

Mariane Yuka Tsubaki Oide

**Desenvolvimento de cerâmicas do sistema Si-Al-O-N a partir de
silício/negro de fumo e moagem de alta energia**

**São Paulo
2015**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Mariane Yuka Tsubaki Oide

Desenvolvimento de cerâmicas de Si-Al-O-N a partir de silício/negro de fumo e moagem de alta energia

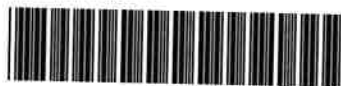
Trabalho de conclusão de curso para obtenção do bacharelado em engenharia de materiais.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva

São Paulo
2015

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800008767

TF-2015

Oide

H-2015 N

2740278

Catálogo na publicação

Oide, Mariane Yuka Tsubaki

Desenvolvimento de cerâmicas do sistema Si-Al-O-N a partir de silício/negro de fumo e moagem de alta energia / M. Y. T. Oide – São Paulo, 2015.

105 p.

**Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.**

1. Materiais cerâmicos 2.Síntese inorgânica 3.Estado sólido I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

Agradecimentos

Agradeço a Escola Politécnica da USP, Instituto Mauá de Tecnologia, IPEN e o IPT por propiciar condições para a realização do trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva pela relevante orientação e apoio.

Agradeço ao professor Dr. Cyro Takano pela orientação e apoio.

Agradeço ao professor Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva, pelo apoio, pela amizade e pela relevante orientação.

Agradeço ao professor Dr. Marcelo Breda Mourão, ao professor Dr. Hélio Goldenstein e ao professor Dr. Flávio Beneduce Neto, pela orientação e sabedoria.

Agradeço à professora Dra. Eliana Navarro Muccillo e o professor Dr. Reginaldo Muccillo pela disponibilidade de tempo e apoio durante os experimentos no IPEN.

Agradeço à professora Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani pelo apoio.

Agradeço ao professor Edmilson Renato de Castro e à Renata Borges de Nascimento pela disponibilidade de tempo e apoio para a realização dos experimentos no Instituto Mauá de Tecnologia.

Agradeço ao engenheiro Moyses Leite de Lima, à professora Dra. Catia Fredericci e ao técnico Wagner pela disponibilidade de tempo e apoio para a realização dos experimentos no IPT.

Agradeço ao técnico Rubens pela disponibilidade de tempo e apoio.

“A satisfação está no esforço e não apenas na realização final.”

(Mahatma Gandhi)

Resumo

O SIALON é um material cerâmico com alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão. O presente trabalho descreve o início do desenvolvimento de uma nova rota de redução carbometalotérmica para obtenção de SIALON. Para tanto, utilizou-se moagem de alta energia para mistura e homogeneização dos precursores de baixo custo (alumínio metálico, silício elementar, magnésio metálico, metacaulim e negro de fumo) e três tratamentos térmicos distintos – forno de micro-ondas, forno tubular e forno de indução a vácuo. Os precursores foram prensados, a 3 t/cm^2 , na forma de *pellets*, e submetidos à irradiação de micro-ondas, para aquecimento dos *pellets* a 1400°C , em atmosfera de N_2 . Para fins de comparação, submeteu-se os precursores na forma de pó ao tratamento térmico, a 1400°C , em atmosfera de N_2 . As análises por difratometria de raios X mostrou que apenas a amostra tratada termicamente em 1400°C , durante 4 hora continha β -SIALON. Além disso, outras espécies de interesse obtidas nesta amostra foram: carbeto de silício (SiC), nitreto de alumínio (AlN) e nitrato de silício (Si_3N_4). A mesma técnica de análise mostrou que a amostra tratada por irradiações de micro-ondas, em atmosfera de N_2 , a 1400°C , durante 30 min deu origem às espécies AlN e SiC . Vale lembrar que a AlN é reportado como precursor do SIALON o que possivelmente seria obtido utilizando em tempos mais longos de irradiação com micro-ondas. Para o tratamento em forno de indução a vácuo, os precursores foram prensados a $1,5 \text{ t/cm}^2$, na forma de *pellets* e queimados em atmosfera de nitrogênio à 1400°C durante 5 horas. Através da microscopia eletrônica de varredura e análise das difrações de raios X foi possível identificar a formação de β -SIALON (fase majoritária), uma fase amorfa, AlN e dependendo da quantidade de Mg introduzido, $\text{MgAl}_2\text{Si}_4\text{O}_6\text{N}_4$ (baixo teor de Mg) e MgAl_2O_4 (alto teor de Mg).

Palavras chave: SIALON, redução carbotérmica e nitretação, moagem de alta energia, negro de fumo.

Abstract

α -sialon is a ceramic material with high strength and high corrosion resistance. This paper describes the early development to obtain α -sialon by a new route of carbothermal and metallothermic reduction. For this purpose, high-energy milling for mixing and homogenization of inexpensive precursors (aluminum metal, silicon metal, magnesium metal, kaolin, and carbon black) and three different heat treatments - microwave oven, tube furnace and vacuum induction furnace were used. The precursors were pressed in pellets at 3 t / cm^2 and they were subjected at microwave irradiation heat treatment at 1400°C under an atmosphere of N_2 . For purposes of comparison, the samples in powder form were heat treated at 1400°C in N_2 atmosphere. The analysis by X-ray diffraction showed that only the sample which was heat treated at 1400°C for 4 hours contained β -sialon. In addition, other species of interest in this study were obtained: silicon carbide (SiC), aluminum nitride (AlN) and silicon nitride (Si_3N_4). The same technique of analysis showed that the sample treated by microwave irradiation under an atmosphere of N_2 at 1400°C for 30 minutes gave the species AlN and SiC . Note that AlN is a precursor to obtain SIALON by using longer irradiation times with microwaves. At the vacuum induction furnace, the precursors were pressed at $1,5 \text{ t/cm}^2$ in pellets and fired in nitrogen atmosphere for 5 hours at 1400°C . By scanning electron microscopy and analysis of X-ray diffraction was possible to identify the formation of β - SIALON (major phase), an amorphous phase, AlN and depending on the amount of Mg added, $\text{MgAl}_2\text{Si}_4\text{O}_6\text{N}_4$ (low Mg content) and MgAl_2O_4 (high Mg content).

Key-words: SIALON, carbothermal reduction nitridation, high energy milling, carbon black.

Lista de Figuras

Figura 1: a) Esquematização de um forno para fundição em baixa pressão com <i>stalk</i> centralizado em seu interior; b) <i>Stalks</i> de SIALON. [15]	5
Figura 2: a) Esquematização de um forno para fundição; b) <i>Sleeve</i> revestido internamente por SIALON. [15].....	6
Figura 3: Placas 100 μm de espessura com diferentes transparências de Mg- α -SIALON contendo fósforo. [3]	7
Figura 4: Imagem em microscopia eletrônica de varredura de células cultivadas durante 48 horas em: dois substratos de SIALON com composições distintas a) e b) e uma unidade de controle. [18].....	8
Figura 5: Estrutura hexagonal do α - Si_3N_4 distribuído no espaço. Nos vértices do tetraedro destacado encontram-se átomos de nitrogênio, e no seu interior, átomos de silício. [22].....	11
Figura 6: Representações esquemáticas das camadas AB e CD. [8].....	11
Figura 7: Estrutura hexagonal do α - Si_3N_4 e camadas de anéis no plano (0001). [2].....	12
Figura 8: Projeção das estruturas de α -SIALON no plano perpendicular ao eixo c. [8]	12
Figura 9: Estrutura hexagonal do β - Si_3N_4 e camadas de anéis no plano (0001). [2].....	13
Figura 10: Estrutura hexagonal do β - Si_3N_4 distribuído no espaço. [22] ...	14
Figura 11: Projeção das estruturas de β -SIALON e α -SIALON no plano perpendicular ao eixo c. [8]	14
Figura 12: Dureza de Vickers em Kg/mm^2 para os α e β -SIALONs com diferentes composições. [8].....	15
Figura 13: a) α -SIALON com morfologia alongada; b) Representação do crescimento de cristais de SIALON. [16].....	16
Figura 14: Etapas para a densificação do pó (rearranjo, solução-reprecipitação e densificação final). [24]	17

Figura 15: Esquematização do processo SHS. [28].....	20
Figura 16: Representação esquemática para a curva da temperatura em função do tempo para uma reação de SHS. [31]	20
Figura 17: Esquematização do gráfico Entalpia vs Temperatura para os reagentes e produtos sem mudança de fases. [28].....	23
Figura 18: Efeito da relação $\Delta H (298)/\sum n_j C_p (P_j)(298)$ para a temperatura adiabática. [32].....	24
Figura 19: Representação do diagrama de fases para o sistema Si-Al-O-N. [35].....	27
Figura 20: Representação do sistema Si-Al-O-N em um plano quadrado a partir de concentração equivalente. [35].....	27
Figura 21: Diagrama de fase obtido através da otimização do grupo de Dumitrescu e Sundman. [35]	28
Figura 22: Diagrama de fase obtido através da otimização do grupo de Mao e Selleby. [36].....	29
Figura 23: Prisma de Jancke: a) plano que contém o α -SIALON e b) plano α -SIALON em que a região de única fase de α -SIALON está representada. [37]	29
Figura 24: Diagrama de fase para o sistema Y-Si-Al-O-N. [38]	30
Figura 25: Relação entre a distribuição de tamanhos de partículas e a densidade (D). [32].....	31
Figura 26: Padrão de distribuição de calor em fornos convencionais (a) e pelo processo em micro-ondas (b). [40]	33
Figura 27: Diferentes interações entre as micro-ondas e os materiais. [40]	34
Figura 28: Interação entre o dipolo e o campo elétrico. [42]	35
Figura 29: Molécula de água sem o campo eletromagnético e induzida por um campo eletromagnético. [42]	35

Figura 30: Gráfico esquemático que relaciona o fator de perda dielétrica com a habilidade de o material interagir com a micro-onda. [43]	36
Figura 31: Esquemática do fator de perda efetiva devido ao dipolo e condução iônica. [43].....	38
Figura 32: Profundidade de penetração para a alumina e zircônia à uma frequência de 2,45 GHz para as temperaturas de 20°C e 1200°C. [40].....	39
Figura 33: Moinho de alta energia SPEX-8000 mill utilizada durante os experimentos.....	42
Figura 34: Máquina de Ensaio Universal Emic para a prensagem dos corpos de provas.....	43
Figura 35: Figura esquemática do forno de micro-ondas utilizada durante o experimento.....	44
Figura 36: Figura esquemática dos componentes do forno utilizado para o aquecimento do material.	45
Figura 37: Fotografia dos equipamentos utilizados nos experimentos: a) e b) Forno tubular em funcionamento; c) Medidor de vazão de nitrogênio; d) Gerador com controle de temperatura.....	46
Figura 38: Vistas a) frontal e b) posterior do forno de indução à vácuo...	49
Figura 39: Especificações do forno de indução à vácuo.....	49
Figura 40: Montagem do sistema interno do forno.....	50
Figura 41: Montagem final do sistema interno com as amostras.	51
Figura 42: Gráfico Temperatura vs Tempo para o programa 3.....	51
Figura 43: Sistema após o tratamento térmico.	52
Figura 44: Foto: a) Matéria-prima moída durante 1 minuto no moinho sem tratamento térmico; b) Matéria-prima sem passagem pelo processo de moagem.	53
Figura 45: Fotografias: a) Corpo de prova sem tratamento térmico; b) Corpo de prova tratado em forno de micro-ondas sem a presença de nitrogênio	

durante 30 minutos à 1400°C; c) Corpo de prova tratado em forno de micro-ondas em atmosfera de nitrogênio durante 30 minutos à 1400°C..... 53

Figura 46: Foto: a) Material moído durante 1 minuto sem tratamento; b) Material tratado em forno tubular durante 4 horas à 1400°C em atmosfera de nitrogênio..... 54

Figura 47: Corpos-de-prova antes da queima em forno de indução a vácuo..... 54

Figura 48: Corpos-de-prova após queima em forno de indução a vácuo. 54

Figura 49: Imagens obtidas da superfície através da lupa com aumento de 50 vezes. 55

Figura 50: Microscopia Eletrônica de Varredura do pó com aumento de 100 vezes: a) da amostra sem tratamento e moído durante 1 minuto; b) da amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em ar atmosférico; c) da amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio. 56

Figura 51: Microscopia Eletrônica de Varredura do pó com aumento de 100 vezes: a) sem tratamento e moído durante 1 minuto; b) interior da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio; c) superfície da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio..... 56

Figura 52: Microscopia Eletrônica de Varredura do pó com aumento de 5000 vezes: a) com tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos condições atmosféricas; b) com tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio..... 57

Figura 53: Microscopia Eletrônica de Varredura do pó com aumento de 5000 e 20000 vezes, respectivamente: a) superfície da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio; b) interior da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio..... 57

Figura 54: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra 1 com aumento de 10000 e 40000 vezes, respectivamente. 58

Figura 55: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra 2 com aumento de 30000 e 15000 vezes, respectivamente.	58
Figura 56: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra 3 com aumento de 30000 e 25000 vezes, respectivamente.	59
Figura 57: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra 4 com aumento de 40000 e 10000 vezes, respectivamente.	59
Figura 58: EDS para os três pontos da amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em ar atmosférico.....	60
Figura 59: EDS para os três pontos da amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio.....	61
Figura 60: EDS para os três pontos no interior da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio.....	62
Figura 61: EDS para os três pontos na superfície da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio.....	63
Figura 62: EDS para a região em destaque para a amostra 1.....	65
Figura 63: EDS para a região em destaque para a amostra 2.....	66
Figura 64: EDS para a região <i>Selected Area 1</i> para a amostra 3.....	67
Figura 65: EDS para a região em destaque para a amostra 4.....	68
Figura 66: Comparação entre os padrões de DRX para o material sem moer e para o material moído durante 1 minuto.....	69
Figura 67: Padrão de difração de raios X para: a) amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em ar atmosférico; b) amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio; c) interior da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio; d) superfície da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio.....	70
Figura 68: Comparação entre os padrões de DRX da amostra: a) sem tratamento moído durante 1 minuto; b) com tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos à 1400°C em condições atmosféricas.....	71

Figura 69: Comparação entre os padrões de DRX da amostra: a) sem tratamento moído durante 1 minuto; b) com tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio..... 72

Figura 70: Comparação entre os padrões de DRX da: a) amostra sem tratamento moído durante 1 minuto; b) superfície da amostra com tratamento térmico em forno tubular durante 4 horas em ar atmosférico; c) interior da amostra com tratamento térmico em forno tubular durante 4 horas em condições atmosféricas..... 73

Figura 71: Comparação entre os difratogramas de raios X obtidos para as 4 amostras após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo. 75

Figura 72: Difratograma obtido para a amostra 1 após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo..... 76

Figura 73: Difratograma obtido para a amostra 2 após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo..... 76

Figura 74: Difratograma obtido para a amostra 3 após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo..... 77

Figura 75: Difratograma obtido para a amostra 4 após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo..... 77

Figura 76: Janela inicial do programa FactSage 6.4..... 78

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades de alguns compostos cerâmicos. [1].....	2
Tabela 2: Propriedades para Si_3N_4 (<i>hot-pressing</i>) e SIALON. [11][12]	4
Tabela 3: Corrosão do Syalon 101 e Syalon 050 em metais fundidos. [7].	5
Tabela 4: Alguns compostos produzidos pelo método SHS. [30]	19
Tabela 5: Temperatura adiabática para alguns nitretos. [33]	25
Tabela 6: Efeito da reação metalotérmica de acordo com a razão $\Delta H^\circ/\text{MM}$. [34]	25
Tabela 8: Composição química do metacaulim. [50]	41
Tabela 9: Quantidade em massa para cada reagente.	48
Tabela 10: Dados termodinâmicos obtidos através do banco de dados do FactSage.	79
Tabela 11: Alguns dos possíveis α -SIALONs que podem ser sintetizados e seus respectivos valores de m e n.	88
Tabela 12: Composição em porcentagem em massa para cada componente do pó.	89

Lista de Equações

Equação 1: Parâmetro de rede a em função de z	13
Equação 2: Parâmetro de rede c em função de z	13
Equação 3: Equação para a quantidade de energia necessária para o aquecimento dos reagentes.	22
Equação 4: Quantidade de calor necessária para aquecer o material de T_{ig} à $T_{ad}(T_0)$	22
Equação 5: Calor de reação em função da entalpia dos reagentes e dos produtos.	22
Equação 6: Equação para o calor de reação, sendo $T_0 = 298\text{ K}$	23
Equação 7: Rearranjo das equações para o calor de reação.	24
Equação 8: Permissividade complexa.	36
Equação 9: Tangente de perdas.	37
Equação 10: Tangente de perdas em função da perda efetiva.	37
Equação 11: Potência absorvida por volume de material.	38
Equação 12: Profundidade de penetração.....	38

Abreviações

CRN – *Carbothermal Reduction Nitridation*

DRX – Difração de Raios X

EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LPS – *Liquid Phase Sintering*

MEMS – *Micro Electro-Mechanical System*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SHS - *Self-Propagating High-Temperature Synthesis*

STTP - *Solar Thermal Power Plant*

WLEDs – *White Light Emitting Diode*

Sumário

1. Objetivo.....	1
2. Justificativa	1
3. Introdução.....	1
4. Revisão Bibliográfica.....	2
4.1 SIALON 2	
4.1.1 Aplicações e propriedades	2
4.1.2 Perspectivas do SIALON.....	6
4.1.3 Fases do SIALON.....	8
4.1.4 β -SIALON.....	13
4.1.5 Diferença entre as propriedades mecânicas do α e β SIALON	14
4.2 Métodos de Síntese de SIALON	16
4.2.1 Sinterização em Estado Líquido (LPS)	16
4.2.2 Redução e Nitrificação Carbotérmica (CRN).....	18
4.2.3 Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)	18
4.3 Reações 25	
4.4 Diagrama de Fase	26
4.4.1 Sistema Si-Al-O-N	26
4.4.2 Sistema Me-Si-Al-O-N	29
4.5 Moagem de Alta Energia	30
4.6 Aquecimento por Micro-ondas	32
4.6.1 Processamento em micro-ondas	32
4.6.2 Interação micro-ondas / material	33
5. Metodologia	40
5.1 Experimentos realizados no forno tubular e no forno de micro-ondas	40
5.2 Experimentos realizados no forno de indução à vácuo	47
6. Resultados e Discussões.....	52
6.1 Comparação dos aspectos físicos das amostras	52
6.1.1 Forno de micro-ondas e forno tubular	52
6.1.2 Forno de indução à vácuo	54
6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
6.2.1 Forno de micro-ondas e forno tubular	55
6.2.2 Forno de indução à vácuo	58
6.3 Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS).....	59
6.3.1 Forno de micro-ondas e forno tubular.....	59
6.3.2 Forno de indução a vácuo	64
6.4 Análise de Difração de Raios X (DRX).....	68
6.4.1 Forno de micro-ondas e forno tubular.....	68
6.4.2 Forno de indução a vácuo	74
6.5 Software FactSage	78
7. Conclusão	80
8. Referências	81
9. Anexos	85

1. Objetivo

Os objetivos deste trabalho são:

- Sintetizar SIALON utilizando como matéria-prima metametacaulim, silício elementar (Si), alumínio metálico (Al), magnésio metálico (Mg) e negro de fumo através do processo CRN (*Carbothermal Reduction Nitridation*) com 3 tipos de tratamentos térmicos distintos;
- Caracterizar o produto obtido;
- Analisar termodinamicamente os produtos obtidos através do *software* FactSage.

2. Justificativa

O SIALON é um material cerâmico de alta tecnologia caracterizado por possuir alta resistência à oxidação, ao desgaste, ao choque térmico e aos ambientes corrosivos; alta temperatura de decomposição; baixo coeficiente de atrito; e ainda suporta altas temperaturas sem perder as suas propriedades. Assim, este material é utilizado, principalmente, em ferramentas de corte para a usinagem de partes metálicas em altas velocidades.

Atualmente, estes materiais vêm atraindo atenção devido às suas propriedades ópticas como a fotoluminescência que possibilitam o seu uso em WLEDs; à possibilidade de formação de uma fina camada de SIALON amorfo para revestimentos de sensores e aparelhos de sistemas micro-eletromecânicos (MEMS), fotodetectores de infra-vermelho e de sensores acústicos de micro-ondas e mais recentemente, a possibilidade de desenvolver SIALON para aplicações tribológicas.

3. Introdução

SIALON é um material cerâmico de alto desempenho constituído pelos elementos silício, alumínio, oxigênio e nitrogênio. Ele foi desenvolvido por Kenneth Henderson Jack no Reino Unido em 1984 com o objetivo de se obter um material de menor dificuldade de fabricação em relação ao Si_3N_4 . [1]

O SIALON é conhecido na engenharia por possuir alta resistência à oxidação, ao desgaste, ao choque térmico e aos ambientes corrosivos; alta temperatura de decomposição; baixo coeficiente de atrito; e ainda suporta altas temperaturas (1200°C a 1400°C) sem perder as suas propriedades. [2]

Na tabela1 estão disponíveis algumas propriedades mecânicas do SIALON, Si_3N_4 e SiC .

Tabela 1: Propriedades de alguns compostos cerâmicos. [1]

PROPRIEDADES	SIALON	Si_3N_4	SiC
DUREZA (Kg/mm^2)	1430-1850	1580	2800
MÓDULO DE YOUNG (GPa)	288	310	410
COEFICIENTE DE EXPANÇÃO TÉRMICA ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	3,0	3,3	4,0
TENACIDADE ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	6,0-7,5	6,1	4,6
RESISTÊNCIA À FLEXÃO (MPa)	760	830	550

Atualmente, existem diversos trabalhos científicos [3] [4] [5] [6] que buscam novas aplicações para estes materiais e novas rotas de processamento para diminuir o seu custo de produção.

4. Revisão Bibliográfica

4.1 SIALON

4.1.1 Aplicações e propriedades

As indústrias modernas necessitam cada vez mais de materiais de alta dureza, resistentes à abrasão e à alta temperatura para que as suas ferramentas operem em ambientes hostis.

