa resistência tanto à abrasão quanto à corrosão. Por isso, ele é utilizado na matriz e no agregado das massas sílico-aluminosas, diminuindo seus índices de corrosão da faixa de 100 à 120 para 50 a 60 (Figura 3.6). O nitreto de silício, assim como o carbetto de silício, possui

ligações covalentes, não sendo molháveis pela escória e atuam como agente sinterizante. Assim, a adição de Si_3N_4 em massas aluminosas diminui o seu índice de corrosão pela escória (Figura 3.7) (Scudeller, 1997).

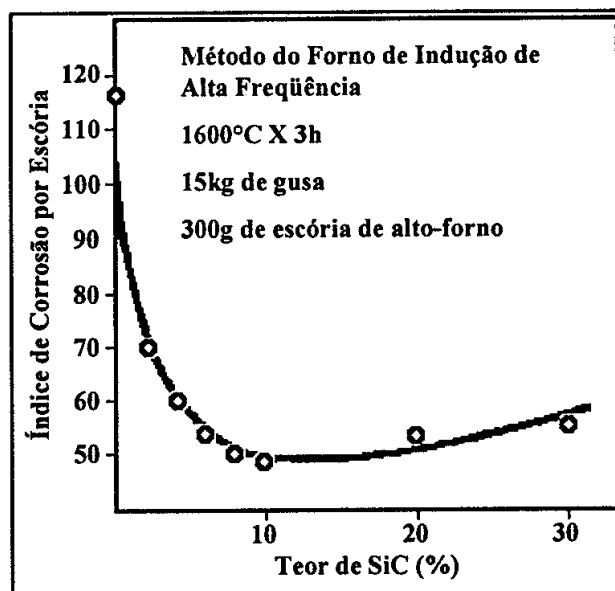


Figura 3.6 - Relação entre o teor de SiC e o índice de corrosão pela escória, em refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$.

FONTE: Mitsui *et al.*, 1988.

O efeito detalhado da adição de nitreto de ferro silício em massa de tamponamento não é totalmente explicado. Muitos autores apresentaram reações baseadas em escalas laboratoriais. Os experimentos confirmaram todas as reações termodinâmicas, mas o comportamento dessas reações dentro do alto forno não é bem explicado, uma vez que é extremamente difícil definir todas as variáveis envolvidas. A adição do nitreto de ferro silício à massa de tamponamento resulta no desenvolvimento de ligação de SiC, na matriz, e geração contínua dos gases N_2 e CO ; tendo um papel importante na melhoria das propriedades das massas. No entanto a literatura não esclarece como e quais propriedades são melhoradas (Lopes, 2002; Izuka *et al.*, 1996).

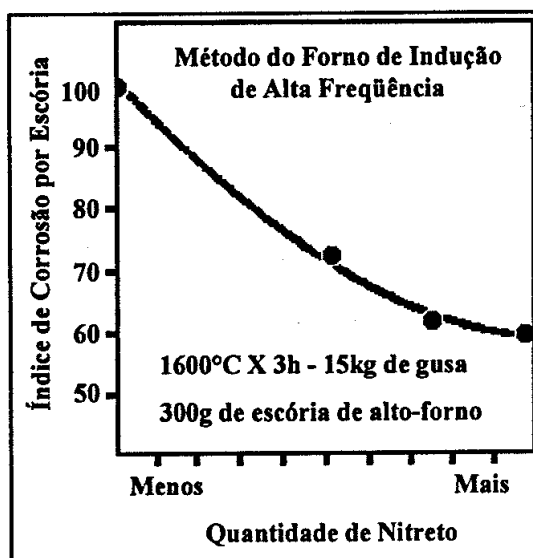


Figura 3.7 - Relação entre o teor de Si_3N_4 adicionado e o índice de corrosão das massas de tamponamento pela escória.

FONTE: Sugita *et al.*, 1983

A Tabela III. 6 apresenta as principais reações observadas, em massas de tamponamento com estrutura de alta alumina.

Tabela III. 6 - Principais reações das massas de tamponamento.

Temperatura (°C)	Reações
~ 1000°C	$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
1100°C	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$
1200°C	$9\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{N}_2$
1300°C	$3\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{N}_2$ ($\text{FeSi} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{SiC}$)
1400°C	$3\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{N}_2 + 2\text{SiC}$ $9\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{Fe}_3\text{Si} + 3\text{CO} + \text{N}_2$

FONTE: Lopes, 2002.

Acima de 1200°C, a reação entre o SiO_2 , Fe_2O_3 e C, se torna favorável, formando SiC, Fe_3Si e CO na forma de gás. Nessa mesma temperatura o Fe e

o Si_3N_4 reagem, onde Si_3N_4 é decomposto e Fe_3Si e N_2 , na forma de gás, são gerados.

Em torno de 1300°C , a reação entre o Fe e o Si_3N_4 forma FeSi e N_2 em forma de gás. Ainda nessa faixa de temperatura, o FeSi formado, reage com o C, formando SiC e Fe. À 1400°C , ocorre reação entre Fe, Si_3N_4 e C, formando SiC e Fe_3Si , e gerando N_2 gasoso.

Os gases são gerados constantemente acima de 1000°C . Os produtos finais são SiC e Fe_3Si .

3.3.3 Influência da adição do nitreto de ferro silício em massa de tamponamento

Existem diversas propriedades importantes na aplicação de massa de tamponamento para alto-forno. Como já mencionado, essas propriedades são necessárias para estender a duração do tempo de tamponamento, proteger os refratários do cadinho e reduzir a manutenção do furo. O uso do nitreto de ferro silício como uma das matérias-primas para massa de tamponamento tem se tornado comum e o efeito dessa adição tem apresentado benefícios para a massa (Izuka *et al.*, 1996).

A Figura 3.8 mostra uma mudança na composição das fases de massas de tamponamento após tratamento térmico. Observa-se um decréscimo de Si_3N_4 e um aumento de SiC , com o aumento da temperatura.

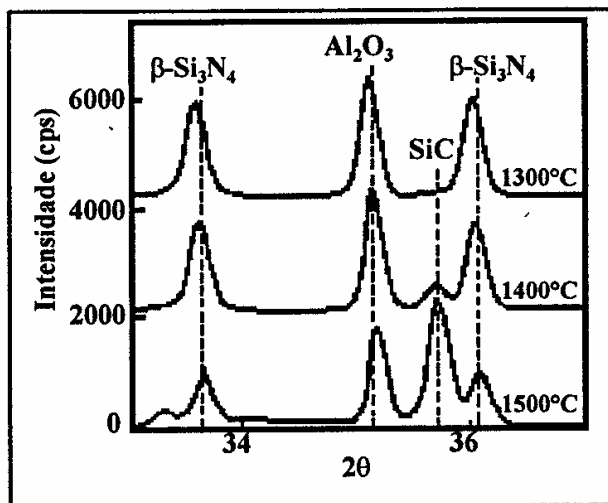


Figura 3.8 - Mudança na composição de fases após tratamento térmico.

FONTE: Izuka *et al.*, 1996.

As Figuras 3.9 e 3.10 podem ilustrar o benefício da adição do nitreto de ferro silício em massas de tamponamento. Verifica-se que quanto mais nitreto é adicionado, maior é a resistência à corrosão das massas de tamponamento. Os resultados que estão ilustrados nas figuras foram obtidos por testes convencionais de ataque por escória (Lopes, 2002).

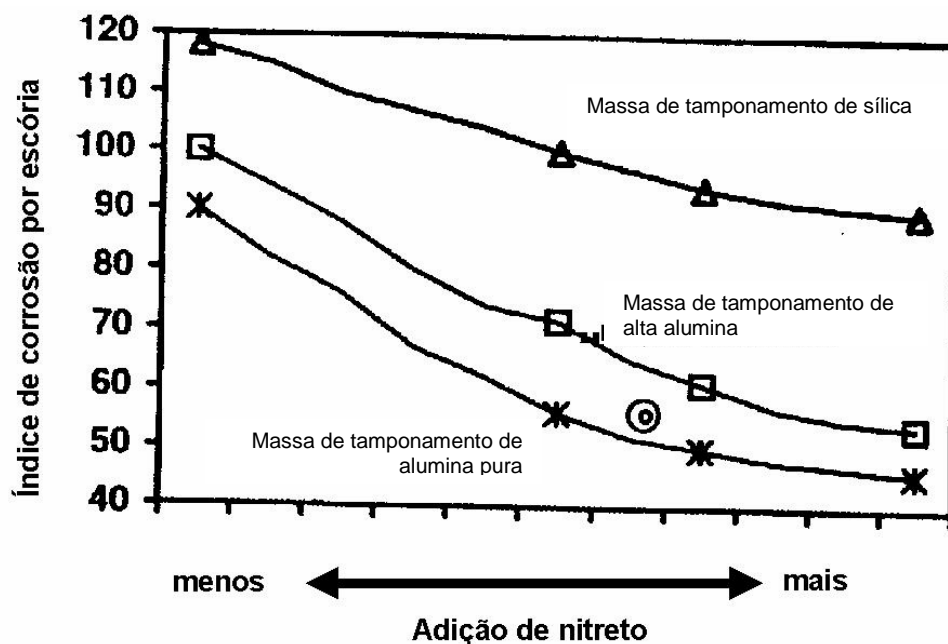


Figura 3.9 - Relação entre adição de nitreto de ferro silício e índice de corrosão.

FONTE: Muroi, 1999.

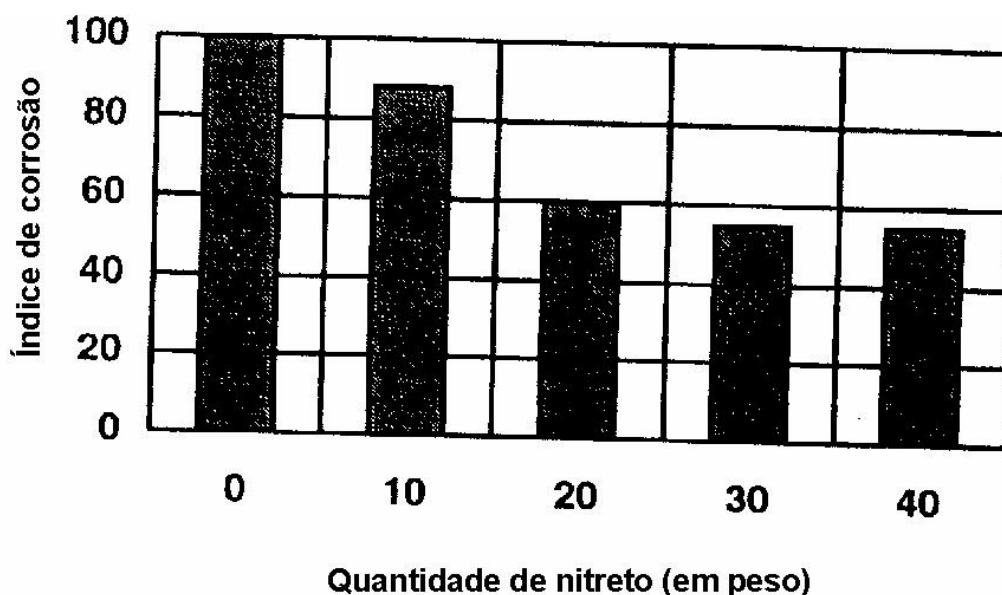


Figura 3.10 - Relação entre o teor de nitreto de ferro silício e o índice de corrosão a 1400°C.

FONTE: Denka, 1990.

Estes resultados, em escala laboratorial, são confirmados durante a aplicação destes materiais. Na década passada todos os altos-fornos de grande porte no Japão, Europa e Brasil aplicaram massas de tamponamento com aumento de quantidade de nitreto de ferro silício, obtendo melhores performances e reduzindo o consumo específico destes materiais (Lopes, 2002).

É sabido que o nitreto de ferro silício adicionado, por si próprio, não é diretamente responsável pelo ganho de performance. Fatores como: condições operacionais dos altos-fornos, temperatura do ferro gusa e procedimento de abertura e tamponamento do furo de corrida, são também muito importantes e necessitam ser cuidadosamente controlados (Lopes, 2002).

4. METODOLOGIA

Uma vez definido o tema da dissertação de mestrado, procurou-se artigos técnicos, bibliografias nacionais e internacionais que abordassem assuntos relativos ao tema proposto. O objetivo da busca foi adquirir embasamento teórico, científico e conhecimento das técnicas de investigação que seriam utilizadas nas caracterizações dos materiais.

O programa experimental consistiu na caracterização do nitreto de ferro silício, e na avaliação dessa matéria-prima durante tratamentos térmicos na massa de tamponamento.

4.1 Caracterização estrutural do nitreto de ferro silício

Neste trabalho foram avaliadas amostras de dois materiais de fabricantes diferentes, Denka e Ybiden, os quais foram denominados respectivamente, material A e material B.

Os materiais em estudos foram caracterizados através dos ensaios descritos à seguir.

4.1.1 Composição química

- Fluorescência de raios X

Através desta técnica pretendeu-se conhecer qualitativamente os elementos químicos presentes nas amostras. Os espectros de fluorescência forneceram picos de alta, média e baixa intensidade e elementos presentes na forma de traços.

O equipamento utilizado foi da marca Philips, modelo PW2400. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises por Raios X, do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

- Análise química

A análise química foi realizada nos laboratórios da empresa Magnesita. Para o teor de carbono, utilizou-se o equipamento Leco CS-200 e CS-244. Para o teor de nitrogênio e oxigênio, o equipamento foi Leco TC-436. Para a determinação dos demais elementos químicos, o equipamento utilizado foi o espectrômetro de fluorescência de Raios X, da marca Philips Magix Pro. Com essas análises, buscou-se a composição química quantitativa dos materiais.

4.1.2 Difração de raios X

As amostras foram submetidas à análise semiquantitativa por difratometria de raios X, realizada em um Difratorômetro da marca Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, varredura com passo de 0,060 e tempo de coleta de 1,0 segundo por passo, num intervalo de varredura de 4° até $90^\circ 2\theta$.

O método de análise baseia-se na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e em uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*. As análises foram realizadas no Laboratório de Difratometria de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura / EDS

As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM – 6360LV, com espectrômetro de raios X dispersivo em

energia (EDS) acoplado, da marca Thermo Noran, modelo Quest. A microestrutura foi avaliada utilizando elétrons retroespalhados.

A utilização da microsonda acoplada objetivou uma análise química semi-quantitativa e pontual. Foram realizadas várias análises pontuais em campos diversos das amostras. Para a realização desse ensaio o material foi colocado numa fita e depois realizou-se o recobrimento com carbono.

- Avaliação dimensional e morfológica

Com o intuito de avaliar a morfologia e tamanho das partículas de nitreto de ferro silício, foi realizado uma dispersão destes materiais. Utilizou-se 10mg de cada amostra, em separado, que foram diluídas em 50mL de água destilada. Depois da diluição, através de um conta-gotas, o material foi colocado sobre um substrato metálico. Esse foi levado à estufa para evaporação da água. O substrato metálico com as partículas dispersas foi analisado no microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados para facilitar a identificação das partículas. Depois de identificadas às partículas, utilizou-se elétrons secundários para obtenção das fotomicrografias, a Figura 4.1 evidencia esquematicamente o processo de dispersão utilizado.

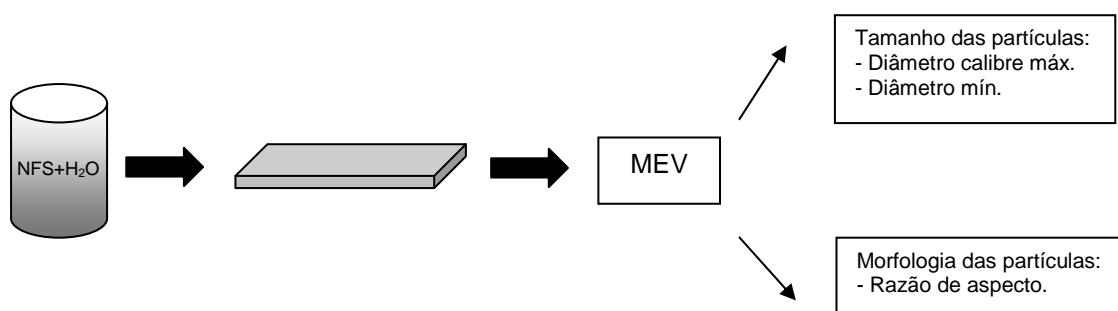


Figura 4.1 - Desenho esquemático do processo de dispersão das partículas.

As fases analisadas foram o α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 e FeSi_2 . Utilizou-se uma amostragem de 30 partículas de cada fase do nitreto de silício. Para a análise

do FeSi_2 foram utilizadas 15 partículas, devido à dificuldade de identificação causada pelo substrato metálico.

Para a avaliação do tamanho das partículas, foram observados o diâmetro calibre máximo e o diâmetro mínimo. O diâmetro calibre máximo é a maior distância entre dois planos paralelos de uma partícula, o diâmetro mínimo é o valor da distância de dois planos paralelos perpendiculares ao diâmetro calibre máximo (Underwood, 1970; Shea *et al.*, 1975; Hammel *et al.*, 1997).

Para a observação da morfologia das partículas, foi utilizado o método da razão de aspecto, que se trata da correlação do diâmetro maior da partícula pelo seu diâmetro menor (Shea *et al.*, 1975; Hammel *et al.*, 1997).

Para uma caracterização mais completa de uma estrutura particulada o conhecimento da distribuição das partículas se faz de grande importância. A curva de distribuição é um dispositivo de difícil controle para a maioria das aplicações práticas. Então, parâmetros numéricos são usados adequadamente para definir uma curva de distribuição. Normalmente são empregados 3 parâmetros numéricos (Underwood, 1970):

- Média do diâmetro;
- desvio padrão da média e;
- número total de partículas.

A relação entre esses três parâmetros fornece a curva de distribuição por frequência, em que se pode verificar a frequência com que se apresentam as partículas em determinadas faixas. Neste caso adotou-se 7 faixas.

4.1.4 Análises termo-gravimétricas

Foram realizadas análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) nos nitretos de ferro silício com taxa de aquecimento de 5°C por minuto, na faixa de 20°C a 1400°C.

As atmosferas utilizadas foram de argônio e oxigênio. O intuito da utilização da atmosfera de argônio foi avaliar a variação de massa e possíveis reações em uma atmosfera inerte. A atmosfera com oxigênio foi utilizada para avaliar a oxidação do material. As análises foram realizadas nos laboratórios da empresa Magnesita. O equipamento utilizado foi Netzch STA 409C.

4.1.5 Granulometria a laser

A distribuição granulométrica das partículas foi obtida por granulometria a laser. O equipamento utilizado para o ensaio foi um Cilas modelo 1064L. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

Para os ensaios, as amostras foram passadas na peneira de #48 (300 µm), para evitar o entupimento de material no equipamento, conforme o manual do mesmo sugere. As amostras foram diluídas em 150 mL de água destilada, homogeneizadas e diluídas novamente em água destilada com dispersante (hexametáfosfato de sódio). Antes da realização do ensaio, as amostras permaneceram em ultra-som durante um minuto, com a intenção de se obter uma boa dispersão das partículas para a execução do ensaio.

4.1.6 Porosimetria de mercúrio

Esta técnica é normalmente utilizada para determinar o tamanho dos poros, densidade aparente, porosidade aparente, área específica entre outros.

O princípio da técnica se baseia no fato do mercúrio não ser molhável por muitas substâncias. Assim, ele apresenta limitada penetração espontânea nos poros abertos destas substâncias a menos, que, sobre ele, seja aplicada uma pressão (Scudeller, 1997).

O porosímetro utilizado foi Pore Sizer 9320 da Micromeritics, com capacidade máxima de 322,7Mpa (46800psi). Para realização desse ensaio a amostra foi colocada num tubo de vidro chamado penetrômetro. Na Figura 4.2 vê-se, esquematicamente, o penetrômetro com a amostra. Os ensaios foram realizados em laboratórios da empresa Magnesita.



Figura 4.2 - Representação esquemática do penetrômetro com a amostra e mercúrio.

4.1.7 Adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)

A intrusão de mercúrio é uma das técnicas mais empregadas para a caracterização física de materiais cerâmicos, fornecendo boas informações sobre a distribuição volumétrica dos poros com dimensões entre 150 e 0,003 μm . No entanto, o modelo empregado nos cálculos considera todos os poros com geometria cilíndrica, o que compromete a confiabilidade dos resultados quando as dimensões envolvidas são inferiores a 0,01 μm (Santilli *et al.*, 1993).

Uma das vantagens do método BET é a de que ele permite analisar sólidos com poros extremamente pequenos, varrendo desde dimensões subnanométricas (<0,5nm) até aproximadamente 180nm.

Brunauer, Emmett e Teller (BET) propuseram, em 1938, um modelo para determinar a área específica de sólidos. Essa área é tomada como o valor mais provável de uma área que mede a superfície de um sólido; ela é definida como a área superficial recoberta por cada molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em um volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de um sólido com uma camada monomolecular (Santilli *et al.*, 1993; Brunauer *et al.*, 1938).

O equipamento utilizado foi o Autosorb-1 Quantachrome. Inicialmente foi feita a degaseificação do material a uma temperatura de 100°C, a preparação dos materiais se deu por pó passante na peneira de 400 mesh. O método utilizado foi o BET (adsorção de nitrogênio a 77 K). Com essa técnica é possível obter resultados quanto ao tamanho médio de poros, volume de poros e área superficial específica. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.1.8 Picnometria com hélio

O equipamento utilizado foi o modelo Multipycnometer (Quantachrome). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG.

As amostras foram preparadas na forma de pó passante na peneira de 400 mesh. De acordo com os procedimentos sugeridos pelo fabricante do equipamento, foram efetuadas seis medidas para cada amostra. O resultado da medida nos fornece o valor da densidade verdadeira do material.

4.1.9 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia é uma técnica utilizada desde 1940 por cientistas russos. É uma técnica que permite analisar as ligações químicas existentes em uma amostra. As ligações dos átomos, que formam as moléculas, possuem

freqüências específicas de vibrações que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração (Neli, 2002; Biasotto, 2005).

Uma fonte laser de infravermelho é focalizada na amostra e, dependendo do comprimento de onda de luz absorvida pela ligação molecular, tem-se sua característica química em forma de um espectro (Nunes, 2005).

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios foi um Perkin Elmer, modelo Paragon - 1000. O método utilizado foi a reflectância difusa. A preparação das amostras se deu por meio de um pó passante na peneira de 400 mesh. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

Para a obtenção do espectro na região do infravermelho foram utilizadas 2 mg dos nitretos de ferro silício e 60 mg de KBr (brometo de potássio). O KBr foi adicionado a cada amostra, em separado, e as misturas, na forma de pó, foram cominuídas no gral separadamente.

4.2 Massas de tamponamento

Para esta avaliação, foram realizados tratamentos térmicos nas massas para posteriores análises laboratoriais.

Foram avaliadas duas massas de tamponamento: uma com 15% de nitreto de ferro silício em sua composição e, a outra, com 30% de nitreto de ferro silício em sua composição. Essas foram denominadas M1 e M2, respectivamente.

4.2.1 Tratamento térmico

Com o intuito de se avaliar a evolução microestrutural e o comportamento das massas, foram definidas as seguintes temperaturas de tratamento térmico:

- 1000°C;
- 1200°C e;
- 1400°C.

Os corpos-de-prova foram alojados em uma caixa metálica e recobertos com coque, evitando a oxidação desses materiais. O tempo do tratamento para cada temperatura foi de 5 horas.

Os tratamentos térmicos foram realizados na Magnesita.

4.2.2 Difração de raios X

As amostras foram submetidas à análises semiquantitativas por difratometria de raios X.

Foram identificadas as fases das massas de tamponamento curadas à 350°C e tratadas termicamente nas temperaturas definidas. A intenção foi avaliar as fases presentes durante o tratamento térmico e observar o comportamento do nitreto de ferro silício.

As análises foram realizadas no Laboratório de Difratometria de Raios X, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. O equipamento utilizado foi um Difratômetro da marca Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, varredura com passo de 0,060 e tempo de coleta de 1,0 segundo por passo, num intervalo de varredura de 4° até 90° 2 θ .

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura / EDS

Através da caracterização microestrutural pôde-se conhecer a constituição das massas de tamponamento, assim como a distribuição e morfologia das fases presentes.

As amostras analisadas foram as massas de tamponamento curadas a 350°C e tratadas termicamente. As amostras foram embutidas em resina, lixadas e, logo em seguida, polidas com pasta de diamante.

Observou-se, primeiramente, a seção polida das amostras de massa de tamponamento em microscópio óptico, marca Leitz, modelo Metallux 2. Após a observação no microscópio óptico, as amostras foram metalizadas com carbono e analisadas no microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-6360LV, com espectrômetro de raios X dispersivo em energia (EDS) acoplado, da marca Thermo Noran, modelo Quest, utilizando elétrons retroespalhados. Antes de fazer as análises químicas pontuais nos campos definidos, fez-se um mapeamento de raios X da região, obtendo uma previsão das fases encontradas.

A microscopia óptica foi realizada nos laboratórios da empresa Magnesita e a microscopia eletrônica de varredura foi realizada no laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.2.4 Análises termo-gravimétricas

Foram realizadas análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) nas massas de tamponamento M1 e M2 curadas à 600°C. A taxa de aquecimento foi de 5°C por minutos, na faixa de 20°C a 1400°C.

As atmosferas utilizadas foram de argônio e oxigênio. O intuito da atmosfera de argônio foi avaliar a variação de massa e possíveis reações em uma atmosfera inerte. A atmosfera com oxigênio foi utilizada para avaliar a oxidação do material.

As análises foram realizadas nos laboratórios da empresa Magnesita. O equipamento utilizado foi Netzch STA 409C.

4.2.5 Massa específica aparente e porosidade aparente

A massa específica e a porosidade aparente foram determinadas segundo os procedimentos descritos pela norma ABNT-NBR6220.

Os materiais analisados foram as massas de tamponamento curadas a 350°C e as massas tratadas termicamente. Os ensaios foram realizados nos laboratórios da empresa Magnesita.

A saturação dos corpos-de-prova por líquido foi realizada à vácuo. O líquido utilizado foi o querosene, pois é apolar, molha o carbono e possibilita o preenchimento dos poros de forma mais adequada ao procedimento.

4.2.6 Porosimetria de mercúrio

Esta técnica é normalmente utilizada para determinar o tamanho dos poros, densidade aparente, porosidade aparente, área específica.

O porosímetro utilizado foi Pore Sizer 9320 da Micromeritics, com capacidade máxima de 322,7Mpa (46800psi). As amostras analisadas foram as massas de tamponamento tratadas termicamente. Os ensaios foram realizados em laboratórios da empresa Magnesita.

4.2.7 Adsorção-dessorção de nitrogênio (BET)

O BET permite analisar poros de dimensões muito pequenas. Essa técnica é empregada, neste estudo, visando complementar as informações de distribuições de poros das massas de tamponamento ao longo do tratamento térmico. O equipamento utilizado foi o Autosorb-1 Quantachrome.

Inicialmente foi feita a desgaseificação do material a uma temperatura de 100°C, a preparação dos materiais se deu por pó passante na peneira de 400

mesh. O método utilizado foi o BET (adsorção de nitrogênio a 77 K). Com esta técnica é possível obter resultados para as massas de tamponamento, curadas a 350°C e tratadas termicamente a 1000°C, 1200°C e 1400°C, analisando o tamanho médio de poros, volume de poros e área superficial específica. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.2.8 Picnometria com hélio

As amostras foram preparadas na forma de pó passante na peneira de 400 mesh. De acordo com os procedimentos sugeridos pelo fabricante do equipamento, foram efetuadas seis medidas para cada amostra. O resultado da medida fornece o valor da densidade verdadeira do material. O equipamento utilizado foi o modelo Multipycnometer (Quantachrome). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG.

4.2.9 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios foi um Perkin Elmer, modelo Paragon - 1000. O método utilizado foi a reflectância difusa. A preparação das amostras se deu por meio de um pó passante na peneira de 400 mesh. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

Para a obtenção do espectro na região do infravermelho, foram utilizadas 2 mg das massas de tamponamento, curadas a 350°C, e as massas tratadas termicamente e 60 mg de KBr (brometo de potássio). O KBr foi adicionado a cada amostra em separado e as misturas na forma de pó foram cominuídas no gral separadamente.

4.2.10 Resistência à compressão a temperatura ambiente

Os ensaios foram realizados segundo os procedimentos descritos pela norma ABNT-NBR 11222. Os materiais analisados foram as massas de tamponamento curadas a 350°C e tratadas termicamente. Os corpos-de-prova utilizados foram partes obtidas dos corpos-de-prova utilizados para resistência à flexão a temperatura ambiente.

Os ensaios foram realizados pelos laboratórios da empresa Magnesita. O equipamento utilizado foi a prensa Kratos, modelo 500/2000 de 10 toneladas.

A Figura 4.3 evidencia o equipamento esquematicamente e como o ensaio foi realizado.

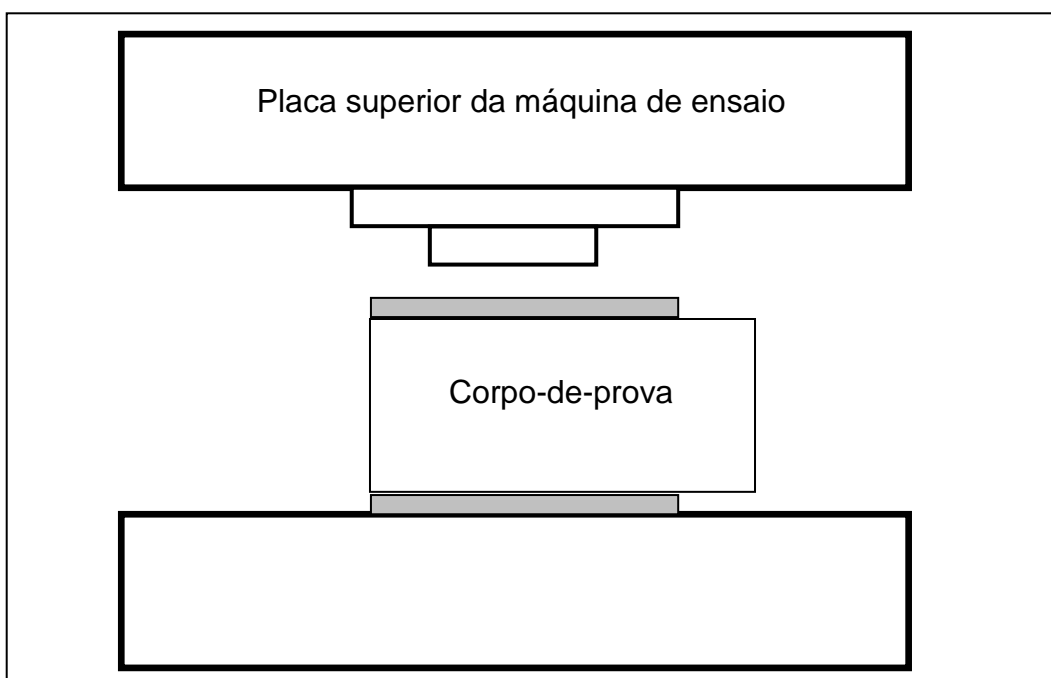


Figura 4.3 - Representação esquemática do equipamento de ensaio de resistência à compressão.

FONTE: ABNT-NBR 11222.

4.2.11 Resistência à flexão a temperatura ambiente

Para a realização deste ensaio adotou-se o procedimento interno da empresa Magnesita.

A prensa utilizada foi a prensa Kratos, modelo K-500/2000 de 2 toneladas. A distância entre apoios foi de 100 mm e a velocidade de deformação foi de 1,25 mm/min.

Os materiais analisados foram as massas curadas à 350°C e tratadas termicamente a 1200°C. A figura 4.4 evidencia o procedimento para execução deste ensaio.

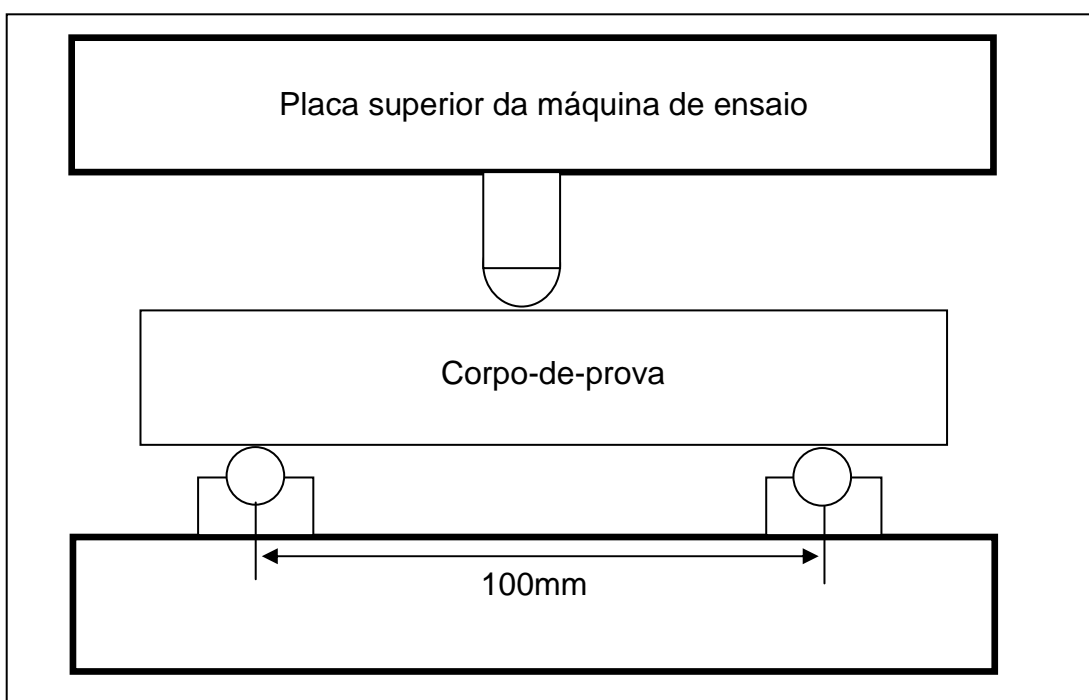


Figura 4.4 - Representação esquemática do equipamento de ensaio de resistência à flexão à temperatura ambiente.

FONTE: ABNT-NBR 11222.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização estrutural do nitreto de ferro silício

5.1.1 Composição química

- Análise química

Os resultados da análise química dos nitretos de ferro silício A e B são apresentados na Tabela V.1.

Tabela V.1 - Composição química das amostras A e B.

Elementos	Material A (%)	Material B (%)
Si	49,96	50,63
Fe	13,69	12,86
Ca	0,33	0,23
Ti	0,10	0,09
Al	1,02	0,87
N	32,50	33,72
O ₂ - Total	1,85	1,23
Mg	0,11	0,02
C - Total	0,63	0,19

Analisando os dois materiais, percebeu-se uma diferença, não significativa, na composição química destes.

- Fluorescência de raios X

Analisando os espectros de fluorescência de Raios X (Anexo I), observaram-se picos de elementos de alta, média, baixa intensidade e traços de elementos.

Nos dois materiais analisados, verificou-se que o pico de alta intensidade referiu ao silício, os picos de média intensidade foram do ferro e, os picos de baixa intensidade, do alumínio e oxigênio. Os elementos presentes como traços foram: Bi, Cu, Au, Ca, Ti, Ba, Ce, V, Cr, Mn, Ni, P, S e Mg. Na amostra B, a presença dos elementos, Ce, V e P, como traços, não foi observada.

5.1.2 Identificação de fases

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram as composições de fases mineralógicas dos materiais estudados.

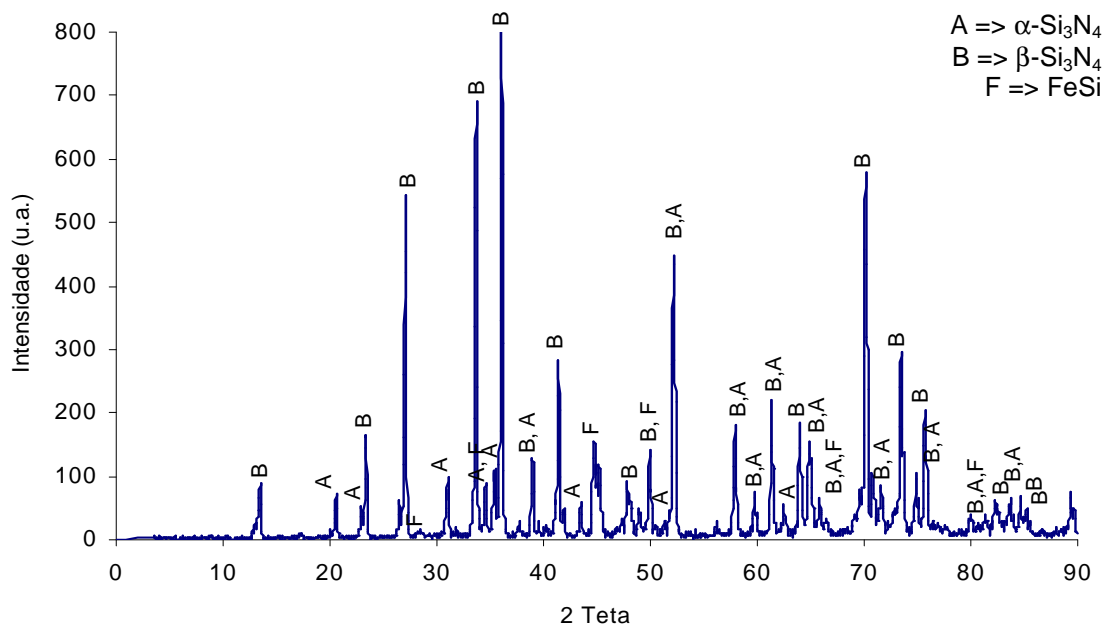


Figura 5.1 - Difratograma de Raios X da amostra A.

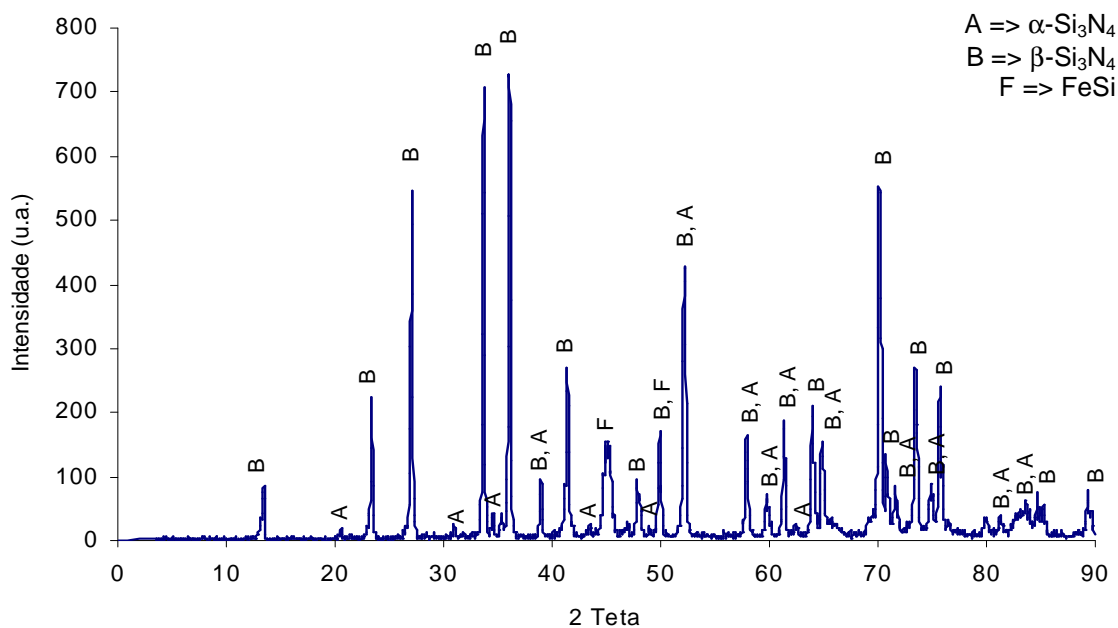


Figura 5.2 - Difratoograma de Raios X da amostra B.

O sistema em estudo é polifásico. Os resultados indicaram que o componente presente em maior quantidade, nas duas amostras analisadas, foi o β - Si_3N_4 , avaliando a presença da raia 100 deste componente nos difratogramas. Os componentes minoritários foram α - Si_3N_4 e FeSi.

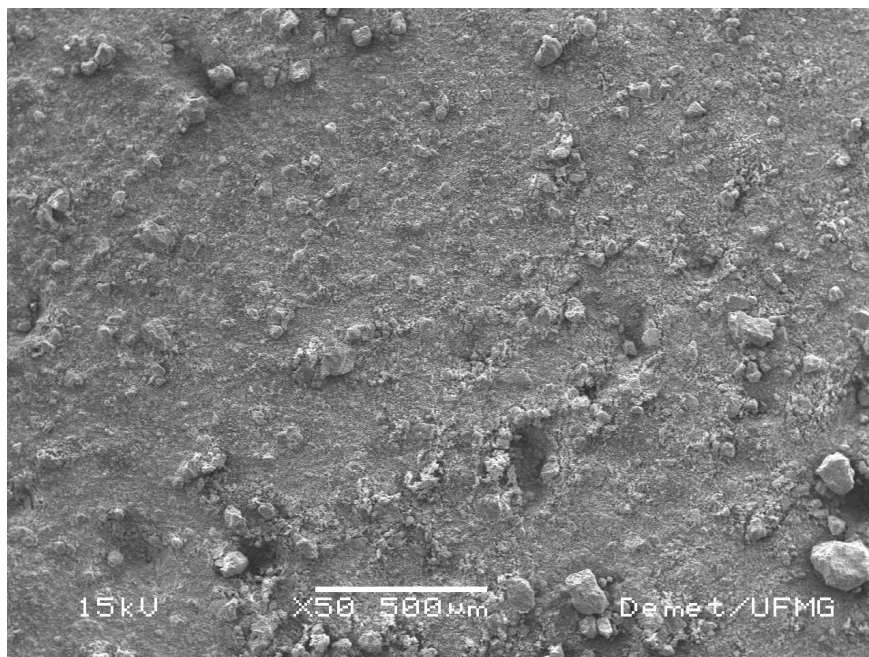
Na literatura foi encontrado que a fase presente em maior quantidade é o β - Si_3N_4 o que se confirmou com os resultados da difração de raios X dos materiais analisados.

5.1.3 Caracterização microestrutural

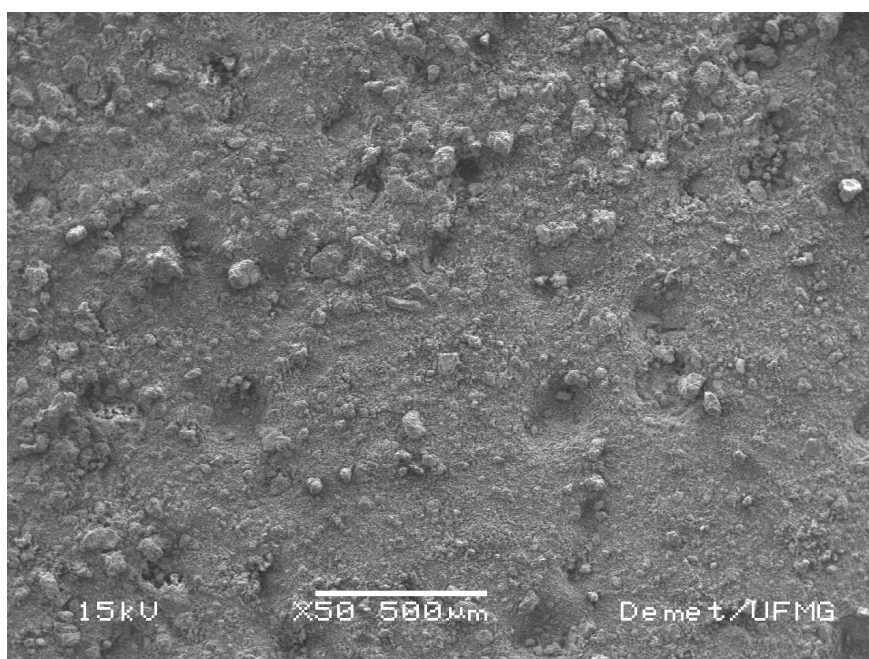
Foram feitas estimativas da composição química pontual das amostras em diversos campos, através de EDS. Durante as análises foi observada a semelhança das microestruturas das amostras.

As análises foram feitas com elétrons retroespalhados. Para observação do aspecto geral, obteve-se uma fotomicrografia das amostras utilizando elétrons

secundários (Figura 5.3) e, este campo geral foi avaliado através do EDS. Os espectrogramas podem ser observados na Figura 5.4.



a)



b)

Figura 5.3 - Fotomicrografia das amostras, em aspecto geral, aumento de 50X: a) material A b) material B.

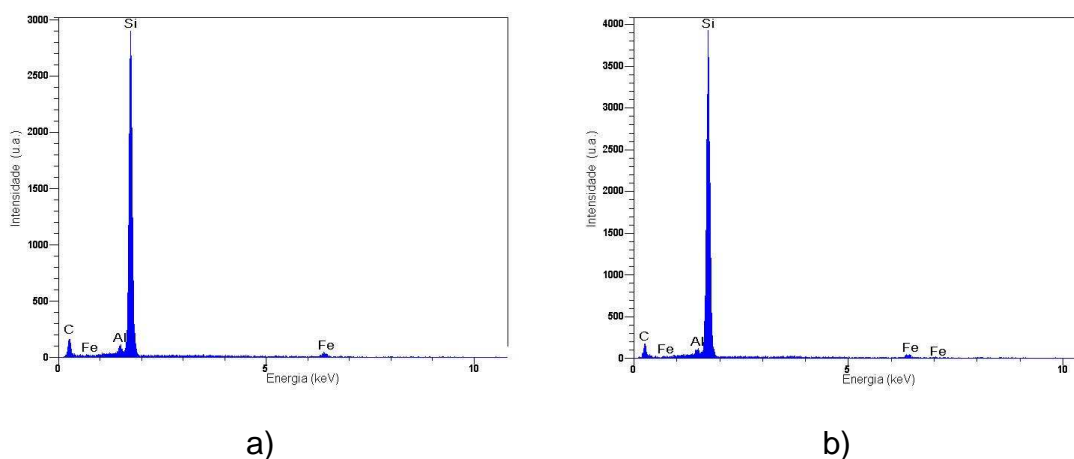
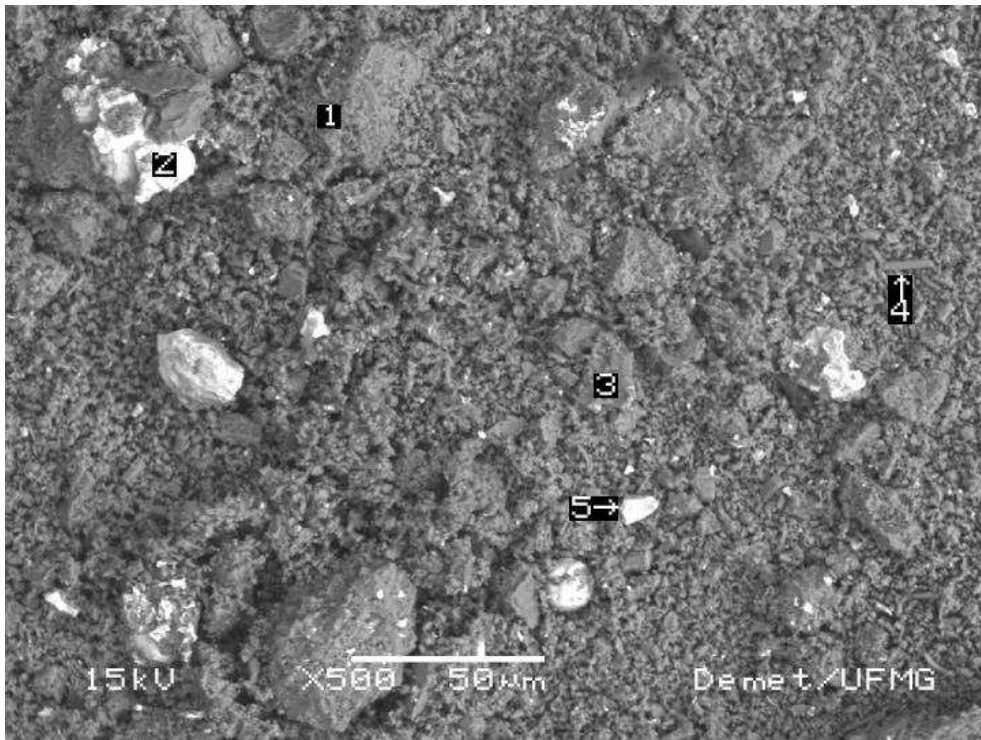
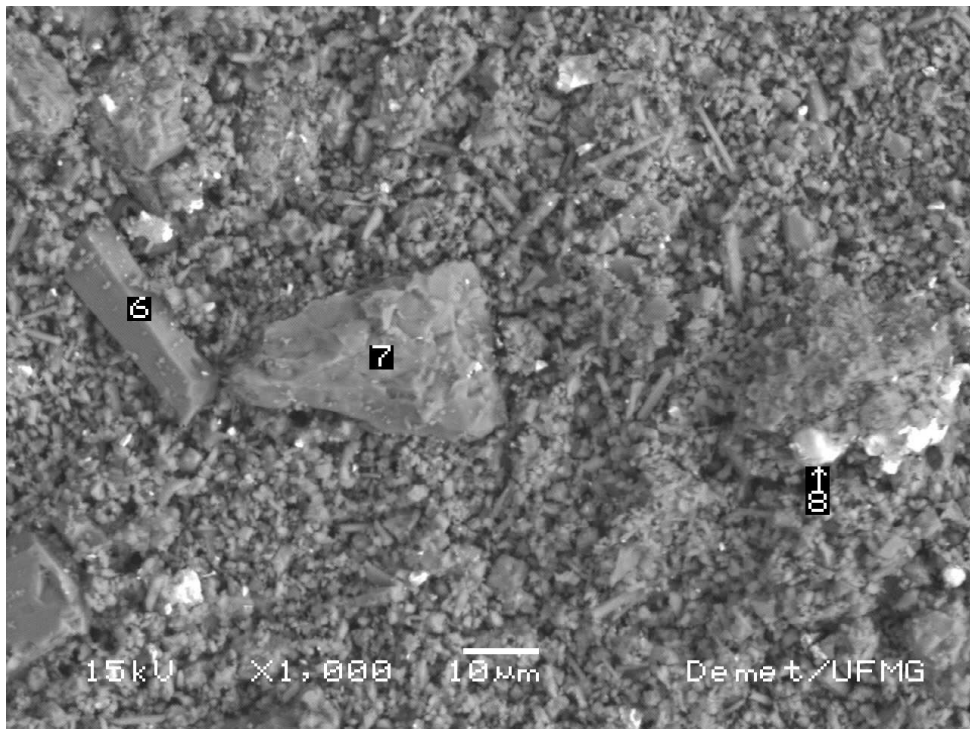


Figura 5.4 - Espectrogramas dos aspectos gerais das amostras: a) material A b) material B.

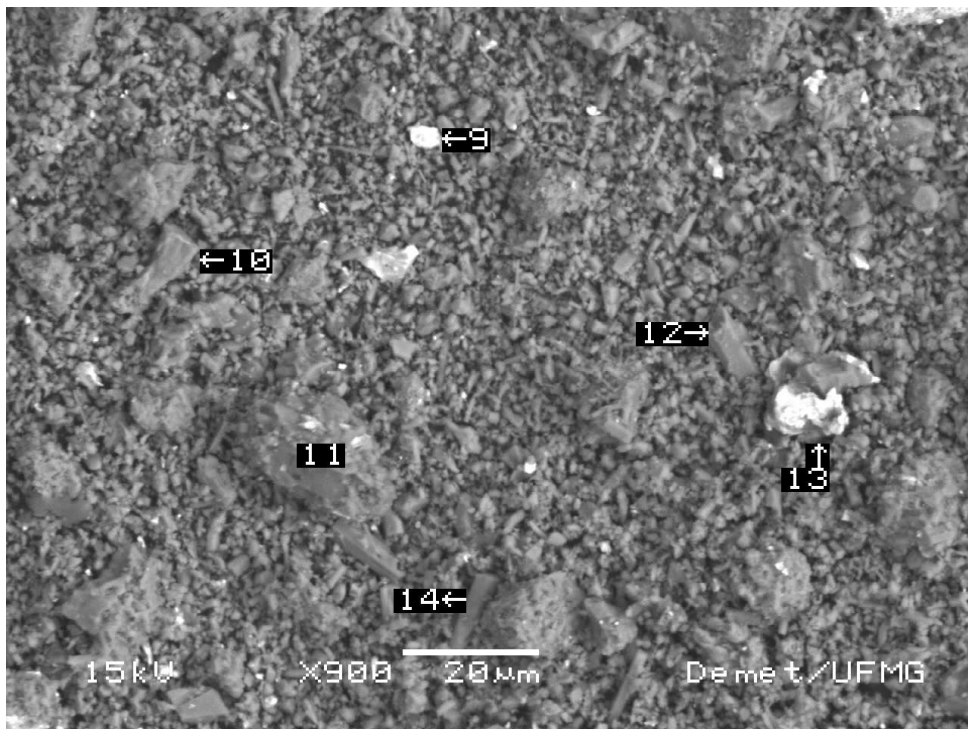
Através dos resultados de EDS tomados em diversos pontos, foi obtida sua média que resultou na presença de Fe, Si e Al na maioria dos pontos. As partículas de alta densidade (as mais claras nas fotomicrografias, Figura 5.5 e Figura 5.6) apresentaram, em geral, teores elevados de Fe e presença de Si, o que sugere que sejam de ferro-silício. Os espectrogramas correspondentes às partículas mais escuras apresentaram, algumas vezes, a presença de nitrogênio. Nas análises pontuais de EDS dessas partículas observou-se a presença de Si com teores elevados e presença de Al com teores menores. A presença do nitrogênio no espectrograma pode ser visualizada na Figura 5.7. As análises químicas pontuais são apresentadas em forma de uma tabela, para cada amostra (Tabela V.2 e Tabela V.3).



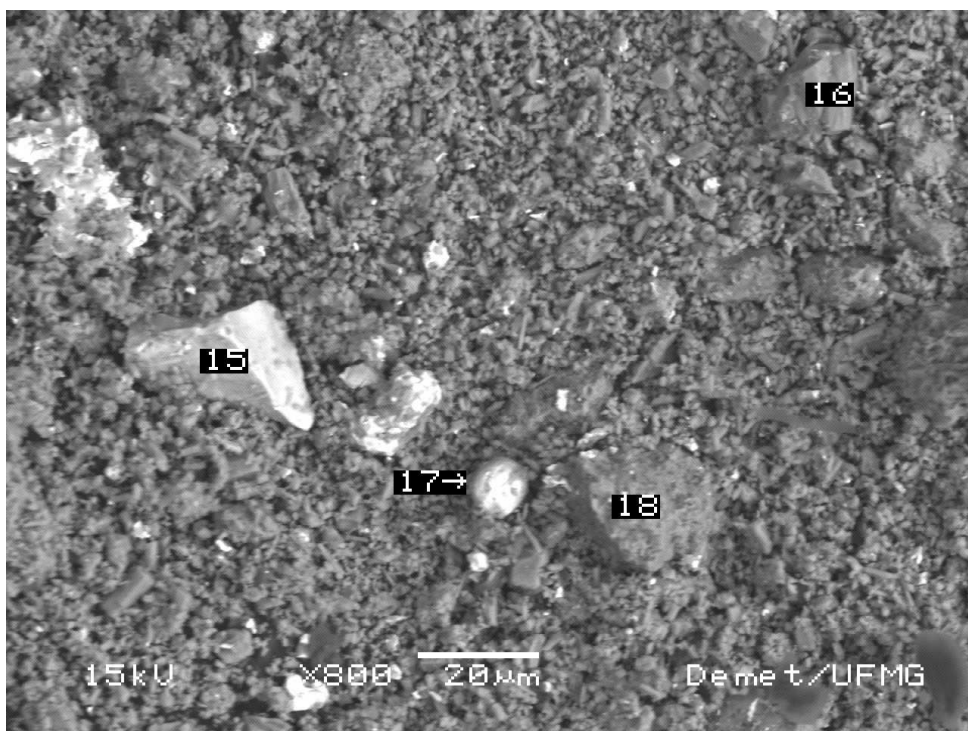
a)



b)



c)

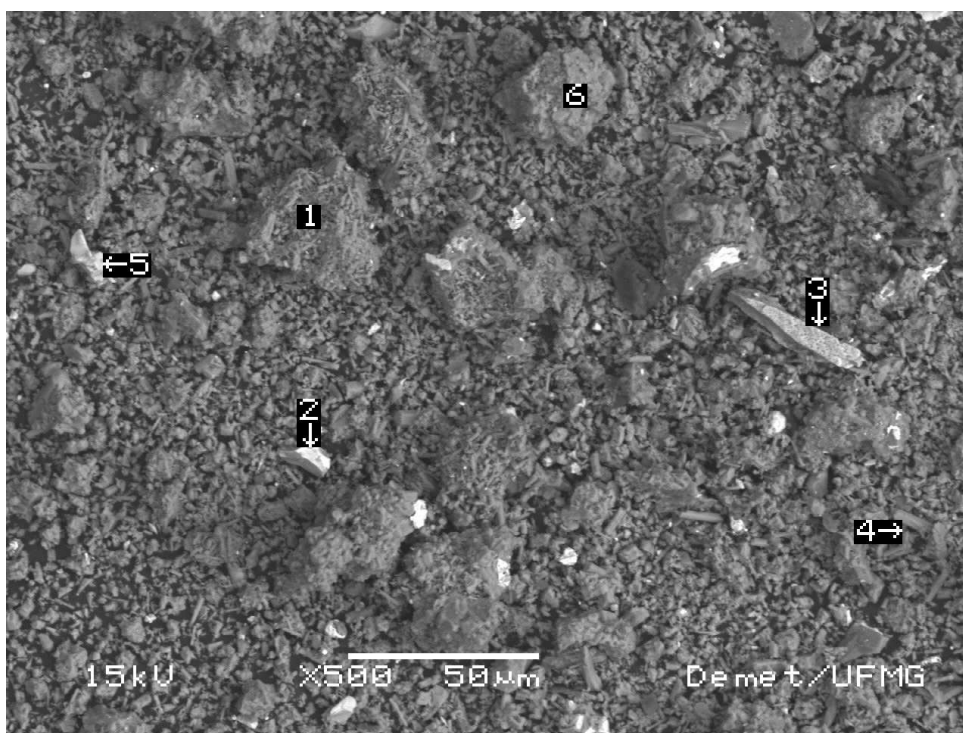


d)

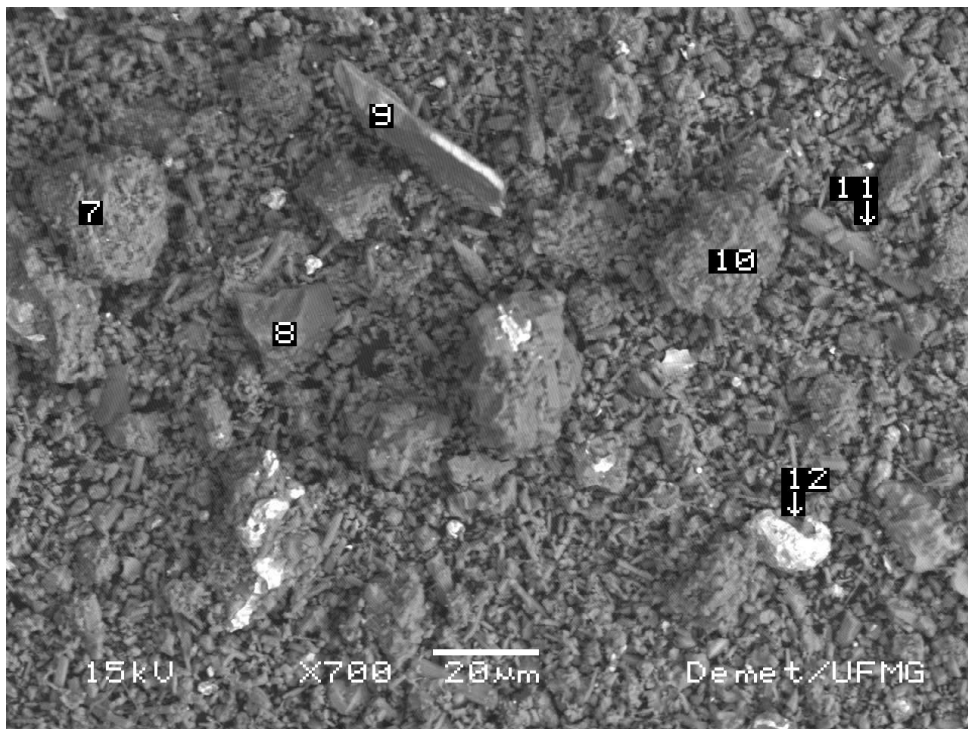
Figura 5.5 - Fotomicrografia da amostra A – aspecto geral a) aumento 500x b) aumento 1000x c) aumento 900x d) aumento 800x.

Tabela V.2 - Análise química pontual dos campos da amostra A.

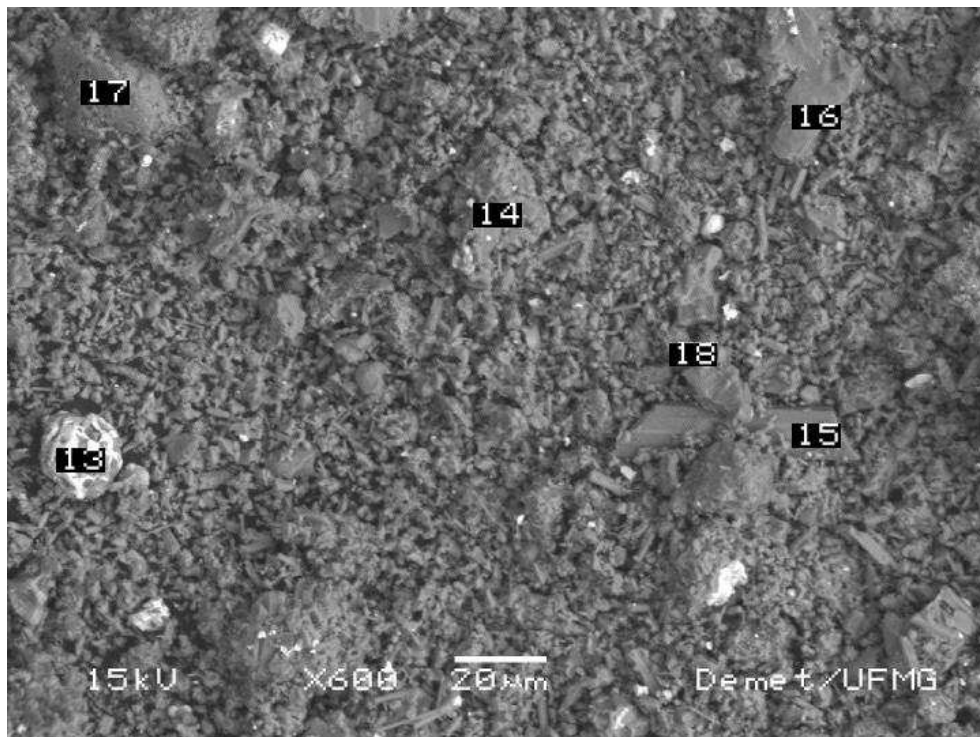
Amostra A									
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8	Ponto 9
Fe		71			66			74	72
Si	97	29	99	98	34	98	99	22	28
Al	3		1	2		2	1		
Ca								1	
Mn									<0,5
O								3	
Cu									
Cr									
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Elemento	Ponto 10	Ponto 11	Ponto 12	Ponto 13	Ponto 14	Ponto 15	Ponto 16	Ponto 17	Ponto 18
Fe				84		46		86	
Si	99	96	96	13	98	54	98	12	98
Al	1	3	3		2		2		2
Ca		1	1						
Mn									
O									
Cu				3				1	
Cr								1	
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%



a)



b)



c)

Figura 5.6 - Fotomicrografia da amostra B – aspecto geral a) aumento 500x b) aumento 700x c) aumento 600x.

Tabela V.3 - Análise química pontual dos campos da amostra B.

Amostra B									
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8	Ponto 9
Fe		66	47		39				66
Si	99	34	53	97	61	99	98	97	34
Al	1			3		1	2	2	
Ca								1	
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Elemento	Ponto 10	Ponto 11	Ponto 12	Ponto 13	Ponto 14	Ponto 15	Ponto 16	Ponto 17	Ponto 18
Fe			96	97					
Si	98	98	4	3	98	99	97	97	98
Al	2	2			2	1	3	3	2
Ca									
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Os espectrogramas, apresentados nas Figura 5.7, foram obtidos a partir de análises pontuais realizadas nas regiões 2 da Figura 5.5 e 1 da figura 5.6.

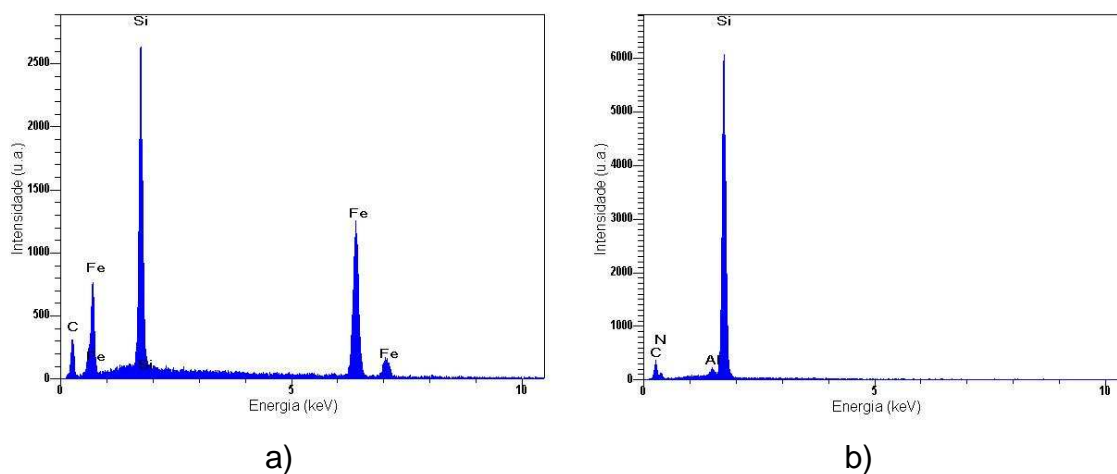


Figura 5.7 - Espectrogramas obtidos nas análises químicas pontuais por EDS, da Figura 3: a) ponto 1; b) ponto 2.

A presença de carbono nos espectrogramas foi devido ao processo de recobrimento das amostras para observação no MEV.

- Avaliação Dimensional e Morfológica

Com o intuito de se obter uma avaliação da morfologia e do tamanho das fases dos nitretos de ferro silício foi realizada uma dispersão desses materiais que foram analisados no microscópio eletrônico de varredura.

A Tabela V.4 apresenta os valores obtidos para diâmetro calibre máximo (D_1), o diâmetro mínimo (D_2) e a razão de aspecto (D_1/D_2) dos materiais A e B.

Tabela V.4 - Valores de diâmetro calibre máximo, diâmetro mínimo e razão de aspecto dos nitretos de ferro silício.

Material		D_1 (μm)	D_2 (μm)	D_1/D_2
A	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$2,01 \pm 0,13$	$1,44 \pm 0,11$	$1,46 \pm 0,07$
	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$6,43 \pm 0,71$	$1,65 \pm 0,15$	$4,10 \pm 0,31$
	FeSi_2	$5,53 \pm 0,46$	$3,40 \pm 0,28$	$1,62 \pm 0,09$
B	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$2,36 \pm 0,16$	$1,71 \pm 0,12$	$1,42 \pm 0,06$
	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$7,23 \pm 0,69$	$1,78 \pm 0,17$	$2,40 \pm 0,44$
	FeSi_2	$3,96 \pm 0,53$	$2,56 \pm 0,34$	$1,56 \pm 0,09$

A distribuição por frequência do diâmetro calibre máximo da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ dos nitretos A e B pode ser verificada na Figura 5.8.