O Si_3N_4 foi o material mais indicado durante os anos de 1960 à 1970 para aplicações de engenharia devido à sua alta resistência a choques térmicos, à corrosão e ser termodinamicamente estável. Entretanto, estes materiais ainda possuem barreiras tecnológicas que dificultam o seu uso. [7]

Primeiramente, o Si_3N_4 possui alto desempenho apenas quando é compactado. Porém, é necessária grande quantidade de energia para sua formação devido à baixa difusividade dos elementos precursores durante a síntese e às ligações altamente covalentes. Pode-se destacar também que essas ligações não permitem a utilização de métodos convencionais de sinterização sólida, o que explica o fato de se produzir este composto compacto apenas em 1961, apesar de conhecê-lo há, aproximadamente, um século. [8]

O principal método para a sua síntese é a sinterização em fase líquida, utilizando-se MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 ou Ln_2O_3 como aditivos para diminuir a temperatura de sinterização. Entretanto, em altas temperaturas, estes aditivos reagem com a camada de óxido que se forma na superfície das partículas de Si_3N_4 e com parte das partículas de Si_3N_4 , formando-se uma fase líquida de óxido e nitreto que densifica o material. Esta fase, durante o resfriamento, se transforma em fases vítreas que nucleiam nos contornos de grãos e diminuem as propriedades químicas e mecânicas do material. [8] Além desses problemas, destacam-se também baixa resistência à fratura frágil imprevisível, degradação de suas propriedades mecânicas em altas temperaturas e resistência à oxidação insuficiente. [9]

As melhores propriedades para o Si_3N_4 foram obtidas pelo método de prensagem à quente (*hot-pressing*), mas a sua geometria era apenas obtida através do esmerilhamento com diamante, que é um processo extremamente caro. [7]

Com o avanço da tecnologia, Jack e Wilson no Reino Unido (1972) e Oyama no Japão (1971), desenvolveram um material derivado do Si_3N_4 , conhecido atualmente como SIALON. Este novo material, ao contrário do Si_3N_4 , pode ser sinterizado através de métodos convencionais de sinterização sólida, pode alcançar geometrias complexas através dos processos de conformação convencionais de materiais cerâmicos e também, obter produtos de alta densidade e menor custo. [7] [10] A Tabela 2 mostra as diferenças entre as

propriedades entre Si_3N_4 e SIALON. Pode-se observar que tanto a dureza quanto a tenacidade à fratura do SIALON são superiores em relação ao Si_3N_4 .

Tabela 2: Propriedades para Si_3N_4 (*hot-pressing*) e SIALON. [11][12]

Propriedade	Sistema de Medida	Si_3N_4	SIALON
Densidade	g/cm^3	3,29	3,24
Porosidade	%	0	<1%
Resistência à Flexão	MPa	830	760
Módulo Elástico	MPa	310	288
Módulo de Cisalhamento	MPa	—	120
Dureza	Kg/mm^2	1580	1430 – 1850
Tenacidade à Fratura	$\text{MPa.m}^{1/2}$	6,1	6,0 – 7,5
Máxima Temperatura de Trabalho em Ausência de Carga	$^{\circ}\text{C}$	1000	1200
Condutividade Térmica	W/m.K	30	15 – 20
Coefficiente de expansão térmica	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	3,3	3

Atualmente, a aplicação destes materiais vem se expandindo em diversas áreas, principalmente, em ferramentas de corte cerâmicas que possibilitam a usinagem de partes metálicas em altas velocidades como ferramentas de α - β -SIALON, principais fases de SIALON de grande interesse na engenharia de materiais cerâmicos. Existem também as ferramentas à base de SIALON com adição de SiC comercializada pela CeramTec, que aumenta a sua dureza e sua tenacidade à fratura. Estes compósitos cada vez mais são estudados com o objetivo de aumentar as propriedades mecânicas do material. Há estudos em que se substitui o SiC por outras partículas como WC, MoSi_2 e Ti (C,N). Entretanto, essas substituições ainda não são tão efetivas. [13] [22]

O SIALON também é utilizado em *stalks* e *sleeves*, que são componentes responsáveis pela transferência de alumínio fundido para matrizes de fundição

como mostram as Figura 1 e Figura 2. Esta aplicação é possível, pois o SIALON não é molhado pelo alumínio e não degrada quando entra em contato com alumínio e suas ligas. [15] A Tabela 3 mostra a corrosão do Syalon 101 e Syalon 050, produtos comercializados pela empresa *International Syalons*, onde pode ser observado que a corrosão do SIALON em alumínio fundido é baixa mesmo com 1000 horas de exposição.

Tabela 3: Corrosão do Syalon 101 e Syalon 050 em metais fundidos. [7]

Metal	Temperatura (°C)	Tempo de Exposição (horas)	Reação
Cobre	1150	10	Forte
Bronze	950	50	Nenhuma
Alumínio	950	1000	Nenhuma
Titânio	300	100	Nenhuma

O *stalk* de ferro fundido foi utilizado durante muito tempo, mas o avanço do SIALON possibilitou o aumento da vida útil do componente devido à diminuição na migração de íons de ferro no metal líquido. Enquanto que nos *sleeves*, que eram feitos de aço, eram necessários grande quantidade de lubrificante para retirar a peça de alumínio. Com o desenvolvimento de materiais cerâmicos para estes componentes, a quantidade de lubrificante diminuiu. [15]

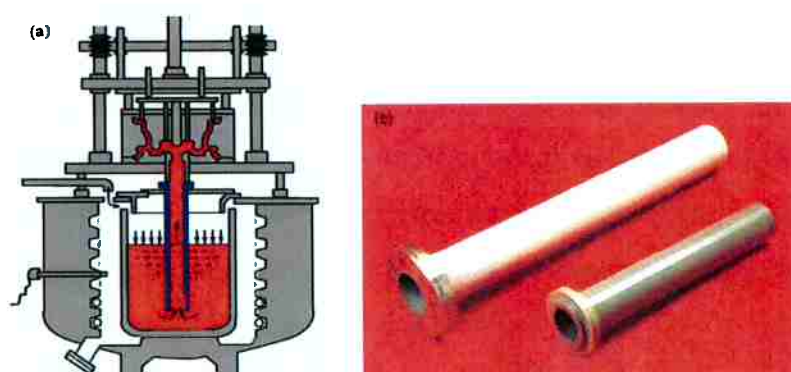


Figura 1: a) Esquemática de um forno para fundição em baixa pressão com *stalk* centralizado em seu interior; b) *Stalks* de SIALON. [15]

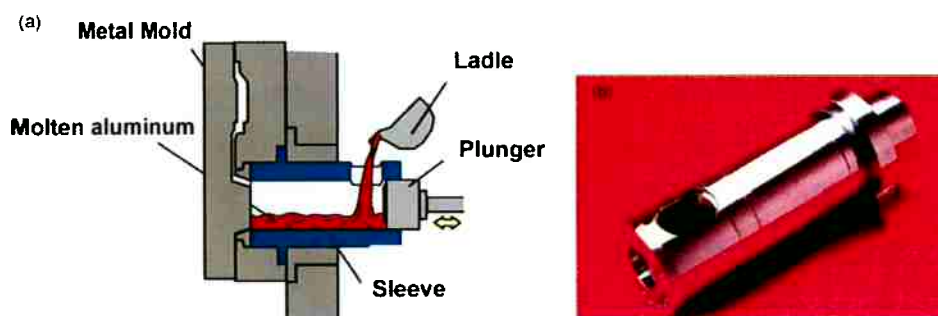


Figura 2: a) Esquematização de um forno para fundição; b) Sleeve revestido internamente por SIALON. [15]

Além da fundição de alumínio, estes materiais cada vez mais estão substituindo os metais na indústria de gás e petróleo. Por exemplo, em hidrociclones que são equipamentos responsáveis pela separação de areia do óleo, ocorre o surgimento de uma força centrífuga que faz com que as partículas mais densas se separem das partículas menos densas. Este fluxo rotacional resulta em severas abrasões nos componentes do equipamento. [7]

4.1.2 Perspectivas do SIALON

O desenvolvimento nos estudos sobre o SIALON levaram cientistas a estudarem novas propriedades destes materiais como, por exemplo, a sua transparência óptica quando o material é altamente compactado, possui fases secundárias reduzidas e espessura suficientemente pequena. [16]

Além disso, se o pó de SIALON for dopado com cátions de terras raras adequadamente, exibem fotoluminescência e podem funcionar como o fósforo para a produção de WLEDs. A vantagem está na estrutura cristalina do SIALON que é estável e, por tanto, a sua cor e luminância não se alteram com a temperatura. Atualmente, existem casos de sucessos como o Ca- α -SIALON e Li- α -SIALON que foram desenvolvidos pelo grupo de Xie *et al.* e mais recentemente, de Mg- α -SIALON desenvolvido pelo grupo de Joshi, Kshetri, Gyawali e Lee [16] [3] A Figura 3 mostra placas de Mg- α -SIALON contendo fósforo desenvolvido pelo grupo.



Figura 3: Placas 100 μm de espessura com diferentes transparências de Mg- α -SIALON contendo fósforo. [3]

Existem também trabalhos que visam à formação de uma fina camada de SIALON amorfo para revestimentos de sensores e aparelhos de sistemas micro-eletromecânicos (MEMS). Recentemente, estudos mostraram que estas camadas também podem ser utilizadas como uma camada protetora de fotodetectores de infra-vermelho e de sensores acústicos de microondas. Segundo Bernhardt, Krassikoff, Sturtevant e Lad, a camada de SIALON pode ser utilizada em temperatura ambiente e superior à 1000°C e ainda, a sua dureza é superior à da safira. [17]

Outro estudo interessante é o desenvolvimento de SIALON para aplicações tribológicas. Segundo Mallik, Acikbas, Kara, Mandal e Basu, o compósito SIALON-SiC sintetizado possui compatibilidade biológica e ainda, estes materiais possuem maior resistência química e à oxidação em relação ao Si_3N_4 . [18] A Figura 4 mostra a biocompatibilidade da amostra de composição B1 e a não-biocompatibilidade da amostra 50A.

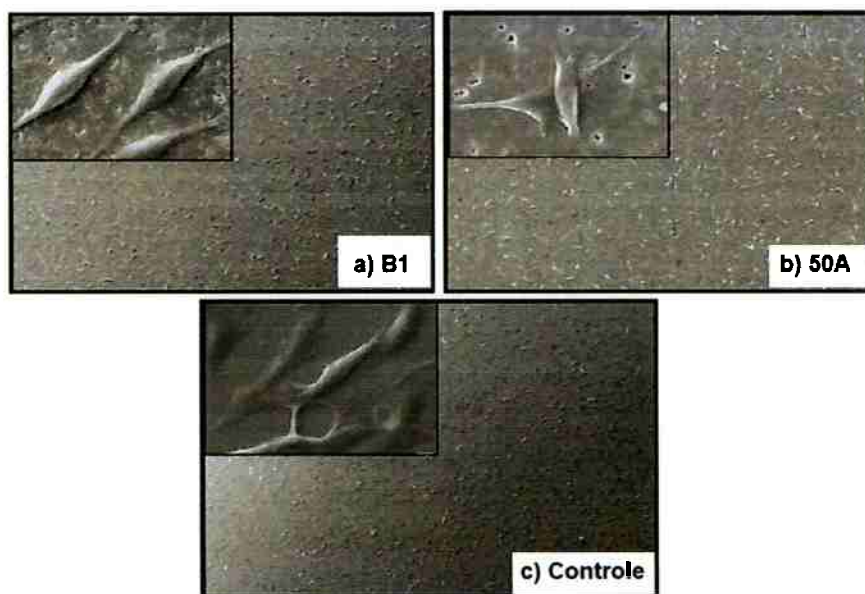


Figura 4: Imagem em microscopia eletrônica de varredura de células cultivadas durante 48 horas em: dois substratos de SIALON com composições distintas a) e b) e uma unidade de controle. [18]

Estes materiais também estão presentes no ramo energético. Estudos feitos por Wu, Zhang, Xu, Lao, Li e Xu mostraram que compósitos de β -SIALON e Si_3N_4 podem ser utilizados em sistemas STTP (Solar Thermal Power Plant) como uma nova opção devido à alta condutividade térmica e absorbância solar. Atualmente, os principais materiais utilizados para este fim são SiC, Si_3N_4 – SiC, Al_2O_3 e cordierita-SiC. Entretanto, existem diversos fatores que comprometem o uso destes materiais. Por exemplo, a Al_2O_3 possui baixa resistência ao choque térmico devido à sua baixa condutividade térmica e alto coeficiente de expansão térmica, portanto, ela apenas pode ser utilizada em temperaturas inferiores à 800°C . Além disso, o SiC pode ser facilmente oxidado em altas temperaturas, pois não há oxigênio em sua estrutura e ainda, são caros. [19]

4.1.3 Fases do SIALON

O SIALON possui duas fases de interesse para a engenharia de materiais cerâmicos: α -SIALON e β -SIALON que são soluções sólidas derivados do α - Si_3N_4 e β - Si_3N_4 , respectivamente. [22]

No SIALON, o Al^{3+} pode entrar na rede cristalina do nitrato de silício sem alterar a sua estrutura substituindo o Si^{4+} se, ao mesmo tempo, o N^{3-} for substituído pelo O^{2-} . [8]

Para se entender a estrutura do α -SIALON e do β -SIALON, primeiramente, devem-se compreender as estruturas do α - Si_3N_4 e do β - Si_3N_4 , respectivamente, uma vez que o SIALON é uma solução sólida de Si_3N_4 onde o Si e N estão parcialmente substituídos pelo Al e O respectivamente. [8]

4.1.3.1 α -SIALON

Apesar do estudo sobre o α -SIALON ainda estar no início de fase, eles têm atraído atenção devido às propriedades mecânicas superiores em relação aos materiais cerâmicos tradicionais e por possuírem boa resistência a choques térmicos. E ainda, este tipo de material oferece possibilidade para o desenvolvimento de uma única fase ou compósitos cerâmicos sem a formação de um contorno de grão com fase “vítrea”, que pode degradar as propriedades químicas e mecânicas do produto densificado em altas temperaturas. A fase “vítrea” é inibida durante o processo de sinterização líquida, pois o óxido metálico presente na mistura inicial pode agir como aditivos para a sinterização ou as impurezas podem ser incorporados na estrutura final da cerâmica, ao contrário do Si_3N_4 em que ocorre a formação de uma fase vítrea no contorno de grão. [8]

A fórmula geral do α -SIALON é dada por $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, onde Me é um cátion dopante cuja valência é p, que pode ser cátions de cálcio, magnésio, de ítrio ou a maior parte das terras-raras (exceto lantânio, európio, cério e praseodímio) que ocupa um sítio intersticial nas coordenadas (x, y, z) = (1/3, 2/3, 3/8) e (2/3, 1/3, 7/8). O parâmetro x é dado pela razão entre o valor de m e a valência p do cátion e possui um valor mínimo que varia de 0,3 – 0,5 devido ao intervalo de imiscibilidade entre α - Si_3N_4 e α -SIALON e o valor máximo não pode exceder 2,0 que é o número de sítios intersticiais disponíveis por unidade de célula. [20]

No α -SIALON, $\text{Me}_{m/p}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, as ligações m(Si-N) (1,74 Å) são substituídos por ligações mais longas de Al-N (1,87 Å) e as ligações n(Si-N)

são substituídos por ligações de aproximadamente mesmo comprimento Al-O (1,75 Å) em cada célula unitária. Portanto, quanto maior for o número de substituições de Si-N por Al-N, maior serão as tensões na rede cristalina do material o que restringe o intervalo de solução sólida (parâmetro m), principalmente, no α -SIALON. Valores altos para o parâmetro n também restringe a formação de α -SIALON, mas favorece a síntese de β -SIALON. [20]

Estudos mostraram que, para o cátion conseguir entrar na rede cristalina para a formação do α -SIALON, o seu raio iônico deveria ter aproximadamente 1 Å. Assim, cátions como o cério (1,03 Å) não estabilizariam a estrutura de α -SIALON enquanto que cátions de európio (0,95 Å) a estabilizaria. [20] Entretanto, segundo Ekström *et al.*, os cátions de cério poderiam entrar na estrutura do α -SIALON se fossem misturados com cátions menores como o ítrio (0,89 Å). [20] E, segundo Biswas *et al.*, no caso dos cátions de európio, ocorre uma redução espontânea de Eu^{3+} (0,95 Å) para Eu^{2+} (1,16 Å) em presença de Al^{3+} durante a densificação. Assim, o cátion não consegue entrar no interior da estrutura. [4]

O α - Si_3N_4 possui uma estrutura hexagonal formada por tetraedros de SiN_4 . A Figura 5 mostra a disposição dessas unidades básicas em que o silício pertence ao centro do tetraedro e quatro átomos de nitrogênio ligados a ele. As unidades de SiN_4 são unidos de tal forma que cada átomo de nitrogênio fiquem conectados a três tetraedros, assim, cada átomo de silício fica próximo à quatro átomos de nitrogênio e cada átomo de nitrogênio, de três átomos de silício. [21]

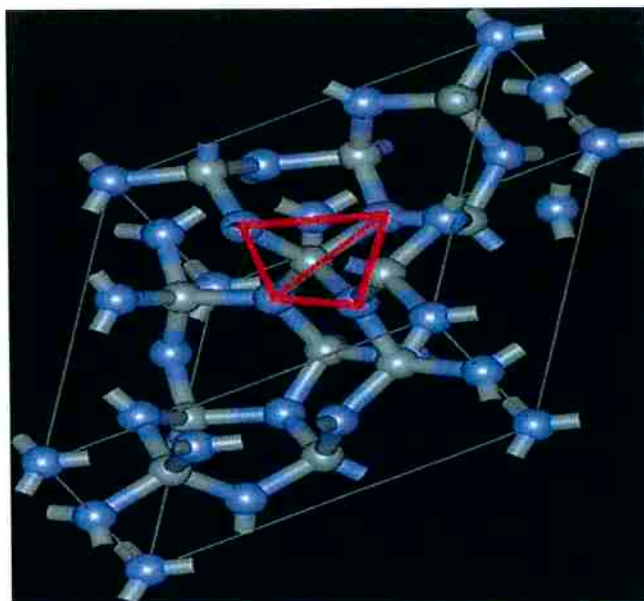


Figura 5: Estrutura hexagonal do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ distribuído no espaço. Nos vértices do tetraedro destacado encontram-se átomos de nitrogênio, e no seu interior, átomos de silício. [22]

Esse tipo de estrutura faz com que apareçam anéis que podem conter 6 átomos de silício e 6 átomos de nitrogênio ou 4 átomos de silício e 4 átomos de nitrogênio. Estes anéis estão unidos, formando-se camadas do tipo AB e CD em $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ como mostrado na Figura 6 e Figura 7. [8]

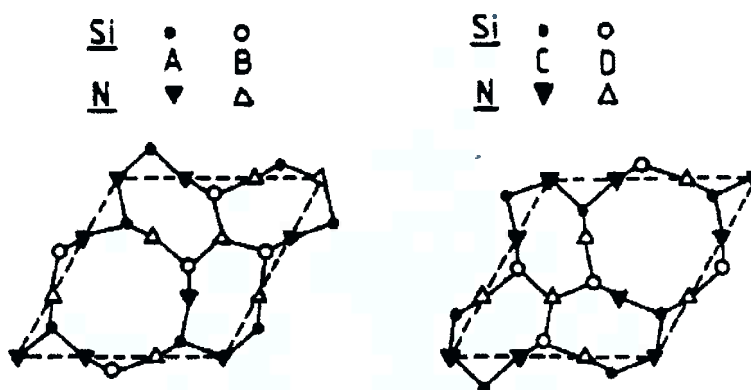


Figura 6: Representações esquemáticas das camadas AB e CD. [8]

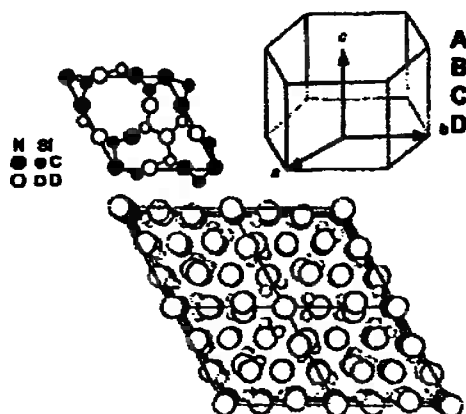


Figura 7: Estrutura hexagonal do α - Si_3N_4 e camadas de anéis no plano (0001). [2]

O α - Si_3N_4 provém do empilhamento do tipo A B C D. A estrutura resultante possui espaçamento do grupo P31c, onde $a=0.775\text{-}0.777$ e $c=0.516\text{-}0.569$. Como o plano de escorregamento c conecta o grupo A-B com C-D, os canais são fechados. Assim, em uma célula unitária possui 12 Si e 16N e ainda, formam-se dois sítios intersticiais em $2/3, 1/3, 3/8$ e $1/3, 2/3, 7/8$ que acabam distorcendo e inclinando os tetraedros, formando-se tensões na estrutura. A Figura 8 mostra a estrutura do α -SIALON distorcida. Estes interstícios permitem a adição de dois íons que estabilizam o α -SIALON, como Y, Yb, Lu, Ca, Li e Mg. [8]

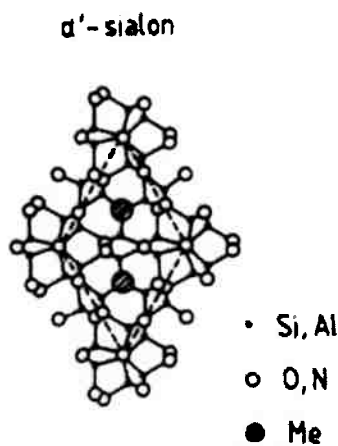


Figura 8: Projeção das estruturas de α -SIALON no plano perpendicular ao eixo c.

[8]

4.1.4 β -SIALON

A fórmula geral do β -SIALON é dada por $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, onde $0 < z \leq 4$. [8]

Neste caso, as ligações $z(\text{Si-N})$ são substituídas pelas ligações $z(\text{Al-O})$ cujos comprimentos são muito próximos e valem, respectivamente, 1,74 Å e 1,75 Å. Assim, as tensões na rede provocadas pela substituição são pequenas e, por consequência, as substituições podem ser feitas amplamente. Pode-se destacar também, que as suas células unitárias aumentam com o aumento do parâmetro z de acordo com as Equação 1 e Equação 2. [20] [10]

Equação 1: Parâmetro de rede a em função de z .

$$a \text{ (pm)} = 760,3 + 2,97 z$$

Equação 2: Parâmetro de rede c em função de z .

$$c \text{ (pm)} = 290,7 + 2,55 z$$

O β - Si_3N_4 é formado pelo empilhamento de planos do tipo ABAB como mostrado na Figura 9, formando-se a estrutura tridimensional representada na Figura 10.