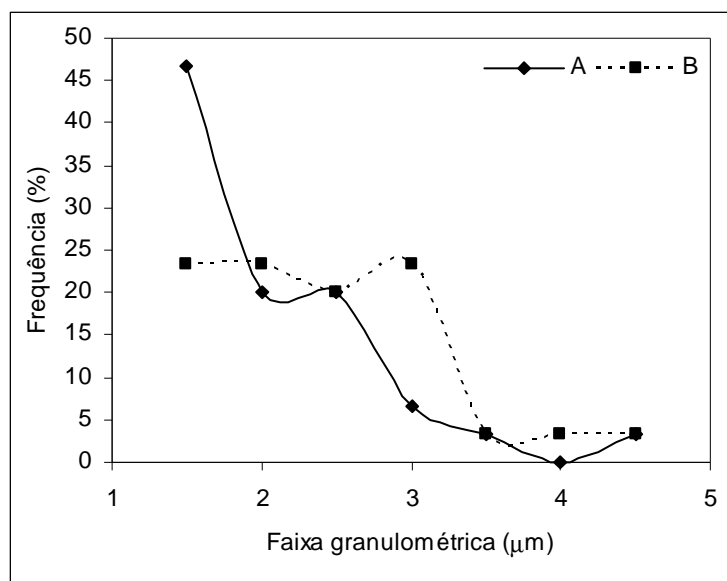


Figura 5.8 - Distribuição por frequência do diâmetro calibre máximo da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ dos nitretos de ferro silício A e B.

A distribuição por frequência do diâmetro mínimo da fase de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ também foi analisada. A Figura 5.9 apresenta o gráfico de distribuição para os nitretos de ferro silício A e B.

Para as fases de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, observou-se que o diâmetro calibre máximo do nitreto A apresentou uma concentração maior na faixa de $1,5\mu\text{m}$. A diferença entre os nitretos nesta faixa foi de aproximadamente 25%. Logo após, o nitreto B apresentou uma concentração maior na faixa de $3\mu\text{m}$ com uma diferença de cerca de 20%. Nas demais faixas granulométricas as concentrações se aproximaram.

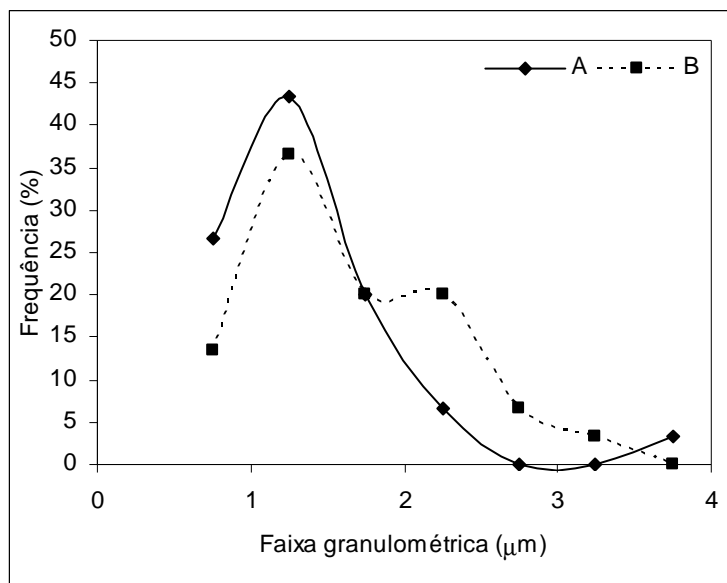


Figura 5.9 - Distribuição por frequência do diâmetro mínimo da fase α - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.

Verificou-se uma grande concentração de fases na faixa de aproximadamente 1 μm , com uma diferença em torno de 8% entre os nitretos A e B. Na faixa granulométrica de 2,3 μm , o nitreto B apresentou uma concentração superior que o nitreto A, cerca de 13% de diferença.

A avaliação da morfologia das fases foi realizada através da razão de aspecto. A Figura 5.10 apresenta a distribuição por frequência da razão de aspecto dos nitretos estudados.

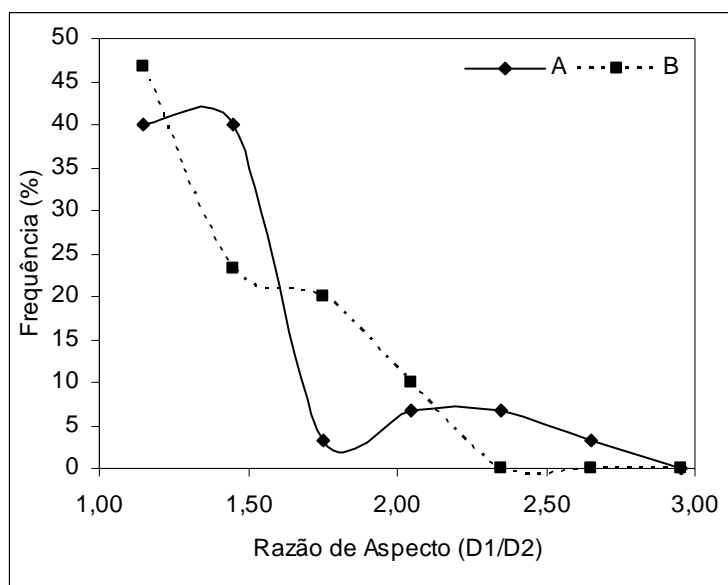
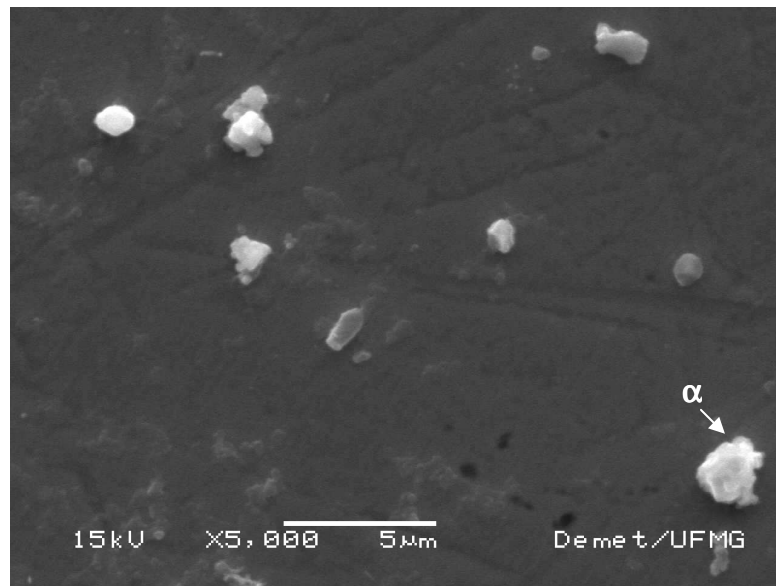


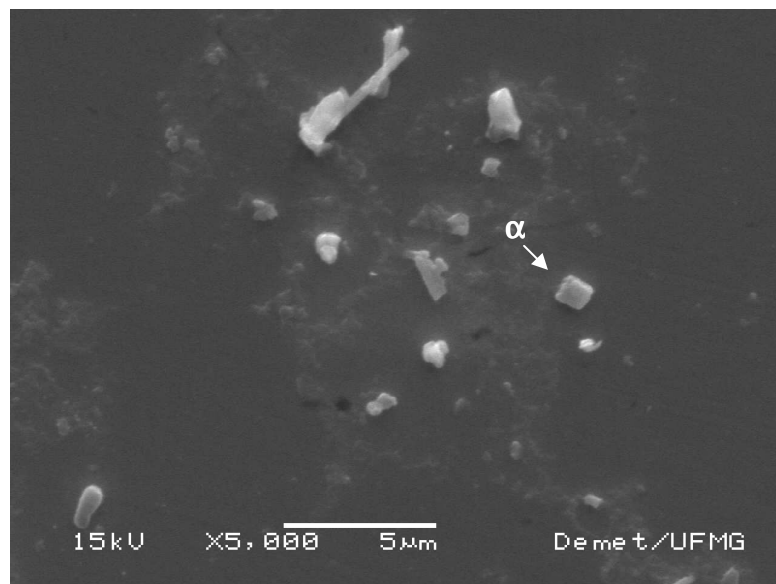
Figura 5.10 - Distribuição por frequência da razão de aspecto da fase α - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.

Foi observada uma concentração elevada em torno de 1,2 indicando uma morfologia com aspecto esferoidal (Figura 5.10). Houve variações nas concentrações das partículas de nitreto A e B, indicando aumento em determinadas faixas. O nitreto A apresentou concentração maior até 1,5 e, depois, a concentração reduziu. O nitreto B apresentou concentração elevada em 1,2 e uma concentração média em torno de 1,75.

De acordo com a frequência de maior concentração para diâmetro calibre máximo, diâmetro mínimo e razão de aspecto, a Figura 5.11 apresenta as partículas que possuem características próximas a esta concentração elevada, tanto para o material A quanto para o material B.



a)



b)

Figura 5.11 - Fotomicrografias evidenciando a fase α - Si_3N_4 : a) nitreto de ferro silício A;
b) nitreto de ferro silício B.

A fase de β - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício em estudo também foi analisada. A Figura 5.12 apresenta a distribuição por frequência do diâmetro calibre máximo dessa fase nos materiais A e B.

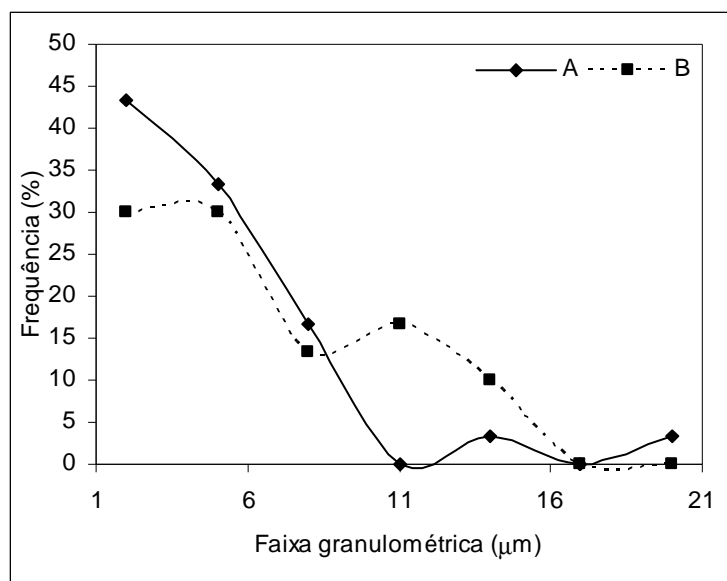


Figura 5.12 - Distribuição por frequência do diâmetro calibre máximo da fase β - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.

A fase β - Si_3N_4 apresentou diâmetro calibre máximo superior que os valores para α - Si_3N_4 . Pode-se verificar, na da Figura 5.12, uma grande concentração na faixa de aproximadamente 2 μm . O nitreto de ferro silício A apresentou uma concentração, nessa faixa, 13% superior que o nitreto B. Na faixa granulométrica de 11 μm , observou-se que o material B apresentou concentração em torno de 16% superior ao material A. Nas demais faixas granulométricas os valores se aproximaram.

A Figura 5.13 apresenta a distribuição por frequência para o diâmetro mínimo.

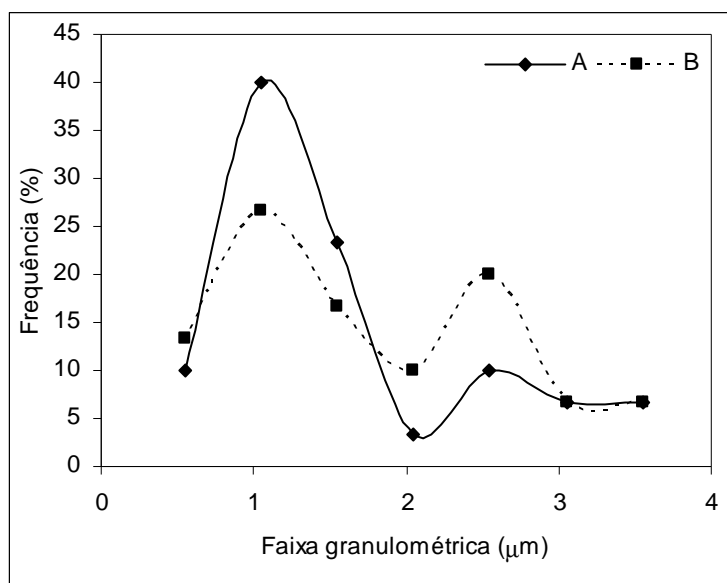


Figura 5.13 - Distribuição por frequência do diâmetro mínimo da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dos nitretos de ferro silício A e B.

Observou-se que o aspecto da curva de distribuição do diâmetro mínimo da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ é um pouco semelhante à curva obtida para a distribuição do diâmetro mínimo da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Uma concentração elevada de fases pode ser observada na faixa de $1\ \mu\text{m}$, sendo superior para o nitreto A, com uma diferença de quase 15%. Na faixa de aproximadamente $2,5\ \mu\text{m}$, foi verificada uma concentração razoável, sendo superior, em torno de 10%, para o nitreto B (Figura 5.13). A avaliação da morfologia, através da razão de aspecto, pode ser verificada na Figura 5.14.

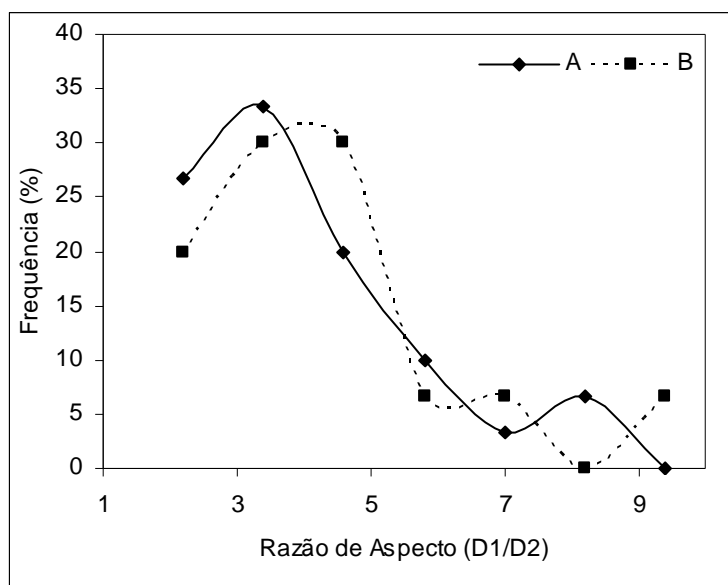


Figura 5.14 - Distribuição por frequência da razão de aspecto da fase β - Si_3N_4 dos nitretos de ferro silício A e B.

Foi observada uma grande concentração, na faixa de 1,5 a 5, aproximadamente, o que indica uma morfologia alongada das partículas de β - Si_3N_4 . Na faixa da razão de aspecto, em torno de 4, verificou-se uma diferença de 10% na concentração de fases, sendo superior no nitreto B. Nas demais faixas da razão de aspecto, verificou-se diferenças inferiores à 7% entre os materiais analisados, em menores concentrações.

A Figura 5.15 apresenta as fotomicrografias representativas das frequências de maior concentração para o diâmetro calibre máximo, diâmetro mínimo e razão de aspecto da fase β - Si_3N_4 .

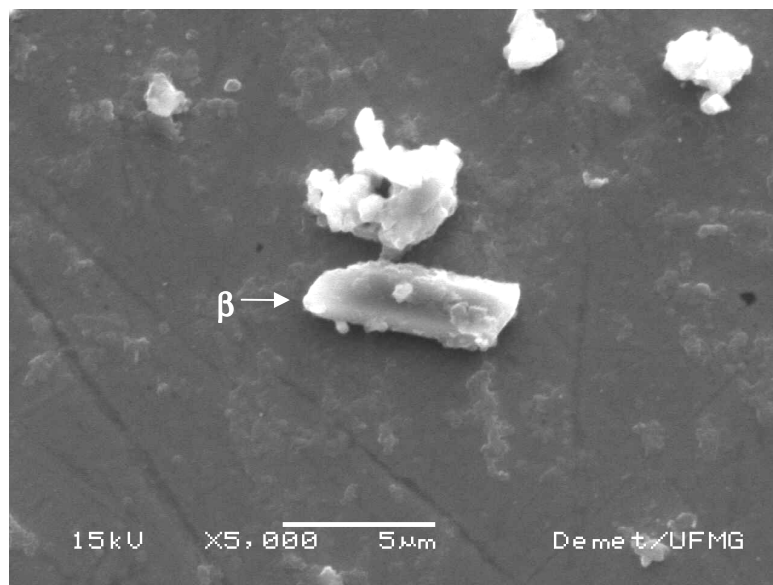


Figura 5.15 - Fotomicrografias evidenciando a fase β - Si_3N_4 : a) nitreto de ferro silício A; b) nitreto de ferro silício B.

A fase FeSi_2 também foi avaliada. As Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam as curvas de distribuição por frequência do diâmetro calibre máximo, diâmetro mínimo e razão de aspecto dessa fase.

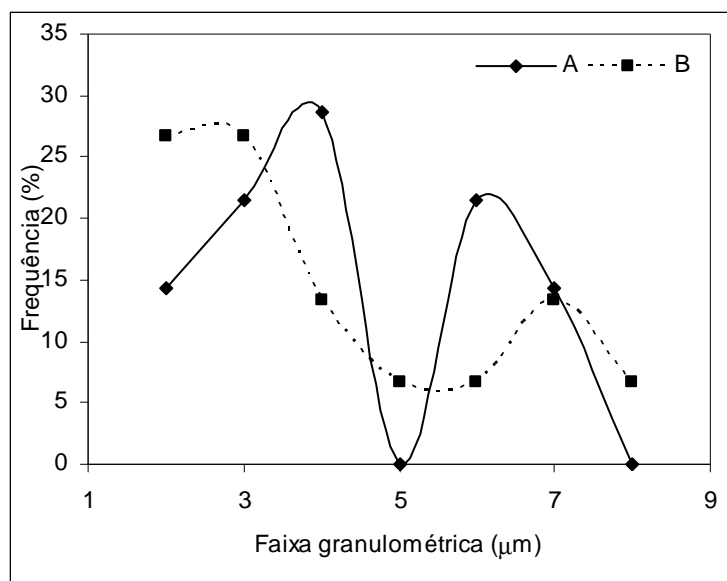


Figura 5.16 - Distribuição por freqüência do diâmetro calibre máximo da fase FeSi_2 dos nitretos de ferro silício A e B.

Analisando o diâmetro calibre máximo da fase FeSi_2 , observou-se, na faixa de 3-4 μm e 6-7 μm , duas grandes concentrações de partículas, tanto no material A quanto no B. O nitreto de ferro silício A apresentou concentrações elevadas nas duas faixas mencionadas, com cerca de 15% de diferença nos valores (Figura 5.16).

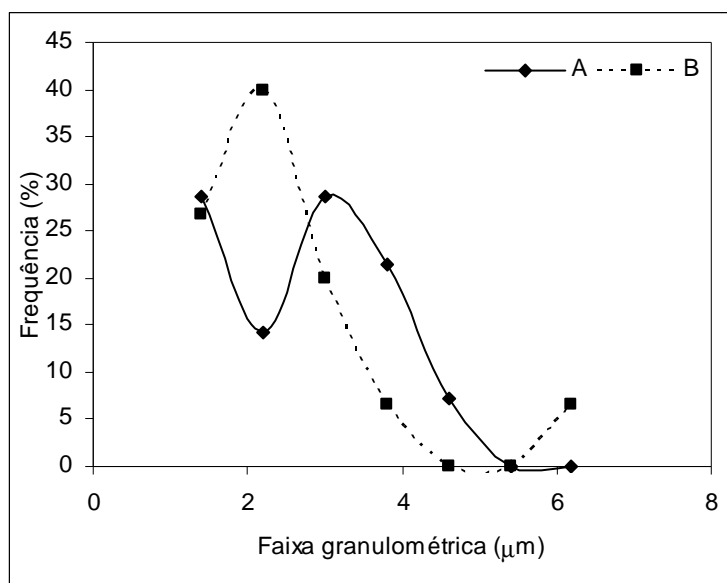


Figura 5.17 - Distribuição por frequência do diâmetro mínimo da fase FeSi_2 dos nitretos de ferro silício A e B.

O diâmetro mínimo da fase FeSi_2 , para o nitreto B, apresentou uma concentração elevada na faixa de 2 μm , cerca de 25% de diferença. Nas demais faixas granulométricas, percebeu-se uma redução da concentração e, em 6 μm , um leve aumento (Figura 5.17). O nitreto A apresentou uma concentração maior na faixa de 3 μm e na faixa de 2 μm , em que o nitreto B apresentou elevada concentração. O nitreto A teve um comportamento oposto. Nas demais faixas granulométricas também foi observado a redução na concentração.

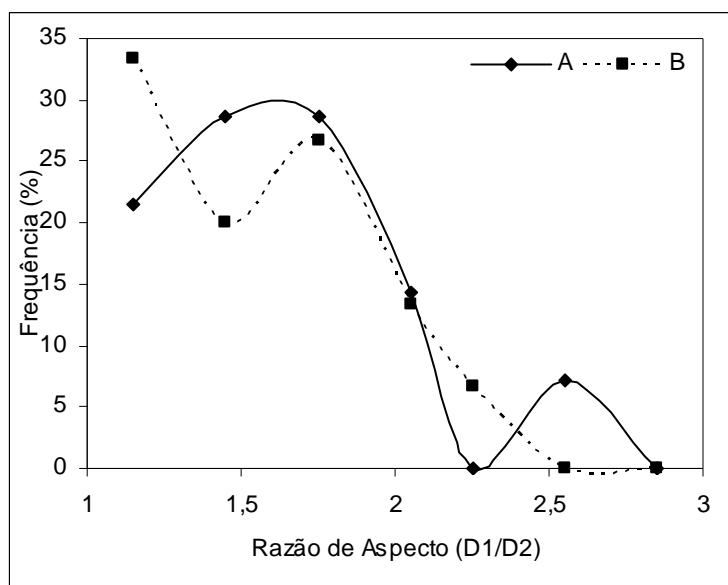
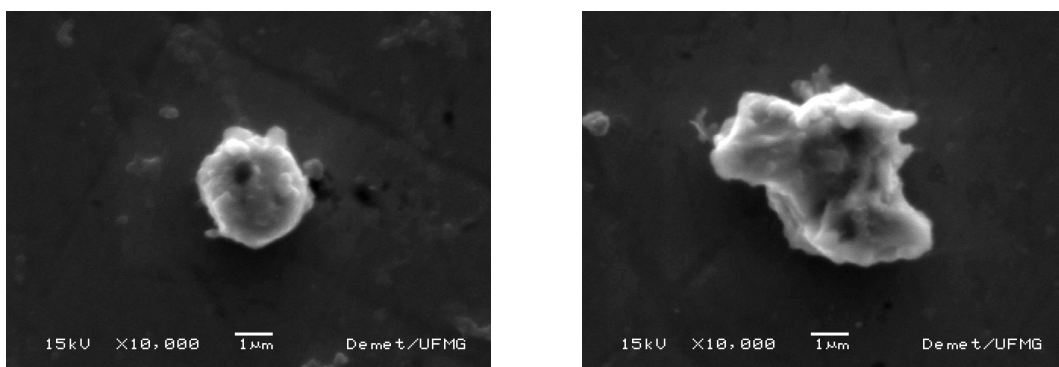


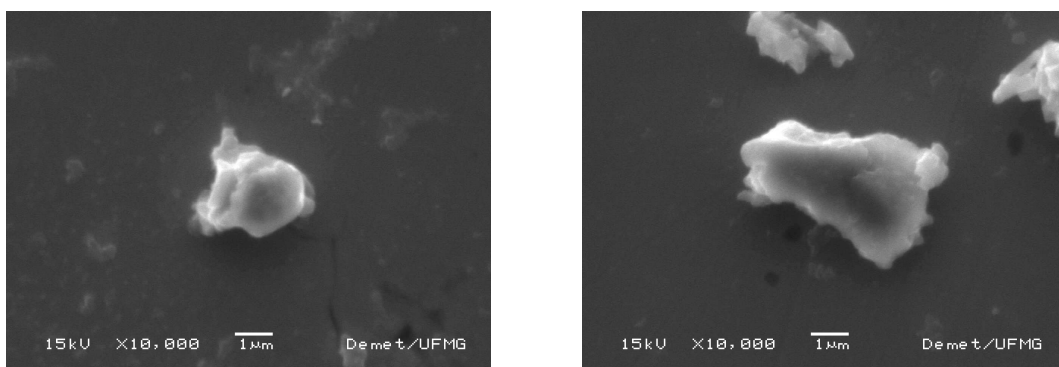
Figura 5.18 - Distribuição por frequência da razão de aspecto da fase FeSi_2 dos nitretos de ferro silício A e B.

A partir da Figura 5.18, pode-se analisar a razão de aspectos dos materiais A e B. O nitreto A apresenta uma concentração elevada, em torno de 30%, na razão de aspecto na faixa de 1,5-2, seguida de uma redução da concentração e uma concentração de cerca de 8% na razão de aspecto por volta de 2,5. O nitreto B apresentou uma concentração superior de razão de aspecto, cerca de 35%, na faixa de 0,5 e, uma concentração em torno de 25%, na faixa de 1,8 da razão de aspecto. Depois dessa faixa, verificou-se uma redução da concentração. A morfologia dessa fase com razão de aspecto em torno de 1,5 já foi mencionada como um aspecto esferoidal. Tanto o nitreto A quanto o B apresentaram consideráveis concentrações de FeSi_2 nessa faixa. Uma morfologia triangular também pode ser verificada, em que o material A apresentou concentrações maiores.

Na Figura 5.19 são apresentadas a fase FeSi_2 dos nitretos de ferro silício A e B, evidenciando a morfologia desses materiais com razão de aspecto em torno de 1,5 e 2,5.



Nitreto de ferro silício A



Nitreto de ferro silício B

Figura 5.19 - Fotomicrografias da fase de FeSi_2 dos nitretos de ferro silício A e B.

5.1.4 Análises termo-gravimétricas

As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam as termoanálises dos nitretos A e B, respectivamente, sob atmosfera oxidante.

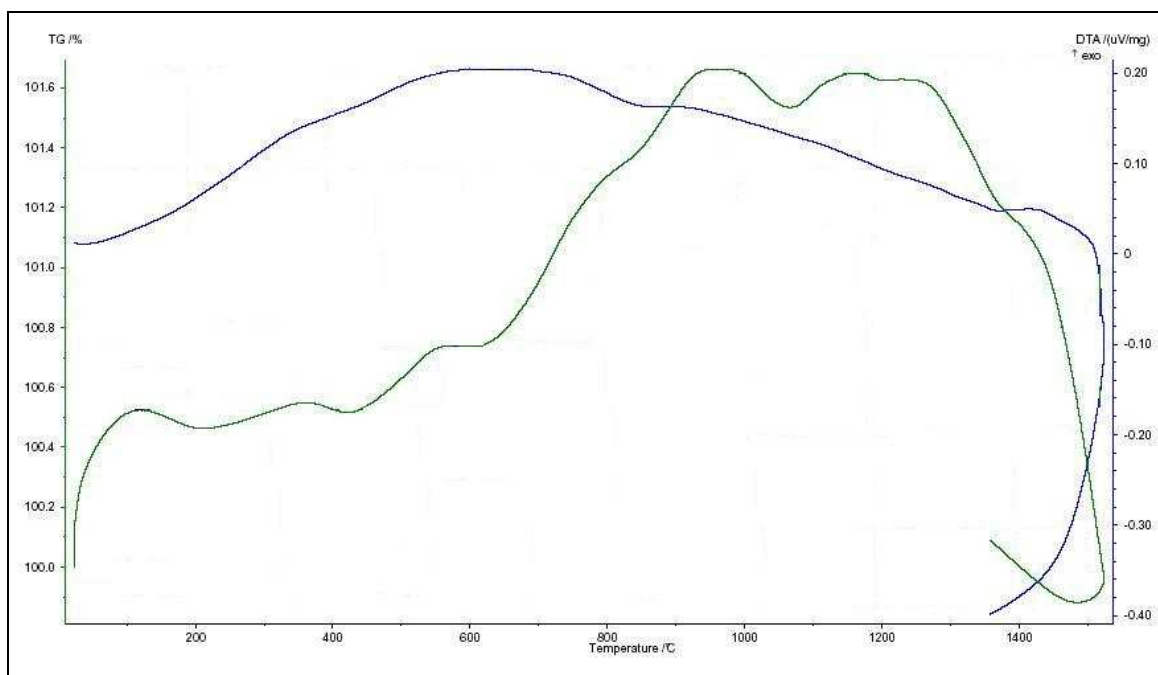


Figura 5.20 - Termoanálise do nitreto de ferro silício A, sob atmosfera oxidante.

Na Figura 5.20, observou-se que, até 1000°C, o nitreto de ferro silício tem um comportamento de ganho de massa, sabendo-se que, nesta faixa de temperatura, há materiais sendo decompostos e volatilizados e também que há formação do filme de oxidação. Encontrou-se, na literatura, que o $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ começaria a oxidar acima de 1000°C, mas uma formação imediata de um filme de oxidação preveniria oxidações posteriores. Caso o filme de oxidação não fosse formado, a reação de oxidação continuaria e uma variação de massa do material seria observada. Quando o filme é então formado, não é observada esta variação de massa (Zhang, 2004). O ganho de massa desse material até 1000°C pode estar associado à formação deste filme de oxidação e também à oxidação do carbono.

No diagrama de fases do Fe-Si, observou-se que, à 918°C e 1208°C ocorre transformação de fase.

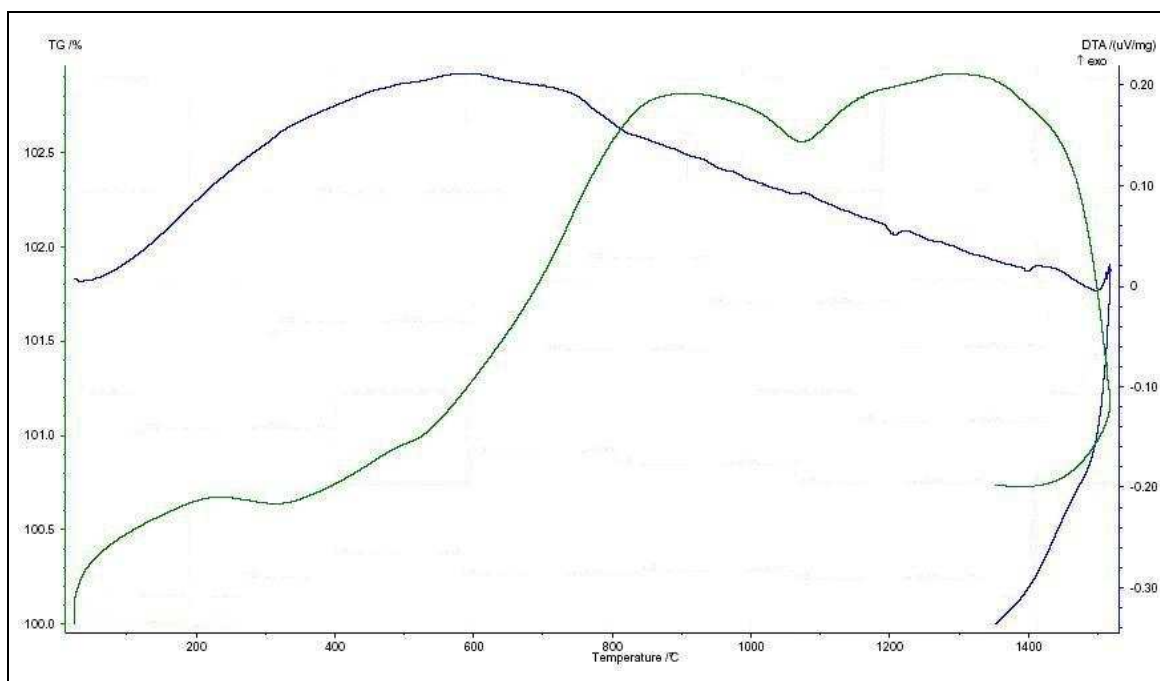


Figura 5.21 - Termoanálise do nitreto de ferro silício B, sob atmosfera oxidante.

No nitreto de ferro silício A (Figura 5.20), foram observados 3 estágios de variações de massa até 1000°C. Já no nitreto de ferro silício B (Figura 5.21), verificou-se duas variações.

No nitreto de ferro silício A, Figura 5.20, após 1000°C, foram verificadas variações de massa. Presume-se ser devido às transformações de fases, embora a curva de DTA não apresente picos dessas possíveis reações. No nitreto de ferro silício B (Figura 5.21), puderam ser verificadas variações de massa na curva de TGA, e os picos na curva de DTA, indicando início de formação de fase líquida à 1208°C e a fusão do ferro silício à aproximadamente 1400°C.

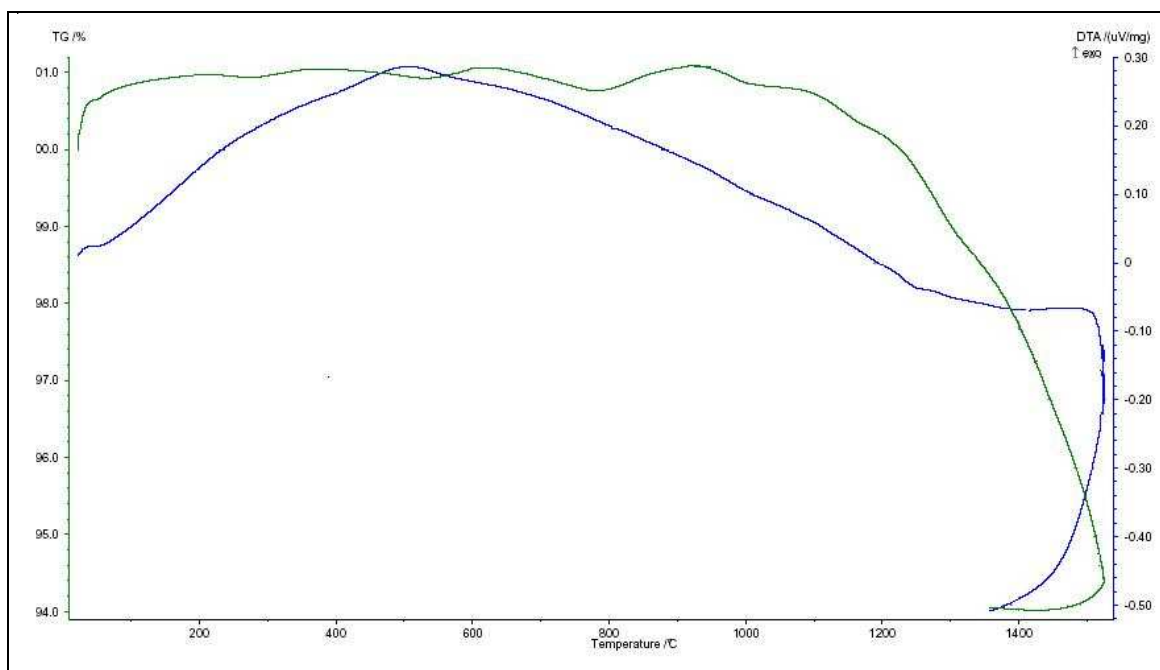


Figura 5.22 - Termoanálise do nitreto de ferro silício A, sob atmosfera de argônio.

Através das análises térmicas sob atmosfera inerte (argônio), pode-se verificar as transformações de fases dos materiais. O ganho de massa observado através da análise térmica com atmosfera oxidante, até 1000°C, proveniente da oxidação do carbono e da formação do filme de oxidação, para essas análises, com atmosfera de argônio não foi verificado.

Nas análises térmicas do nitreto de ferro silício A (Figura 5.22) e do nitreto de ferro silício B (Figura 5.23) foi verificado um ganho de massa até 900°C, aproximadamente, ressaltando que, à 918°C, há uma transformação de fase do ferro silício.

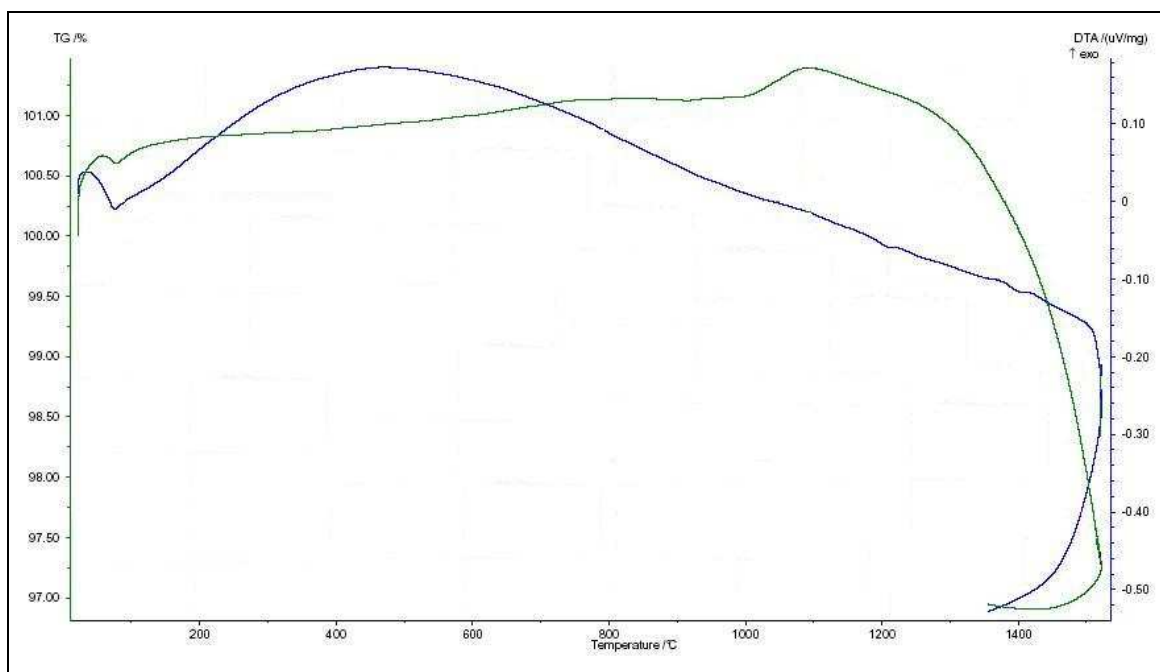


Figura 5.23 - Termoanálise do nitreto de ferro silício B, sob atmosfera de argônio.

Um pequeno pico pode ser observado nas termoanálises por volta de 1200°C, presumindo ser devido ao início da formação de fase líquida que ocorre nessa faixa de temperatura. A fusão do ferro silício ocorre à 1410°C. Na curva de DTA do nitreto de ferro silício B (Figura 5.23), observou-se um pico nessa faixa de temperatura.

5.1.5 Granulometria a laser

A Figura 5.24 mostra a distribuição granulométrica dos materiais A e B.

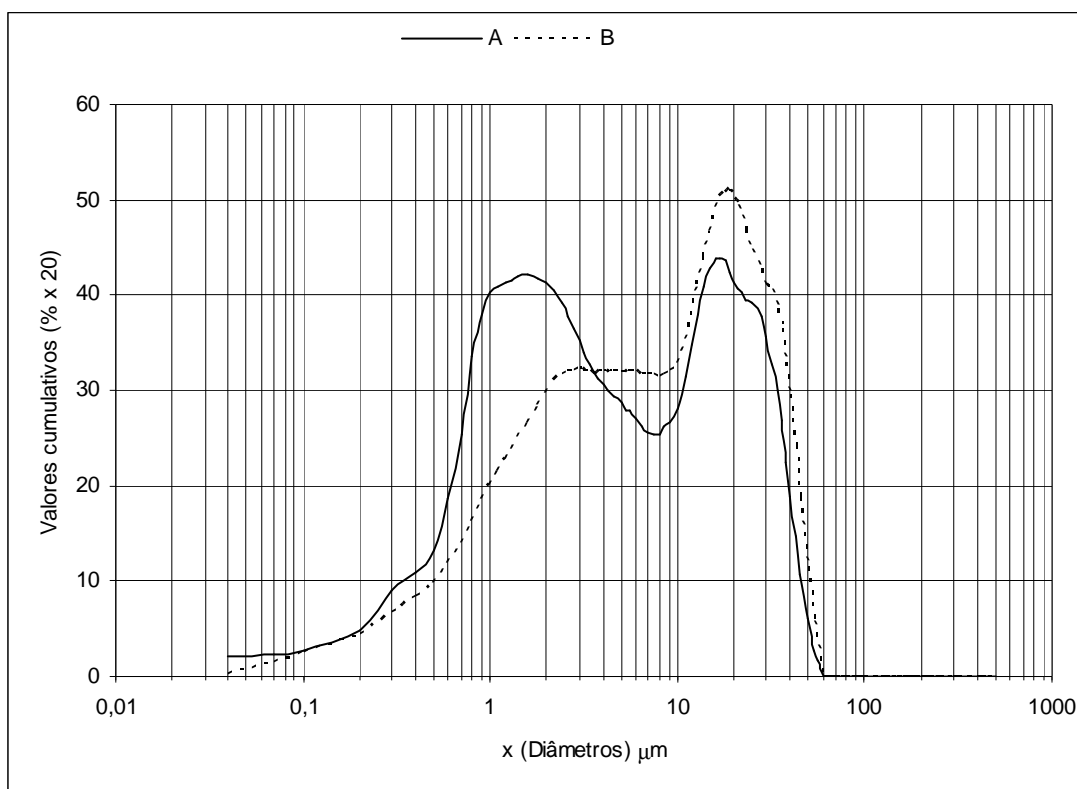


Figura 5.24 - Distribuição bimodal de partículas dos materiais A e B.

Na Figura 5.24 verificou-se que, em torno de 1-2 μm , o material A apresenta concentração maior de partículas que o material B. O nitreto A ainda permanece nessa concentração na faixa de 10-30 μm . Na mesma faixa, o material B apresenta concentração superior de partículas.

Tabela V.5 - Informações granulométricas dos materiais A e B.

Materiais	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro Médio (μm)
A	0,52	3,3	25,0	8,6
B	0,65	6,4	29,4	11,2

Através dos dados fornecidos na Tabela V.5 pode-se observar que o material B apresenta partículas um pouco maiores que o material A.

5.1.6 Porosimetria de mercúrio

Os resultados deste ensaio estão organizados na Tabela V.6.

Tabela V.6 - Informações obtidas pela porosimetria de mercúrio.

Material	Volume de poros (mL/g)	Área total de poros (m ² /g)	Diâmetro médio do poro (μm)	Densidade aparente (g/mL)	Porosidade (%)
Material A	0,09	0,02	17,2	1,7	12,9
Material B	0,08	0,02	15,6	1,6	11,9

A Figura 5.25 apresenta a distribuição fracional dos poros, durante a execução do ensaio.

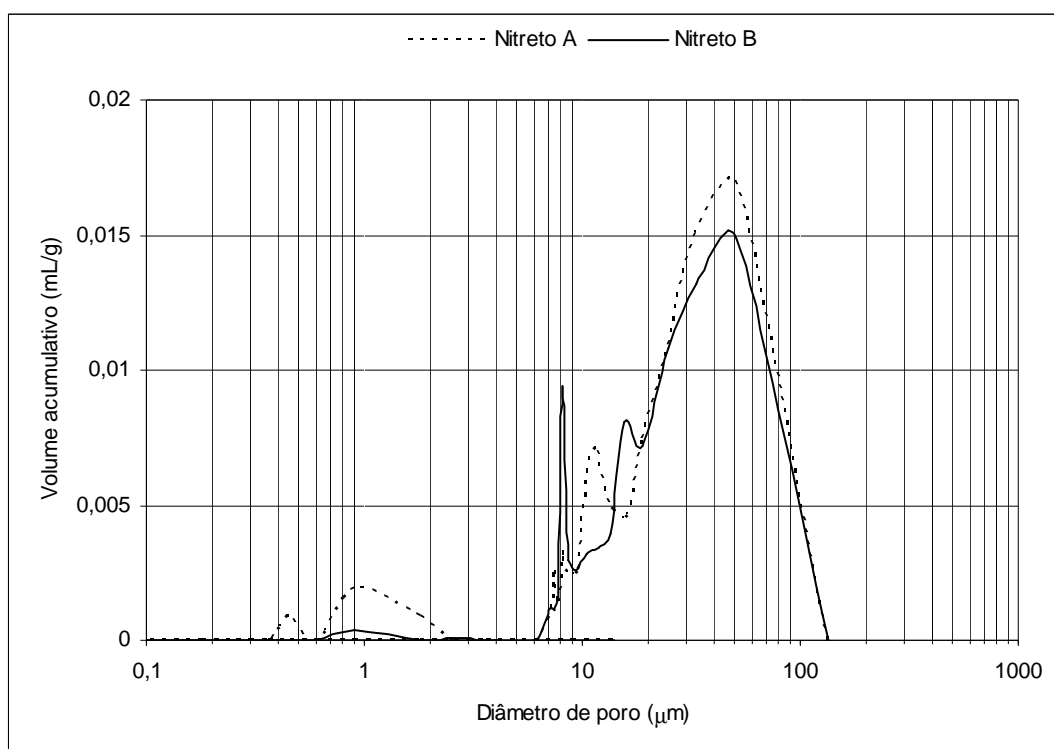


Figura 5.25 - Distribuição bimodal de poros dos nitretos de ferro silício A e B.

Foi observado que, na faixa de 1 μm , o nitreto A apresentou poros maiores que o nitreto B. O mesmo observado em torno de 50 μm . O nitreto de ferro silício B apresentou poros maiores nas faixa de 10 μm .

Analisando os dados fornecidos na Tabela V.6, não se verificou diferença significativa entre os nitretos A e B.

5.1.7 Adsorção – dessorção de nitrogênio (BET)

Os resultados obtidos no ensaio de adsorção de nitrogênio são apresentados na Tabela V.7.

Tabela V.7 - Informações de área, volume e tamanho de poros.

Material	Área Superficial (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)	Tamanho de poro (nm)	Coefficiente de correlação (%)
A	1,1	0,0018	6,45	99,7
B	0,8	0,0012	6,02	99,5

O coeficiente de correlação do ensaio indica o quanto o ensaio aproximou-se do modelo. Verificou-se que não há diferença significativa entre os valores da área superficial e volume de poros. Para o tamanho de poros observou-se uma pequena diferença e que o material particulado é muito fino.

A Figura 5.26 apresenta a distribuição fracional de poros dos materiais A e B. Esse método possibilita a observação de poros em faixas menores. Através do método BET obteve-se a curva de distribuição fracional dos poros durante a dessorção de nitrogênio.

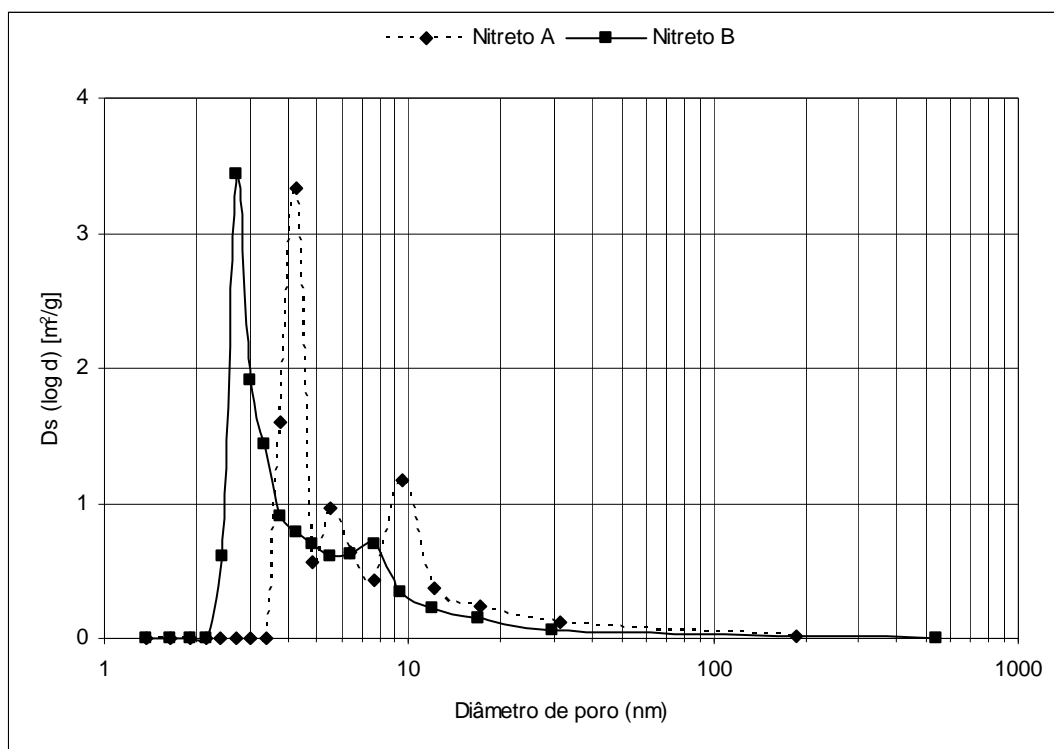


Figura 5.26 – Distribuição bimodal de poros, pelo método BET, dos nitretos de ferro silício A e B.

O material B apresentou poros menores que o material A. O aspecto da curva de distribuição fracional de poros é semelhante entre os materiais, ressaltando o desvio, em que se verificou, para o nitreto B, valores um pouco menores.

4.1.8 Picnometria com hélio

Este ensaio forneceu informações quanto à massa específica real das amostras de nitretos de ferro silício, que podem ser verificadas na Tabela V.8.

Tabela V.8 - Valores de massa específica real para os nitretos de ferro silício.

	Material A	Material B
Massa específica real (g/cm ³)	3,50 ± 0,05	3,47 ± 0,05

A diferença entre os materiais analisados não é significativa. Os valores de massa específica real se aproximaram bem entre esses materiais.

5.1.9 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica de análise foi utilizada para se obter informações sobre as ligações químicas existentes no nitreto de ferro silício.

Os espectros obtidos para os nitreto de ferro silício A e B são apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28, respectivamente.

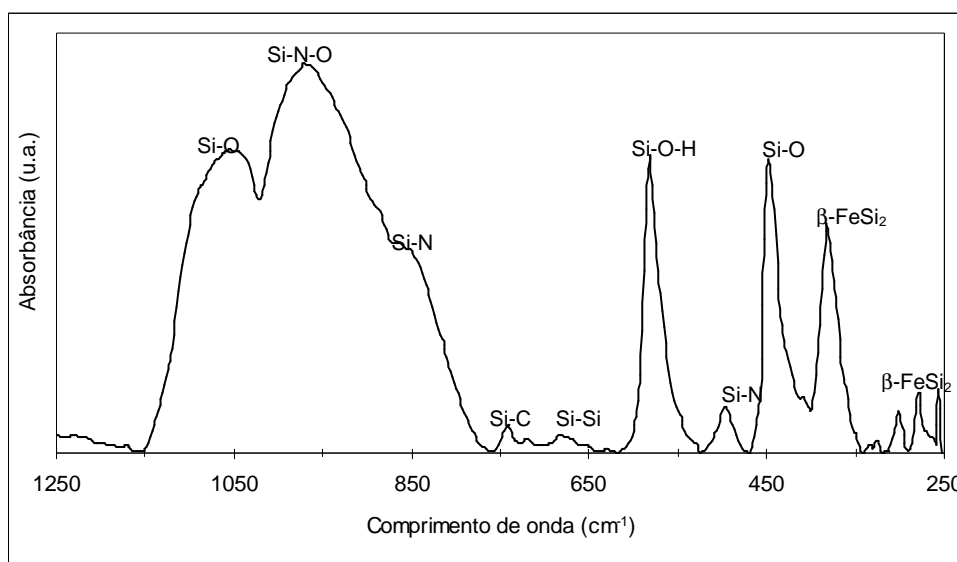


Figura 5.27 - Espectrograma do nitreto de ferro silício A.

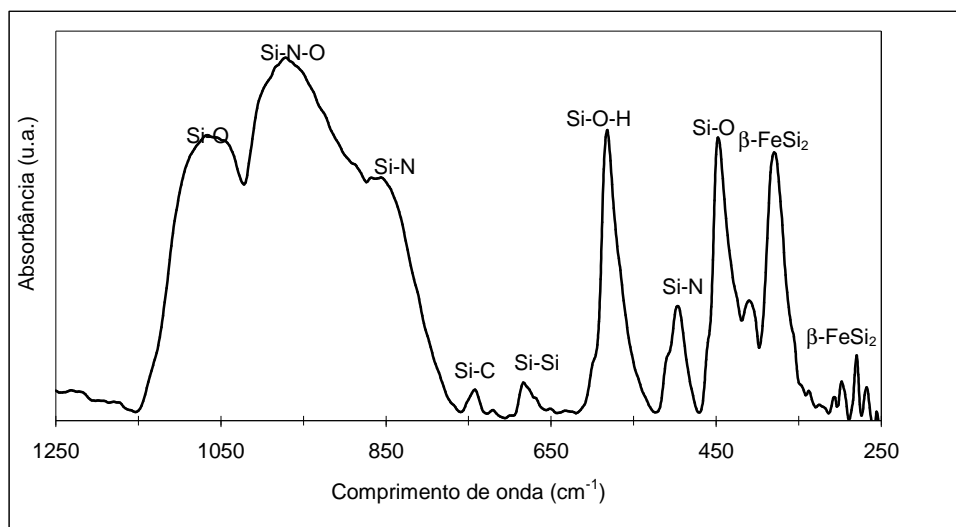


Figura 5.28 - Espectrograma do nitreto de ferro silício B.

As vibrações de ligações similares unidas por um átomo comum, normalmente, produzem bandas de absorção devido aos movimentos simétricos e assimétricos do mesmo tipo de vibração com bandas bem próximas entre si, chamadas *stretching*. Existem, ainda, vibrações de flexão ou deformação que causam oscilações nos átomos, no grupo como um todo e perpendicularmente, à direção de sua ligação química, chamadas de *bending* e *rocking* (Neli, 2002).

Para as ligações Si-N, observa-se picos de absorção entre 850-920 cm^{-1} , sendo do modo de vibração *stretching* e, em 470 cm^{-1} , do modo *rocking* (Felício, 2003).

Os espectros observados para os nitretos A e B (Figuras 5.27 e 5.28) apresentaram picos de absorção de $\beta\text{-FeSi}_2$ nas regiões de 250-425 cm^{-1} . A ligação de Si-N pode ser verificada como modo de vibração *stretching* e *rocking* nas regiões de 850 cm^{-1} e 470 cm^{-1} (Nikolaeva *et al*, 2002; Dumitru *et al*, 2006; Neli, 2002).

O pico de absorção de Si-O pode ser verificado em torno de 1050 cm^{-1} e 440 cm^{-1} . Os três principais picos de absorção de Si-O, nos modos de vibração *stretching*, *bending* e *rocking*, ocorrem em torno de 1075 cm^{-1} , 810 cm^{-1} e 450 cm^{-1} , respectivamente (Biasotto, 2005; Felício, 2003).

Ainda foram constatados: um pico de absorção de Si-N-O na região de 970 cm^{-1} , pico de Si-C em 740 cm^{-1} , Si-Si em 680 cm^{-1} e Si-O-H em $580\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ (Dumitru *et al*, 2006; Dillon *et al*, 2001; Felício, 2003).

Com o intuito de se obter uma correlação entre os picos referentes às ligações de Si-N e $\beta\text{-FeSi}_2$, foi realizado um cálculo de razão da altura desse:

$$\text{Razão: } \frac{\text{pico Si-N}}{\text{pico } \beta\text{-FeSi}_2}$$

Para essa análise, avaliou-se o pico de Si-N *stretching* e o $\beta\text{-FeSi}_2$ na região de 380 cm^{-1} . O cálculo foi realizado nos dois materiais de nitreto de ferro silício e sua razão é evidenciada na Figura 5.29.

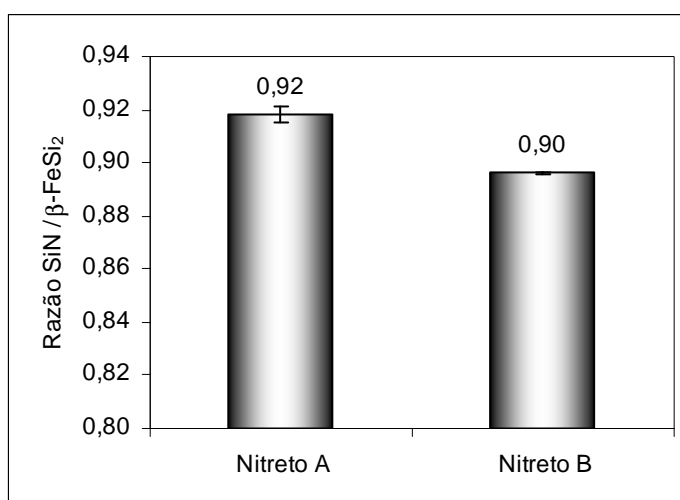


Figura 5.29 - Razão entre picos de Si-N e $\beta\text{-FeSi}_2$ para os nitretos de ferro silício A e B.

Verificou-se uma razão elevada para os nitretos de ferro silício. O nitreto A apresentou razão um pouco maior que o nitreto B. Do mesmo modo, nas massas de tamponamento, observou-se os mesmos picos para verificar as reações que ocorrem nas faixas de temperatura estabelecidas.

5.2 Avaliação das massas de tamponamento

5.2.1 Difração de raios X

As massas de tamponamento são materiais de natureza química extremamente complexa. Em consequência, sua análise química também o é. Para conhecimento da natureza mineralógica das massas, após tratamento térmico, a difração de raio X mostrou-se de grande valor, permitindo observar o comportamento do nitreto de ferro silício nas temperaturas definidas.

As Figuras 5.30, 5.31, 5.32 e 5.33 apresentam os difratogramas obtidos da massa curada a 350°C e tratadas termicamente a 1000°C, 1200°C e 1400°C, respectivamente, para massa M1. As fases identificadas nos difratogramas das massas de tamponamento M1 e M2 foram coríndon, carbeto de silício, grafita, nitreto de silício e mulita.

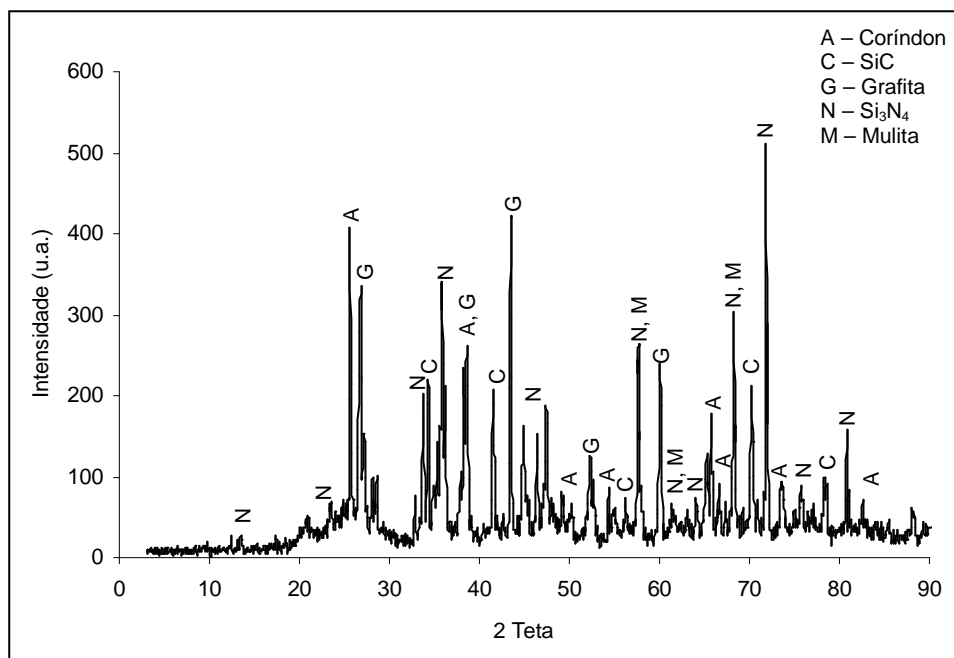


Figura 5.30 - Difratograma de raio X da massa de tamponamento M1, curada a 350°C.

O difratograma da massa de tamponamento M1, curada a 350°C, (Figura 5.30) indica, nos picos de alta intensidade, a presença de coríndon, nitreto de silício

e grafita. O carbeto de silício se apresenta em picos de média intensidade e a mulita aparece em picos com superposição com o nitreto de silício.

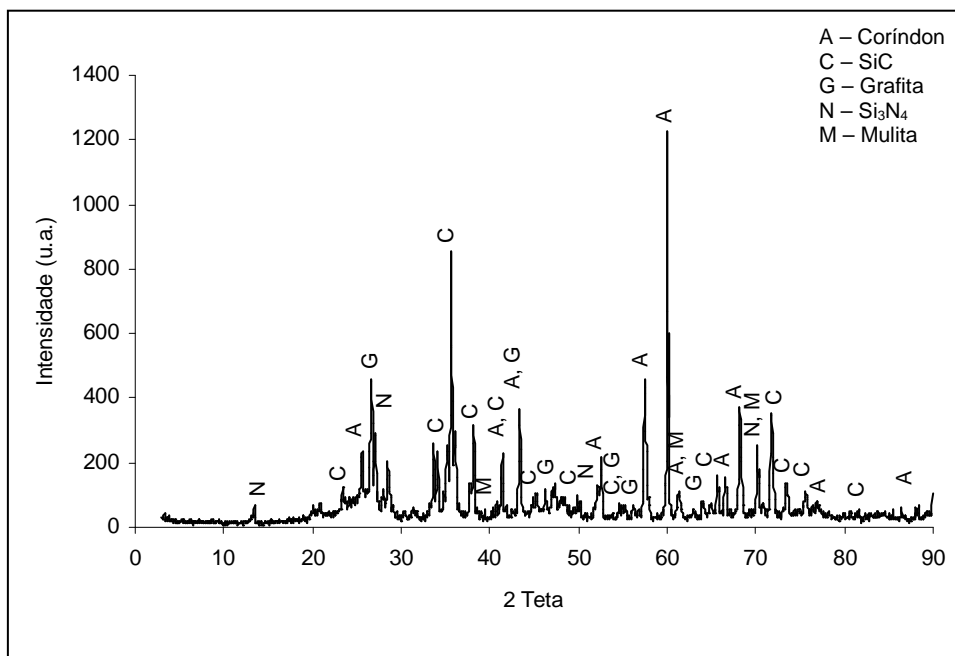


Figura 5.31 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M1, tratada termicamente à 1000°C.

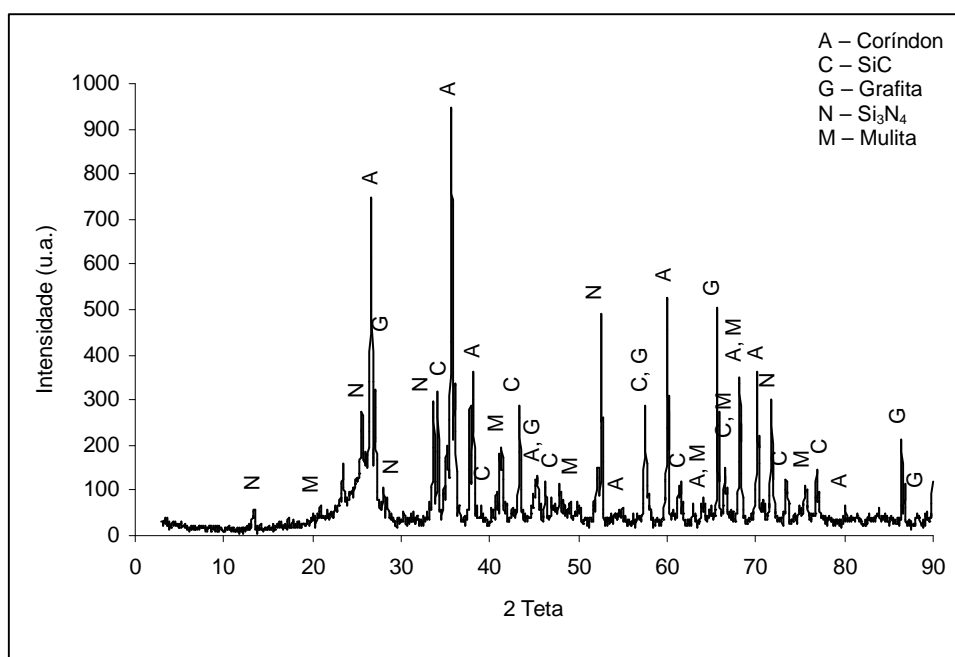


Figura 5.32 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M1, tratada termicamente à 1200°C.

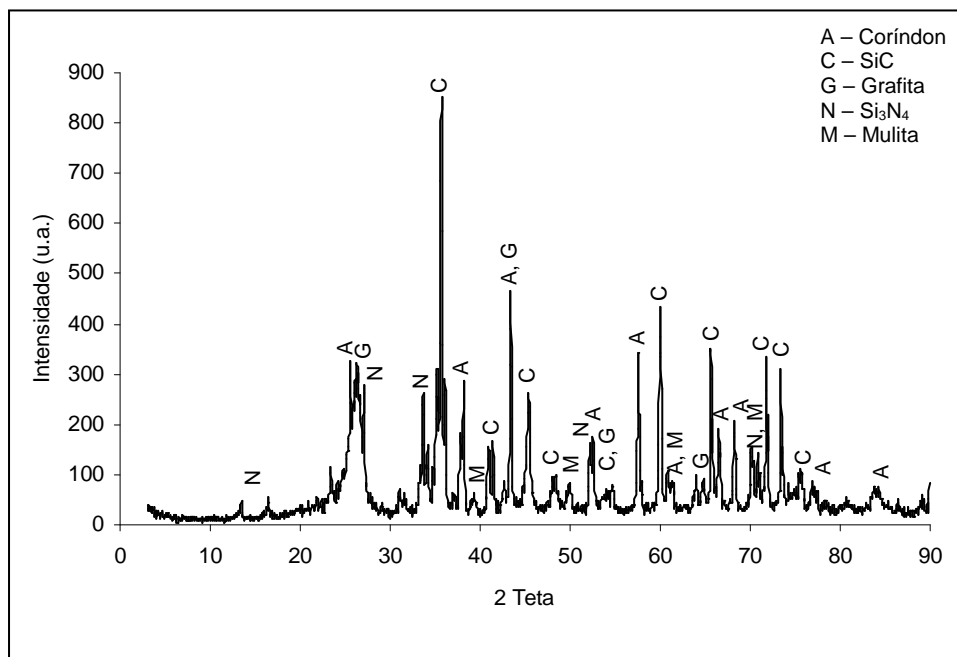


Figura 5.33 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M1, tratada termicamente à 1400°C.

Analisando o difratograma da massa M1, tratada a 1000°C, (Figura 5.31), observou-se a presença de SiC nos picos de alta intensidade e, também, nos demais picos de intensidades menores.

Na literatura, foi encontrado que, com o aumento da temperatura, ocorreria um decréscimo de Si_3N_4 e um aumento de SiC (Izuca, 1996). A adição do nitreto de ferro silício em massa de tamponamento resultaria no desenvolvimento de ligações de SiC na matriz com geração contínua de gases N_2 e CO.

O difratograma da massa M1, tratada à 1200°C (Figura 5.32), evidencia o coríndon em picos de alta intensidade.

O SiC é encontrado em picos intensos e em picos de intensidades menores, tanto na massa tratada à 1000°C quanto na massa tratada à 1400°C.

As Figuras 5.34, 5.35, 5.36 e 5.37 apresentam os difratogramas da massa de tamponamento M2, curada a 350°C e tratada termicamente à 1000°C, 1200°C e 1400°C, respectivamente.