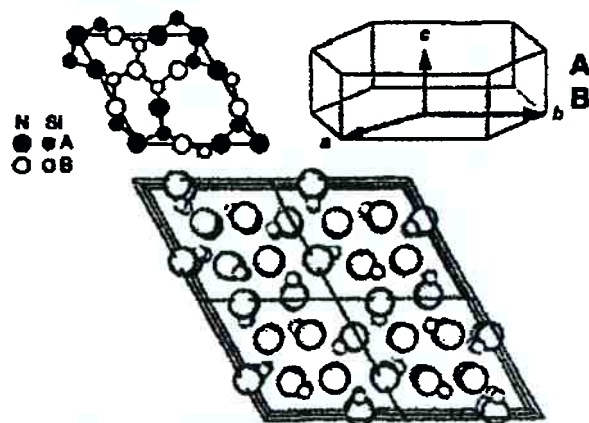


Figura 9: Estrutura hexagonal do β - Si_3N_4 e camadas de anéis no plano (0001). [2]

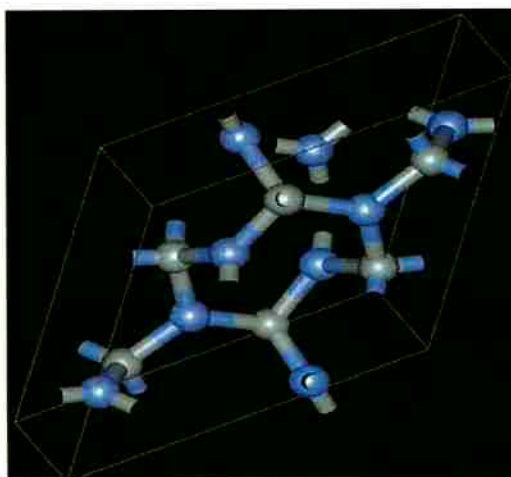


Figura 10: Estrutura hexagonal do β - Si_3N_4 distribuído no espaço. [22]

A Figura 11 mostra uma representação esquemática das estruturas de β -SIALON e α -SIALON, onde é possível observar a diferença entre essas duas estruturas. Nota-se que a estrutura do β -SIALON é menos distorcida em relação à estrutura do α -SIALON o que explica a sua maior estabilidade.

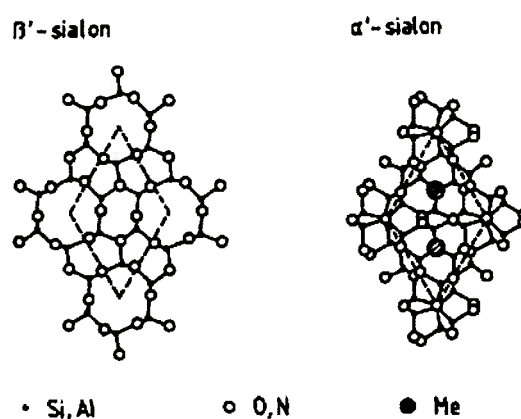


Figura 11: Projeção das estruturas de β -SIALON e α -SIALON no plano perpendicular ao eixo c. [8]

4.1.5 Diferença entre as propriedades mecânicas do α e β SIALON

O α -SIALON atraiu a atenção dos cientistas devido à sua alta dureza, contornos de grãos reduzidos, boa resistência ao desgaste, à oxidação e ao choque térmico. [23]

Ekström *et al.* estudou as propriedades dos SIALONs. A Figura 12 mostra uma comparação entre a dureza Vickers (HV) do α e β SIALON. O α -SIALON utilizado foi $(Y_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}, 0,33 \leq x \leq 0,8)$. [8]

A partir da Figura 12, nota-se que a dureza do α -SIALON é superior à dureza do β -SIALON e que o aumento do parâmetro z leva à diminuição da mesma. Isso ocorre devido à formação de uma fase vítrea (dureza de 1000 Kg/mm^2 , menor que de um SIALON) no β -SIALON que aumenta em quantidade quanto maior é o valor de z . [8]

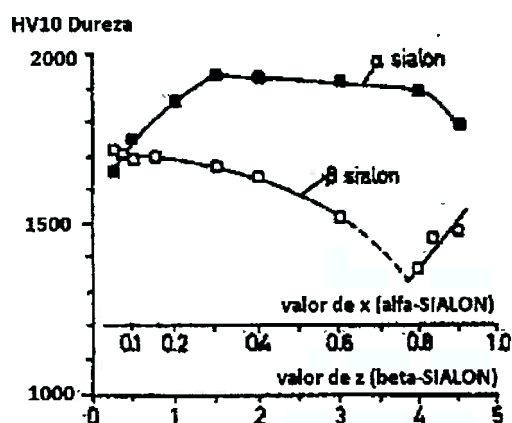


Figura 12: Dureza de Vickers em Kg/mm^2 para os α e β -SIALONs com diferentes composições. [8]

O β -SIALON, apesar de possuir dureza inferior ao α -SIALON, possui boa resistência à flexão e tenacidade à fratura devido aos grãos alongados, ao contrário do α -SIALON que possui baixa tenacidade à fratura associada aos grãos equiaxiais o que limita as suas aplicações. [23]

Atualmente, existem métodos de aumentar a tenacidade à fratura do α -SIALON através do alongamento dos grãos controlando a sua nucleação e crescimento. Esta microestrutura pode ser obtida por dois métodos principais: reação em estado sólido em altas temperaturas e via combustão (SHS). Contudo, a matéria-prima utilizada em ambas técnicas deve ser o pó de Si_3N_4 (Si)- $\text{AlN-M}_x\text{O}_y$ de alta pureza que é muito caro. Posteriormente, outra maneira de se obter essa morfologia foi estudado pelo grupo do Huang *et al.* através do processo CRN utilizando o pó de $\text{SiO}_2\text{-AlN-CaF}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ e negro de fumo. [23]

Os cristais com a geometria de bastonetes são formados pelo crescimento anisotrópico dos cristais de α -SIALON. A maior velocidade de crescimento ocorre na direção $[001]$ o que é condizente com a estrutura destes materiais. Em sistemas em que a relação $c/a < 1$, a face (001) possui menor grau de empacotamento e menor distância entre os planos cristalinos em relação às faces (100) e (110) . Assim, a face (001) possui menor barreira energética para a nucleação e maior taxa de crescimento. [16] A Figura 13 mostra uma imagem de α -SIALON com morfologia alongada e uma representação do crescimento de cristais de SIALON.

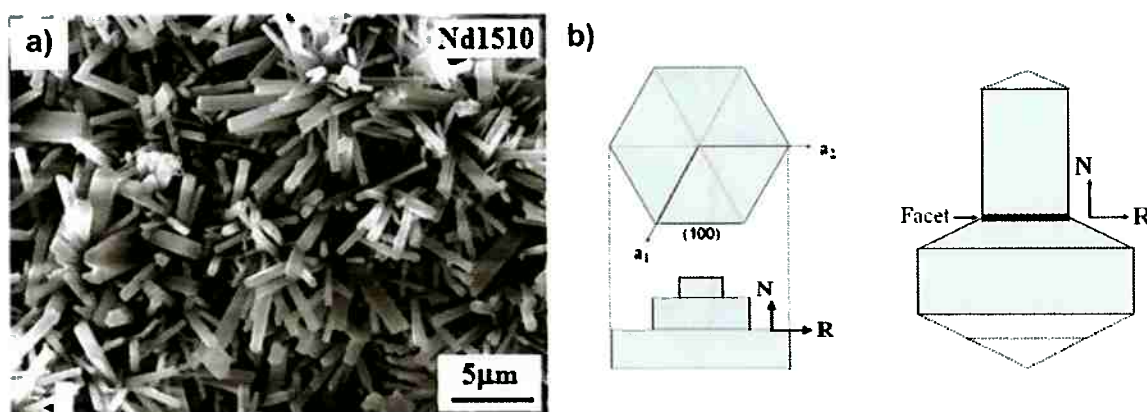


Figura 13: a) α -SIALON com morfologia alongada; b) Representação do crescimento de cristais de SIALON. [16]

4.2 Métodos de Síntese de SIALON

4.2.1 Sinterização em Estado Líquido (LPS)

Geralmente, o SIALON é produzido a partir de pós-compactos de Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 e alguns aditivos de óxidos para a sinterização a altas temperaturas a partir do mecanismo de sinterização líquida. Entretanto, o LPS é economicamente inviável devido ao alto custo na produção do pó (alto grau de pureza) e da complexidade no processo de produção em comparação a maioria dos óxidos cerâmicos. Assim, este mecanismo é utilizado em materiais de difícil sinterização e que possuem um intervalo amplo de sinterização.

Esta técnica consiste na adição de aditivos ao pó que deverá fundir antes da matriz. Em uma situação típica, o sólido é solúvel no líquido formado e este molha a superfície da partícula criando forças capilares que acabam eliminando a porosidade e reduzindo a energia interfacial. Ao mesmo tempo, altas temperaturas amolecem o sólido, auxiliando ainda mais a densificação. A Figura 14 mostra o mecanismo de sinterização em fase líquida. [24] Inicialmente, o sistema contendo a mistura de pós é aquecido até atingir a temperatura de formação do líquido. Quando o líquido se forma, criam-se forças de capilaridade que auxiliam na densificação devido ao molhamento das partículas pelo líquido. As porosidades são eliminadas cada vez que o sistema diminui a energia de superfície e por consequência, a viscosidade devido à compactação do material aumenta causando o declínio na taxa de compactação do material. [25]

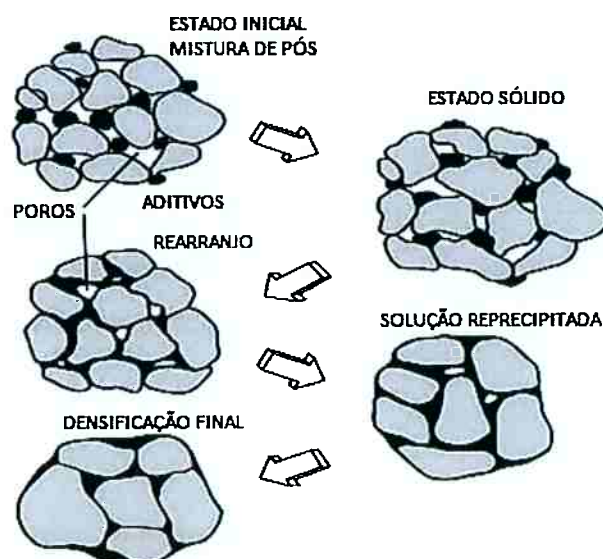


Figura 14: Etapas para a densificação do pó (rearranjo, solução-reprecipitação e densificação final). [24]

Os principais parâmetros que modificam o grau de compactação do material são: quantidade de líquido formado; tamanho da partícula e solubilidade do sólido no líquido. [25]

4.2.2 Redução e Nitrificação Carbotérmica (CRN)

Uma das soluções encontradas para a produção do SIALON foi o processo CRN (*Carbothermal Reduction and Nitridation*). Este processo, diferentemente do método anterior (LPS), permite o uso de materiais de baixo custo.

A tendência atual é sintetizar SIALON através de uma redução carbotérmica e com adição de nitrogênio. Diversos artigos constam o uso de metacaulim e cinzas de carvão queimadas recuperados de chaminés industriais como matérias-primas. Além do baixo custo dos reagentes, este método também possibilita a formação de produtos densos, boas propriedades físico-mecânicas e químicos. [26] Entretanto, este processo necessita de altas temperaturas (1400°C a 1500°C), longo período de processamento, assim, possui baixa produtividade e consome grande quantidade de energia. [3]

Segundo o artigo de Qiu, Tatami, Zhang, Komeya, Meguro e Cheng [27], Lee e Cutler, em 1979, foram os primeiros a produzir β -SIALON a partir da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) pelo processo CRN. A partir de então, grande quantidade de minerais mais baratos foram estudados para a síntese de β -SIALON como, por exemplo, *halloisite*, *montmorillonite*, *polyacrylonitrile* e *bentonite*.

4.2.3 Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)

4.2.3.1 O Método

O *Self-Propagating High-Temperature Synthesis* (SHS) foi desenvolvido por Borovinskaya, Skhiro e Merzhanov no Instituto de Química e Física da Academia de Ciência Soviética em Chernogolovka. O processo foi observado pela reação violenta ($\text{Ti} + 2 \text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$) com produção de diboreto de titânio denso e de alta dureza. Após este incidente, os cientistas vêm estudando esta técnica para a síntese de outros materiais cerâmicos de alta tecnologia. [28]

Atualmente, o SHS é conhecido por produzir diversos tipos de materiais cerâmicos de alta temperatura, intermetálicos e nano compósitos em única etapa

de processamento. [29] [16] Até 2003, em uma revisão feita por Mossino foram produzidos mais de 500 compostos como mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Alguns compostos produzidos pelo método SHS. [30]

Borides	CrB, HfB, NbB, NbB ₂ , TaB ₂ , TiB, LaB ₄ , MoB, MoB ₂ , MoB ₄ , Mo ₂ B, WB, W ₂ B ₅ , WB ₄ , ZrB ₂ , VB, V ₃ B ₂ , VB ₂
Carbides	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC, TaC, Ta ₂ C, VC, Al ₄ C, Mo ₂ C
Nitrides	Mg ₃ N ₂ , BN, AlN, SiN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, Ta ₂ N, TaN
Aluminides	NiAl, CoAl, NbAl ₃
Silicides	TiSi ₃ , Ti ₅ Si ₃ , ZrSi, Zr ₂ Si ₃ , MoSi ₂ , TaSi ₂ , Nb ₅ Si ₃ , NbSi ₂ , WSi ₂ , V ₅ Si ₃
Hydrides	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂ , CsH ₂ , PrH ₂ , IH ₂
Intermetallics	NiAl, FeAl, NbGe, NbGe ₂ , TiNi, CoTi, CuAl
Carbonitrides	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN, ZrC-ZrN
Cemented carbides	TiC-Ni, TiC-(Ni, Mo), WC-Co, Cr ₃ C-(Ni, Mo)
Chalcogenides	MgS, NbSe ₂ , TaSe ₂ , MoS ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , WSe ₂
Binary compounds	TiB ₂ -MoB ₂ , TiB ₂ -CrB ₂ , ZrB ₂ -CrB ₂ , TiC-WC, TiN-ZrN, MoS ₂ -NbS ₂ , WS ₂ -NbS ₂
Composites	TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , TiC-Al ₂ O ₃ , B ₄ C-Al ₂ O ₃ , TiN-Al ₂ O ₃ , TiC-TiB ₂ , MoSi ₂ -Al ₂ O ₃ , MoB-Al ₂ O ₃ , Cr ₂ C ₃ -Al ₂ O ₃ , 6VN-5Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -2Nb

A partir deste método também foi possível sintetizar SIALON tanto com grãos equiaxiais quanto com grãos alongados através do controle dos parâmetros de processamento. Esta técnica permite a síntese de pós de alta pureza com baixa quantidade de energia e relativa simplicidade. [29] [16]

O SHS consiste na ignição de uma mistura de pós-compactos que produz uma reação exotérmica que pode ocorrer em contato com ar ou em uma atmosfera inerte como mostrado na Figura 15. O calor liberado é suficiente para manter as reações e a temperatura pode atingir milhares de graus em apenas alguns segundos. Assim, o consumo energético é baixo e as reações ocorrem instantaneamente, ao contrário do método anterior (CRN) que pode levar horas. A Figura 16 mostra a curva de temperatura em função do tempo em que T_0 é a temperatura inicial do reagente, T_{ig} é a temperatura de ignição e T_c é a temperatura de combustão da mistura. Quando o material atinge esta temperatura, as impurezas volatilizam e o pó resultante adquire alto grau de pureza. [31]

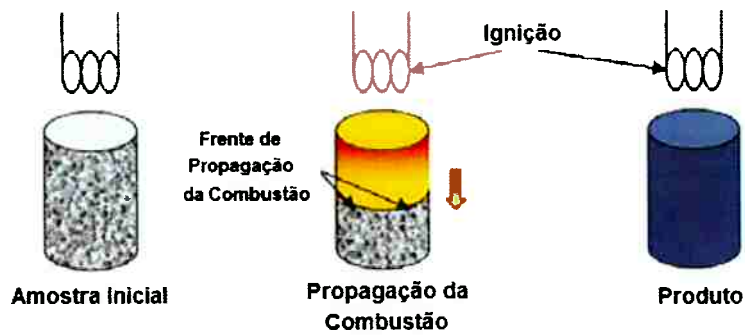


Figura 15: Esquemática do processo SHS. [28]

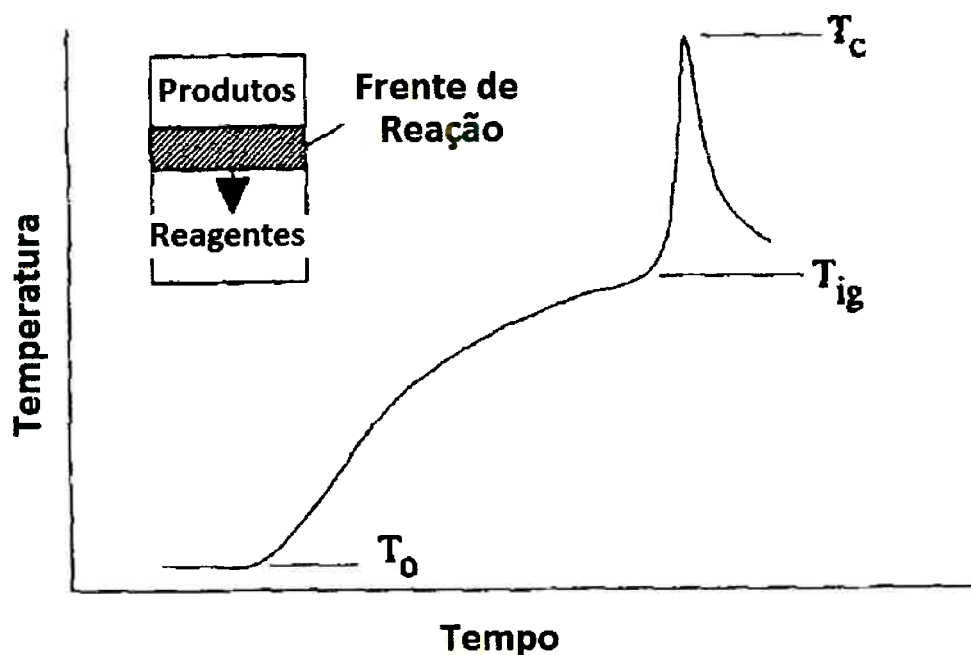


Figura 16: Representação esquemática para a curva da temperatura em função do tempo para uma reação de SHS. [31]

O método SHS para a síntese de SIALON geralmente ocorre através do processo de sinterização pela reação de combustão entre o silício e o alumínio em presença de atmosfera de nitrogênio. As principais matérias-primas utilizadas são Al, Si, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, óxidos de terras raras e alguns diluentes (Si_3N_4 , AlN e NH_4F) para reduzir a aglomeração e facilitar a infiltração de gás nitrogênio no interior do material. Através desta técnica foi possível obter α -SIALON, β -SIALON e $(\alpha+\beta)$ -SIALON com diferentes morfologias que podem ser controlados através dos parâmetros do processo. [31]

Apesar das vantagens citadas anteriormente, este processo possui uma série de limitações como o difícil controle das reações de iniciação; a cinética da reação depende de diversos parâmetros e pequenas flutuações podem alterar a cinética resultando em fases não reagidas; pode gerar produtos metaestáveis e possuem caráter explosivo, assim, é necessário projetar um reator adequado para a produção em massa. [29]

Os principais parâmetros que influenciam a cinética das reações durante o processo SHS são tamanhos das partículas e sua geometria; composição dos reagentes; densidade a verde; tamanho do briquete; temperatura inicial da matéria-prima; perda de calor; temperatura de combustão; condutividade térmica; pressão parcial do gás; fonte de ignição e taxa de aquecimento e resfriamento. [29]

Estudos mostraram também que na síntese de SIALON o tipo de diluente e a sua composição podem modificar a cinética das reações, as fases formadas e a morfologia dos grãos dos produtos. [31]

4.2.3.2 Termodinâmica para o Método SHS

A temperatura de combustão do método SHS está relacionada com a mudança de entalpia entre o produto e o reagente. Durante este processo, existem quatro temperaturas importantes: [28]

- a) Temperatura inicial (T_0): Temperatura média da amostra antes de ser submetida à temperatura de ignição;
- b) Temperatura de ignição (T_{ig}): Temperatura de início da reação que depende das características cinéticas da reação;
- c) Temperatura de Combustão Adiabática (T_{ad}): Temperatura máxima que pode ser atingida em condições adiabáticas e está relacionada com a termodinâmica e a temperatura inicial da amostra;
- d) Temperatura de Combustão (T_c): Temperatura máxima que pode ser atingida em condições não adiabáticas.

As temperaturas T_0 , T_{ig} e T_c são geralmente retirados durante o experimento e a T_{ad} pode ser obtida através do cálculo termodinâmico sabendo o valor da temperatura inicial.

Assumindo-se que as reações ocorrem no modo de propagação e em condições adiabáticas, a quantidade de energia necessária para o aquecimento do reagente de T_0 à T_{ig} para a ignição é dada pela Equação 3.

Equação 3: Equação para a quantidade de energia necessária para o aquecimento dos reagentes.

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i L(R_i)$$

Onde $C_p(R_i)$ e $L(R_i)$ são, respectivamente, o calor específico e o calor latente para as transformações de fases do reagente.

O calor necessário para aquecer o material de T_{ig} à $T_{ad}(T_0)$ é dada pela Equação 4.

Equação 4: Quantidade de calor necessária para aquecer o material de T_{ig} à $T_{ad}(T_0)$.

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j)$$

Onde $C_p(R_i)$ e $L(R_j)$ são, respectivamente, o calor específico e o calor latente dos produtos.