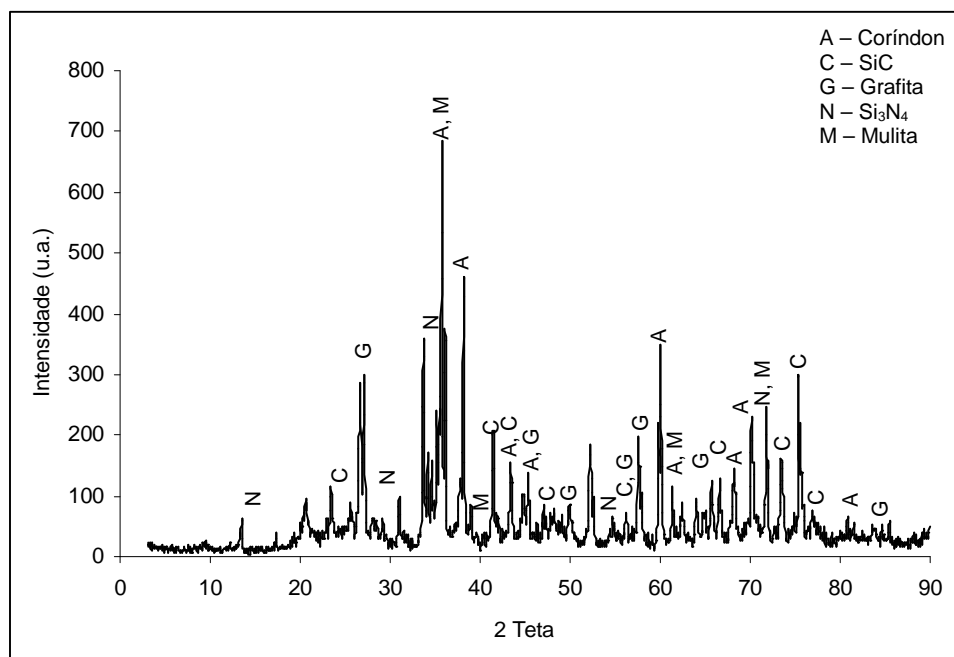


Figura 5.34 - Difratograma de raio X da massa de tamponamento M2, curada a 350°C.

A massa M2, curada a 350°C (Figura 5.34), apresenta picos de alta intensidade referentes ao coríndon, alguns superpostos com a mulita.

A presença de coríndon é observada em picos de intensidades menores na massa M2 tratada à 1000°C (Figura 5.35). O carbetto de silício e a grafita aparecem em picos de alta intensidade. O nitreto de silício aparece em picos de média intensidade.

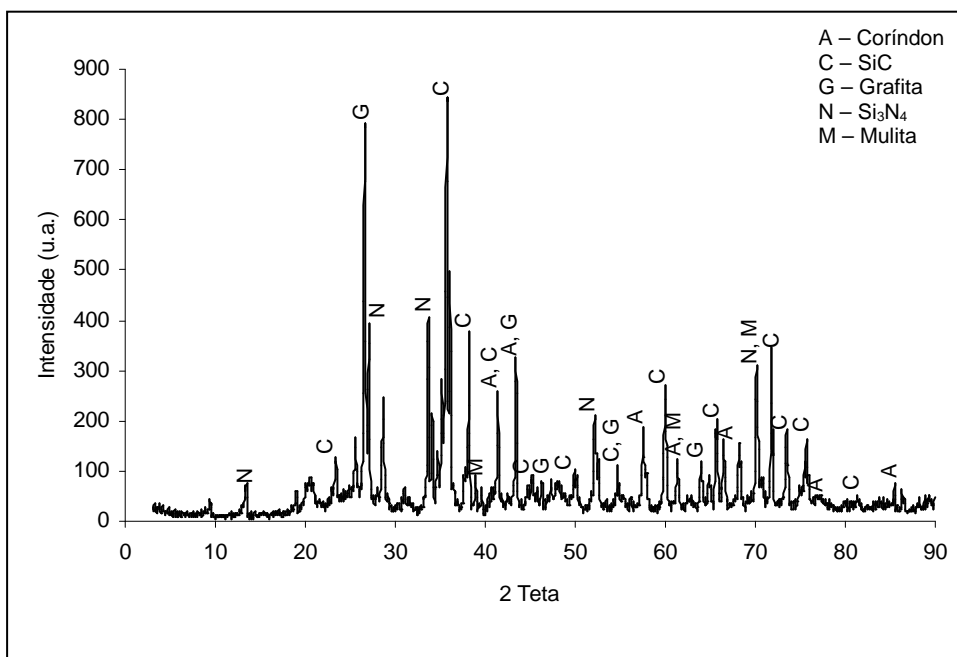


Figura 5.35 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M2, tratada termicamente à 1000°C.

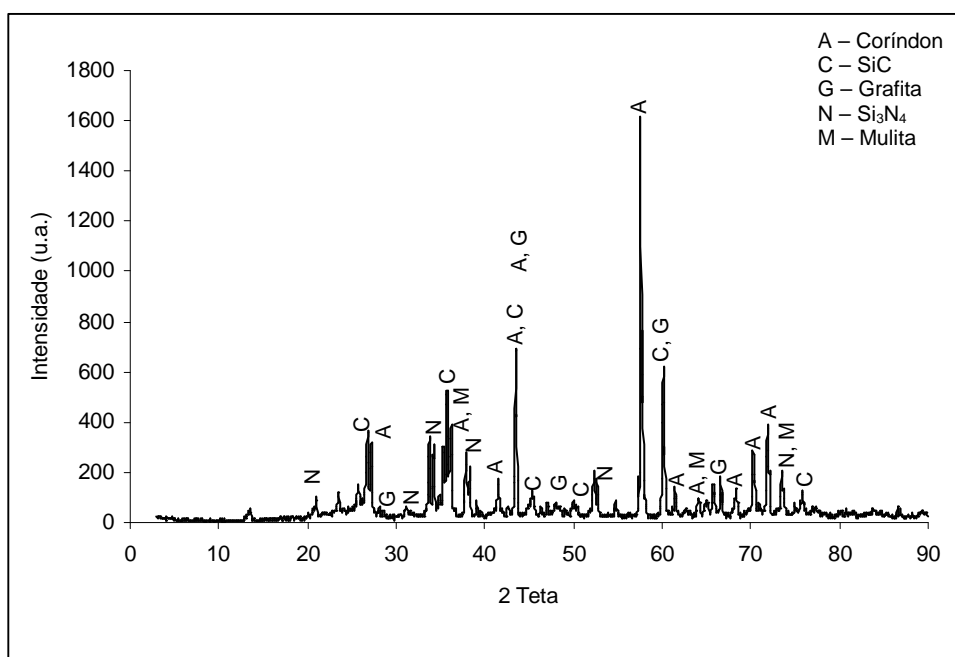


Figura 5.36 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M2, tratada termicamente à 1200°C.

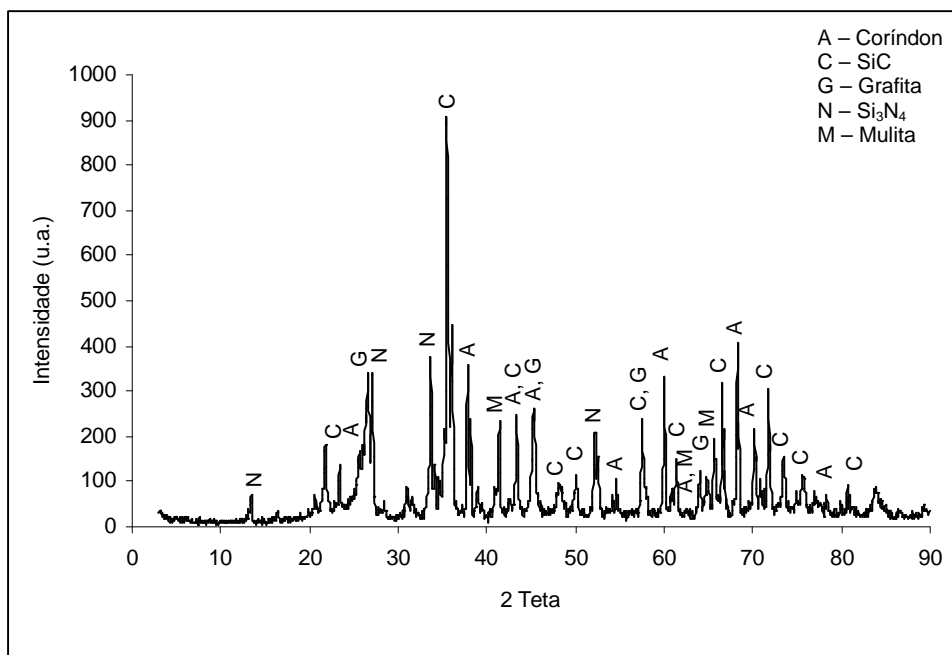


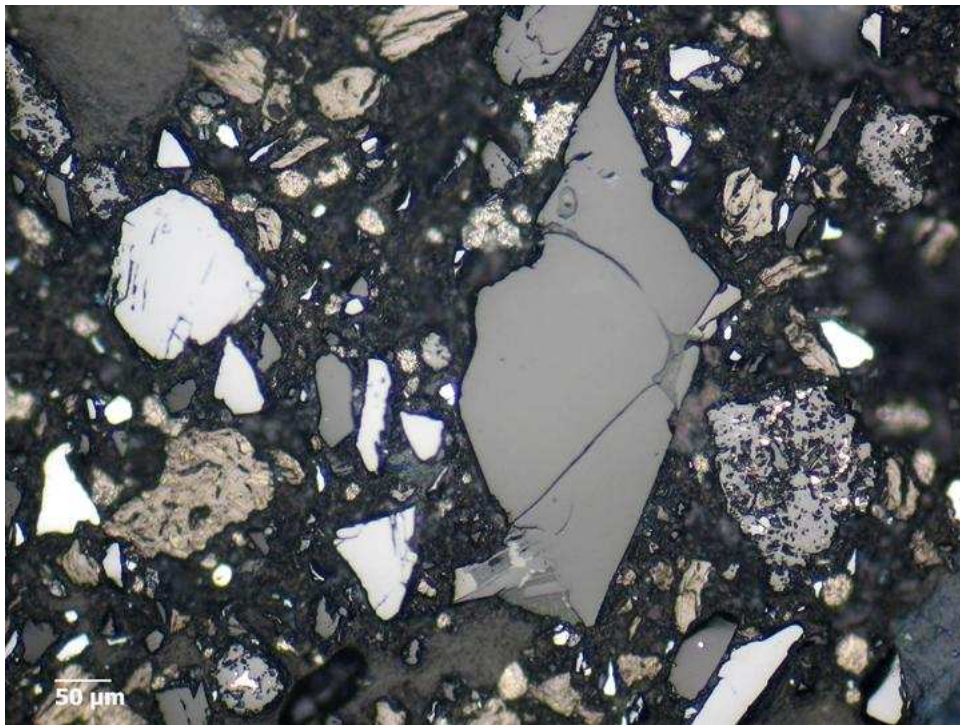
Figura 5.37 - Difratoograma de raio X da massa de tamponamento M2, tratada termicamente à 1400°C.

A presença do nitreto de silício em picos de média e baixa intensidade também pode ser verificada nas Figuras 5.36 e 5.37, em que as massas foram tratadas à 1200°C e 1400°C. A presença do SiC em picos intensos foi observada nos difratogramas das massas tratadas à 1000°C e 1400°C.

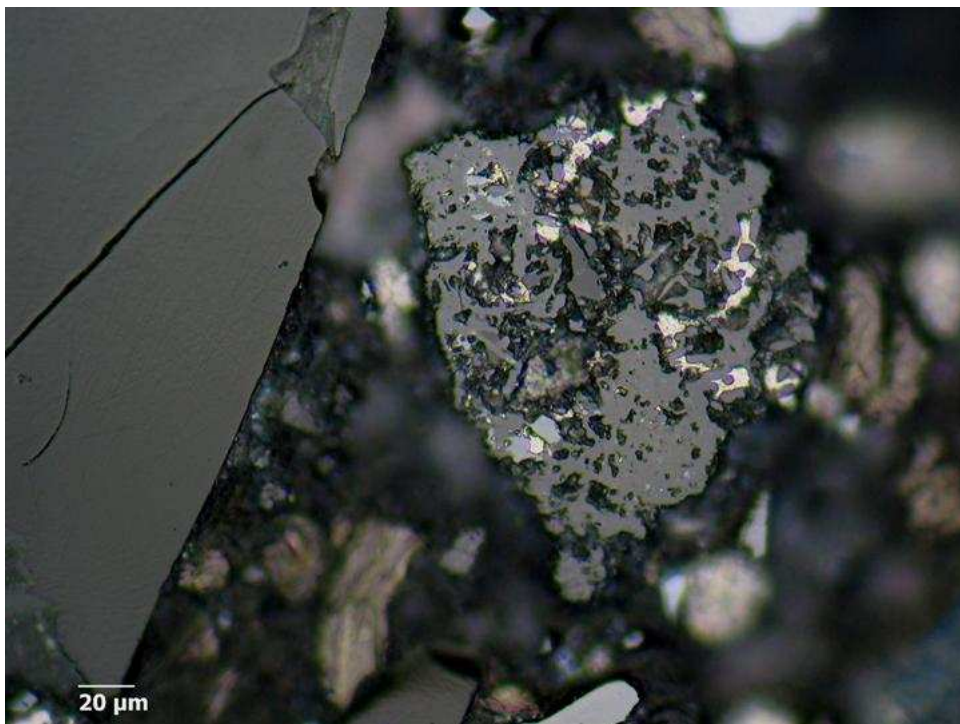
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura / EDS

Aspectos fundamentais para a avaliação do desempenho de massas de tamponamento são o conhecimento da constituição das massas, e a distribuição e morfologia das fases. Uma técnica empregada para análise desses aspectos é a ceramografia, em que é observada a seção polida da amostra em microscópio óptico e, depois, o campo é analisado em um microscópio eletrônico de varredura, acoplado a um analisador de espectro de dispersão de energia (EDS).

A Figura 5.38 evidencia um campo microestrutural da massa de tamponamento M1 curada a 350°C, obtida por microscopia óptica.



a)



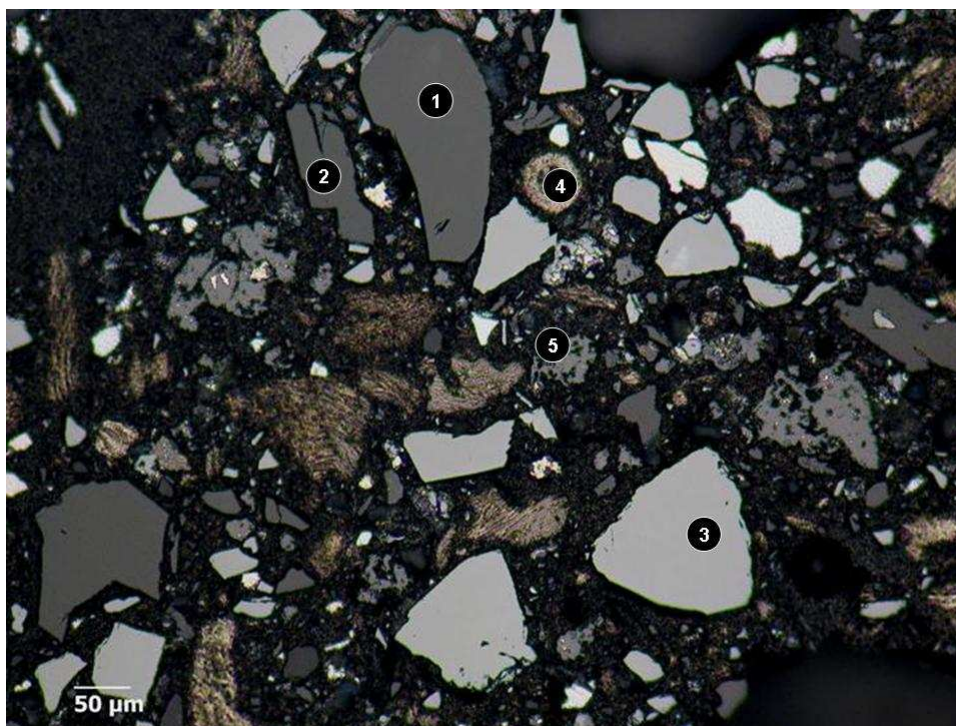
b)

Figura 5.38 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M1 curada a 350°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.

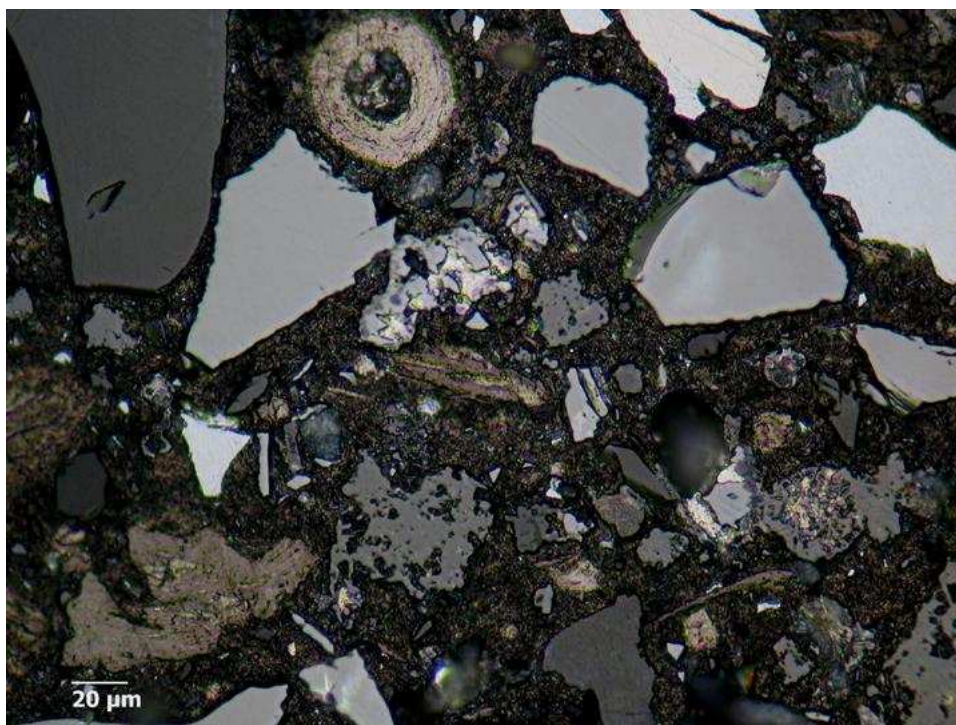
Observou-se uma grande presença de poros devido à volatilização do alcatrão mais o piche presentes. O material foi curado a 350°C e, durante as etapas de lixamento e polimento, pode ter ocorrido arrancamento de grãos, evidenciando presença de poros.

Pode-se verificar partículas de coríndon, carbeto de silício, carbono e nitreto de ferro silício (Figura 5.38 a). A Figura 5.38 b evidencia a partícula de nitreto de ferro silício com aumento de 500x. Nela, verificou-se presença de liga de Fe-Si na partícula de nitreto. Esse campo, analisado no microscópio óptico, também foi analisado no MEV/EDS, confirmando, através das análises pontuais, as partículas observadas.

A Figura 5.39 evidencia um campo analisado da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1000°C.



a)



b)

Figura 5.39 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1000°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.

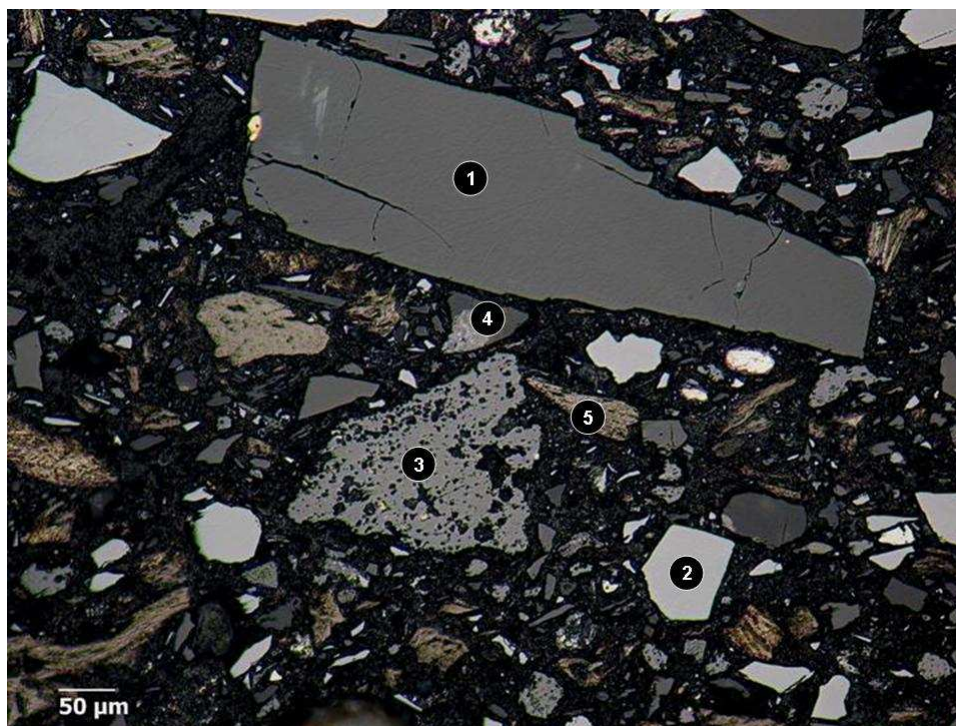
O campo analisado no microscópio óptico foi também observado no microscópio eletrônico de varredura, acoplado por EDS, onde foi realizada análise pontual dos campos indicados na Figura 5.39 a. A análise é apresentada na Tabela V.9.

Tabela V.9 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M1 tratada a 1000°C.

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
Al	24	45			2
Si		32	53		78
O	76	23			
C			47	100	
N					20

Pode-se observar, na Figura 5.39a, o nitreto de ferro silício na matriz da massa de tamponamento, identificado pelo ponto 5. A análise química pontual confirma a presença desse material. Observaram-se, também, grãos de coríndon, grão sílico-aluminoso, presença de carbono e carbeto de silício. A Figura 5.39b mostra as partículas de nitreto de ferro silício na matriz da massa em que se pode perceber grande presença de partículas de nitreto com pouca presença de liga de Fe-Si e algumas partículas com grande presença dessa liga.

A Figura 5.40 evidencia um campo da massa de tamponamento M1, tratada termicamente à 1200°C. Esse campo foi observado e analisado no MEV. As análises químicas pontuais por EDS estão apresentadas na Tabela V.10. Verificou-se presença de grãos de coríndon, sílico-aluminoso, carbeto de silício, carbono e nitreto de ferro silício na matriz da massa de tamponamento.



a)



b)

Figura 5.40 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1200°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.

Tabela V.10 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M1 tratada à 1200°C.

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
Al	73		3	71	
Si		61	75	3	
O	27		4	26	
C		39			100
N			18		

A Figura 5.40b evidencia a partícula de nitreto de ferro silício presente na massa de tamponamento M1, tratada à 1200°C, em que se observou pouca presença de liga de Fe-Si. Nessa faixa de temperatura, foram encontrados grãos de nitreto de ferro silício onde predominava a liga de Fe-Si e, em torno da liga, uma camada de nitreto. A Figura 5.41 evidencia essa partícula analisada em microscópio eletrônico de varredura, em que a análise química pontual por EDS registrou 11% de Si e 89% de Fe.

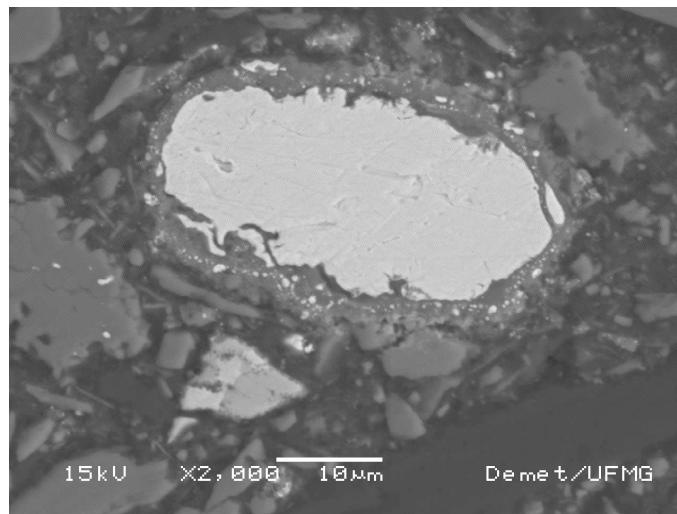
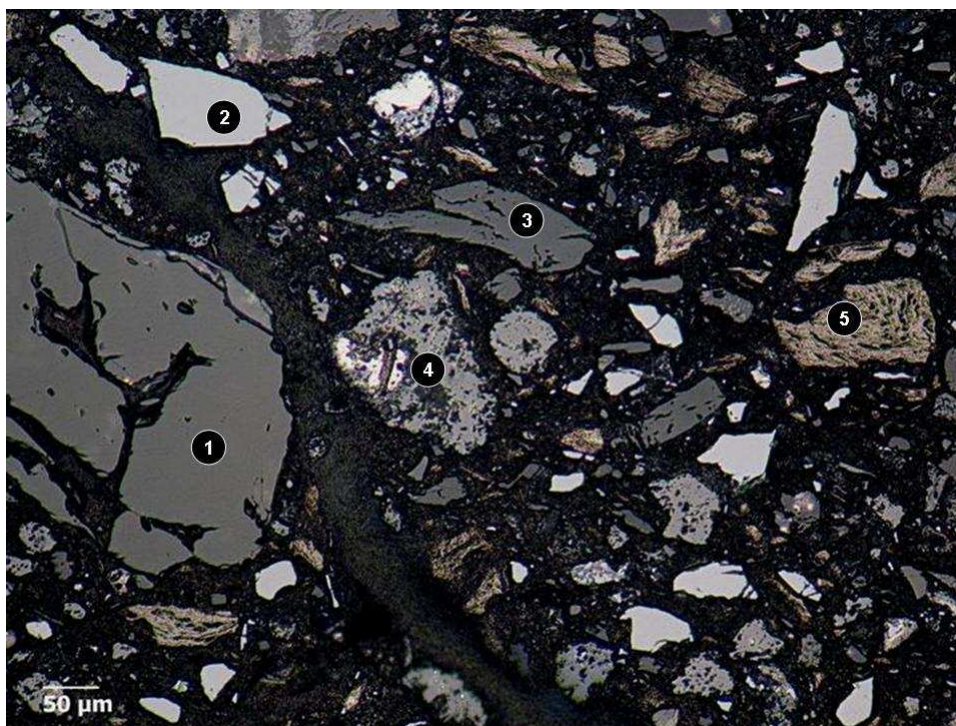


Figura 5.41 - Fotomicrografia por microscopia eletrônica de varredura de uma partícula de nitreto de ferro silício presente na massa de tamponamento M1, tratada à 1200°C.

A Figura 5.42 apresenta um campo da massa de tamponamento M1, tratada à 1400°C, analisada por microscopia óptica. Verifica-se, na Figura 5.42b, duas partículas de nitreto de ferro silício observadas com um aumento maior. Uma partícula de nitreto de ferro silício apresenta um pouco de liga de Fe-Si e a outra já não apresenta a liga.

A amostra foi analisada em microscópio eletrônico de varredura em que se fez análises químicas pontuais das partículas em evidência na Figura 5.42. Essas análises são apresentadas na Tabela V.11.



a)



b)

Figura 5.42 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1400°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.

Tabela V.11 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M1 tratada à 1400°C.

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
Al	74		44	2	
Si		54	29	84	
O	26		27	1	
C		46			100
N				13	

Foi observado, na massa de tamponamento M1, tratada à 1400°C, que o nitreto de ferro silício se apresenta, na matriz da massa, com presença de liga de Fe-Si em abundância. Também foram observadas partículas com quase nenhuma presença da liga, além da presença de grãos de alumina, carvão de silício, carbono, grão silico-aluminoso.

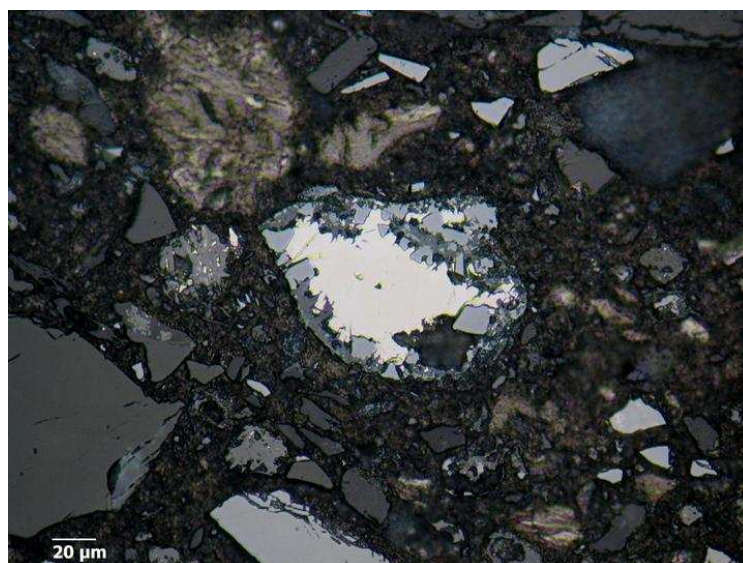


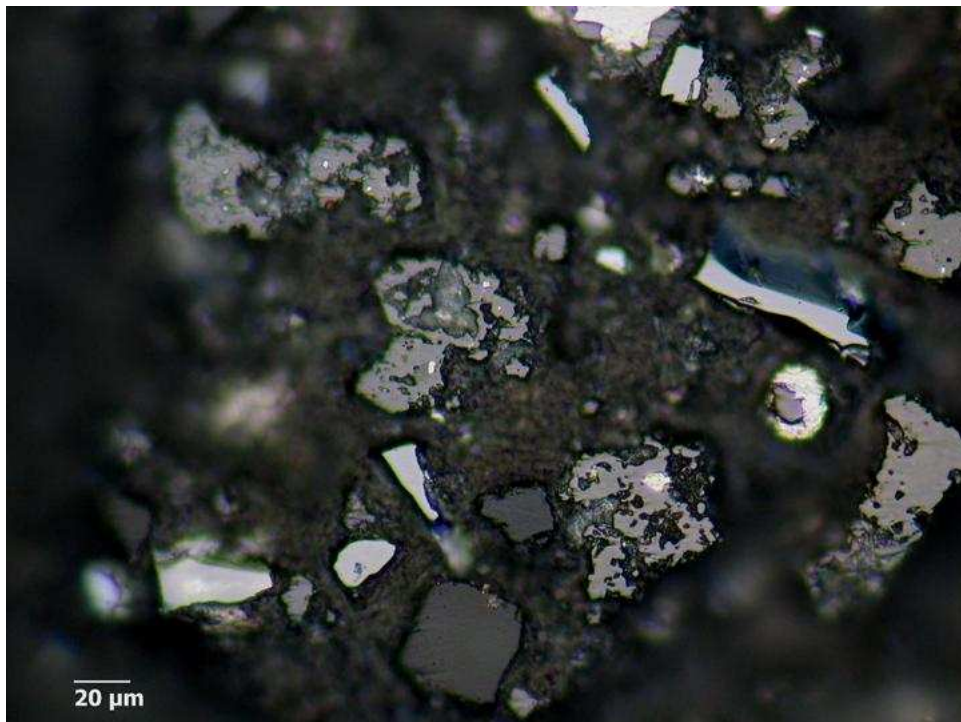
Figura 5.43 - Fotomicrografia por microscopia óptica de uma partícula de nitreto de ferro silício presente na massa de tamponamento M1, tratada à 1400°C.

A presença de partículas de nitreto de ferro silício com muita liga de Fe-Si, como observado na massa tratada à 1200°C, também pode ser observado na massa tratada à 1400°C, conforme Figura 5.43 obtida por microscopia óptica. Sabe-se que nesta faixa de temperatura o nitreto reage com o Fe, produzindo Fe_3Si , conforme Tabela III.6.

A Figura 5.44 apresenta as imagens obtidas por microscópio óptico da massa de tamponamento M2, curada a 350°C.



a)



b)

Figura 5.44 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M2 curada a 350°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.

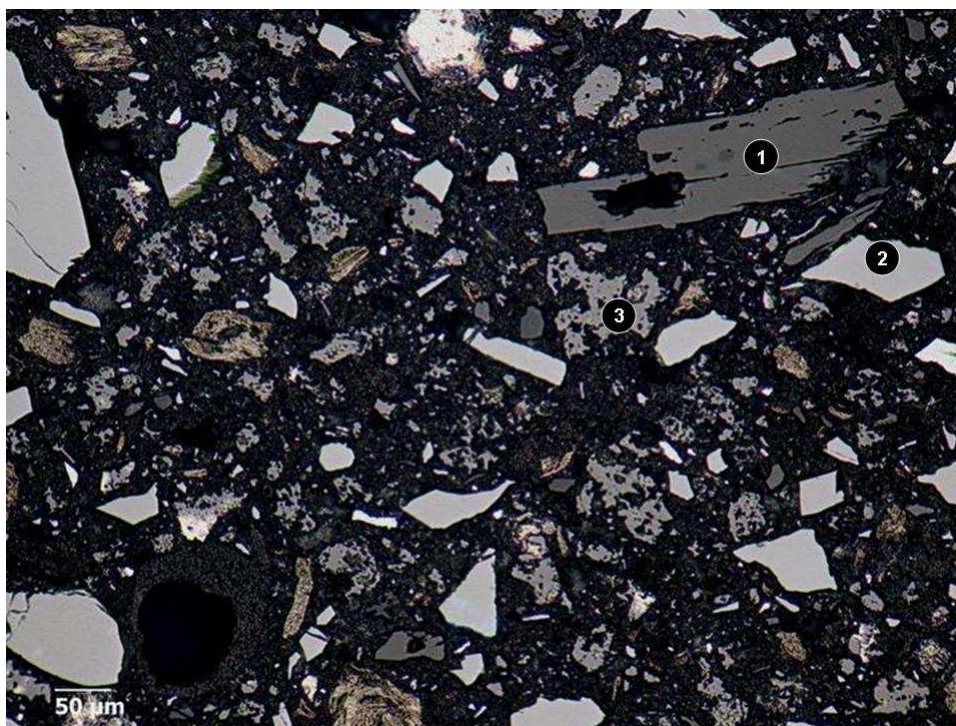
O campo analisado no microscópio óptico foi observado também no microscópio eletrônico de varredura, em que foi realizada análise química pontual por EDS nas partículas em evidências na Figura 5.44a. As análises químicas são apresentadas na Tabela V.12.