Como a reação de SHS ocorre quando o reagente atinge a temperatura de ignição, o calor da reação de acordo com as condições mencionadas é dado por $\Delta H(T_{ig})$. Essa energia, após certa distância da fonte de calor, é utilizada para aquecer exclusivamente a amostra de T_0 à T_{ig} quando se atinge a combustão estável. Assim, neste ponto, a relação entre o calor da reação, a entalpia dos reagentes e dos produtos é dada pela Equação 5.

Equação 5: Calor de reação em função da entalpia dos reagentes e dos produtos.

$$\Delta H(T_{ig}) = H(P) + H(R)$$

A Figura 17 mostra a esquematização do gráfico Entalpia vs Temperatura para os reagentes e produtos sem mudança de fase de acordo com as

equações anteriores. Através do gráfico pode-se observar que o pré-aquecimento do material de T_0 para T_1 , ocorrerá diminuição no valor de $H(R)$, aumento no valor de $H(P)$ e da temperatura adiabática T_{ad} para $T_{ad}(T_1)$. Observa-se também que quando aumenta a temperatura de T_0 para T_{ig} , o valor de $H(R)$ diminuirá até zero e todo $\Delta H(T_{ig})$ estará disponível para ser absorvido pelo produto, assim, resultando em uma temperatura adiabática $T_{ad}(T_{ig})$. [32]

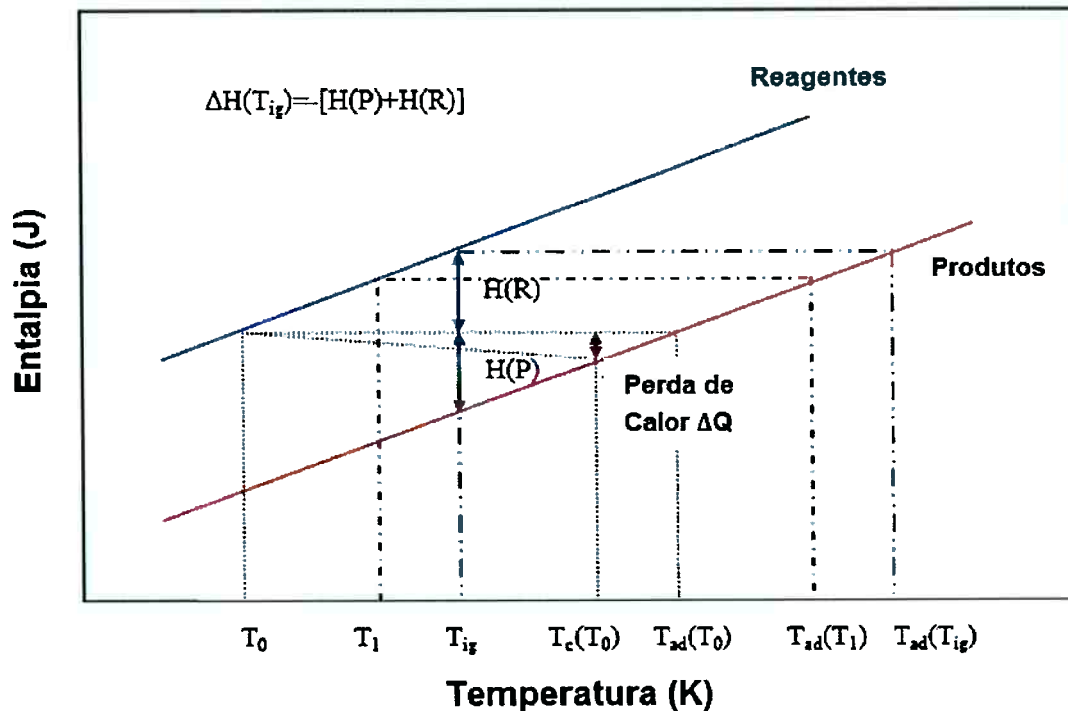


Figura 17: Esquematização do gráfico Entalpia vs Temperatura para os reagentes e produtos sem mudança de fases. [28]

Supondo-se que $T_0 = 298$ K, a equação para $\Delta H(T_{ig})$ pode ser escrita como:

Equação 6: Equação para o calor de reação, sendo $T_0 = 298$ K.

$$\Delta H(T_{ig}) = \Delta H(298) + \int_{298}^{T_{ig}} [\sum n_j C_p(P_j) - \sum n_i C_p(R_i)] dT + \left[\sum_{298 - T_{ig}} n_j L(P_j) - \sum_{298 - T_{ig}} n_i L(R_i) \right]$$

Onde $\Delta H(298)$ é a variação de entalpia à 298 K. Substituindo-se a Equação 3, Equação 4 e Equação 6 na Equação 5 e as rearranjando, tem-se:

Equação 7: Rearranjo das equações para o calor de reação.

$$\Delta H(298) + \int_{298}^{T_{ad}(298)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{298 - T_{ad}(298)} n_j L(P_j) = 0.$$

Considerando-se que C_p quase não varia com a temperatura, segundo a Equação 7, a T_{ad} varia linearmente em relação à razão $\Delta H(298) / \sum n_j C_p(P_j)(298)$ para $T_0 = 298$ K quando não ocorrem transformações de fase como mostra Figura 18. Quando ocorre a formação de novos compostos, foi demonstrado empiricamente que a relação $\frac{\Delta H(298)}{C_p(298)} \geq 2000$ K para a reação ser auto suficiente, o que corresponde $T_{ad} \geq 1800$ K. A Tabela 5 mostra algumas temperaturas adiabáticas de compostos nitretados. [32]

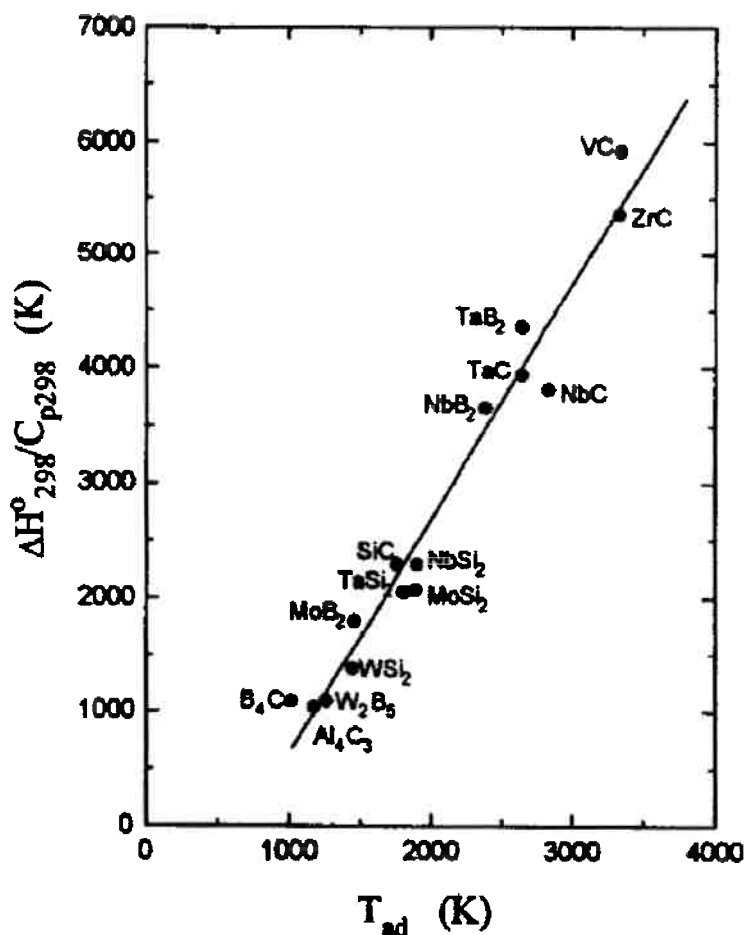


Figura 18: Efeito da relação $\Delta H(298) / \sum n_j C_p(P_j)(298)$ para a temperatura adiabática. [32]

Tabela 5: Temperatura adiabática para alguns nitretos. [33]

Compound	T_{ad} (K)	Compound	T_{ad} (K)	Compound	T_{ad} (K)
TiN	4900	NbN	3500	AlN	2900
ZrN	4900	Ta ₂ N	3000	Mg ₃ N ₂	2900
HfN	5100	TaN	3360	UN	3000
VN	3500	Si ₃ N ₄	4300	Be ₃ N ₂	3200
Nb ₂ N	2670	BN	3700	LaN	2500

Fatores como a taxa de propagação da frente de combustão, estabilidade e a máxima temperatura de combustão dependem da quantidade de calor liberada pelas reações e da perda de calor para o meio ambiente. Qualquer perturbação nestes fatores pode provocar mudança na velocidade e estabilidade da frente de reação. Assim, experimentalmente, o SHS ocorre em condições não adiabáticas. E a temperatura de combustão é inferior à temperatura adiabática. [32]

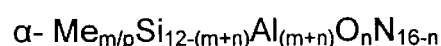
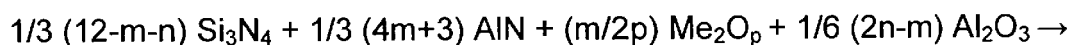
Para as reações metalotérmicas, existe outra maneira de se determinar se a reação será auto suficiente ou não pela divisão da variação da entalpia pela soma das massas molares dos produtos como mostra na Tabela 6. [34]

Tabela 6: Efeito da reação metalotérmica de acordo com a razão $\Delta H^\circ/\text{MM}$. [34]

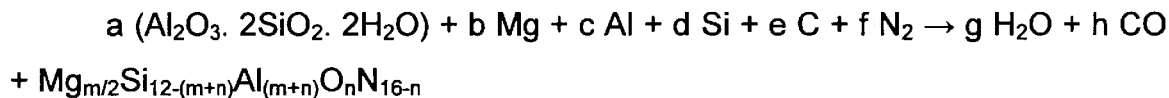
$\Delta H^\circ / \text{MM}$ [cal / g]	Efeito
>1100	Reação violenta, possivelmente explosiva.
550-1100	Reação ocorre de forma controlada.
<550	Calor de reação é insuficiente para o aquecimento dos produtos até a fusão.

4.3 Reações

Uma possível reação química que leva à formação de uma solução sólida está representada a seguir:



Utilizando-se o meta-metacaulim como matéria-prima, a equação química pode ser representada da seguinte forma:



Onde a, b, c, d, e, f, g, h são os coeficientes da reação química.

A partir do balanceamento dos coeficientes em função de a, n, m e x, tem-se:

$$b=x;$$

$$c= m+n-2a;$$

$$d=12-m-n-2a;$$

$$e=h= 7a-n;$$

$$f=8- 0,5n;$$

$$g=2a.$$

O cálculo anterior foi utilizado para a determinação das quantidades estequiométricas de cada matéria-prima necessária para a produção do SIALON (tópico 9.1 – Anexo).

4.4 Diagrama de Fase

4.4.1 Sistema Si-Al-O-N

A análise termodinâmica é essencial para o melhor entendimento do processo de síntese dos SIALONs.

O sistema Si-Al-O-N possui 4 componentes, assim, eles devem ser representados por um tetraedro regular como mostrado na Figura 19, onde as possíveis composições estão situadas no plano neutro indicadas pelas linhas pontilhadas. [35]

Quando os elementos possuem as suas valências normais (Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} e N^{3-}), todas as possíveis composições pertencem ao plano irregular mostrado em vermelho na Figura 19 e se as concentrações forem expressas em

equivalência, os vértices do tetraedro passam a ser 3 Si^{12+} , 4 Al^{12+} , 6 O^{12-} , 4 N^{12-} , onde todos os componentes pertencem ao plano quadrado contendo combinações de valências $12+$ e $12-$ representado na Figura 20. [35]

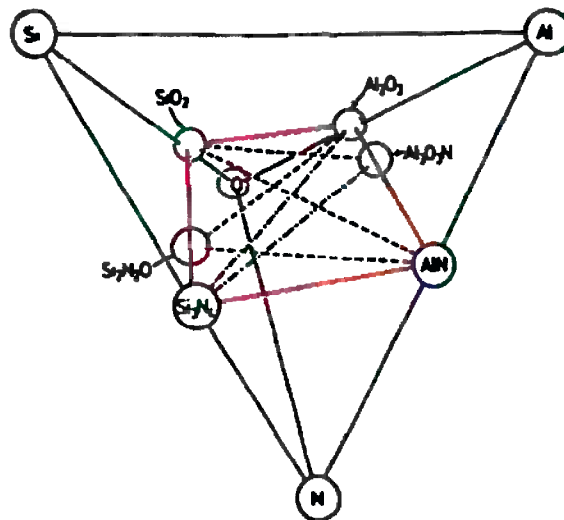


Figura 19: Representação do diagrama de fases para o sistema Si-Al-O-N. [35]

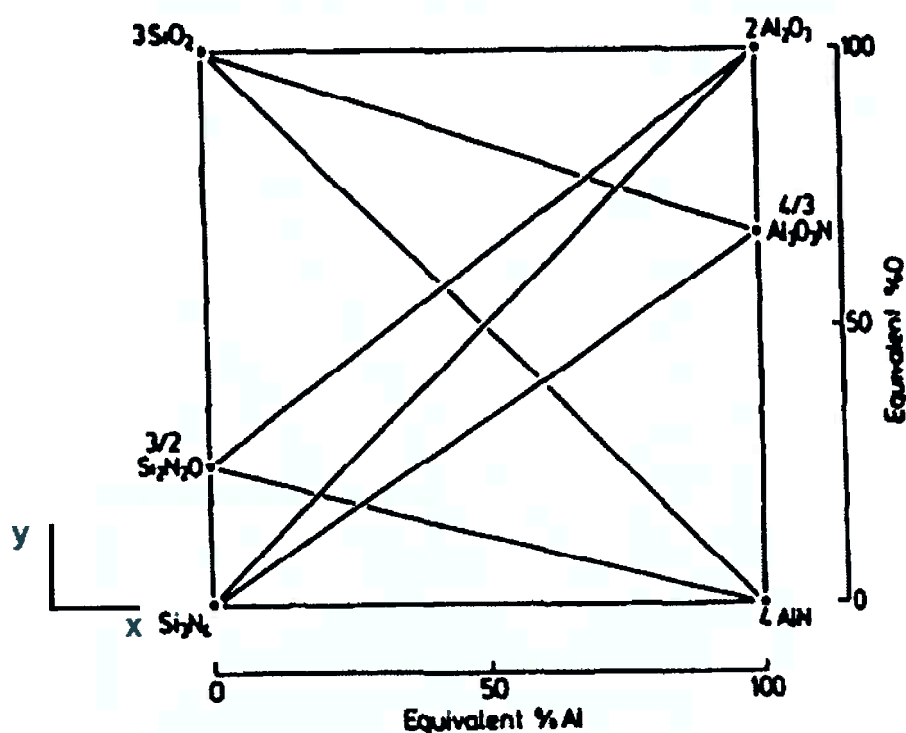


Figura 20: Representação do sistema Si-Al-O-N em um plano quadrado a partir de concentração equivalente. [35]

O Si_3N_4 é inserido no vértice inferior esquerdo por convenção. Os valores na direção x representa a substituição equivalente de silício por alumínio enquanto que no eixo y representa a substituição de nitrogênio por oxigênio. [35]

Alguns diagramas foram obtidos através de trabalhos experimentais dos pesquisadores Naik *et al.* e Bergman *et al.* para o sistema $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ e Jack para o sistema $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_4\text{N}_4 - \text{Al}_4\text{O}_6 - \text{Si}_3\text{O}_6$ à 1700°C e 1800°C . Entretanto, não se pode afirmar que estes diagramas representam o equilíbrio entre as fases uma vez que existem diversas incertezas relacionadas ao experimento como perda de massa devido à perda de material por evaporação; diminuição na velocidade de reação entre os nitretos devido à diminuição da fase líquida. [35]

Existem diversos trabalhos feitos por pesquisadores para se obter diagramas de fases condizentes com os dados experimentais. A Figura 21 mostra o diagrama de fases para a otimização utilizada pelo grupo de Dumitrescu e Sundman e a Figura 22 para a otimização feita pelo grupo de Mao e Selleby. Observando-se os diagramas obtidos nota-se que o limite de solubilidade entre os componentes podem variar de acordo com a aproximação adotada. [35]

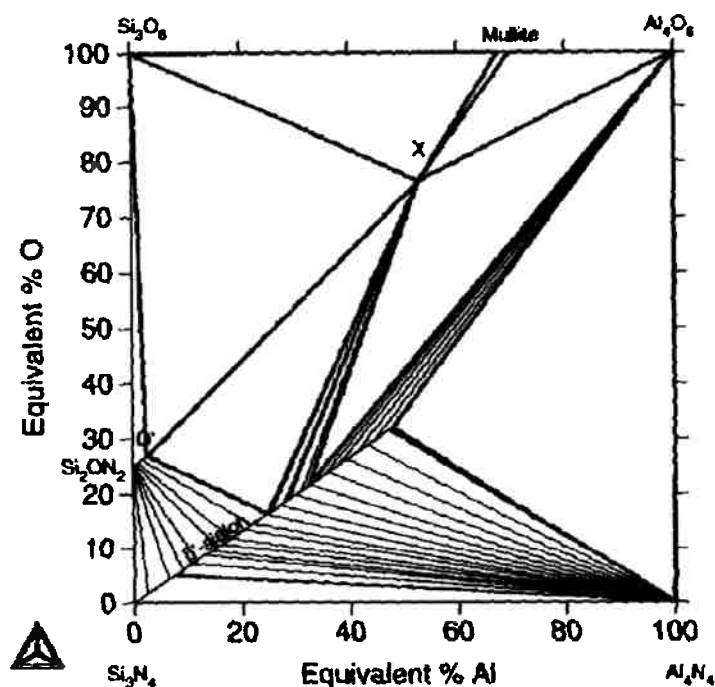


Figura 21: Diagrama de fase obtido através da otimização do grupo de Dumitrescu e Sundman. [35]

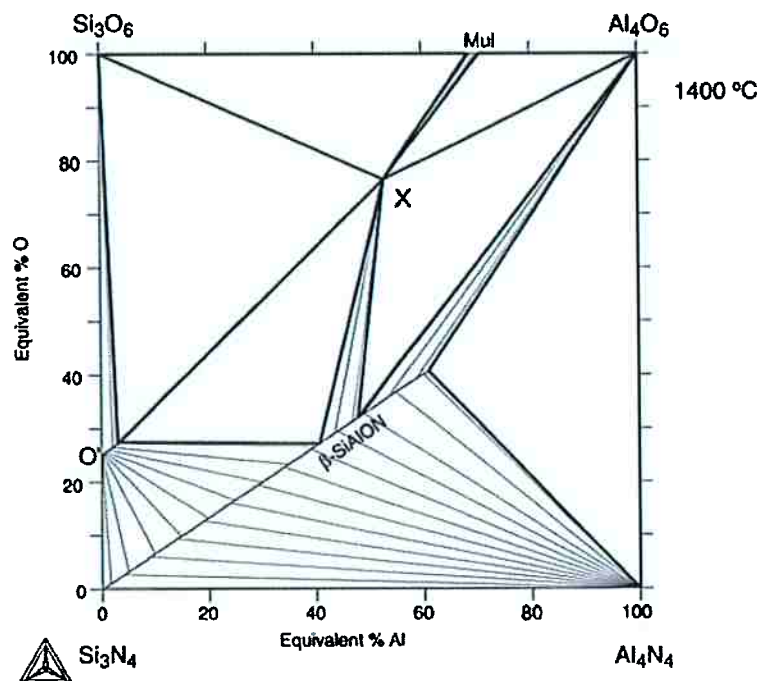


Figura 22: Diagrama de fase obtido através da otimização do grupo de Mao e Selleby. [36]

4.4.2 Sistema Me-Si-Al-O-N

O sistema quínario Me-Si-Al-O-N foi estudado pelo pesquisador Janecke *et al.* através de sua representação em prisma triangular utilizando os átomos equivalentes como mostrado na Figura 23. Cada vértice do prisma é representado em unidades equivalentes e possuem o mesmo valor. A Figura 24 mostra o diagrama de fase para o α -SIALON de ítrio.