Tabela V.12 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M2 curada a 350°C.

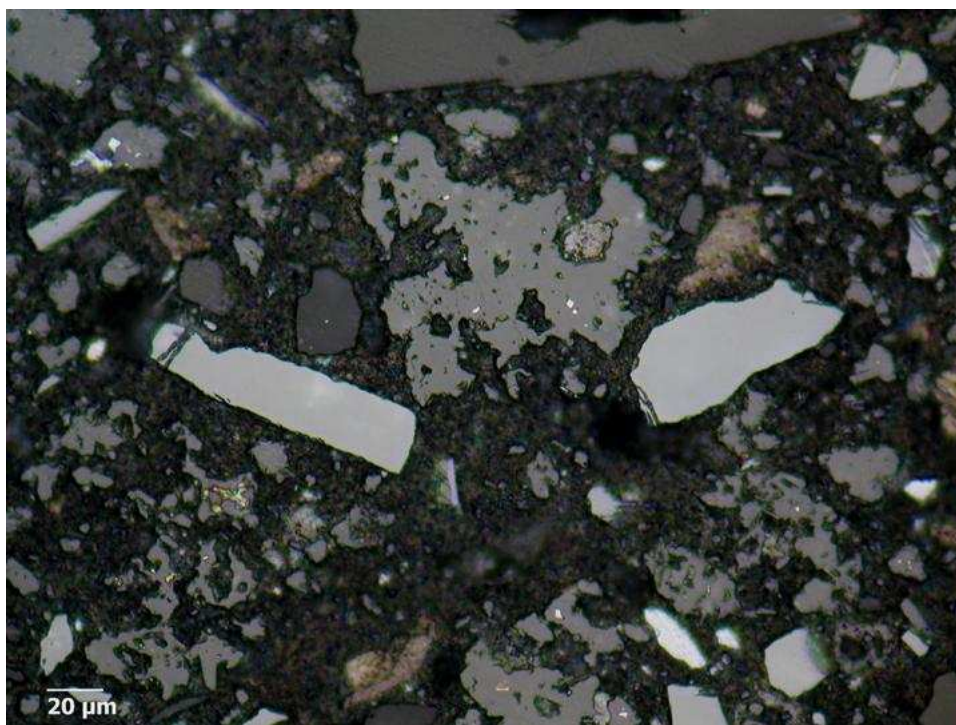
Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
Al		56		2	
Si	60	42	13	77	20
O		2			
Fe			87		80
C	40				
N				21	

A massa de tamponamento curada a 350°C apresenta vazios ao longo de sua microestrutura decorrente do processo de preparação de amostra para a ceramografia. Foi observado que o nitreto de ferro silício se apresentou com pouca presença de liga de Fe-Si. Uma outra forma presente e predominante é a liga na parte central da partícula e ao redor desta a fase de nitreto.

A massa M2, tratada termicamente à 1000°C, também foi observada em microscópio óptico. As imagens são apresentadas na Figura 5.45. As partículas, evidenciadas nessa figura, foram observadas em microscópio eletrônico de varredura e analisadas pontualmente através do EDS. Essas análises podem ser verificadas na Tabela V.13.



a)



b)

Figura 5.45 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M2 tratada à 1000°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.

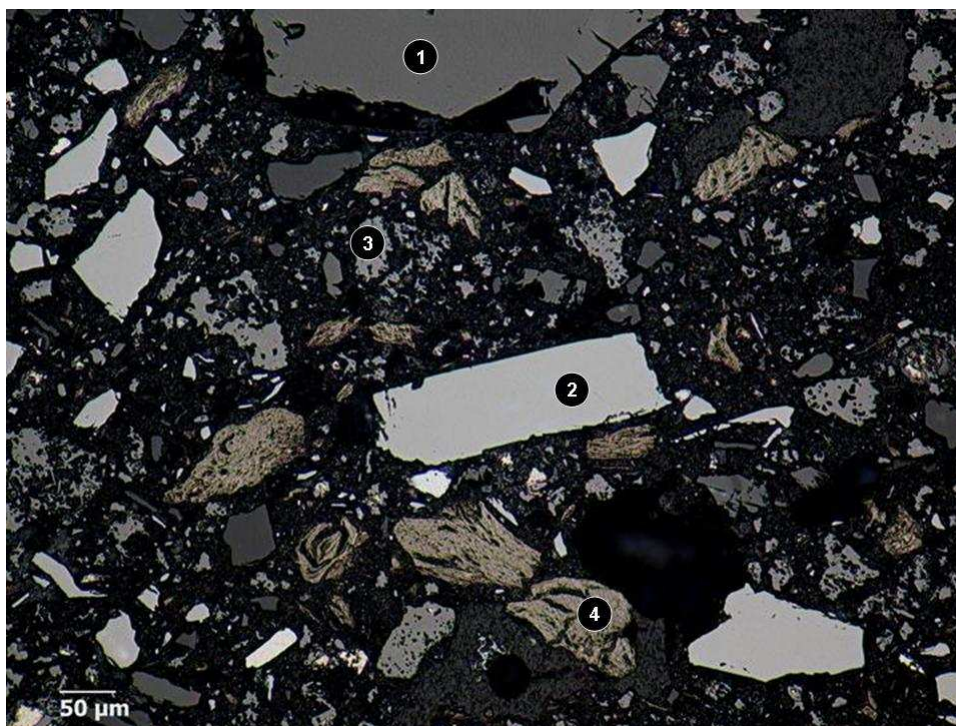
Tabela V.13 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M2 tratada à 1000°C.

Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
O	22		
Al	46		2
Si	32	56	88
C		44	
N			10

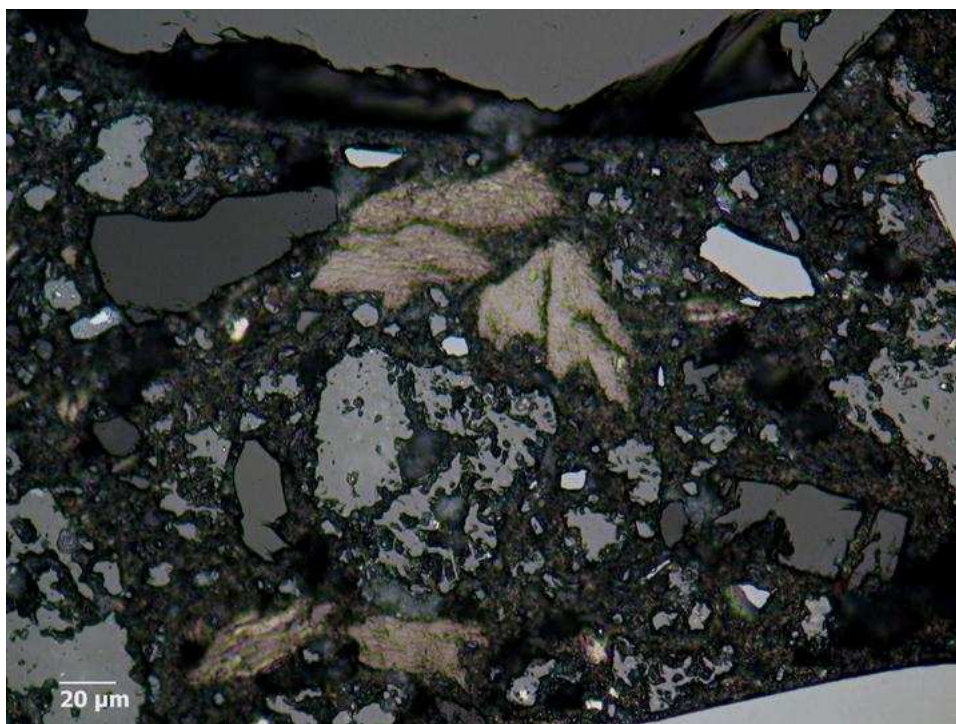
Foi constatada maior presença de nitreto de ferro silício na matriz da massa de tamponamento M2, tratada à 1000°C, em relação a massa de tamponamento M1, ressaltando que M2 possui adição de 30% e M1 15% de nitreto de ferro silício.

As análises químicas pontuais registraram a presença de grão silico-aluminoso, de carbeto de silício, de nitreto de ferro silício. Pode-se, ainda, destacar, na Figura 5.45, a presença de carbono. As partículas de nitreto de ferro silício, em sua maioria, não apresentam muita liga de Fe-Si.

A Figura 5.46 apresenta o campo microestrutural da massa de tamponamento M2 tratada à 1200°C analisado.



a)



b)

Figura 5.46 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M2 tratada à 1200°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.

A Figura 5.46b destaca o aspecto da partícula de nitreto de ferro silício encontrado na massa M2, tratada à 1200°C, em que se pode observar, também, a pequena presença de liga de Fe-Si. As partículas evidenciadas na Figura 5.46a foram observadas em microscópio eletrônico de varredura e realizado análise química pontual, (Tabela V.14).

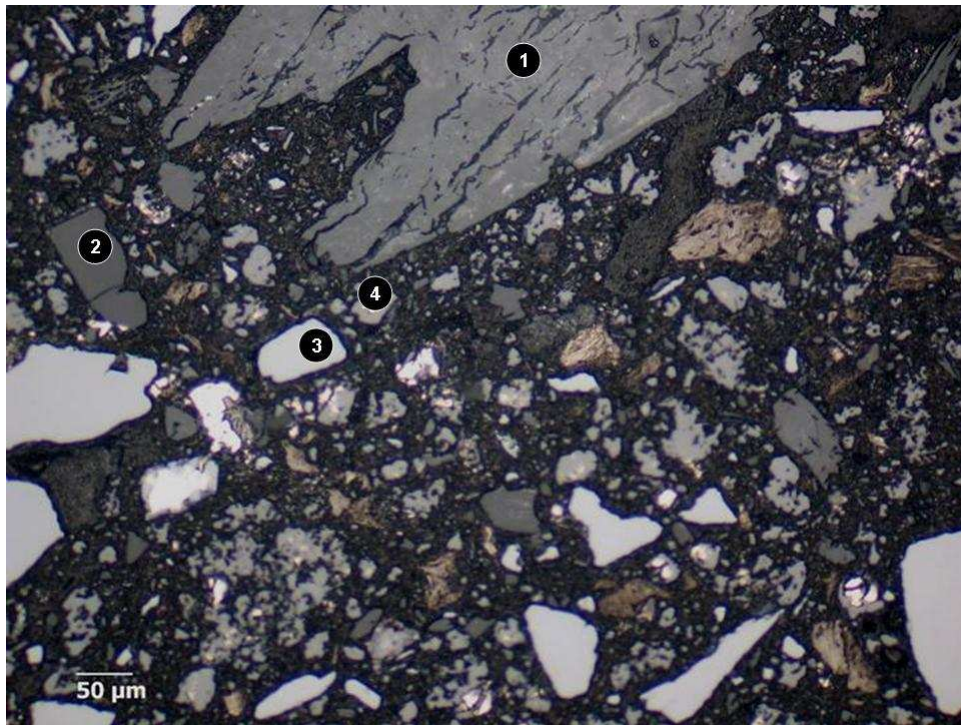
Tabela V.14 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M2 tratada à 1200°C.

Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
O	25			
Al	75		2	
Si		64	74	
C		36		100
N			24	

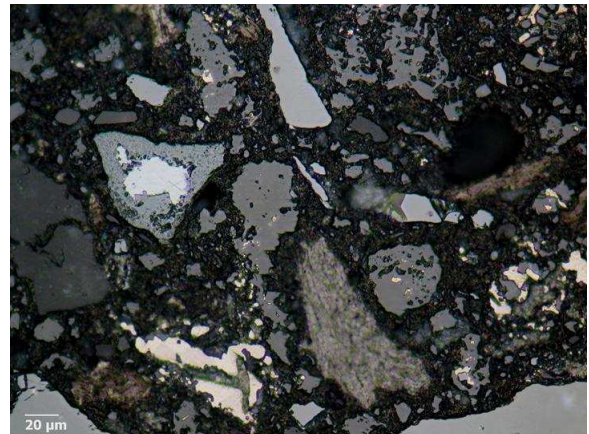
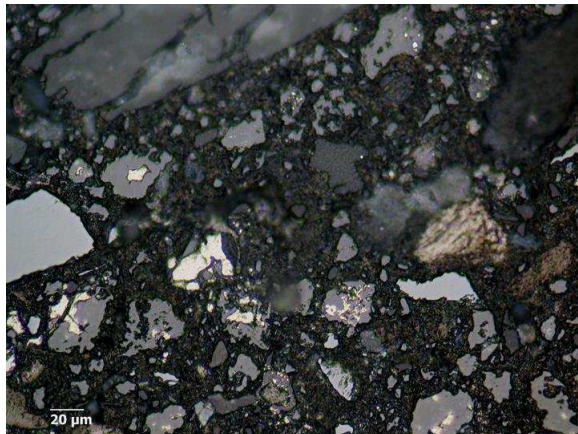
Nos campos microestruturais da massa de tamponamento M2, tanto tratada à 1000°C quanto à 1200°C, analisados, observou-se uma grande presença de partículas de carbetos de silício.

Nas análises químicas pontuais realizadas, na massa M2 tratada à 1200°C (Figura 5.46a), encontrou-se partículas de coríndon, carbetos de silício, carbono e de nitreto de ferro silício.

A massa M2 tratada à 1400°C também foi analisada em microscópio óptico. Os campos analisados são apresentados na Figura 5.47. O campo microestrutural também foi analisado em microscópio eletrônico de varredura. Nas regiões evidenciadas na Figura 5.47a, foram realizadas análise química pontual que se encontram na Tabela V.15.



a)



b)

Figura 5.47 - Fotomicrografia sob luz polarizada da massa de tamponamento M2 tratada à 1400°C: a) aumento de 200x; b) aumento de 500x.

Tabela V.15 - Análise pontual de EDS da massa de tamponamento M2 tratada à 1400°C.

Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
O	27	31		
Al	44	1		1
Si	29	68	58	83
C			42	
N				16

A presença de carbono também pode ser verificada ao longo do campo microestrutural apresentado na Figura 5.47. Pode-se observar que as partículas de nitreto de ferro silício nesta faixa de temperatura de tratamento térmico, apresentam ao longo de sua extensão, quantidade relativa de liga de Fe-Si. A grande presença de partículas de carbeto de silício observadas nos campos microestruturais das temperaturas de tratamento térmico à 1000°C e 1200°C podem também ser verificadas à 1400°C.

5.2.3 Análises termo-gravimétricas

A Figura 5.48 apresenta a termoanálise da massa de tamponamento M1 sob atmosfera inerte.

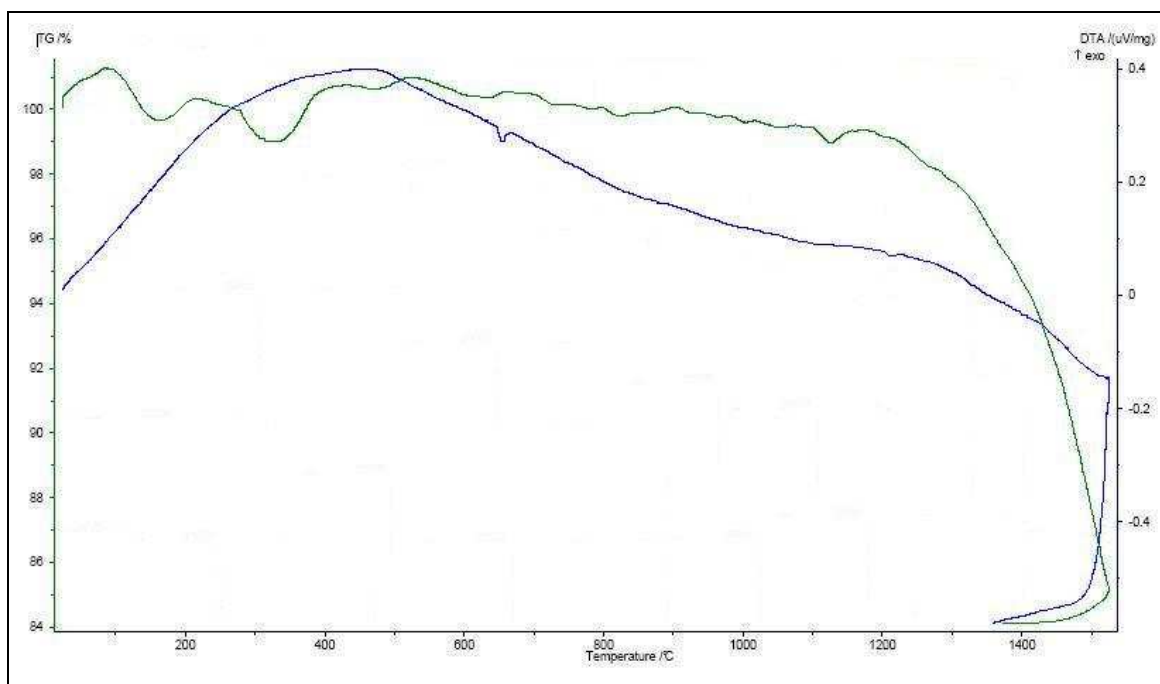


Figura 5.48 - Termoanálise da massa de tamponamento M1, sob atmosfera de argônio.

Na atmosfera inerte, entre 20°C e 1200°C, ocorreu uma pequena variação da massa M1 (Figura 5.48). Sabe-se que, até 1000°C, há liberação de voláteis na massa de tamponamento, o que pode estar ligado à variações até 1000°C. A variação a partir de 1200°C é significativa, observando uma perda de quase 16% da massa. Na Tabela III.6, verifica-se a liberação de CO e N₂ constante que pode estar associada a essa perda.

No DTA com atmosfera inerte (Figura 5.48), observou-se, em dois picos: à 456°C e à 653°C, aproximadamente, regiões que, no TGA, indicam variações de massa; o que pode ser atribuído à liberação de voláteis. O pico no DTA, à 1213,4°C, pode estar relacionado com a formação de fase líquida.

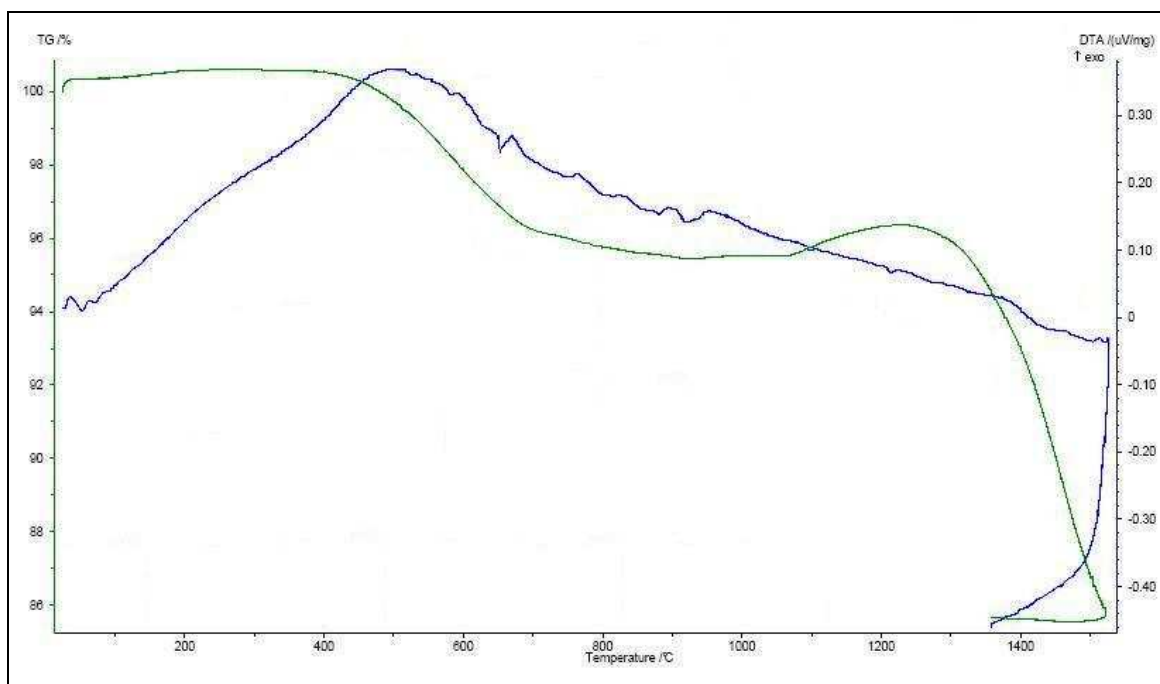


Figura 5.49 - Termoanálise da massa de tamponamento M1, sob atmosfera oxidante.

Na atmosfera ao ar houve uma pequena variação de massa até 400°C aproximadamente (Figura 5.49). De 400°C à 800°C, houve uma perda de 5% de massa aproximadamente - região onde no DTA evidenciou-se dois picos. Essa variação pode estar relacionada, não só a liberação de voláteis, como também à oxidação da massa. De 800°C à 1200°C, no TGA, houve uma pequena variação de massa. De 1200°C para 1400°C, foi verificado uma perda de mais ou menos 10% de massa, região que também coincide com um pico no DTA proveniente, possivelmente, das reações apresentadas na Tabela III.6.

Os picos aproximados à 650°C e 1200°C são de reações endotérmicas que absorvem energia (na forma de calor). O pico à 1200°C pode estar relacionado com a formação de fase líquida.

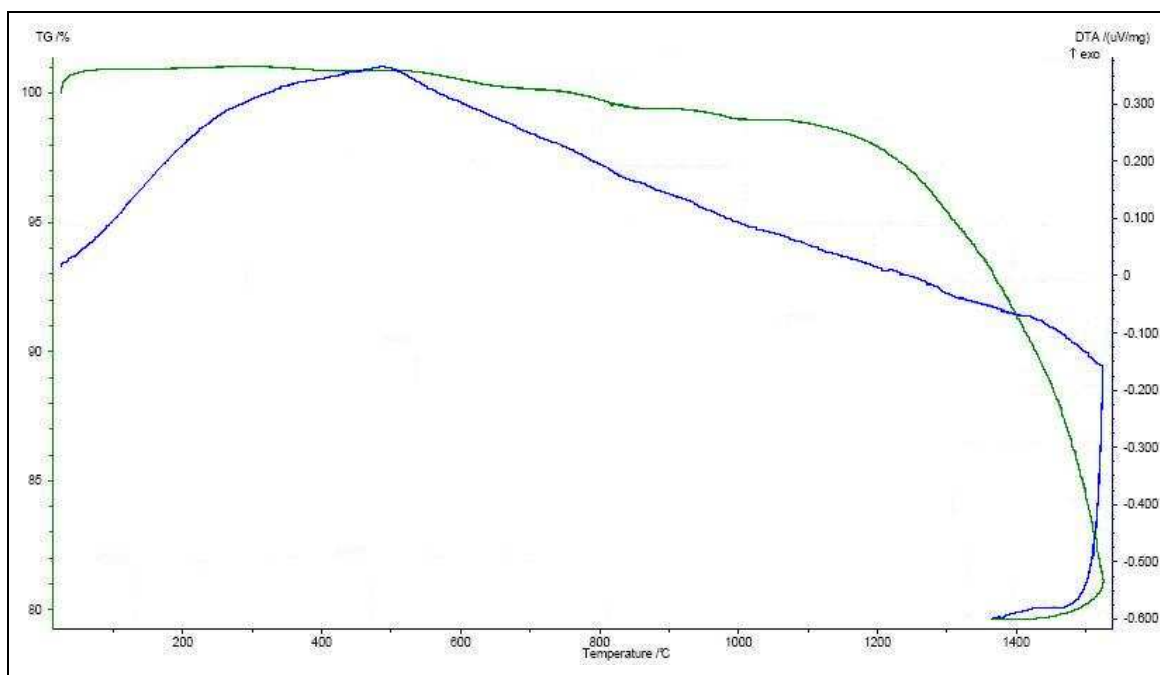


Figura 5.50 - Termoanálise da massa de tamponamento M2, sob atmosfera de argônio.

Na atmosfera inerte, uma pequena variação de massa ocorreu de 20°C a aproximadamente, 500°C. Houve uma perda de massa, de quase 2%, de 500°C à 1000°C; o que pode estar relacionado à liberação de voláteis da massa de tamponamento M2 (Figura 5.50). No DTA, observou-se um pico exotérmico à 486°C aproximadamente, associado ao ganho de massa observado no TGA nessa faixa de temperatura.

Uma perda significativa de massa pode ser observada, no TGA, a partir de 1000°C. Sabe-se que, nessa faixa de temperatura, de 1000°C à 1400°C, as reações principais ocorrem na massa de tamponamento (Tabela III.6) liberando gases N_2 e CO constantemente, podendo ser atribuída à essa perda.

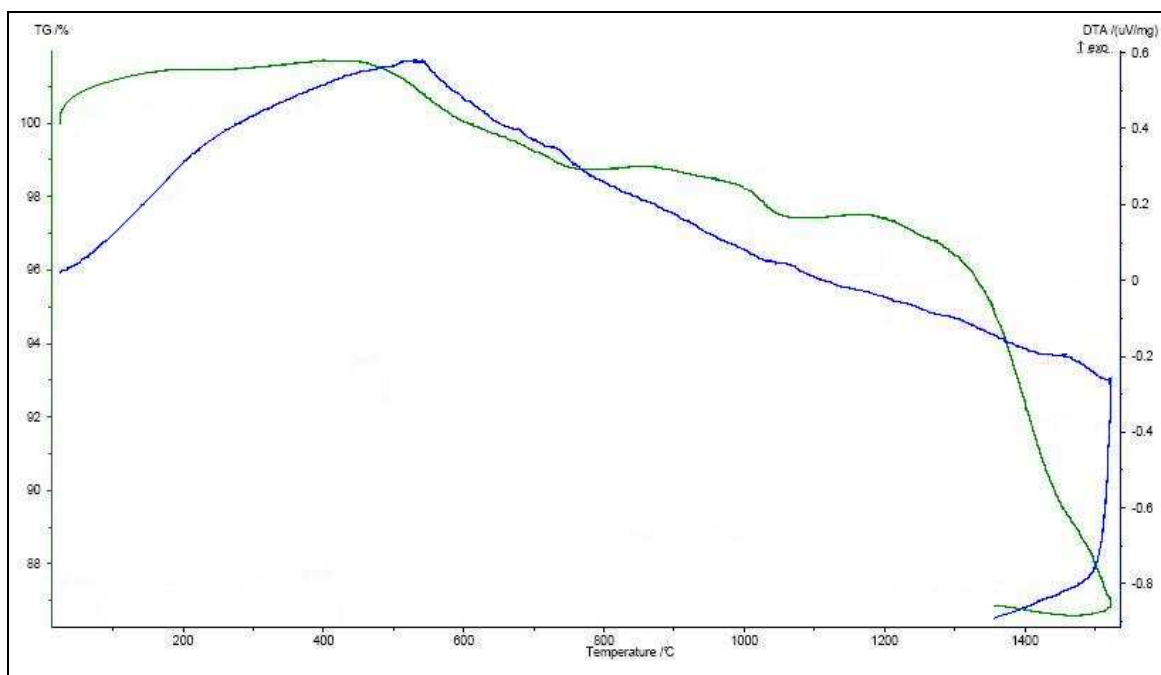


Figura 5.51 - Termoanálise da massa de tamponamento M2, sob atmosfera oxidante.

Na atmosfera ao ar (Figura 5.51), observou-se maiores variações de massa no TGA. No entanto, o DTA apresentou somente um pico, em torno de 525°C. No TGA, nessa faixa de temperatura ocorre um ganho de massa.

5.2.4 Massa específica aparente e porosidade aparente

Essas duas propriedades fornecem dados de compactação do material, uma característica importante porque afeta outras propriedades como resistência mecânica, resistência à penetração de gusa e/ou escória, por exemplo. A correlação dessas propriedades é inversa. Quanto mais poroso o material se encontra menor será sua massa específica aparente.

As Figuras 5.52 e 5.53 apresentam informações quanto à massa específica aparente e porosidade aparente em função da temperatura, respectivamente.

As Tabelas V.16 e V.17 fornecem os valores da massa específica aparente e porosidade aparente para cada massa, M1 e M2, nas temperaturas analisadas.

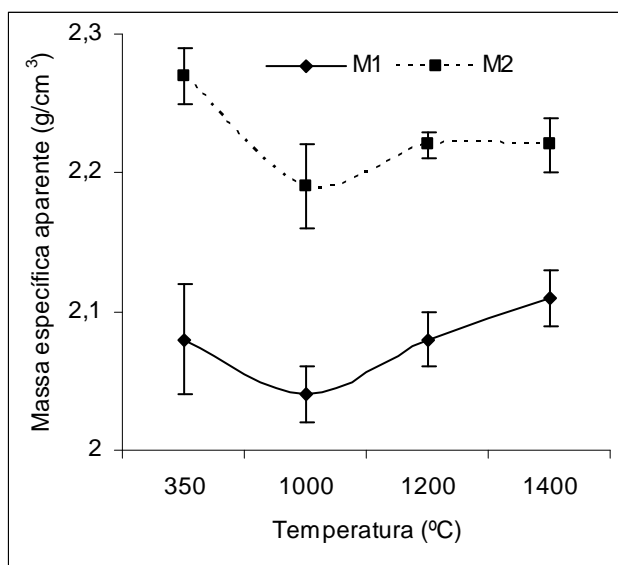


Figura 5.52 - Resultados da massa específica aparente em função da temperatura das massas de tamponamento M1 e M2

Tabela V.16 - Valores da massa específica aparente para as massas de tamponamento M1 e M2

Temperatura (°C)	M1	M2
350	2,08	2,27
1000	2,04	2,19
1200	2,08	2,22
1400	2,11	2,22

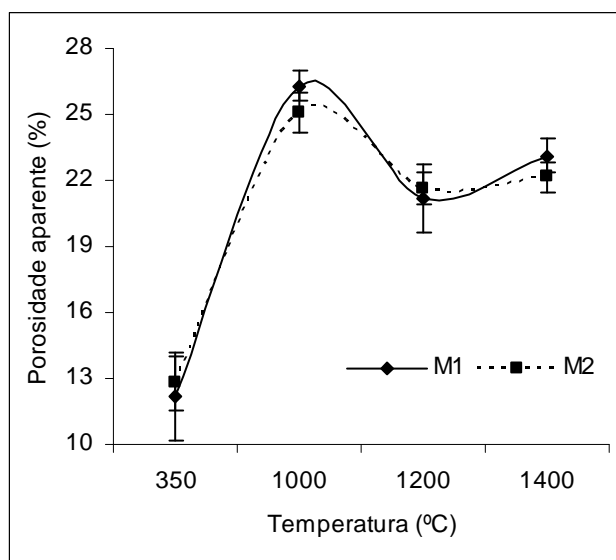


Figura 5.53 - Resultados de porosidade aparente em função da temperatura, para massas de tamponamento M1 e M2.

Tabela V.17 - Valores da porosidade aparente para as massas de tamponamento M1 e M2.

Temperatura (°C)	M1	M2
350	12,2	12,8
1000	26,3	25,1
1200	21,2	21,7
1400	23,1	22,2

Pode-se observar, na faixa de temperatura de 350°C a 1000°C, um aumento na porosidade das massas de tamponamento (Figura 5.53) característico das reações que ocorrem nessa faixa de temperatura com liberação de voláteis. De 1000°C à 1200°C, a porosidade apresenta um decréscimo e, de 1200°C à 1400°C, um acréscimo suavizado.

De modo contrário, a massa específica aparente (Figura 5.52) apresentou um decréscimo, na faixa de 350°C à 1000°C, decorrente da formação de poros. Os poros, até então ocorridos de 350°C à 1000°C, podem estar sendo preenchidos de acordo com a formação de compostos na faixa de temperatura de 1000°C à 1200°C. Nessa faixa de temperatura, sabe-se que ocorre reação entre o SiO_2 ,

Fe_2O_3 e C formando SiC, Fe_3Si e CO na forma de gás. Na mesma temperatura, o Fe e o Si_3N_4 reagem, onde Si_3N_4 é decomposto formando Fe_3Si e N_2 na forma de gás (Lopes, 2002).

A massa de tamponamento M2 (Tabela V.16) apresentou valores de massa específica aparente maiores que a massa M1. No entanto, o comportamento durante o tratamento térmico é semelhante. Como analisado, a Figura 5.53 pode-se observar que a porosidade das duas massas de tamponamento não apresentam diferenças significativas em valor e comportamento ao longo do tratamento térmico.

As reações que ocorrem nas faixas de temperatura de 1200° à 1400°C , entre o Fe e o Si_3N_4 , resultam na formação de Fe_3Si e SiC (Tabela III.6). O fato da massa específica aparente das massas de tamponamento apresentarem maior densidade com o aumento da temperatura pode estar associado a esses produtos das reações principais. Pode-se dizer, também, que o fato de a massa de tamponamento M2 apresentar valores maiores de massa específica aparente que a massa M1, está associado à adição de 30% de nitreto de ferro silício na massa.

5.2.5 Porosimetria de mercúrio

As Figuras 5.54 e 5.55 mostram os resultados da porosimetria de mercúrio, em função da temperatura de tratamento térmico das massas de tamponamento M1 e M2, respectivamente.

Os gráficos plotados foram baseados no volume de mercúrio introduzido nos poros em função do diâmetro dos poros na intrusão (durante a aplicação da pressão).

A Tabela V.18 apresenta os dados do diâmetro médio de poros, volume dos poros (V_p), densidade aparente (DA), área superficial (A_s) e porosidade (P), das massas de tamponamento.

Tabela V. 18 - Resultados dos ensaios de porosimetria de mercúrio.