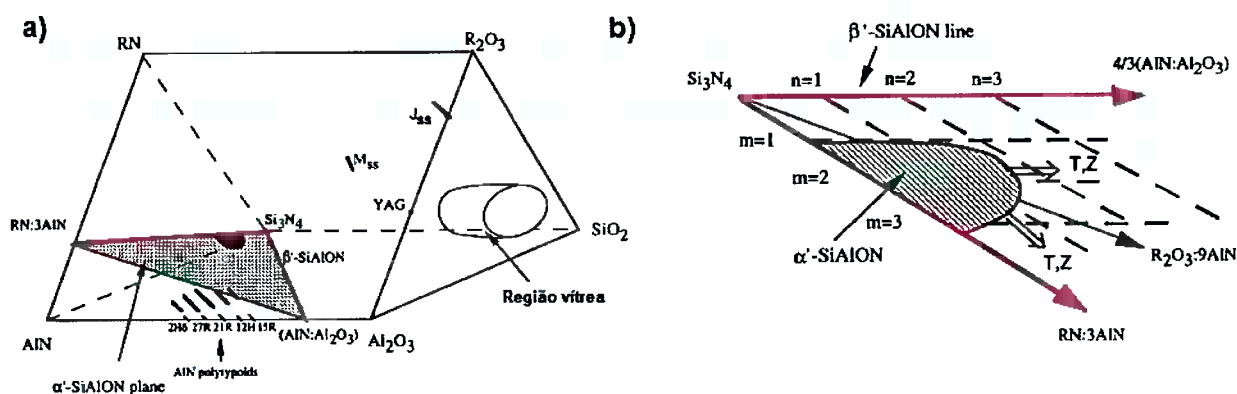


Figura 23: Prisma de Janecke: a) plano que contém o α -SIALON e b) plano α -SIALON em que a região de única fase de α -SIALON está representada. [37]

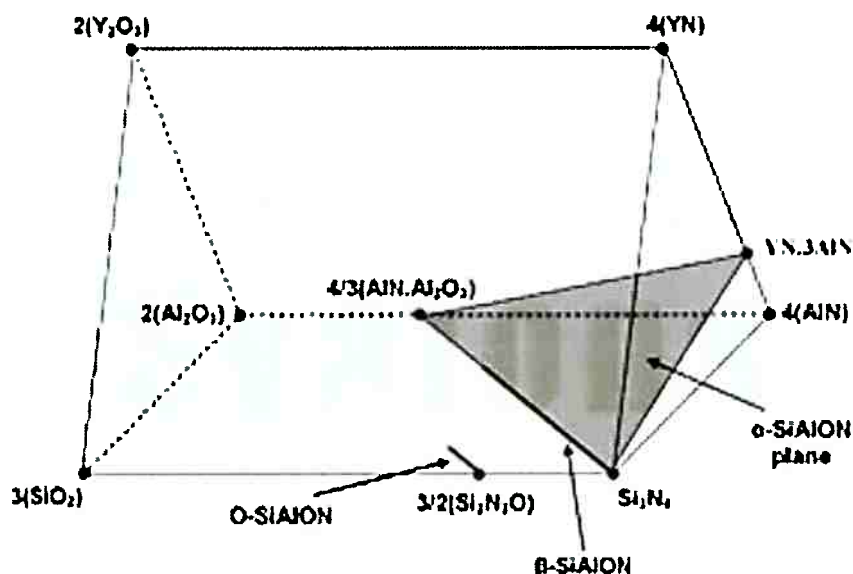


Figura 24: Diagrama de fase para o sistema Y-Si-Al-O-N. [38]

A partir da Figura 23 pode-se observar a região de única fase do α -SIALON que se estende no intervalo entre as linhas Si_3N_4 -RN:3AlN e Si_3N_4 -AlN:Al₂O₃ e as suas composições podem ser obtidas através dos parâmetros m (representa a quantidade de cátions de terra rara ou o número de ligações Al-N) e n (corresponde à quantidade de oxigênio ou o número de ligações Al-O). Trabalhos recentes feitos pelo grupo de Rosenflanz *et. al.* mostram que o tamanho da região de fase única para o α -SIALON depende do cátion e ele diminui com a adição de terras raras com raios atômicos maiores como Nd e Sm. [37]

Apesar de estas simplificações facilitarem o estudo das transformações em SIALON e facilitar os estudos a partir de observações experimentais, o sistema quinário Me-Si-Al-O-N é bastante complexo. Assim, muitos trabalhos utilizam apenas os planos triangulares obtidos pelo corte do prisma de Jancke. [8]

4.5 Moagem de Alta Energia

Como as reações ocorrem através de pós compactos, o empacotamento das partículas são extremamente importantes para o controle da densidade a verde, do tamanho de poros a verde, condutividade térmica dos reagentes e

produtos. Para fins de estudos, as partículas são consideradas esferas de mesmo tamanho, entretanto, isso não ocorre experimentalmente onde há distribuição de tamanho, geometria, aglomeração e coesão das partículas. [32]

Considerando-se a compactação ordenada de partículas esféricas de mesmo tamanho, o grau de empacotamento máximo que pode ser atingido teoricamente é de 52% para sistemas cúbicos até 72% para empacotamentos tetraédricos e piramidais independentemente do tamanho das partículas. Na prática, a compactação não é ordenada, assim, artigos estudados por Moore *et al.* mostraram que o grau de empacotamento pode variar de 56% até 67%.

Como podemos observar na Figura 25, a distribuição do tamanho das partículas afetam o grau de empacotamento.

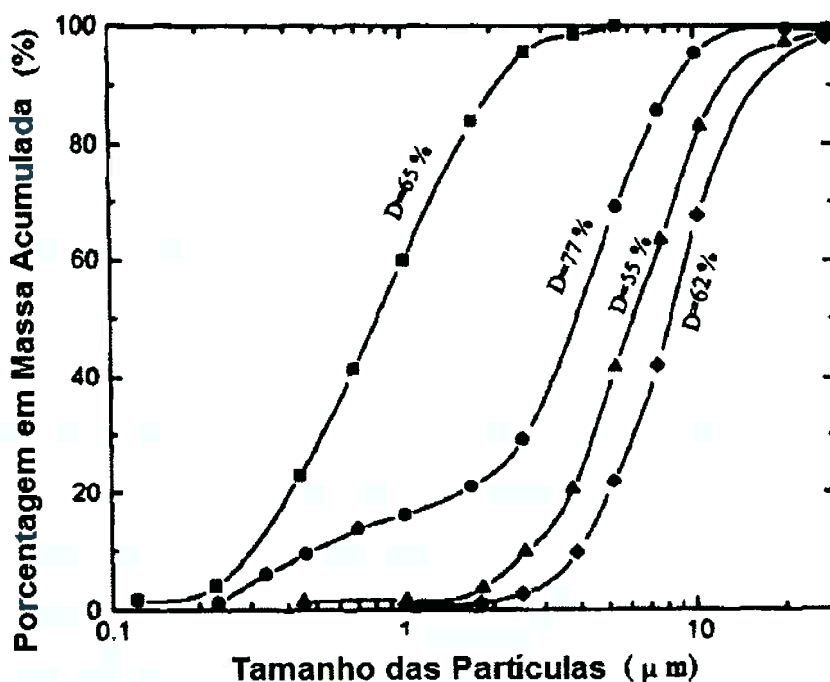


Figura 25: Relação entre a distribuição de tamanhos de partículas e a densidade (D). [32]

Segundo Moore e Feng, quando as partículas possuem tamanho inferior a 100 μm , ocorre aumento na taxa de fricção entre as partículas o que provoca maior probabilidade de aglomeração e, por consequência, leva à diminuição na densidade a verde do material.

Pós com alto grau de compactação ou baixo grau de compactação são difíceis para a reação. No primeiro caso, ocorre perda de calor devido ao

aumento da condutividade térmica e no segundo, dificulta-se devido à falta de contato entre as partículas. [32]

4.6 Aquecimento por Micro-ondas

4.6.1 Processamento em micro-ondas

O aquecimento por micro-ondas é conhecido há mais de 50 anos, na qual a maior parte das aplicações comerciais consiste em processos que utilizam temperaturas relativamente baixas, como nas áreas de alimentos, madeira, borracha, polímeros e secagem de cerâmicas. Atualmente, há um crescente interesse no processamento de materiais por micro-ondas em altas temperaturas devido aos seus diversos benefícios como a redução nos tempos de processamento e economia de energia, o que o torna interessante para as indústrias. Entretanto, ainda existem desafios a serem superados como baixo aquecimento de materiais com baixa absorção de micro-ondas, aumentar a transferência efetiva da energia de micro-ondas para o corpo-de-prova e controle do aquecimento acelerado. [39]

Os fundamentos para o aquecimento por micro-ondas e para o aquecimento convencional são diferentes. A Figura 26 mostra a diferença na forma de aquecimento entre estes dois processos.

Pelo processo convencional, o aquecimento ocorre por mecanismos de condução e convecção enquanto que pelo outro método, o aquecimento ocorre basicamente pela energia de conversão, o que torna a transferência de calor muito mais rápido em relação ao método citado anteriormente. [39]

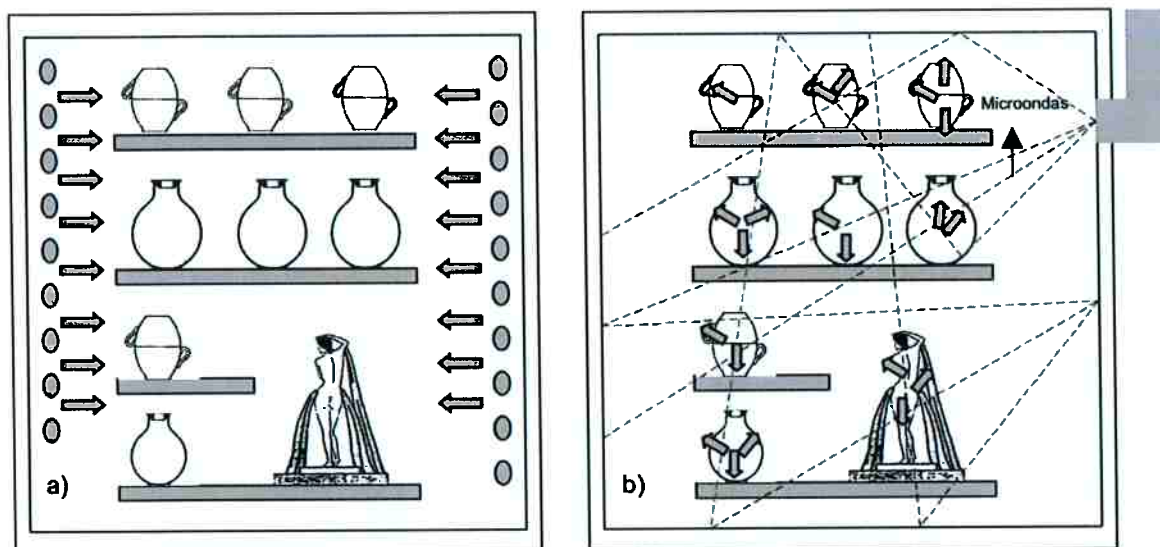


Figura 26: Padrão de distribuição de calor em fornos convencionais (a) e pelo processo em micro-ondas (b). [40]

Apesar do aquecimento via micro-ondas ser um processo conhecido há mais de 50 anos, o seu uso para síntese de materiais cerâmicos é relativamente recente. Atualmente, ela é utilizada para controle de processo, secagem, calcinação, decomposição de gases via plasma de micro-ondas e sinterização de óxidos cerâmicos via plasma de micro-ondas. [39]

4.6.2 Interação micro-ondas / material

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas, ou seja, são campos elétricos conjugados com campos magnéticos caracterizados por um comprimento de onda movendo-se à velocidade da luz. Elas possuem uma faixa de frequência de 0,3 GHz – 300 GHz, e comprimento de onda entre 1mm e 1m. Assim, como a luz visível, elas obedecem às leis da óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas dependendo do tipo de material. Atualmente, a frequência utilizada em fornos de micro-ondas industriais e científicos é de 2,45 GHz. [39]

Os materiais são classificados em três modalidades de acordo com a sua interação com a onda de micro-onda como mostrado na Figura 27. Os materiais transparentes permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Os materiais cerâmicos são geralmente transparentes às micro-ondas, entretanto, existe uma temperatura crítica em que o material passa a absorvê-las com maior eficiência.

Existem também os materiais opacos que refletem as ondas eletromagnéticas como ocorre no caso dos metais e os materiais com altas perdas dielétricas que absorvem as ondas micro-ondas de forma eficiente provocando o seu rápido aquecimento.

A maioria dos materiais cerâmicos e poliméricos não absorvem micro-ondas com frequência de 2,45 GHz à temperatura ambiente. Entretanto, pode-se adicionar fases condutoras ou magnéticas para possibilitar o aumento da absorção de energia de micro-ondas dos materiais “transparentes” à radiação de micro-ondas. No compósito formado, as fases com altas perdas dielétricas irão aquecer preferencialmente, transferindo a energia para a matriz, permitindo o seu aquecimento rápido. Outras maneiras de aumentar a absorção de micro-ondas são aumentar a temperatura do material (atinge-se uma determinada temperatura crítica na qual a absorção de micro-ondas se torna alto-sustentável suficiente para aumentar a temperatura, por exemplo, no caso de materiais cerâmicos), alterar a microestrutura do material e a estrutura dos defeitos através da mudança de sua forma (*bulk* ou pó) ou modificando a frequência da radiação incidente. [41]

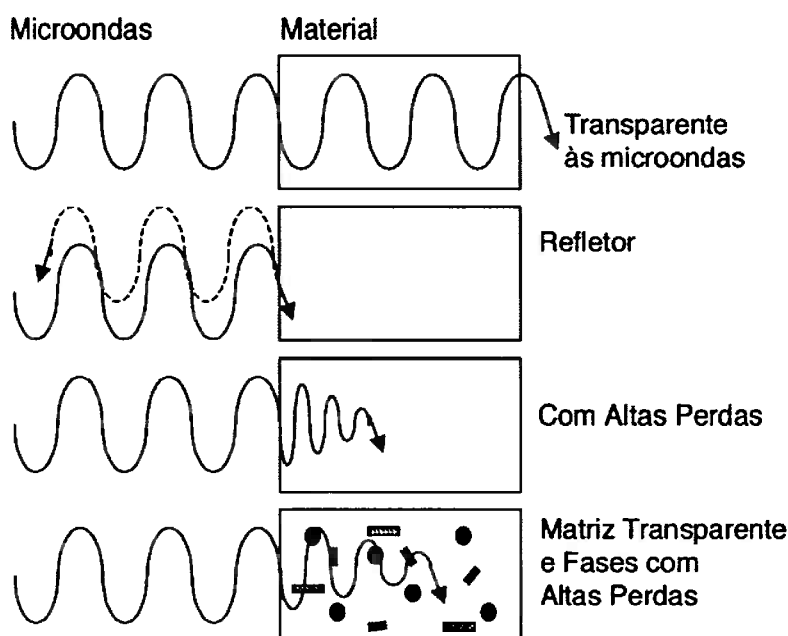


Figura 27: Diferentes interações entre as micro-ondas e os materiais. [40]

As micro-ondas podem interagir com o material a partir da polarização ou pelo processo de condução.

A polarização ocorre devido aos pequenos deslocamentos de carga que provém da formação e rotação dos dipolos elétricos que é dissipada em forma de calor devido à resistência interna, como a força de atrito e a inércia elástica, à essa rotação. A Figura 28 mostra essa interação do dipolo com o campo das micro-ondas. A energia das ondas micro-ondas é transferida para o material através da interação entre os campos eletromagnéticos (micro-ondas e moléculas) em nível molecular.

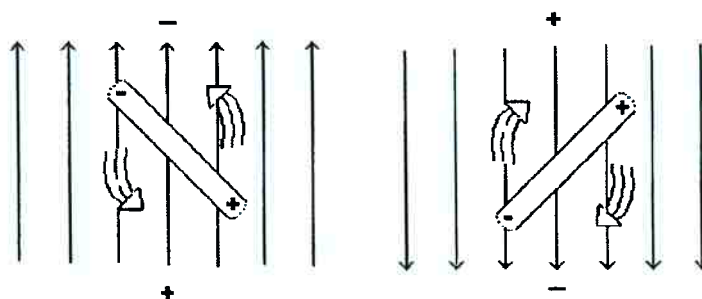


Figura 28: Interação entre o dipolo e o campo elétrico. [42]

Outro mecanismo que explica o aquecimento do material pela exposição às micro-ondas é a condução iônica que está relacionada com o transporte de carga em longas distâncias como mostrado na Figura 29. A perda por este fenômeno ocorre devido à perda ôhmica da movimentação dos íons no material e suas colisões com outras espécies. Assim, o calor é gerado através das perdas por fricção e pela migração dos íons dissolvidos. [42]

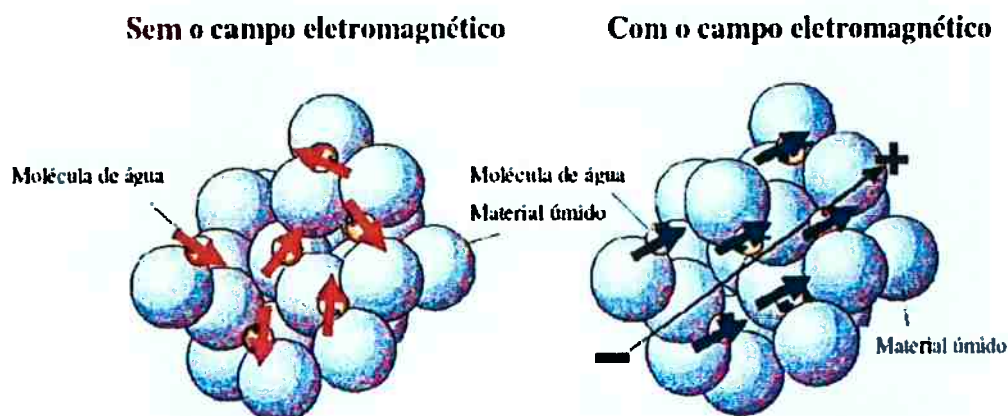


Figura 29: Molécula de água sem o campo eletromagnética e induzida por um campo eletromagnético. [42]

O grau de absorção de micro-ondas pelo material dielétrico está relacionado com a sua permissividade complexa (ϵ^*) que é composta por uma parte real (ϵ'), denominada constante dielétrica e uma parte imaginária (ϵ''), denominada fator de perda dielétrica, ambas são função da frequência da radiação.

Equação 8: Permissividade complexa.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) = \epsilon_0 (\epsilon_r'(\omega) - i \epsilon_r''(\omega))$$

Onde, $i = (-1)^{1/2}$, ϵ_0 é a permissividade no espaço ($\epsilon_0 = 8,86 \times 10^{-12}$ F/m), $\epsilon_r' = \epsilon' / \epsilon_0$ é a constante dielétrica relativa, $\epsilon_r'' = \epsilon'' / \epsilon_0$ é o fator de perdas dielétricas relativo e ω é a frequência angular. Fisicamente, a constante dielétrica está relacionada com a quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico enquanto que o fator de perda, como a medida de energia dissipada na forma de calor no material. A Figura 30 mostra a relação entre o fator de perda dielétrica apresentada anteriormente com a habilidade de o material interagir com a micro-onda.

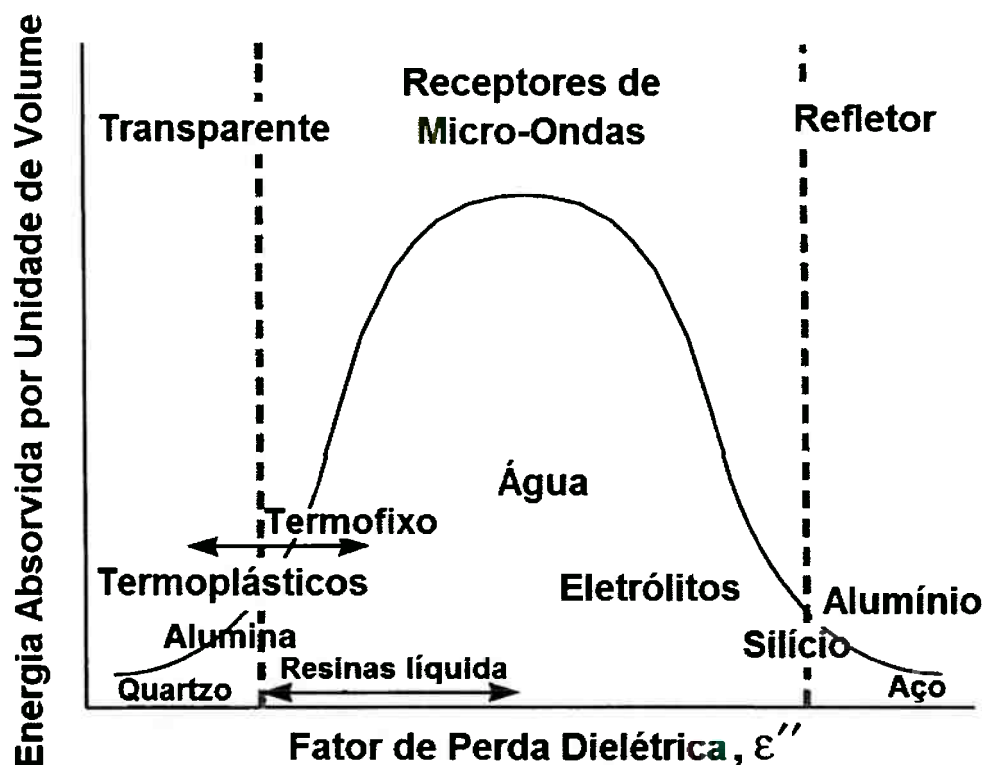


Figura 30: Gráfico esquemático que relaciona o fator de perda dielétrica com a habilidade de o material interagir com a micro-onda. [43]

Além dos parâmetros citados anteriormente, o comportamento do material diante das micro-ondas pode ser caracterizado pela tangente de perdas ($\tan \delta$) que é a relação entre o fator de perdas e a permissividade. Fisicamente, o ângulo δ existe devido à diferença de fase da corrente induzida no material dielétrico provocada pela defasagem do tempo de aplicação do campo eletromagnético e a polarização do material. Esta defasagem é provocada, pois o material dielétrico real leva certo tempo para responder aos estímulos do campo eletromagnético em relação ao material dielétrico ideal. [42] [40]

Equação 9: Tangente de perdas.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Onde ϵ'' / ϵ' é o fator de dissipação, que mede a habilidade do material de absorver a radiação eletromagnética e transformá-la em calor. Portanto, quanto maior o seu valor, maior é a habilidade do material aquecer por micro-ondas. Devido à dificuldade experimental de diferenciar os mecanismos de perda por polarização e condução iônica foi necessário utilizar um parâmetro denominado perda efetiva (ϵ''_{eff}). Eles são utilizados quando não se sabe os mecanismos de perda ou quando não é possível separá-las. A Figura 31 mostra que a perda dielétrica para a condução iônica é dominante em baixas frequências e que a rotação de dipolos permanentes em frequências mais altas. [42]

Assim, temos que a tangente de perdas é dada por:

Equação 10: Tangente de perdas em função da perda efetiva.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_{eff}}{\epsilon'}$$

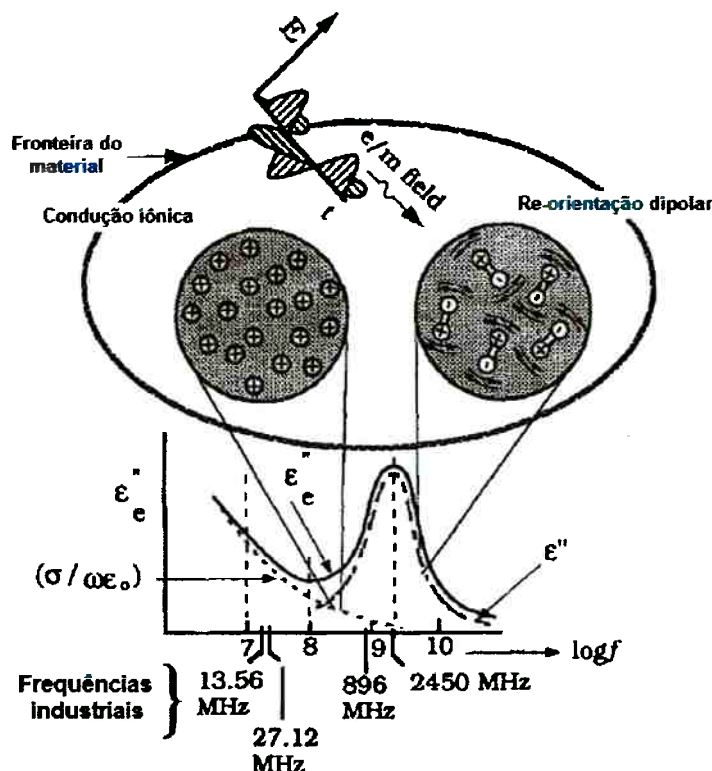


Figura 31: Esquematização do fator de perda efetiva devido ao dipolo e condução iônica. [43]

Outro parâmetro a ser considerado é a potência absorvida (P) pelo volume de material (V) aquecido:

Equação 11: Potência absorvida por volume de material.

$$\frac{P}{V} = \left(\frac{\omega \epsilon'_r \tan \delta E_{int}^2}{2} \right)$$

Onde E_{int} é o campo elétrico do material.

Conforme as micro-ondas penetram e se propagam no material, ocorre a atenuação do campo elétrico. Essa atenuação é definida como a distância a partir da superfície em que o campo elétrico é reduzido a e^{-1} de seu valor inicial, denominada Profundidade de Penetração (D_P). [43]

Equação 12: Profundidade de penetração.

$$D_P = \frac{\lambda_0}{2\pi} \left[\frac{2}{\epsilon'_r (\sqrt{1 + (\tan \delta)^2} - 1)} \right]$$

Onde λ_0 é o comprimento de onda da radiação incidente.

Como os metais possuem elevados fatores de perdas dielétricas, ou seja, $\epsilon_r' \rightarrow \infty$, tem-se que $D_p \rightarrow 0$ o que explica o fato dos metais serem refletores. Enquanto que materiais com baixo fator de perdas dielétricas possuem uma grande profundidade de penetração, como consequência, são transparentes à energia de micro-ondas. A Figura 32 mostra a profundidade de penetração para a alumina e zircônia com uma frequência de onda incidente de 2,45 GHz para temperaturas de 20°C e 1200°C. Pode-se notar que a profundidade de penetração também depende fortemente da temperatura.

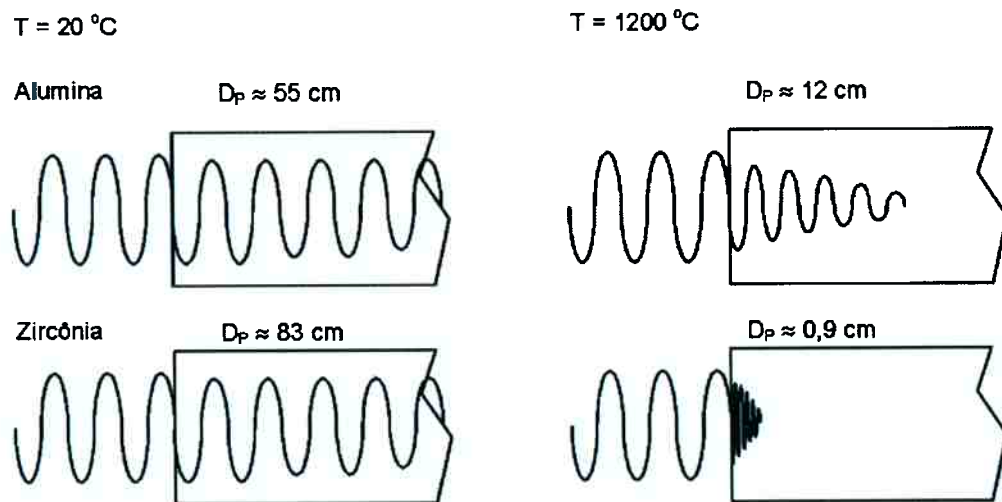


Figura 32: Profundidade de penetração para a alumina e zircônia à uma frequência de 2,45 GHz para as temperaturas de 20°C e 1200°C. [40]

O aumento da $\tan \delta$ provoca maior absorção da radiação de micro-ondas pelo material, o que implica na elevação de sua temperatura. Com o aumento da temperatura, o valor da $\tan \delta$ aumenta de forma muito mais rápida, provocando o fenômeno de *thermal runaway*, ou seja, é o aumento exponencial da temperatura do material que torna difícil o controle do aquecimento. [40]

Este fenômeno deve ser extremamente controlado, uma vez que pode provocar o aquecimento indiscriminado do material, provocando a formação de pontos de superaquecimento (*hot spots*), fusão em regiões específicas ou em todo material, surgimento de tensões internas no material devido ao gradiente de temperatura. [40]

5. Metodologia

Os ensaios feitos no período de Iniciação Científica foram ministrados no laboratório LM²C² – Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos para Altas Temperaturas - PMT/ Escola Politécnica da USP; no Laboratório de Micro-ondas do Instituto de Tecnologia Mauá e no prédio 4 do Centro de Ciência e de Tecnologia de Materiais - IPEN. Os ensaios realizados durante o período do trabalho de formatura também foram feitos no laboratório LM²C² – Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos para Altas Temperaturas - PMT/ Escola Politécnica da USP e no Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT.

5.1 Experimentos realizados no forno tubular e no forno de micro-ondas

As matérias-primas utilizadas para a síntese do α -SIALON serão pó de silício elementar (99% de Si em massa - IPT), magnésio metálico (99,9% de Mg em massa - RIMA), alumínio metálico (99,9% de Al em massa - Alcoa Alumínio S. A.), negro de fumo (99,9% de C em massa - STATEX) e metacaulim (Metacaulim Imerys CR), cuja composição está representada na Tabela 7. Para a desidratação do metacaulim, este foi aquecido à 110°C durante um dia.

Tabela 7: Composição química do metacaulim. [50]

Óxido (%)	Metacaulim Imerys CR	
	% massa	% mol
P.F.	13,97	-
SiO ₂	46,00	0,77
Al ₂ O ₃	39,01	0,38
Na ₂ O	0,02	<0,01
K ₂ O	0,05	<0,01
CaO	-	-
MgO	0,02	<0,01
Fe ₂ O ₃	0,55	<0,01
TiO ₂	0,22	<0,01
P ₂ O ₅	-	-
BaO	-	-
ZrO ₂	-	-

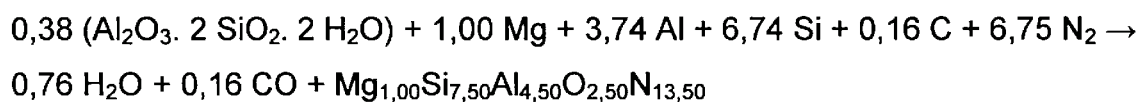
Inicialmente, as matérias-primas mencionadas anteriormente foram cominuídos em proporções estequiométricas para a produção de α -SIALON com o auxílio do moinho de alta energia SPEX-8000 mill que está indicada na Figura 33. Junto às matérias-primas foram inseridas duas esferas de aço inox de 20 mm de diâmetro em um cadinho de aço inox.



Figura 33: Moinho de alta energia SPEX-8000 mill utilizada durante os experimentos.

Os cálculos das composições nominais do α -SIALON estão em anexo no tópico 9.1 deste relatório. Outras composições e equações químicas para a obtenção de α -SIALONs também podem ser encontradas.

A equação química obtida para a produção do α -SIALON com a composição química, $\text{Mg}_{1,00}\text{Si}_{7,50}\text{Al}_{4,50}\text{O}_{2,50}\text{N}_{13,50}$, é:



Portanto, no processo de cominuição, serão adicionados 1,68 g de metacaulim 0,41 g de magnésio metálico; 1,72 g de alumínio metálico; 3,23 g de silício elementar e 0,03 g de negro de fumo.

Em seguida, o pó resultante é caracterizado via Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para ser prensados no Emic (Figura 34) à 3 t/cm^2 em formato de corpos-de-prova cilíndricos de massa 2 gramas. Tratam-se os corpos de prova termicamente à 1400°C em atmosfera de nitrogênio visando à formação de α -SIALON.



Figura 34: Máquina de Ensaio Universal Emic para a prensagem dos corpos de provas.

O corpo de prova produzido foi tratado termicamente em três condições distintas: tratamento à 1400°C em forno micro-ondas durante 30 minutos em condições atmosféricas (*pellet*); tratamento à 1400°C em forno micro-ondas durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio (*pellet*) e tratamento à 1400°C em forno tubular durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio (pó). Os dois primeiros tratamentos foram realizados no Laboratório de Micro-ondas do Instituto de Tecnologia Mauá e o terceiro, no prédio 4 do Centro de Ciência e de Tecnologia de Materiais – IPEN.

O forno micro-ondas utilizado para a realização dos experimentos não pôde ser fotografado uma vez que este produto foi patenteado pelo Instituto de Tecnologia Mauá. Assim, a Figura 35 mostra esquematicamente os principais componentes do forno micro-ondas utilizado durante o experimento.

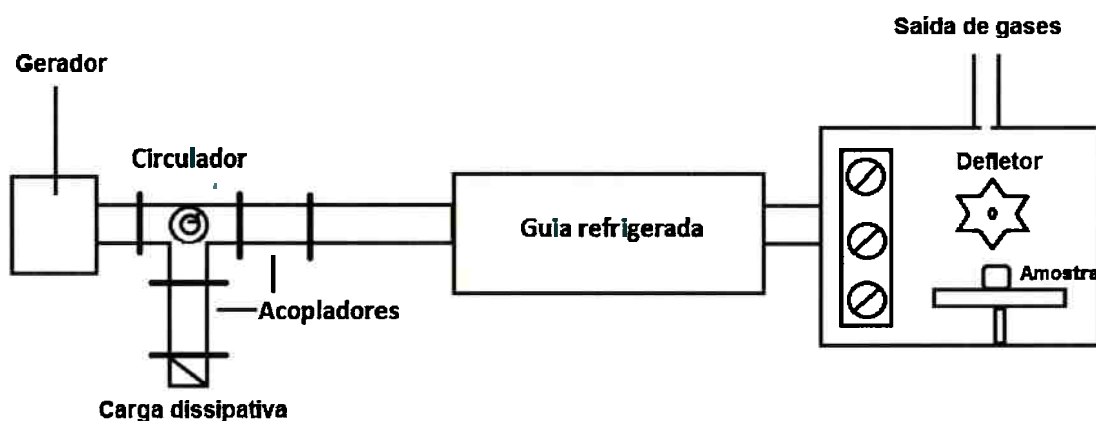


Figura 35: Figura esquemática do forno de micro-ondas utilizada durante o experimento.

No tratamento com o forno de micro-ondas em condição atmosférica e com a atmosfera de nitrogênio, as amostras foram envoltas em uma manta cerâmica recoberta internamente com SiC, pois este material é altamente dielétrico, ou seja, possui alta capacidade de absorver as micro-ondas, portanto, libera grande quantidade de calor, favorecendo o aquecimento do sistema. Em seguida, o conjunto foi inserido na cavidade doméstica e fechado com uma chapa protetora.

A potência foi aumentada gradativamente (1 kW a cada 10 minutos) até que a amostra atingisse cerca de 1400°C. A temperatura foi medida com um termômetro infravermelho.

O gerador pode chegar a atingir 6 kW, entretanto, como a potência do acoplador, que neste caso é 3 kW, é menor, deve-se tomar cuidado para que o gerador não atinja valores muito maiores que 3 kW, caso contrário, o ímã do circulador pode se romper. Outro cuidado que deve-se ter é que a potência refletida não ultrapassasse 2,2 kW, pois a partir deste valor, o circulador poderá ser danificado e, por consequência, o gerador. Além disso, deve-se ficar atento à quantidade de água que está circulando no sistema para captura da onda micro-onda refletida e resfriamento do sistema.

No tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, este foi inserido pela parte superior da cavidade doméstica através de uma mangueira envolta por um tubo de alumina por onde há saída de gases (produto da reação).

Para o tratamento térmico à 1400°C durante 4 horas, utilizou-se um forno tubular LINDIBERG/BUE. Este forno possui um revestimento interno de óxido de zircônia com entrada e saída de gases de alumina. Como no interior do forno é de aproximadamente 1400°C neste experimento, as extremidades dos fornos (entrada e saída de gases de alumina) podem atingir cerca de 800°C, criando um gradiente de temperatura que pode causar a fratura da alumina. Portanto, é necessário instalar um sistema de resfriamento, neste caso, o ventilador. A Figura 36 e a Figura 37 ilustram, respectivamente, uma esquematização do sistema utilizado e os seus componentes.

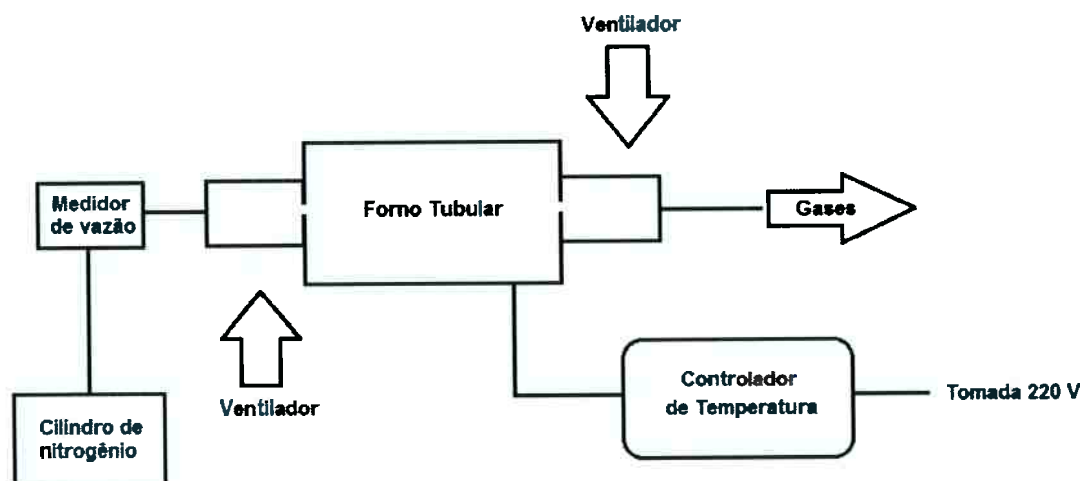


Figura 36: Figura esquemática dos componentes do forno utilizado para o aquecimento do material.



Figura 37: Fotografia dos equipamentos utilizados nos experimentos: a) e b) Forno tubular em funcionamento; c) Medidor de vazão de nitrogênio; d) Gerador com controle de temperatura.

O material em pó foi colocado em uma barca de alumina, pois esta suporta altas temperaturas (1600°C à 1800°C dependendo do tempo de permanência). Ela foi fechada para que o fluxo de nitrogênio não carregue as partículas, assim, evitando a perda de material e a contaminação do forno. Posteriormente, a amostra foi inserida no interior do forno tubular de modo que ela ficasse centralizada, onde a temperatura é máxima (1400°C) devido às resistências que se situam nas paredes superiores desta região. O ar interno do forno tubular foi retirado através do fluxo de gás nitrogênio e preenchido com ele para se obter a atmosfera necessária com fluxo constante de 1 L/min.

Por fim, os materiais obtidos foram moídos em moinho de alta energia SPEX-8000 mill com duas esferas de aço inox durante 1 minuto para posterior análise de DRX e MEV, respectivamente.

Os difratogramas de DRX foram obtidos através do equipamento X'PERT com tamanho de passo 0,02 em varredura simples e contínua com radiação monocromática de cobre. As imagens do MEV foram obtidos através do equipamento Cambridge Stereoscan 440.

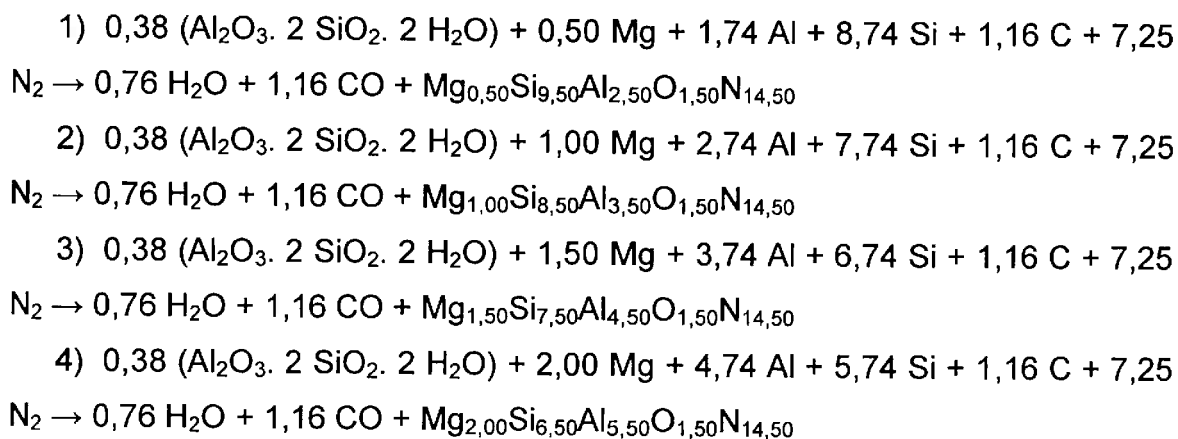
5.2 Experimentos realizados no forno de indução à vácuo

As matérias-primas utilizadas para a síntese do α -SIALON serão pó de silício elementar (99% de Si em massa - IPT), magnésio metálico (99,9% de Mg em massa - RIMA), alumínio metálico (99,9% de Al em massa - Alcoa Alumínio S. A.), negro de fumo (99,9% de C em massa - MONARCH) e metacaulim (Metacaulim Imerys CR), cuja composição está representada na Tabela 7. Para a desidratação do metacaulim, este foi aquecido à 110°C durante um dia.

Inicialmente, as matérias-primas anteriores foram cominuídas em proporções estequiométricas para a produção de α -SIALON com o auxílio do moinho de alta energia SPEX-8000 mill durante 30 minutos. Junto às matérias-primas foram inseridas 25 esferas de carbeto de tungstênio em um cadinho também feito em carbeto de tungstênio.

Foram escolhidos 4 tipos de α -SIALON's de composições distintas cujo critério foi manter a quantidade de oxigênio constante no SIALON. A quantidade de cada reagente foi determinada a partir do balanço de massa das reações contidas no tópico 9.1.

As reações escolhidas estão representadas a seguir:



Assim, as composições de cada corpo-de-prova estão representadas na Tabela 8.

Tabela 8: Quantidade em massa para cada reagente.

Número da Amostra	Metacaulim (g)	Magnésio (g)	Alumínio (g)	Silício (g)	Negro de Fumo (g)
1	1,71	0,21	0,82	4,28	0,24
2	1,68	0,42	1,27	3,72	0,24
3	1,65	0,61	1,70	3,18	0,23
4	1,62	0,80	2,11	2,66	0,23

Em seguida, adicionou-se 5% em massa de PVA – álcool polivinílico ao pó resultante de cada composição com o objetivo de aumentar a aderência entre as partículas e o produto resultante foi prensado à 1,5 t/cm² em uma prensa hidráulica para a produção de *pellets* cilíndricos de 1 cm de diâmetro e, aproximadamente, 1 cm de altura. Tratam-se os corpos de prova termicamente à 1400°C em atmosfera de nitrogênio durante 5 horas visando à formação de α -SIALON para posteriormente, fazer a análise em lupa ZEISS Stemi 2000 C, MEV Cambridge Stereoscan 440 e DRX das amostras, respectivamente.

Os difratogramas de DRX foram obtidos através do equipamento X'PERT com tamanho de passo 1 em varredura simples e contínua com radiação monocromática de cobre.

O tratamento térmico foi realizado no forno de indução à vácuo (Figura 38) cuja especificação está apresentada na Figura 39.

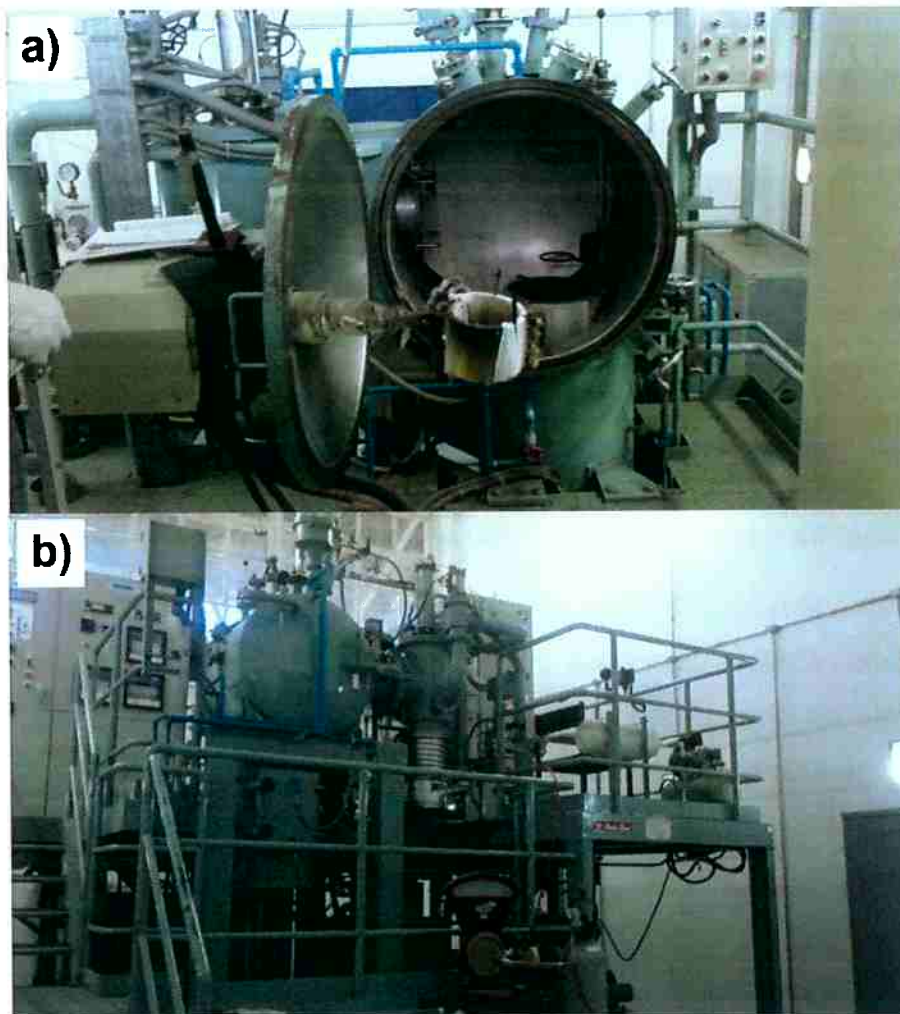


Figura 38: Vistas a) frontal e b) posterior do forno de indução à vácuo.