Massas	M1			M2		
T (°C)	1000	1200	1400	1000	1200	1400
Diâmetro médio (μm)	0,213	0,123	0,117	0,247	0,142	0,136
DA (g/cm^3)	2,716	2,719	2,722	2,825	2,845	2,794
A_s (m^2/g)	2,281	3,298	3,654	1,622	2,731	2,878
V_p (cm^3/g)	0,1217	0,1012	0,1070	0,1001	0,0966	0,0976
PA (%)	24,9	21,6	22,6	22,1	21,6	21,4

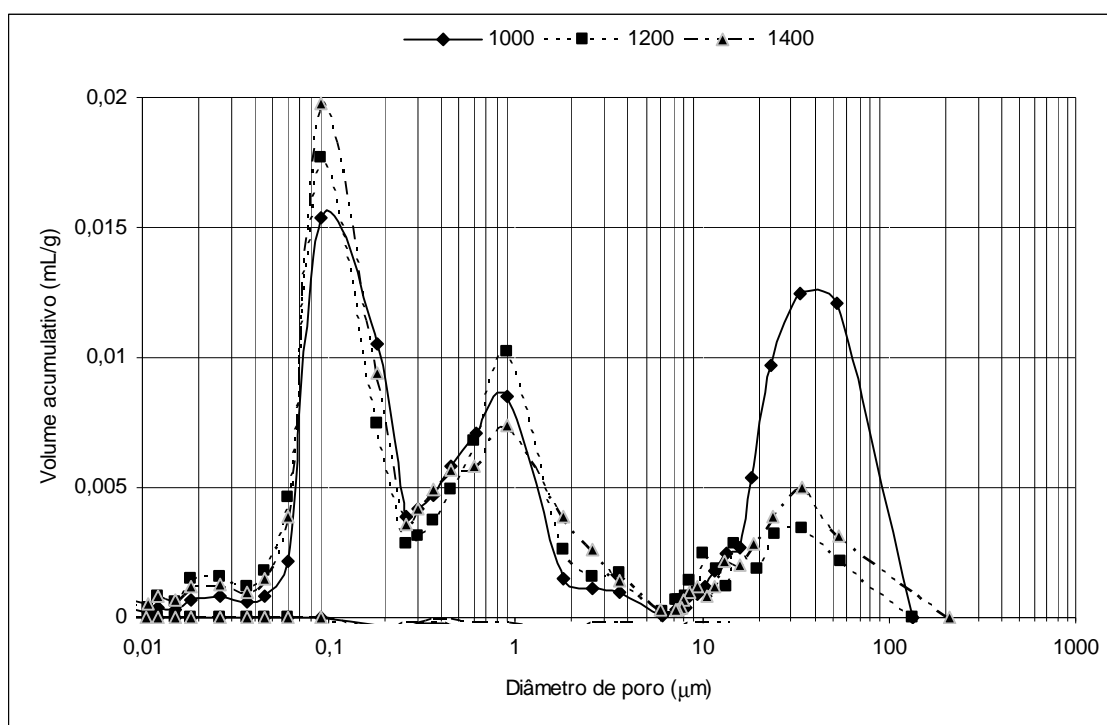


Figura 5.54 - Resultados de porosimetria de mercúrio, para massa de tamponamento M1, em função do diâmetro dos poros.

As curvas para as três temperaturas de tratamento térmico, nas Figuras 5.54 e 5.55, apresentam informações quanto à distribuição dos poros das massas

durante o tratamento térmico. Pode-se verificar, para as três temperaturas, na massa de tamponamento M1, distribuição trimodal de poros em 0,1 μm , 1 μm e 35 μm . Como se sabe, até 1000°C ocorre liberação de voláteis nas massas de tamponamento. Assim, a partir da Figura 5.54, foi possível verificar que a curva referente à massa de tamponamento M1, tratada termicamente à 1000°C, apresentou grande concentração de poros em 0,1 μm e 35 μm . A partir da Tabela III.6 sabe-se que compostos como SiC e Fe₃Si são gerados a partir de 1000°C. Esses podem estar preenchendo os poros, como se pode constatar pela Figura 5.54. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a concentração maior de poros ocorre na região de 0,1 μm , ou seja, os poros maiores, que foram apresentados à 1000°C, podem ter sido preenchidos parcialmente pelos produtos que são formados a partir de 1200°C. Nas curvas apresentadas na Figura 5.54, observou-se um decréscimo na concentração de poros em torno de 35 μm .

A Figura 5.55 evidencia os resultados da porosimetria de mercúrio, da massa de tamponamento M2, em função do diâmetro dos poros.

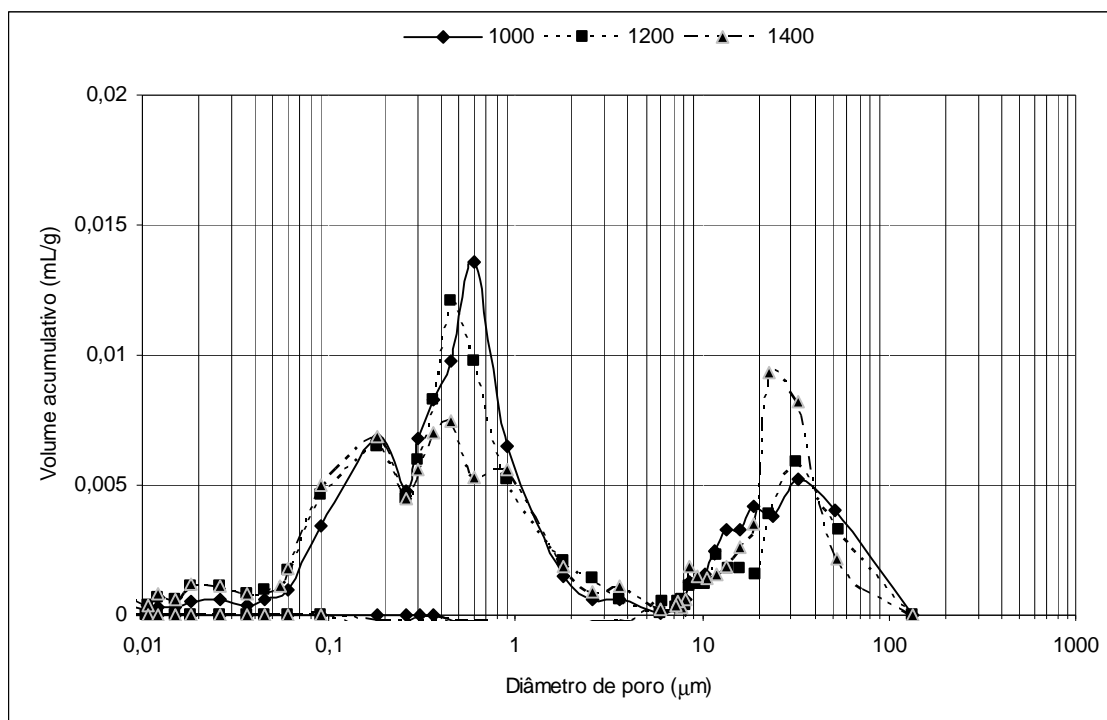


Figura 5.55 - Resultados de porosimetria de mercúrio, para massa de tamponamento M2, em função do diâmetro dos poros.

Na massa de tamponamento M2 (Figura 5.55), foi verificada uma grande distribuição de poros na faixa de 0,6 μm , na curva referente à 1000°C e, para a curva de 1400°C, observou-se uma concentração elevada, em torno de 20 μm , comportamento diferente do encontrado para a massa M1. A concentração maior de poros à 20 μm , em 1400°C, pode estar associado à liberação constante de gases N_2 e CO , das reações desde 1000°C, como essa massa apresenta maior adição de nitreto de ferro silício, a geração de gás N_2 será maior.

A porosidade aparente, obtida pelo método da balança hidrostática, teve uma boa aproximação dos valores obtidos pela porosimetria de mercúrio.

5.2.6 Adsorção – dessorção de nitrogênio (BET)

De forma a complementar a análise de porosimetria de mercúrio, realizou-se, então, a adsorção-dessorção de nitrogênio nas massas de tamponamento estudadas. A Figura 5.56 apresenta a distribuição fracional dos poros da massa de tamponamento M1. A curva foi obtida durante a dessorção de nitrogênio.

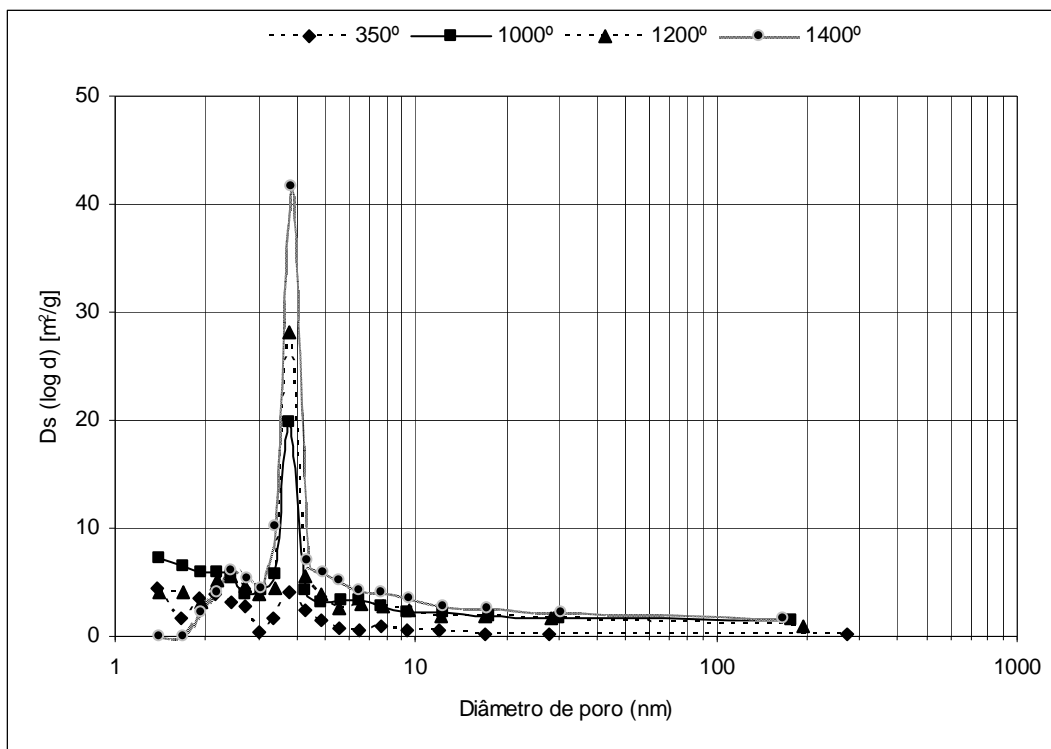


Figura 5.56 - Distribuição fracional de poros pelo método BET para massa de tamponamento M1.

A curva (Figura 5.56) possibilitou verificar o comportamento da massa de tamponamento durante o tratamento térmico. Pode-se observar a semelhança no aspecto das curvas nas temperaturas de tratamento térmico em que pôde ser constatada uma concentração elevada de distribuição de poros, à 1400°C, na ordem de 4nm.

A Figura 5.57 evidencia a distribuição de poros, obtida pela análise de BET, para a massa de tamponamento M2.

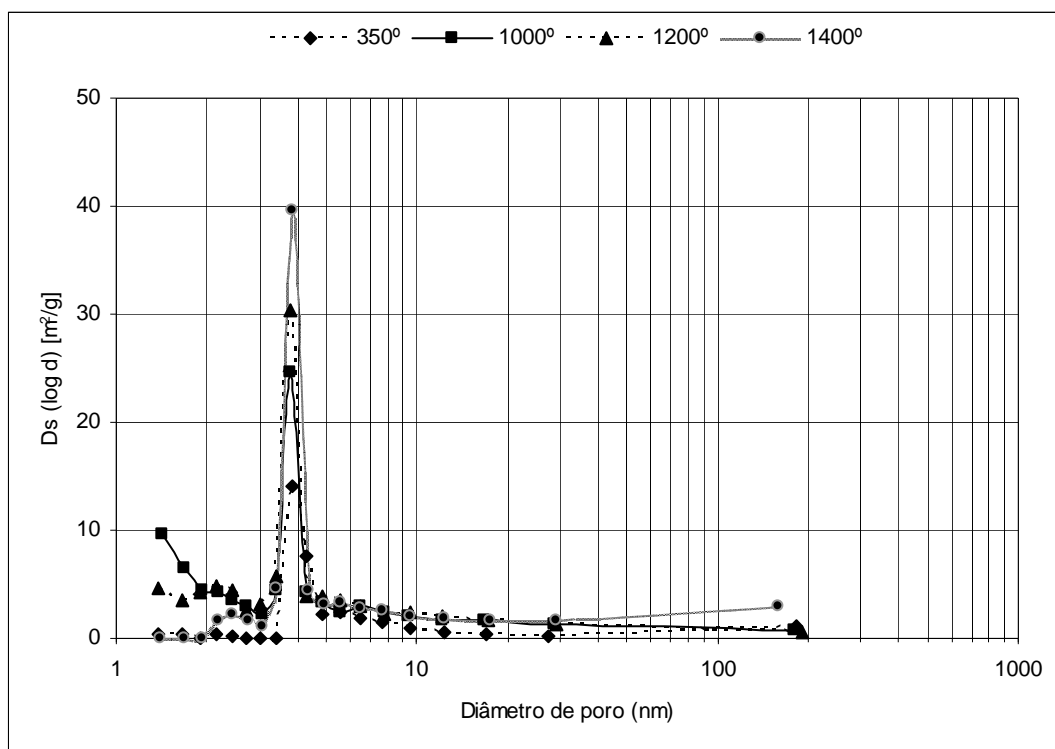


Figura 5.57 - Distribuição fracional de poros pelo método BET para massa de tamponamento M2.

Assim como observado para a massa de tamponamento M1 (Figura 5.56), a massa de tamponamento M2 também apresentou uma grande concentração de poros em torno de 4nm, à 1400°C. Observou-se, ainda, a semelhança no aspecto das curvas obtidas para as duas massas de tamponamento.

A Tabela V.19 apresenta os valores de área superficial (A_s), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p), obtidos pelo método BET, para as duas massas de tamponamento nas temperaturas analisadas.

Tabela V.19 - Resultados dos ensaios de adsorção-dessorção de nitrogênio.

Massas	M1				M2			
T(°C)	350	1000	1200	1400	350	1000	1200	1400
A _s (m ² /g)	1,13	8,44	7,22	6,54	1,07	8,91	5,95	5,03
V _p (cm ³ /g)	0,02	0,07	0,06	0,08	0,05	0,04	0,03	0,11
D _p (nm)	55,7	31,8	31,7	46,3	180,1	19,8	23,11	86,3

A massa de tamponamento M2 apresenta, a 350°C, poros maiores que a massa M1.

5.2.7 Picnometria com hélio

O resultado deste ensaio indica a massa específica real dos materiais analisados. A Tabela V.20 apresenta os valores dessa massa específica real (D_v) para as massas de tamponamento tratadas termicamente.

Tabela V.20 - Resultados dos ensaios de picnometria com hélio.

Massas	M1				M2			
T (°C)	350	1000	1200	1400	350	1000	1200	1400
D _v (g/cm ³)	2,60 ± 0,02	2,95 ± 0,18	2,92 ± 0,05	2,91 ± 0,07	2,81 ± 0,09	2,98 ± 0,08	3,02 ± 0,03	2,97 ± 0,05

Através dos valores de massa específica real obtidos por picnometria com hélio, pode ser estimado o volume real de poros do material, a partir da relação de cálculo de densidade, tomando-se a massa equivalente a 1g.

O volume de poros, obtido por essa relação, é apresentado na Tabela V.21 juntamente com os volumes de poros obtidos por adsorção-dessorção de nitrogênio (BET) e Porosimetria de Hg.

Tabela V.21 -Volume de poros das massas de tamponamento.

Massas	M1				M2			
T (°C)	350	1000	1200	1400	350	1000	1200	1400
Picnometria com hélio	0,38	0,34	0,34	0,34	0,36	0,34	0,33	0,34
Porosimetria Hg	-	0,37	0,37	0,37	-	0,35	0,35	0,36
BET	0,02	0,07	0,06	0,08	0,05	0,04	0,03	0,11

Através de uma relação entre as informações de volume de poros obtidas pelos métodos apresentados na Tabela V.21, pode ser construída uma relação entre porosimetria de Hg e picnometria com hélio (Poros. Hg/Picn) e, BET e picnometria com hélio (BET/Picn). Essas relações são apresentadas na Tabela V.22.

Tabela V.22 - Relações de volumes de poros das massas de tamponamento.

Massas	M1				M2			
T (°C)	350	1000	1200	1400	350	1000	1200	1400
Poros. Hg/Picn (%)	-	52,1	51,8	51,7	-	51,3	51,5	51,6
BET/Picn (%)	3,9	16,6	14,4	18,0	12,0	11,6	9,4	24,4

A relação entre porosimetria de Hg e picnometria com hélio não apresentou grandes diferenças com o tratamento térmico nem entre as massas de tamponamento.

A microporosidade (relação entre BET e picnometria com hélio) apresentou informações importantes sobre os materiais. A massa M1 apresentou, inicialmente, pouca porosidade a 350°C e, nas temperaturas de tratamento térmico, a porosidade aumentou sem grandes diferenças. Na massa M2, a porosidade, à 1400°C, foi elevada. Nas demais temperaturas os valores se aproximaram.

5.2.8 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos para a massa de tamponamento M1 curada à 350°C, e tratada termicamente à 1000°C, 1200°C e 1400°C, estão apresentados nas Figuras 5.58, 5.59, 5.60 e 5.61, respectivamente. O intuito dessa análise foi conhecer as ligações químicas presentes nas massas de tamponamento e observar as reações que ocorrem, principalmente entre Si_3N_4 e FeSi_2 .

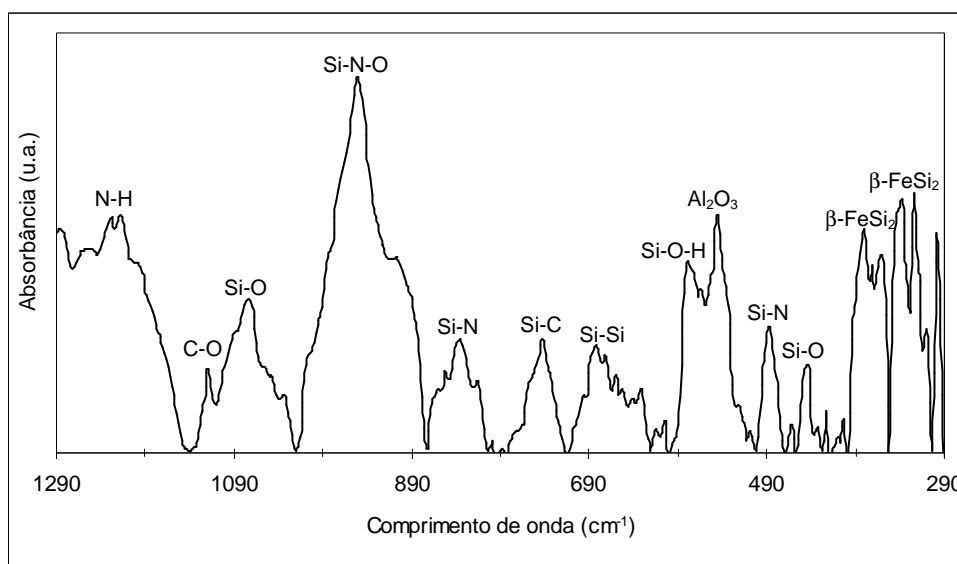


Figura 5.58 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M1 curada à 350°C.

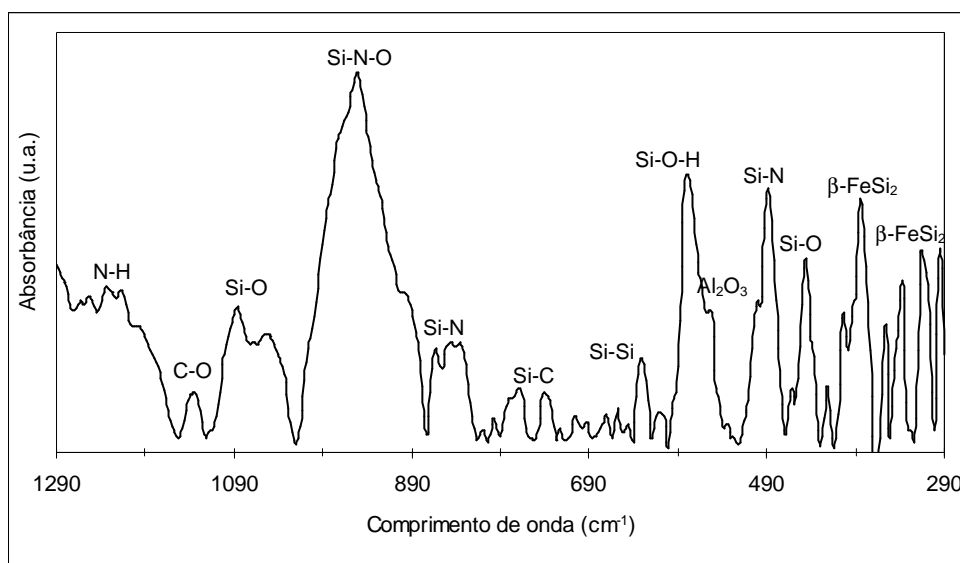


Figura 5.59 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1000°C.

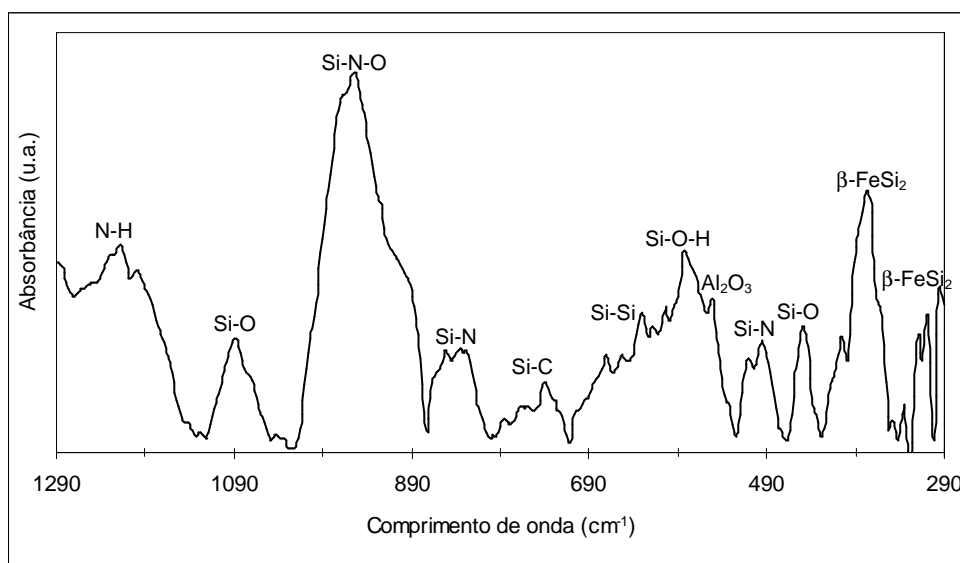


Figura 5.60 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1200°C.

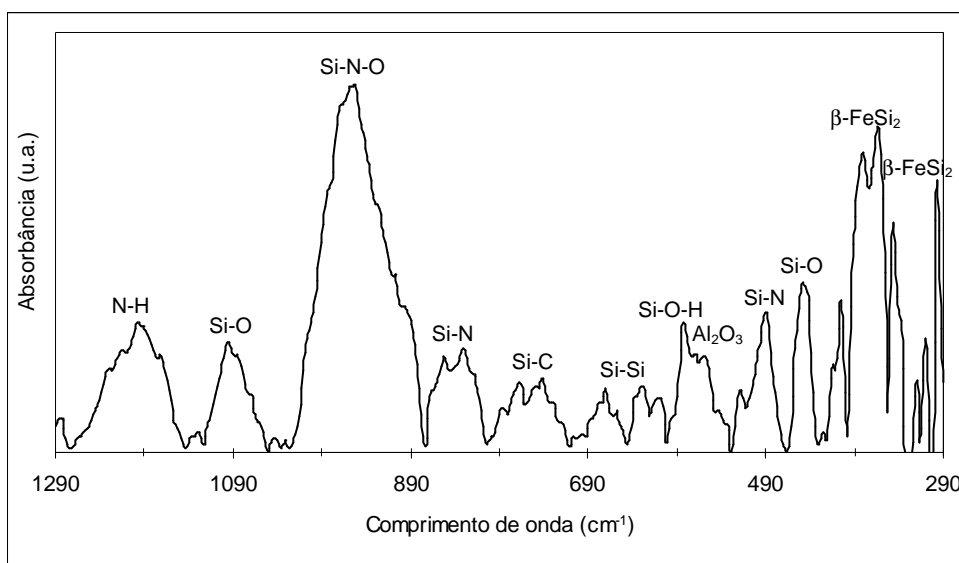


Figura 5.61 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M1 tratada termicamente à 1400°C.

Os espectros obtidos para a massa de tamponamento M2 curada à 350°C e tratada termicamente à 1000°C, 1200°C e 1400°C são apresentados nas Figuras 5.62, 5.63, 5.64 e 5.65, respectivamente.

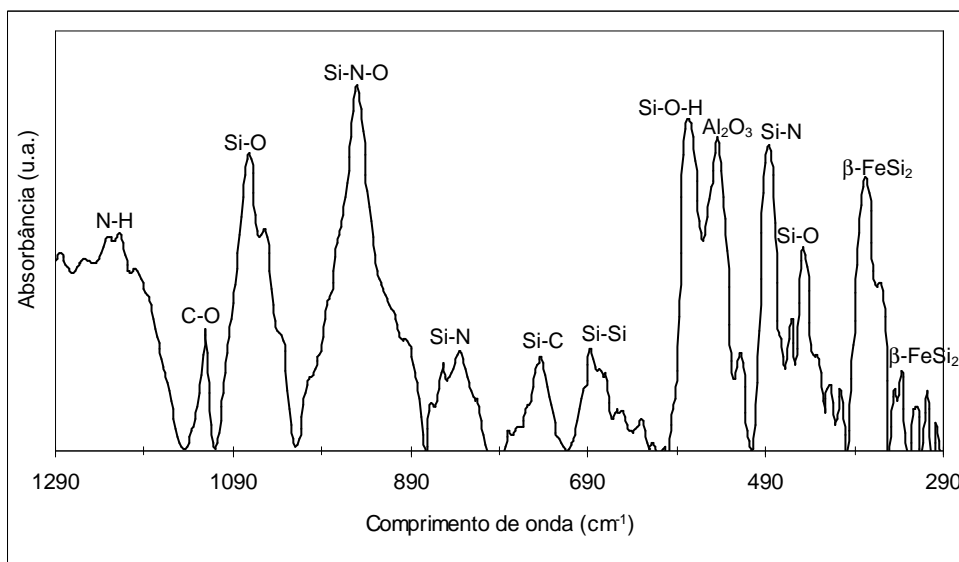


Figura 5.62 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M2 curada à 350°C.

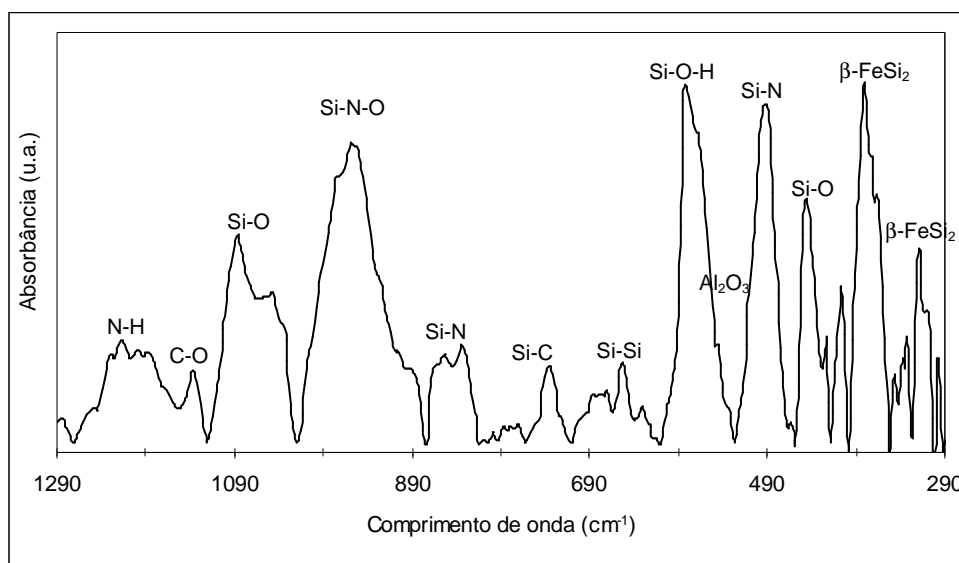


Figura 5.63 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M2 tratada termicamente à 1000°C.

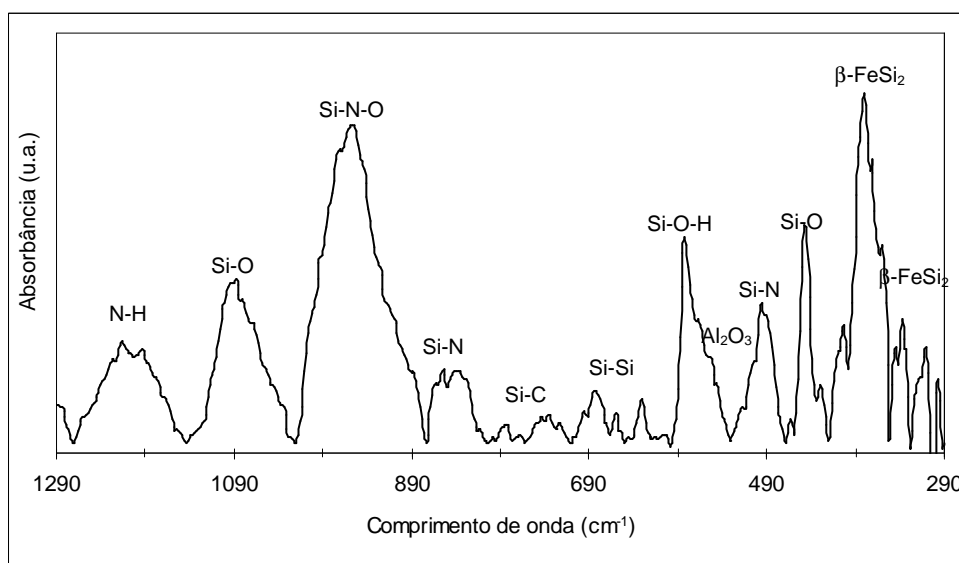


Figura 5.64 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M2 tratada termicamente à 1200°C.

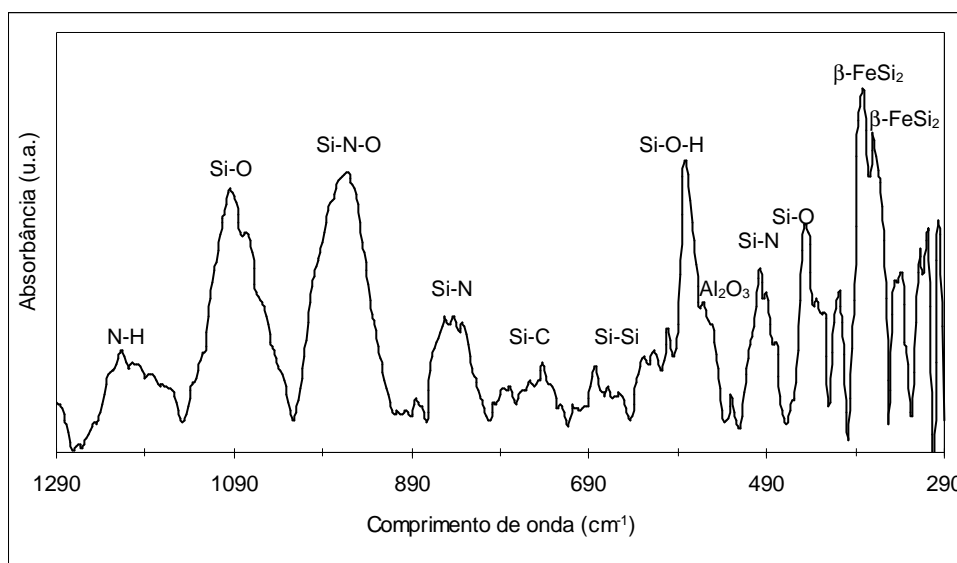


Figura 5.65 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da massa de tamponamento M2 tratada termicamente à 1400°C.

Assim como a matéria-prima nitreto de ferro silício, as massas de tamponamento, nas temperaturas de tratamento térmico apresentaram: picos de absorção da ligação Si-N, o modo de vibração *stretching* em torno de 850 cm^{-1} e o modo de vibração *rocking* em torno de 470 cm^{-1} . A mesma região dos espectros da matéria-prima, que evidenciou picos de absorção da ligação $\beta\text{-FeSi}_2$, também foi observado para as massas de tamponamento (Nikolaeva *et al.*, 2002; Dumitru *et al.*, 2006; Neli, 2002).

Foi observado pico de absorção de Si-O em torno de 1090 cm^{-1} e, em 440 cm^{-1} , pico de absorção de Si-N-O. Em 950 cm^{-1} , pico de Si-C, em 740 cm^{-1} Si-Si, em torno de 670 cm^{-1} . Na região entre 550-585 cm^{-1} , observou-se dois picos interpostos, sendo que, na literatura, são citados, em torno de 580 cm^{-1} , picos de absorção de Si-O-H e, na faixa de 550 cm^{-1} , pico de absorção de Al_2O_3 (Dillon *et al.*, 1990; Dumitru *et al.*, 2006; Felício, 2003; Gadsden, 1975).

Picos de absorção de N-H podem ser verificados em torno de 1170-1210 cm^{-1} no modo de vibração *bending*, para as massas M1 e M2 em todas as temperaturas especificadas (Afanasyev-Charkin *et al.*, 2004). Observou-se picos de absorção de C-O em torno de 1120 cm^{-1} nas massas M1 e M2, em

temperaturas de tratamento térmico de 350°C e 1000°C. Nas outras temperaturas esses picos não foram observados (Lacerda et al., 2006).

Para se obter a correlação entre Si_3N_4 e $\beta\text{-FeSi}_2$, foram analisados os picos de absorção da mesma região analisada para as matérias-primas (Si-N em 850 cm^{-1} e $\beta\text{-FeSi}_2$ na região de 380 cm^{-1}). A correlação obtida está apresentada na Figura 5.66.