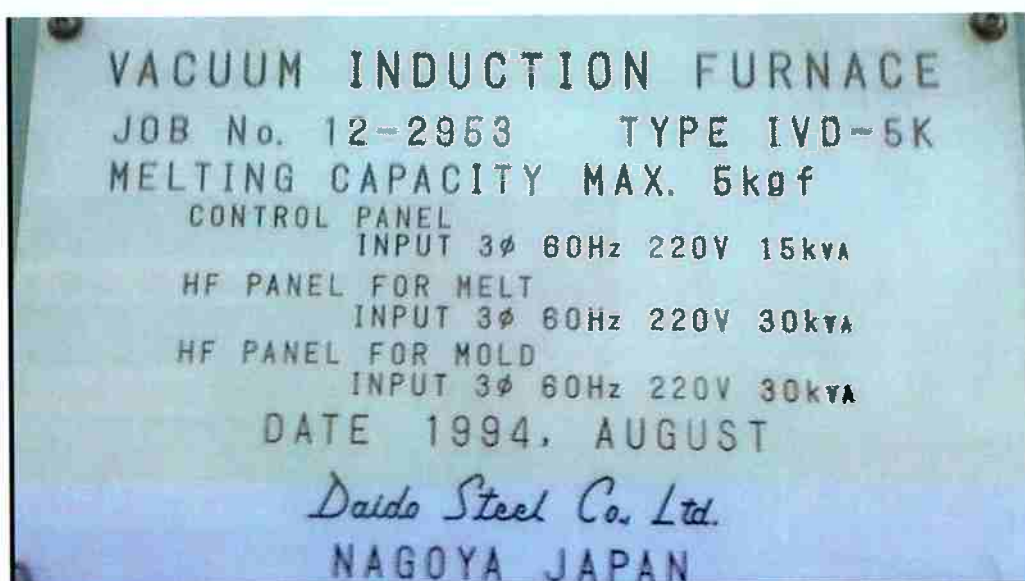


Figura 39: Especificações do forno de indução à vácuo.

O forno de indução à vácuo possui 3 bombas, sendo 2 mecânicas (bombas secas, pois são refrigeradas à água) e uma bomba difusora. As 2 bombas mecânicas são responsáveis pelo vácuo. Caso seja necessário, a bomba difusora é acionada para a obtenção de maior vácuo.

O princípio de aquecimento deste forno, basicamente, é através das resistências que aquecem o susceptor de grafite e por consequência, as amostras. Este forno também pode ser utilizado em aquecimento direcionado devido à existência da coquilha de cobre (base móvel). Para o bom funcionamento do forno, ele deve ser refrigerado e a quantidade de oxigênio no interior da câmara deve ser baixa devido ao susceptor de grafite.

A montagem foi feita de acordo com a Figura 40. Uma manta de grafite e um refratário foram colocados sobre a coquilha de cobre para isolar termicamente as amostras. Em seguida, colocaram-se os corpos-de-prova em um cadinho de alumina e o conjunto foi posicionado sobre o refratário. O sistema anterior foi inserido no interior do susceptor de grafite e envolveu-os em fibra de carbono. Para finalizar, colocou-se uma manta de alumina sobre o cadinho contendo as amostras e uma tampa de fibra de carbono sobre o sistema descrito anteriormente. O termopar utilizado para o controle da temperatura foi inserido de tal forma a se posicionar o mais próximo possível das amostras. A Figura 41 mostra o sistema montado com os corpos-de-prova.

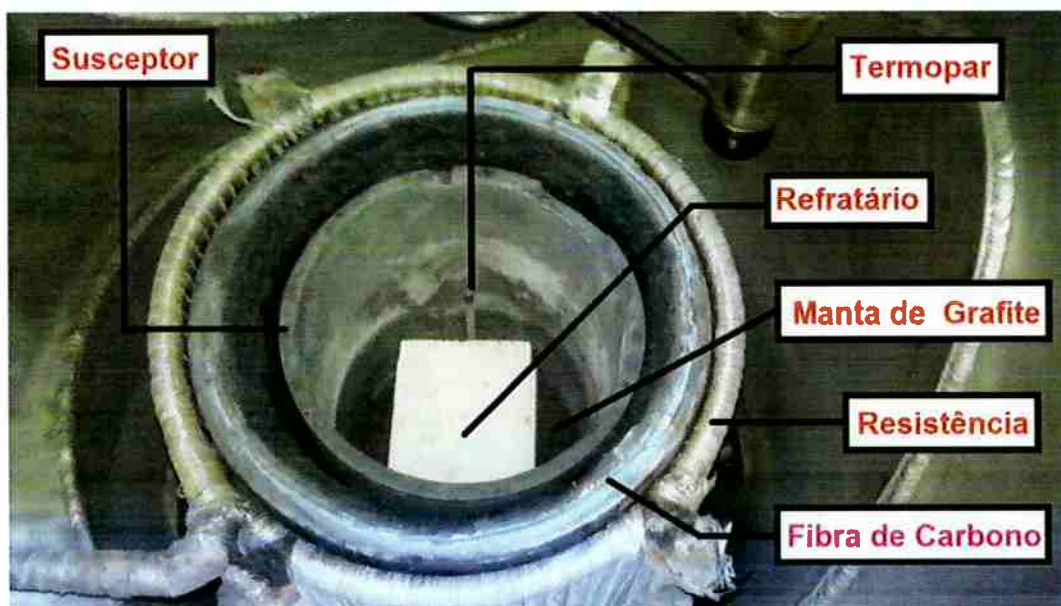


Figura 40: Montagem do sistema interno do forno.



Figura 41: Montagem final do sistema interno com as amostras.

Após a montagem, a câmara foi fechada e em seguida, fez-se o vácuo até que seu interior atingisse 6 Pa para posteriormente inserir o gás nitrogênio.

O aquecimento foi feito de acordo com o programa 3 cujo perfil de temperatura em relação ao tempo está representado na Figura 42. Entretanto, os patamares foram ignorados e quando se atingiu 1400°C foi dado o comando *hold* para que a temperatura permanecesse constante.

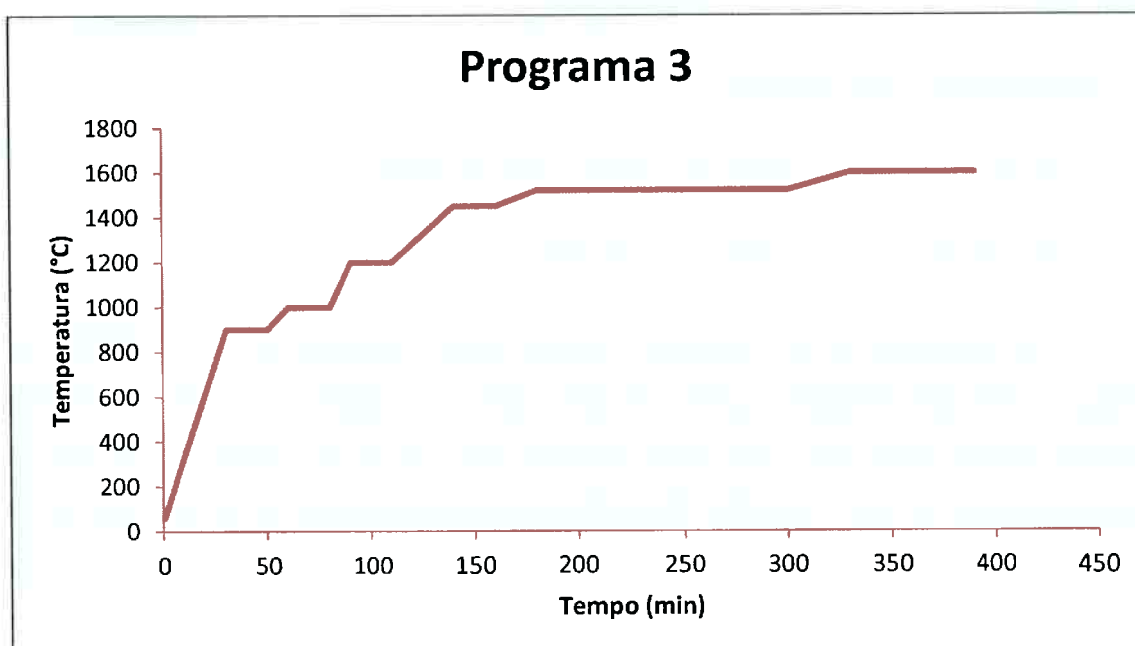


Figura 42: Gráfico Temperatura vs Tempo para o programa 3.

Após o tratamento térmico, o sistema foi resfriado naturalmente até que se atingisse a temperatura ambiente. A Figura 43 mostra o sistema após o tratamento térmico.



Figura 43: Sistema após o tratamento térmico.

6. Resultados e Discussões

6.1 Comparação dos aspectos físicos das amostras

6.1.1 Forno de micro-ondas e forno tubular

Comparando-se os aspectos físicos dos materiais antes e depois da moagem de alta energia, notou-se que após a moagem no moinho de alta energia SPEX-8000 mill com duas esferas de aço inox durante 1 minuto, o material, além de ficar mais fino, ficou homogeneizado como mostrado na Figura 44.

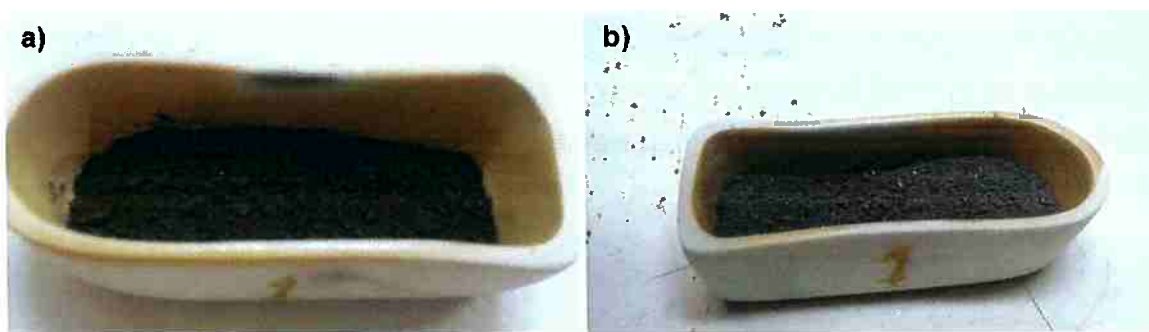


Figura 44: Foto: a) Matéria-prima moída durante 1 minuto no moinho sem tratamento térmico; b) Matéria-prima sem passagem pelo processo de moagem.

Após o tratamento em forno de micro-ondas durante 30 minutos à 1400°C em condições atmosféricas, notou-se que o material mudou de coloração (acinzentado com regiões brancas), aumentou a sua rigidez e ficou mais poroso. Enquanto que com o tratamento em forno de micro-ondas durante 30 minutos à 1400°C em atmosfera de nitrogênio, observou-se que houve apenas uma pequena variação da coloração, sem a formação da fase branca do tratamento anterior, houve aumento em sua rigidez e ainda, notou-se que o produto final ficou mais compacto em relação ao produto anterior (sem a presença de nitrogênio). A Figura 45 mostra os aspectos físicos antes do tratamento e depois do tratamento em forno micro-ondas em condição atmosférica e em atmosfera de nitrogênio.



Figura 45: Fotografias: a) Corpo de prova sem tratamento térmico; b) Corpo de prova tratado em forno de micro-ondas sem a presença de nitrogênio durante 30 minutos à 1400°C; c) Corpo de prova tratado em forno de micro-ondas em atmosfera de nitrogênio durante 30 minutos à 1400°C.

Após o tratamento térmico no forno tubular durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio à 1400°C, notou-se que o material adquiriu coloração acinzentada com formação de um material poroso sobre o material como mostrada na Figura 46.

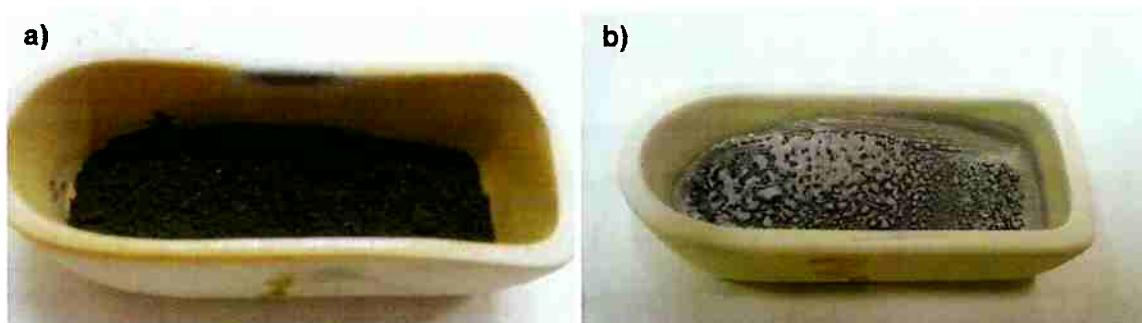


Figura 46: Foto: a) Material moído durante 1 minuto sem tratamento; b) Material tratado em forno tubular durante 4 horas à 1400°C em atmosfera de nitrogênio.

6.1.2 Forno de indução à vácuo

Após o tratamento térmico no forno de indução à vácuo, pode-se notar pela Figura 47 e Figura 48 que as amostras após a queima adquiriu uma coloração acinzentada.



Figura 47: Corpos-de-prova antes da queima em forno de indução a vácuo.

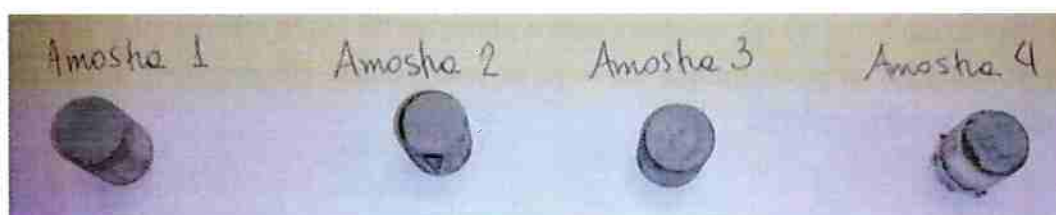


Figura 48: Corpos-de-prova após queima em forno de indução a vácuo.

A Figura 49 mostra a superfície de cada amostra após o tratamento térmico com aumento de 50 vezes da lupa. Através destas imagens, pode-se notar diferentes colorações o que indica que houve a formação de diversos produtos que deverão ser identificados através da análise dos difratogramas (DRX).

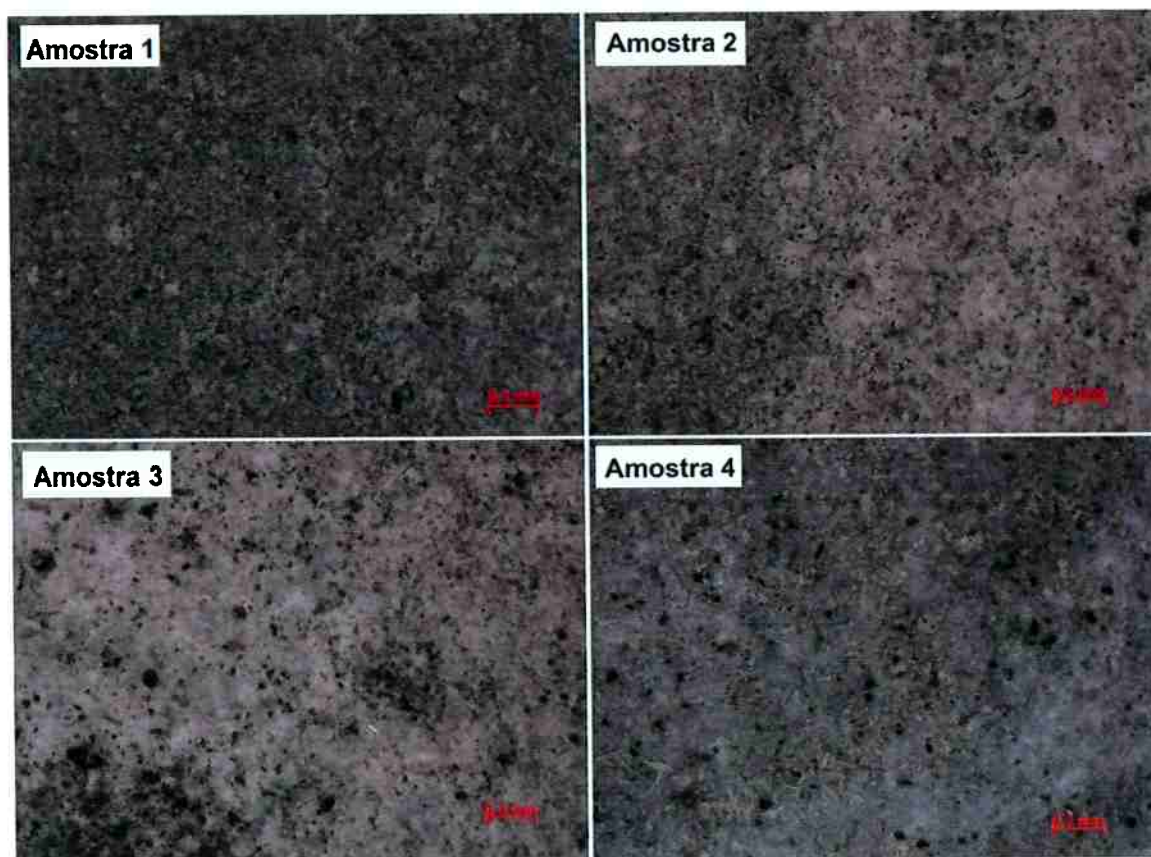


Figura 49: Imagens obtidas da superfície através da lupa com aumento de 50 vezes.

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

6.2.1 Forno de micro-ondas e forno tubular

A Figura 50 e a Figura 51 mostram as micrografias dos pós antes e depois dos tratamentos térmicos. Pode-se observar que após os tratamentos térmicos houve a diminuição das partículas.

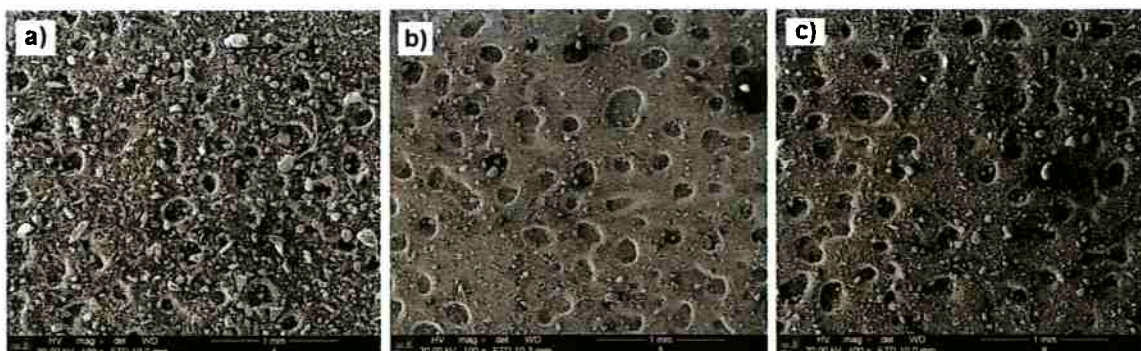


Figura 50: Microscopia Eletrônica de Varredura do pó com aumento de 100 vezes:
a) da amostra sem tratamento e moído durante 1 minuto; b) da amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em ar atmosférico; c) da amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio.

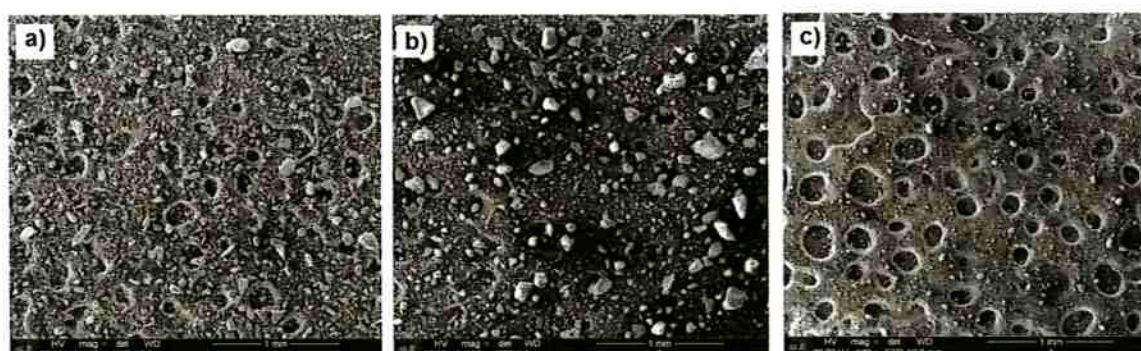


Figura 51: Microscopia Eletrônica de Varredura do pó com aumento de 100 vezes:
a) sem tratamento e moído durante 1 minuto; b) interior da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio; c) superfície da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 52 mostra a morfologia do pó tratado em um forno de micro-ondas durante 30 minutos à 1400°C em condições atmosféricas e em atmosfera de nitrogênio. A partir dela pode-se notar que há menor quantidade de partículas claras no tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio em relação ao mesmo tratamento, porém em ar atmosférico.