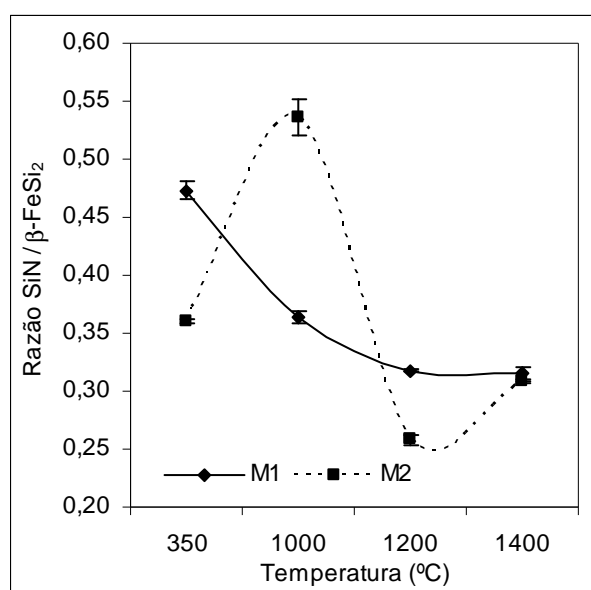


Figura 5.66 - Razão entre os picos de absorção Si-N e $\beta\text{-FeSi}_2$ das massas de tamponamento M1 e M2 nas temperaturas de tratamento térmico.

Segundo Izuka *et al.*, 1996, com o aumento da temperatura observa-se um decréscimo de Si_3N_4 . Analisando a Tabela III.6 em que são apresentadas as principais reações que ocorrem nas massas de tamponamento, verifica-se que, à 1200°C e 1400°C, o Si_3N_4 reage com o ferro formando Fe_3Si .

Avaliando-se a razão entre os picos de absorção de Si-N e $\beta\text{-FeSi}_2$, na Figura 5.66, a massa M1, curada a 350°C, apresentou razão elevada de Si-N. Essa razão diminui com o tratamento térmico. Isto ocorre, como esperado, devido às reações que acontecem nas massas. A massa M2 apresentou comportamento

diferente: à 1000°C, notou-se razão elevada de Si-N; à 1200°C a razão reduziu e à 1400°C, observou-se um aumento da razão.

Na Figura 5.67 é apresentada a razão entre Si-N e Si-C. De acordo com a literatura, ocorre um decréscimo de Si_3N_4 e um aumento de SiC com o aumento da temperatura. A partir de 1300°C o ferro silício reage com o carbono formando carbeto de silício (Tabela III.6). Verifica-se, como produto das reações principais, formação de SiC, à 1400°C.

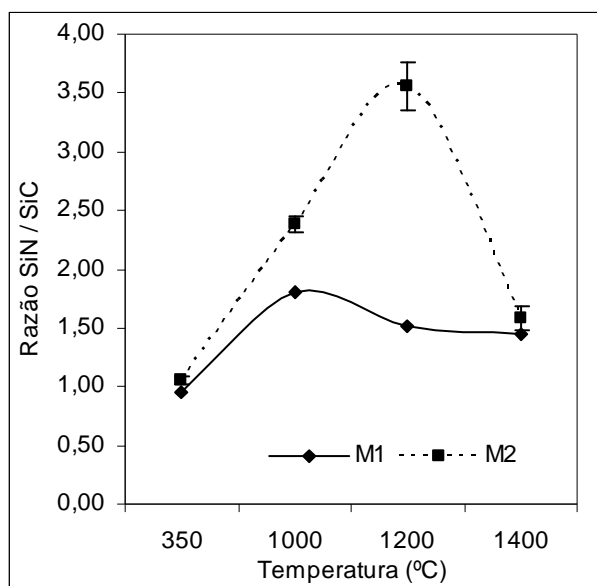


Figura 5.67 - Razão entre os picos de absorção Si-N e Si-C das massas de tamponamento M1 e M2 nas temperaturas de tratamento térmico.

Ao avaliar a Figura 5.67, observou-se que a massa de tamponamento M1 apresenta aumento da razão de Si-N na faixa de 1000°C, seguido de decréscimo nas temperaturas seguintes. Isso pode confirmar as reações principais que ocorrem com a formação de SiC na massa de tamponamento. A massa M2 apresentou razão crescente até a temperatura de 1200°C; sendo que, (conforme previsto na literatura), em 1400°C, observou-se uma queda da razão indicando a formação de SiC.

5.2.9 Resistência à compressão à temperatura ambiente

A realização deste ensaio teve como intuito conhecer o comportamento mecânico das massas de tamponamento à fim de compará-lo.

A figura 5.68 apresenta a resistência à compressão em temperatura ambiente em função da temperatura, das massas de tamponamento M1 e M2. A Tabela V.23 fornece os valores da resistência obtida a cada temperatura.

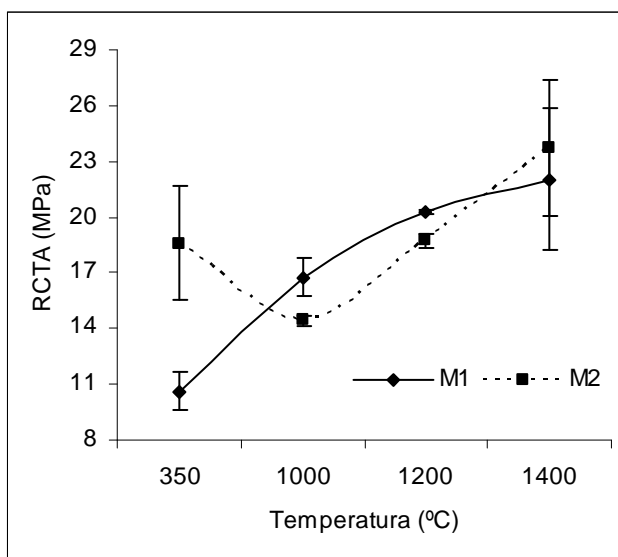


Figura 5.68 - Resultados de resistência à compressão à temperatura ambiente, em função da temperatura de tratamento térmico das massas de tamponamento M1 e M2.

Tabela V.23 - Valores de resistência à compressão à temperatura ambiente das massas de tamponamento.

Temperatura (°C)	M1	M2
350	10,6	18,6
1000	16,8	14,4
1200	20,3	18,8
1400	22,0	23,7

Observou-se uma pequena queda da resistência à compressão na massa de tamponamento M2, de 350°C à 1000°C - faixa de temperatura em que os voláteis estão sendo eliminados, formando poros no material. Isso pode estar relacionado a essa queda na resistência. Um aumento acentuado na resistência à compressão pode ser verificado de 1000°C à 1400°C, o que pode estar relacionado com a formação do SiC nessa faixa de temperatura mais a sinterização.

Para a massa de tamponamento M1, verificou-se um pequeno aumento da resistência de 350°C à 1000°C, seguido de acréscimo de 1000°C à 1400°C.

Comparando os valores, M2 apresentou, de 350°C à 1400°C, resistência à compressão à temperatura ambiente superior a M1. Observa-se o fato de M2 apresentar 30% de nitreto de ferro silício adicionado a sua formulação, enquanto M1 apresenta 15%.

5.2.10 Resistência à flexão à temperatura ambiente

A Figura 5.69 apresenta os resultados da resistência à flexão à temperatura ambiente e a Tabela V.24 fornece tais valores para cada temperatura de tratamento térmico.

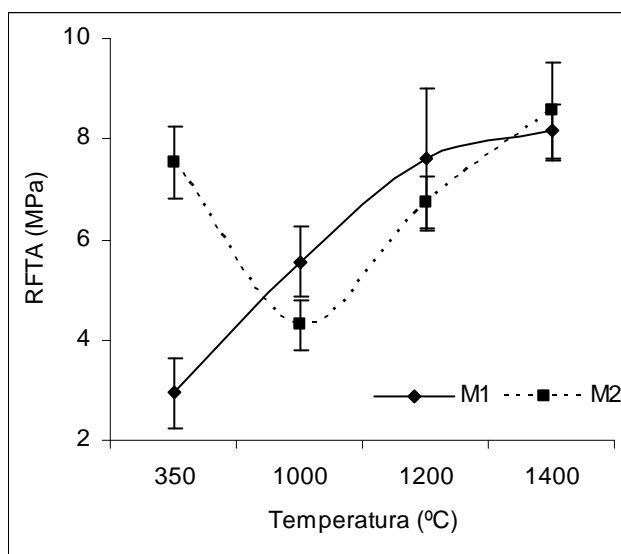


Figura 5.69 - Resultados de resistência à flexão à temperatura ambiente, em função da temperatura de tratamento térmico das massas de tamponamento M1 e M2.

Tabela V.24 - Valores de resistência à flexão à temperatura ambiente das massas de tamponamento.

Temperatura (°C)	M1	M2
350	2,9	7,5
1000	5,6	4,3
1200	7,6	6,7
1400	8,2	8,6

As massas de tamponamento tiveram comportamento semelhante em relação à resistência à compressão à temperatura ambiente. A massa M2, de 350° à 1000°C, apresentou uma queda na resistência à flexão, enquanto que, de 1000°C à 1400°C, registrou-se um aumento na mesma. Para a massa M1, verificou-se um aumento gradativo na resistência à flexão ao longo das temperaturas.

A resistência à flexão à temperatura ambiente da massa M2, à 350°C, apresentou valor superior ao da massa M1. À 1400°C os valores de resistência se aproximaram.

6. CONCLUSÕES

- Caracterização estrutural do nitreto de ferro silício

Através da análise química, observou-se uma diferença pouco significativa entre os nitretos de ferro silício. Obtiveram-se, pela fluorescência de raios X, picos de alta intensidade, referente ao silício, de média intensidade, referentes ao ferro e de baixa intensidade, referentes ao alumínio e oxigênio. Foi observada presença de diversos elementos na forma de traços, sendo que, no nitreto B, não foi verificado a presença de Ce, V e P como foi constatado no nitreto A.

Para os dois nitretos de ferro silício, foi verificado, através da difração de raio X, que a fase majoritária foi o β - Si_3N_4 . As fases minoritárias foram o α - Si_3N_4 e ligas de FeSi.

O nitreto de ferro silício B apresentou diâmetro calibre máximo, para as partículas α - Si_3N_4 e β - Si_3N_4 , superiores as do nitreto de ferro silício A. No entanto, o nitreto de ferro silício A apresentou diâmetro calibre máximo superior para as partículas de FeSi_2 . Para o diâmetro mínimo, o nitreto de ferro silício B apresentou partículas maiores de α - Si_3N_4 e, para as partículas de β - Si_3N_4 , os materiais analisados apresentaram valores aproximados. O diâmetro mínimo, para as partículas de FeSi_2 , apresentou valores maiores para o nitreto de ferro silício A. Para a razão de aspecto, os materiais analisados apresentaram valores muito próximos para as partículas α - Si_3N_4 e FeSi_2 . Para a partícula β - Si_3N_4 , o nitreto de ferro silício A apresentou valor de razão superior.

Através das análises térmicas com atmosfera oxidante, observou-se um ganho de massa dos materiais estudados até 1000°C, o que pode estar associado com a oxidação do carbono e a formação de um filme de oxidação. Ainda foram constatadas variações de massas que podem estar ligadas às transformações de fases do FeSi_2 . As análises térmicas com atmosfera inerte

possibilitaram verificar as variações de massas associadas às transformações de fases do FeSi_2 em torno de 918°C e em 1208°C . As curvas de DTA do nitreto de ferro silício apresentaram picos mais evidentes nessas faixas de temperatura. O nitreto de ferro silício A apresentou picos mais suavizados.

A distribuição granulométrica permitiu observar que o nitreto de ferro silício B apresentou concentração maior de partículas menores, em torno de $11\mu\text{m}$, se comparado ao nitreto de ferro silício A.

Pela porosimetria de mercúrio, observou-se que o nitreto de ferro silício A apresentou concentração de poros um pouco maior que o nitreto B na região de $50\mu\text{m}$. Pela microporosidade, percebeu-se que as curvas entre os materiais eram semelhantes, ressaltando um desvio, em que verificou-se poros menores em B, comparados ao A.

Os espectros obtidos para os nitretos de ferro silício foram semelhantes quanto à presença de ligações químicas. Foi obtida uma correlação entre os picos referente às ligações Si-N e $\beta\text{-FeSi}_2$, em que se verificou uma razão maior para o nitreto de ferro silício B em relação ao A.

- Avaliação das massas de tamponamento com adições de nitreto de ferro silício

As fases evidenciadas nas duas massas de tamponamento ao decorrer do tratamento térmico foram o coríndon, mulita, carbeto de silício, carbono e nitreto de ferro silício.

Foi observada uma maior quantidade de nitreto de ferro silício na matriz da massa de tamponamento M2, uma vez que essa possui 30% de adição de nitreto. Também foi verificada uma grande presença de grãos de carbeto de silício em todas as temperaturas de tratamento térmico. A massa de tamponamento M1 apresentou partículas de nitreto de ferro silício, com

presença de muita liga de Fe-Si, nas temperaturas de 1200°C e 1400°C. Já a massa de tamponamento M2 demonstrou esse comportamento apenas à 1400°C.

Através das análises térmicas, foram observadas, nos dois materiais, variações de massa até 1000°C; o que pode estar correlacionado com a liberação de voláteis e a oxidação da massa em atmosfera oxidante.

A porosidade se apresentou superior na faixa de 350°C à 1000°C para as duas massas de tamponamento, estando relacionado à liberação de voláteis. De 1000°C à 1400°C houve um decréscimo na porosidade.

A massa M1, na temperatura de 1000°C, para a porosimetria de mercúrio, apresentou, uma concentração significativa em poros maiores, sendo que à 1200°C e 1400°C, a concentração de poros menores foi maior. Isso pode estar associado ao preenchimento dos poros pelos produtos das reações principais como o carbetto de silício. A massa de tamponamento M2 teve comportamento diferente, apresentando uma concentração elevada em torno de 20µm à 1400°C.

Nas análises de BET, verificou-se o mesmo aspecto da curva de distribuição de poros, em relação às temperaturas de tratamento térmico, para as duas massas de tamponamento. Foi observado uma concentração elevada em torno de 4 nm, em todas as faixas de temperatura, sendo a concentração superior na temperatura de 1400°C. Com a picnometria com hélio, verificou-se que a massa M1 à 350°C apresentou baixa porosidade, nas temperaturas de tratamento térmico seguintes a porosidade aumentou e não houve diferença significativas entre elas. A massa M2 apresentou porosidade elevada em 1400°C.

Na espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, verificou-se a presença dos mesmos picos de absorção que foram encontrados

nos nitretos de ferro silício, além de picos de N-H e de Al_2O_3 , tanto para M1 quanto para M2, foi observado picos de absorção de C-O nas temperaturas de 350°C e 1000°C. A razão entre os picos de absorção de Si-N e β -FeSi₂ para M1, curada a 350°C apresentou-se elevada, com o tratamento térmico esta razão diminui, como esperado devido às reações que ocorrem nas massas, para M2 observou-se um comportamento diferente: à 1000°C a massa apresentou razão elevada de Si-N, reduzindo à 1200°C e aumentando a razão para a temperatura de 1400°C.

Foi observada a razão entre picos de absorção de Si-N e Si-C. A massa M1 apresentou aumento da razão de Si-N na faixa de 1000°C seguido de decréscimo desta razão nas temperaturas seguintes, isso pode confirmar as reações principais que ocorrem na massa de tamponamento com a formação de SiC. A massa de tamponamento M2 apresentou razão crescente até a temperatura de 1200°C, em 1400°C observou-se uma queda indicando a formação de SiC, conforme previsto na literatura.

A resistência à compressão à temperatura ambiente e a resistência à flexão à temperatura ambiente apresentaram comportamentos semelhantes. A M2 demonstrou resistência superior à M1 nas temperaturas de 350°C e 1400°C. Esta melhor performance da massa M2 pode estar relacionada à adição de nitreto de ferro silício.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT-NBR 6220 - Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida.

ABNT-NBR 11222 - Materiais refratários densos não-conformados - Determinação das resistências à flexão e à compressão à temperatura ambiente.

AFABASYEV-CHARKIN, I. V., NASTASI, M. Hard Si-N-C coatings produced by pulsed glow discharge deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, p. 108-111, 2004.

ATMANI, H., THOUMIRE, O., IACOB, C., VIGIER, P. Structural and mechanical properties of nitrided FeSi sheets. **Materials Chemistry and Physics**, v. 48, p. 255-257, 1997.

BASSALO, H. C. Massas de tamponamento para furos de corrida de altos fornos – tipos e adequação às condições operacionais. **Curso de Refratários para Siderurgia: Redução**, 2006.

BIASOTTO, C. **Obtenção e caracterização de filmes finos de óxido, nitreto e oxinitreto de silício por deposição ECR-CVD**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Elétrica).

BRUNAUER, S., EMMETT P. H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **1938**

CHERIGUI, M., SALHI, Z., FENINECHE, N.E., GOUGEON, P., CODDET, C. FeSi HVOF thermal spray coatings: diagnostic, microstructure, and magnetic properties. **Materials Letters**, v. 59, p. 463-467, 2005.

COUTINHO, A. C. S., BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A. H. A. Estudo de sinterização do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$. **Cerâmica**, v. 51, p. 58-62, 2005.

DENKA (Catálogo de produtos) – Firelen the unique nitride material, Japão, 1990.

DILLON, A. C., GUPTA, P., ROBINSON, M. B., BRACKER, A. S., GEORGE, S. M. FTIR studies of water and ammonia decomposition on silicon surfaces. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**. v. 54-55, p. 1085-1095, 1990.

DUMITRU, A., STAMATIN, I., MOROZAN, A., MIREA, C., CIUPINA, V. Si-C-N-Fe nanostructured ceramics from inorganic polymer precursors obtained by plasma polymerization. **Materials Science and Engineering: C**, Article in Press, 2006.

FELICIO, A. G. **Filmes isolantes de SiO_xN_y formados por implantação de nitrogênio em substratos de silício e posterior oxidação térmica**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2003. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Elétrica).

GADSDEN Arlc, J. A. **Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds**. R. J. Axford Ltda. USA, 1995.

GAO, W., HENDRY, A., HOLLING, G. Oxidation of nitride bonded silicon carbide in wet air atmosphere. **British Ceramic Transactions**, v. 101, p. 231-236, 2002.

HAMMEL, I., LAGUNOFF, D. Determination of mean particle volume, a monte carlo simulation. **Comput. Biol. Med.**, v. 27, p. 283-291, 1997.

HAN, M., BENNETT, J.C., Zhang, Q., TANAKA, M., TAKEGUCHI, M., FURUYA, K. In situ observation of heteroepitaxial β -FeSi₂ during electron-beam irradiation. **Thin Solid Films**, v. 514, p. 58-62, 2006.

HONG, Y., WU, H., SUN, J. Thermodynamic properties of non-oxide composite refractories. **China's Refractories**, v. 14, n. 3, p. 17-24, 2005.

IZUKA, K., KOMETANI, K., KAGA, T. Behavior of iron-Si₃N₄ in taphole mud. **Taikabutsu Overseas**, v.16, n. 4, 1996.

JIANG, X., WATARI, K., TORIYAMA, M., KANZAKI, S. Classification of Si₃N₄ raw powder and its effect on microstructure. **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 809-811, 1999.

KAWAI, C. Effect of grain size distribution on the strength of porous Si₃N₄ ceramics composed of elongated β - Si₃N₄ grains. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 5713-5717, 2001.

KUBASCHEWSKI, O. **Iron-Binary Phase Diagrams**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.

LACERDA, K. A., LAMEIRAS, F. S., SILVA, V. V. Síntese e caracterização de matrizes porosas hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia. **Revista Escola de Minas**, v. 59, 2006.

LOPES, A. B. The influence of ferro silicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace. **Refractories Applications and News**, v. 7, nº 5, p. 26-35, 2002.

LÓPEZ, A. R. A., MCMANN, M. A., SING, J. P. Microstructure and room-temperature mechanical properties of Si₃N₄ with various α/β phases ratios. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 5803-5810, 1998.

MITSUI, H., TORITANI, Y., YAMANE, T., YAMASAKI, S., OGUCHI, Y., KAWAKAMI, T. Recent developments in tap hole mud for blast furnaces. **International Colloquium on Refractories**, p. 98-102, 1988.

MOLNÁR, G., DÓZSA, L., PETÓ, G., VÉRTESY, Z., KOÓS, A. A., HORVÁTH, Z. E., ZSOLDOS, E. Thickness dependent aggregation of Fe-silicide islands on Si substrate. **Thin Solid Films**, v. 459, p. 48-52, 2004.

MUROI, N. New taphole technologies supported by advanced taphole machinery. **Taikabutsu Overseas**, v.51, n. 4, 1999.

NELI, R. R. **Desenvolvimento de Micro-Estruturas mecânicas sobre o silício através da corrosão do substrato pela superfície**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2002. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Elétrica).

NIKOLAEVA, M., SENDOVA, V. M., DIMOVA, M. D., KARPUZOV, D., PIVIN, J. C., BESHKOV, G. Iron silicide formed in a-Si:Fe thin films by magnetron co-sputtering and ion implantation. **Vacuum**, v. 69, p. 221-225, 2002.

NING, X. G., WILKINSON, D. S., WEATHERLY, G. C. High-resolution transmission electron microscopy investigation of a stacking fault in β -Si₃N₄. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 1431-1436, 1997.

NUNES, A. M. **Corrosão por plasma de filmes de silício policristalino e nitreto de silício para tecnologia MEMS e CMOS**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Elétrica).

PENG, D., ZHANG, Y. Sintering manufacture process research on special ceramic Fe-Si₃N₄ bonded SiC. **China's Refractories**, v. 12, n. 2, p. 23-25, 2003.

SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C., DUTRA, A. J. B. Bauxita. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, Rio de Janeiro, 2005.

SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir de isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, p. 11-16, 1993.

SANTOS, C., RIBEIRO, S., STRECKER, K., SILVA, C. R. M. Characterization of Si₃N₄-Al interface after corrosion tests. **Cerâmica**, v. 49, p. 223-227, 2003.

SCUDELLER, L. A. M. **Avaliação de massa de tamponamento através de sua caracterização e da monitoração e simulação operacional do furo de corrida de alto-forno**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1997. (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).

SHEA, S. M., MORRISON, A. B. A stereological study of the glomerular filter in the rat. **The Journal of Cell Biology**, v. 67, p. 436-443, 1975.

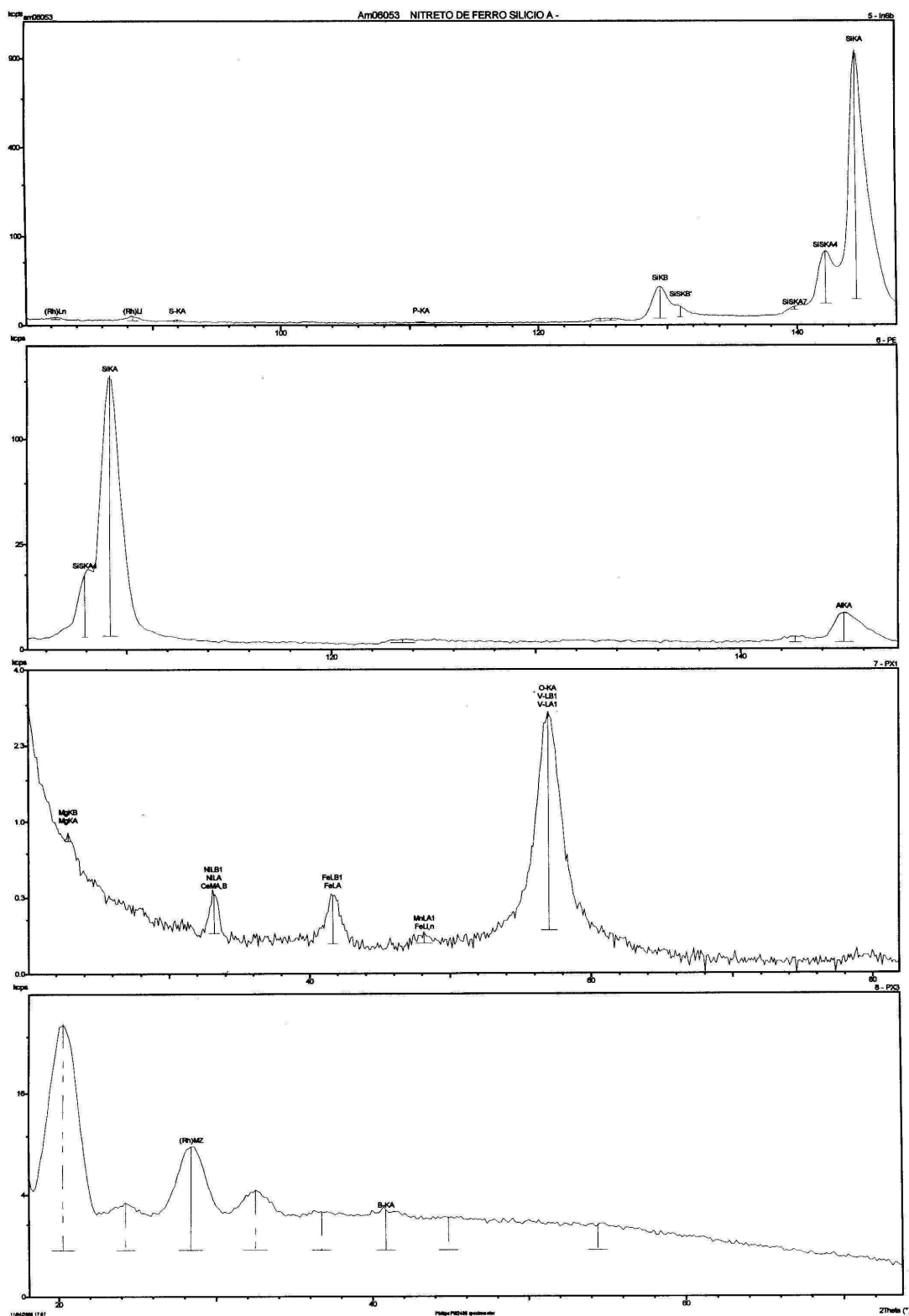
SUGITA, K., SHINOHARA, Y. Refractories technology for blast furnace tapholes. **International Colloquium on Refractories**, p. 111-118, 1983.

UNDERWOOD, E. E. **Quantitative Stereology**. Georgia: Lockheed-Georgia Company. 1970.

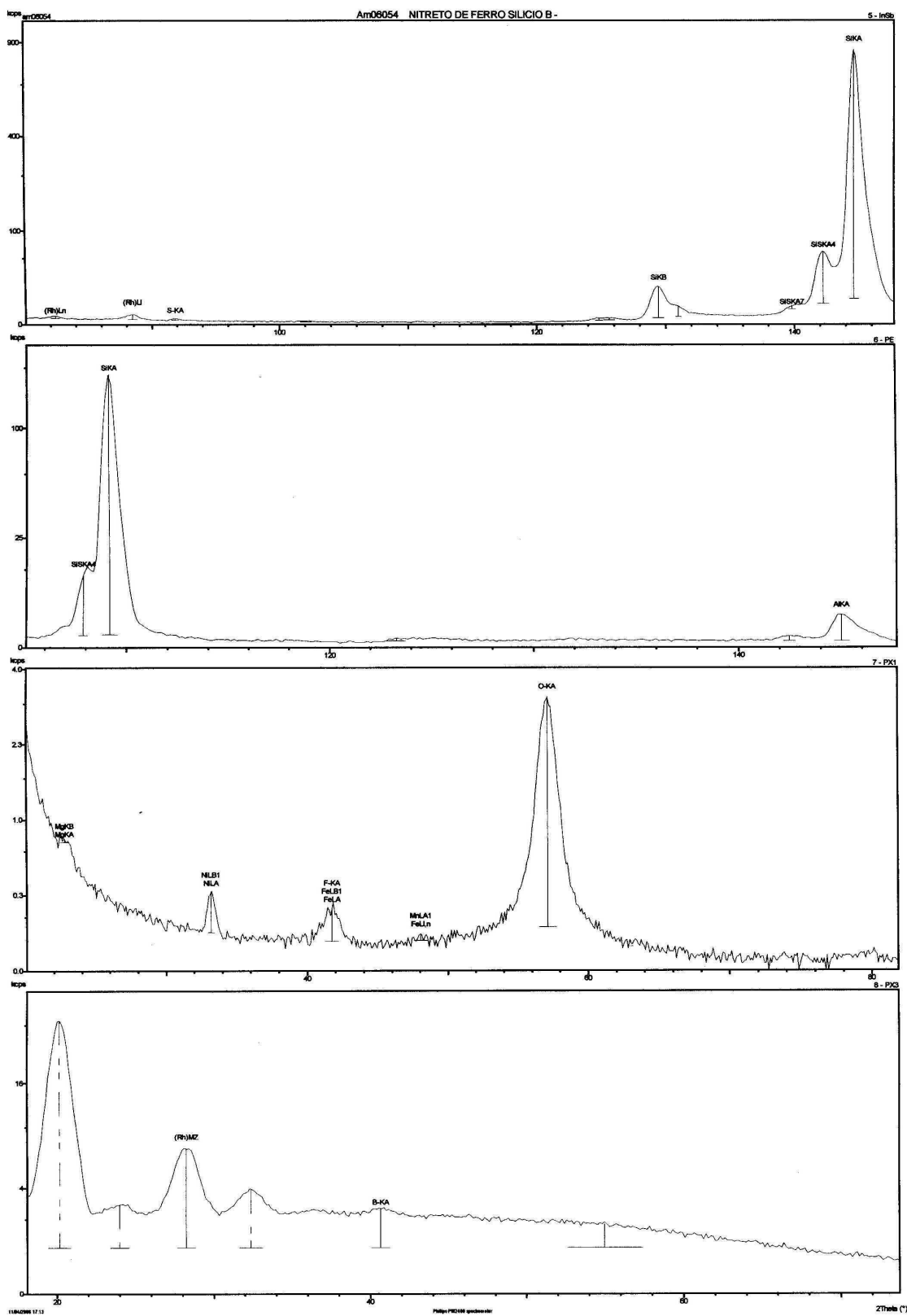
XU, B-X., ZHANG, Y., ZHU, H-S., SHEN, D-Z., WU, J-L. Fabrication and mechanism of α -FeSi₂ nanobars on (001) silicon wafer. **Materials Letters**, v. 59, p. 833-837, 2005.

ZHANG, Y., FENG Di, PENG, D. Investigation on the properties of Fe- Si₃N₄ bonded SiC composite. **China's Refractories**, v. 14, n. 1, p. 18-22, 2005.

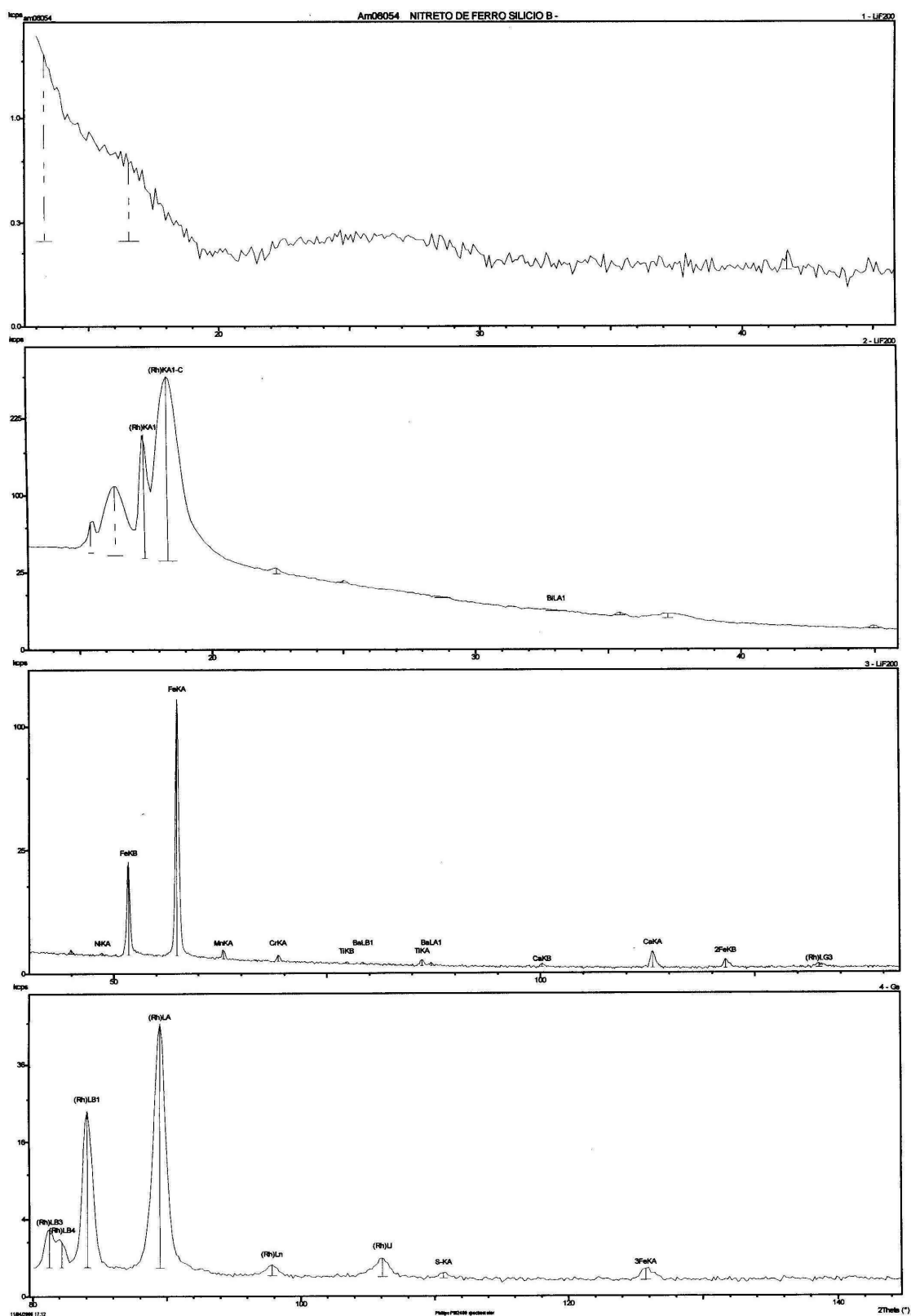
ANEXO I



Espectograma de fluorescência de raio X do nitreto de ferro sílcio A.



Espectograma de fluorescência de raio X do nitreto de ferro silício B.



Espectograma de fluorescência de raio X do nitreto de ferro silício B.