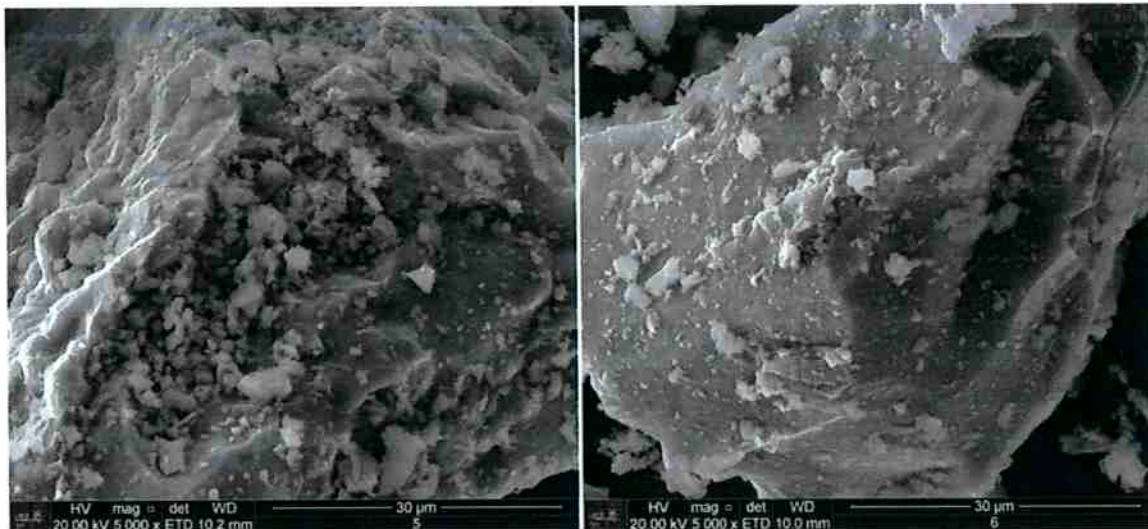


Figura 52: Microscopia Eletrônica de Varredura do pó com aumento de 5000 vezes:
a) com tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos condições atmosféricas; b) com tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 53 mostra a morfologia obtida pelo MEV na superfície e no interior da amostra tratada em forno tubular durante 4 horas à 1400°C. Pode-se observar que na superfície houve a formação de estruturas aciculares e no interior, a quantidade de partículas claras são maiores.

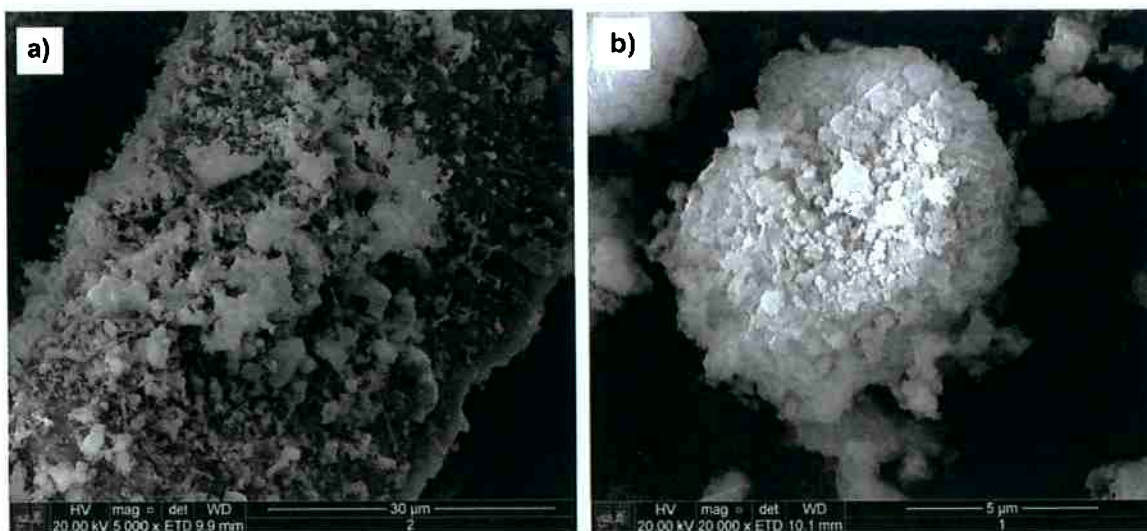


Figura 53: Microscopia Eletrônica de Varredura do pó com aumento de 5000 e 20000 vezes, respectivamente: a) superfície da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio; b) interior da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio.

6.2.2 Forno de indução à vácuo

A partir da Figura 54, Figura 55, Figura 56 e Figura 57 podem-se perceber as estruturas alongadas que são características de β -SIALON. Além disso, podem-se notar outros tipos de estruturas como, por exemplo, na Figura 57, estruturas hexagonais o que indica a presença de outros compostos que devem ser identificados com a análise de DRX.

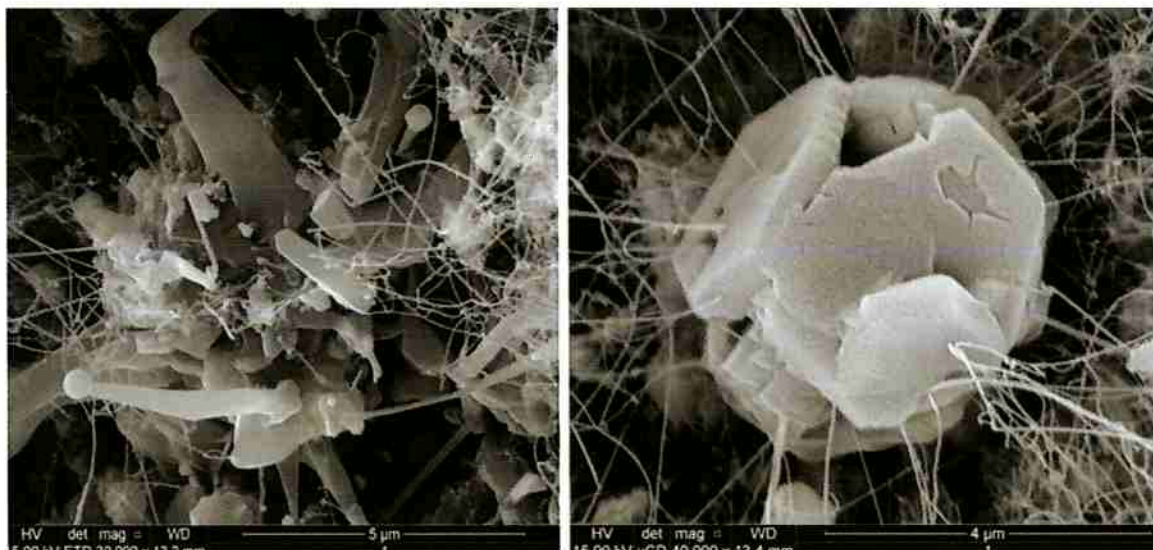


Figura 54: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra 1 com aumento de 10000 e 40000 vezes, respectivamente.

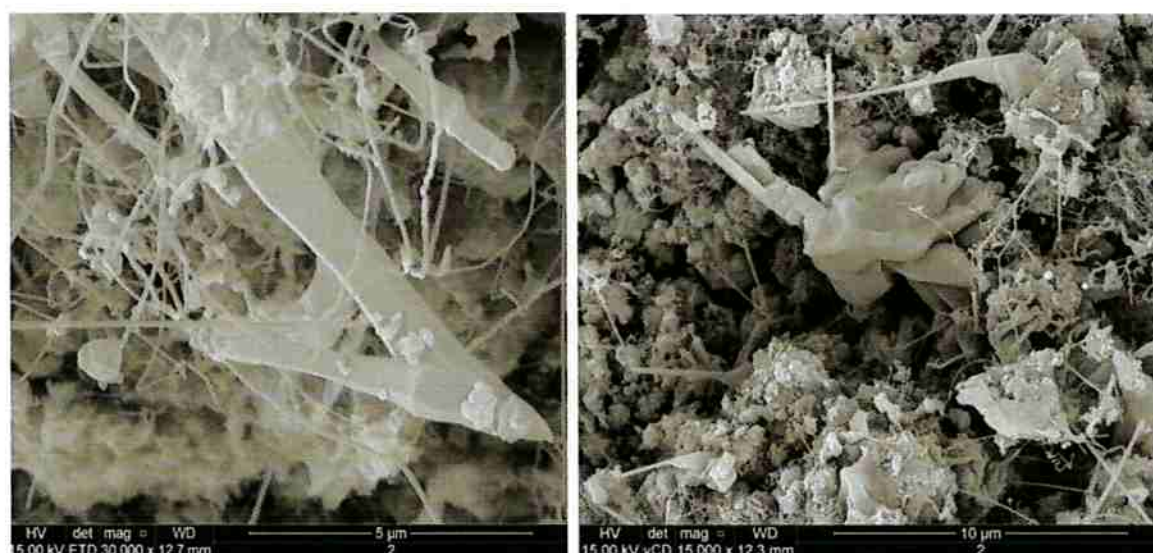


Figura 55: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra 2 com aumento de 30000 e 15000 vezes, respectivamente.

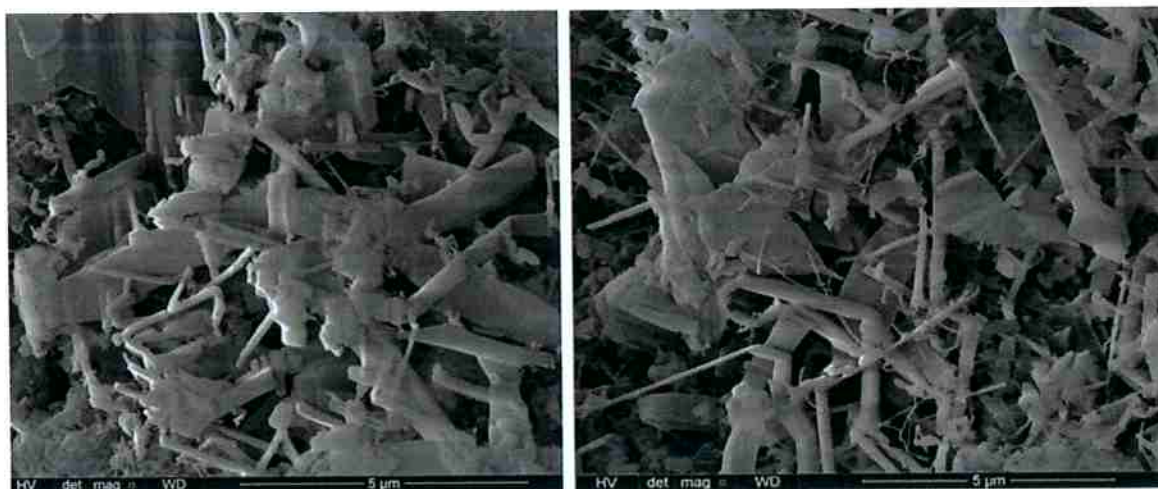


Figura 56: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra 3 com aumento de 30000 e 25000 vezes, respectivamente.



Figura 57: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra 4 com aumento de 40000 e 10000 vezes, respectivamente.

6.3 Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)

6.3.1 Forno de micro-ondas e forno tubular

As análises feitas a partir do EDS para os três tratamentos térmicos realizados durante o experimento estão descritas a seguir.

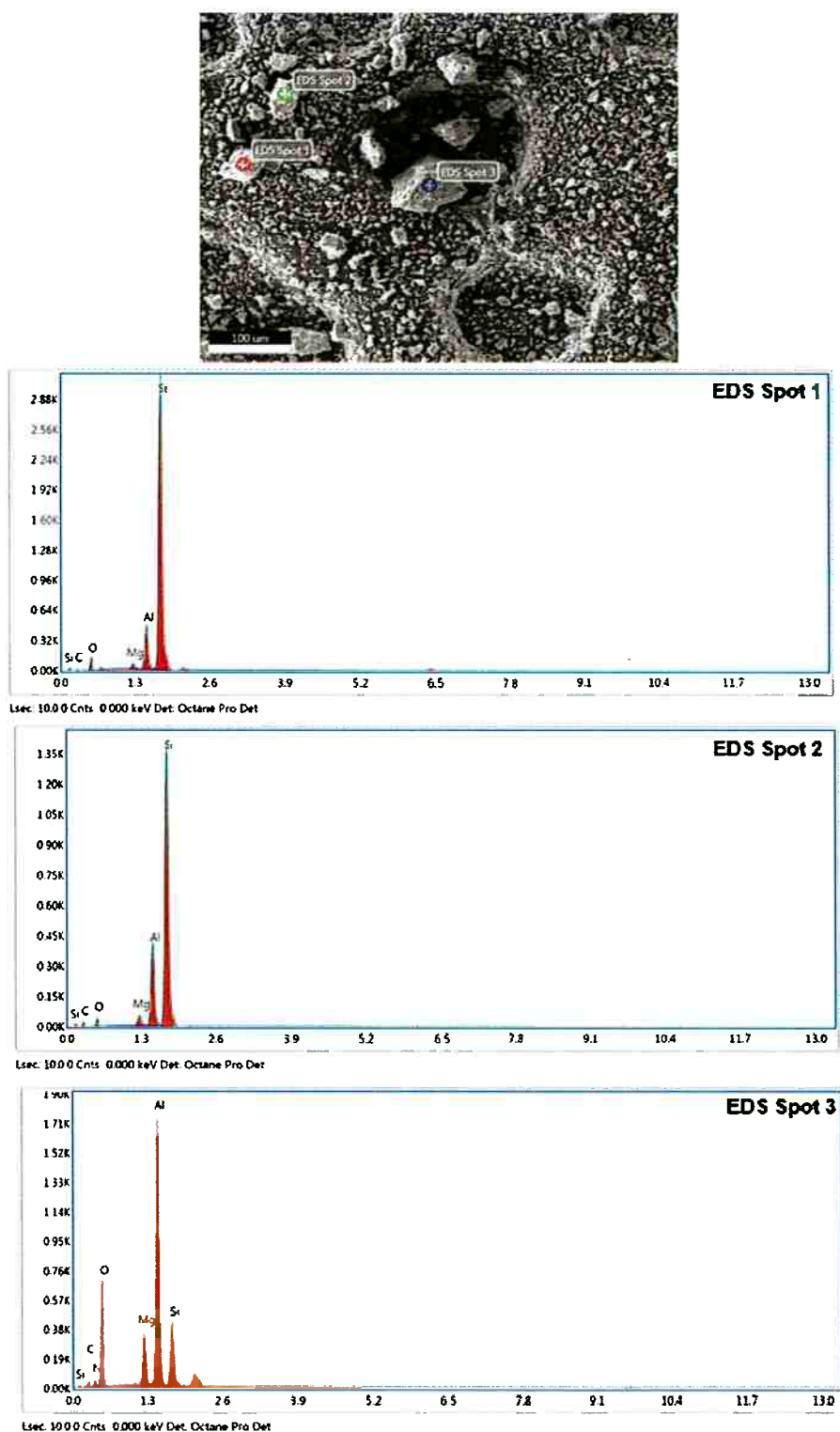


Figura 58: EDS para os três pontos da amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em ar atmosférico.

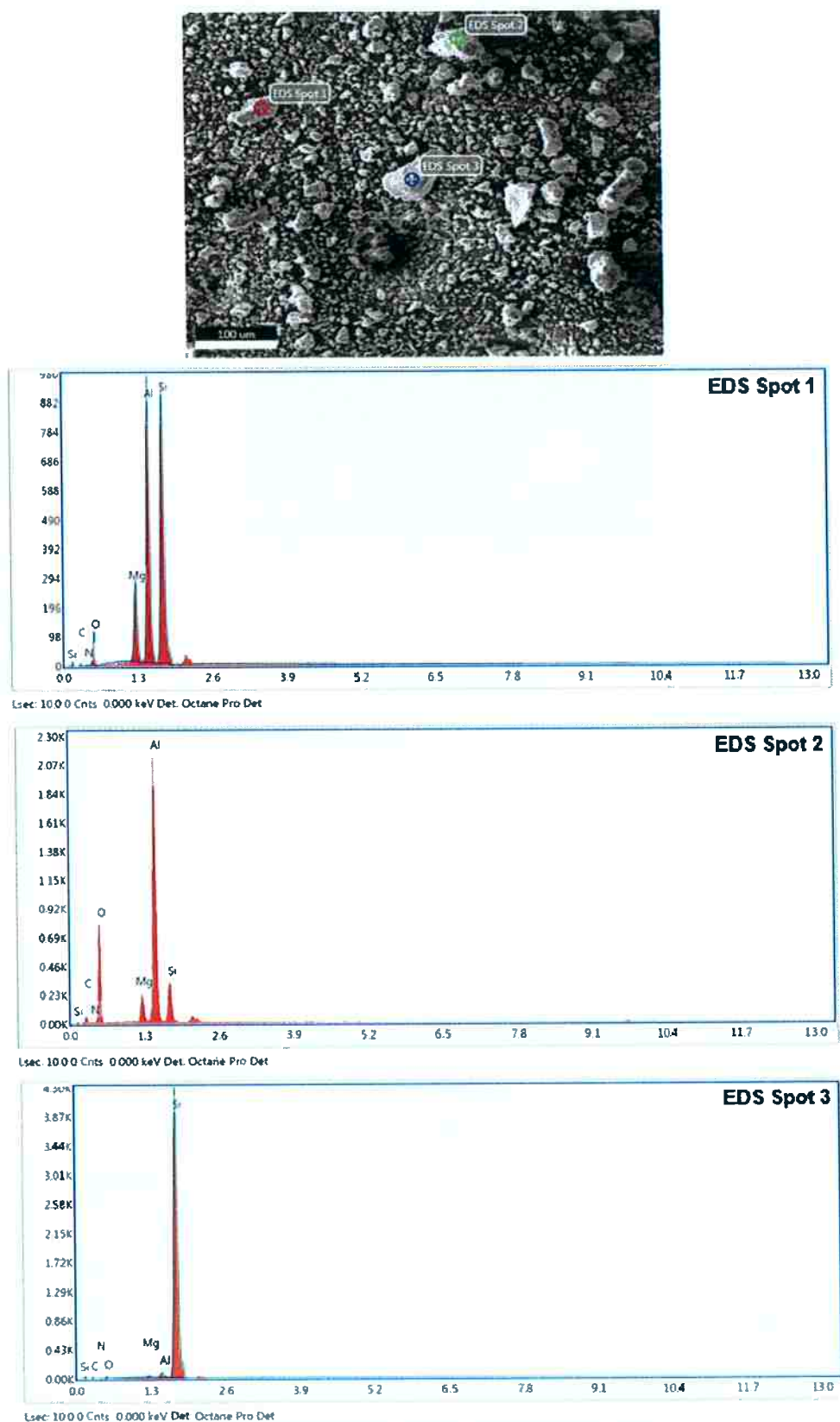


Figura 59: EDS para os três pontos da amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio.

Observando-se a Figura 58 e Figura 59 pode-se notar que a amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio foi suficiente para a incorporação de nitrogênio no material. Assim, o resultado obtido é condizente com os dados oferecidos pela análise do padrão de DRX onde indica a formação de compostos nitretados como o AlN.

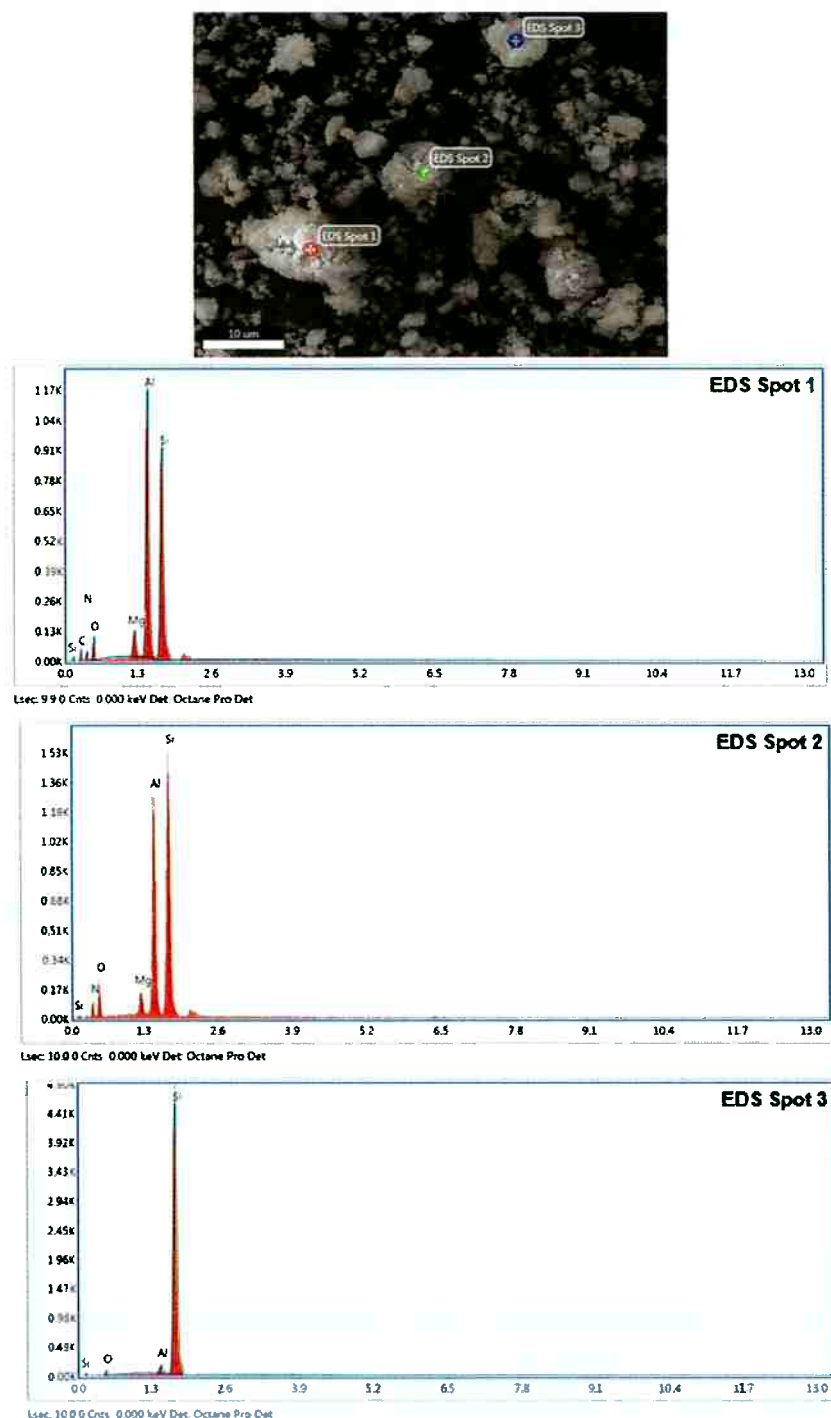


Figura 60: EDS para os três pontos no interior da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio

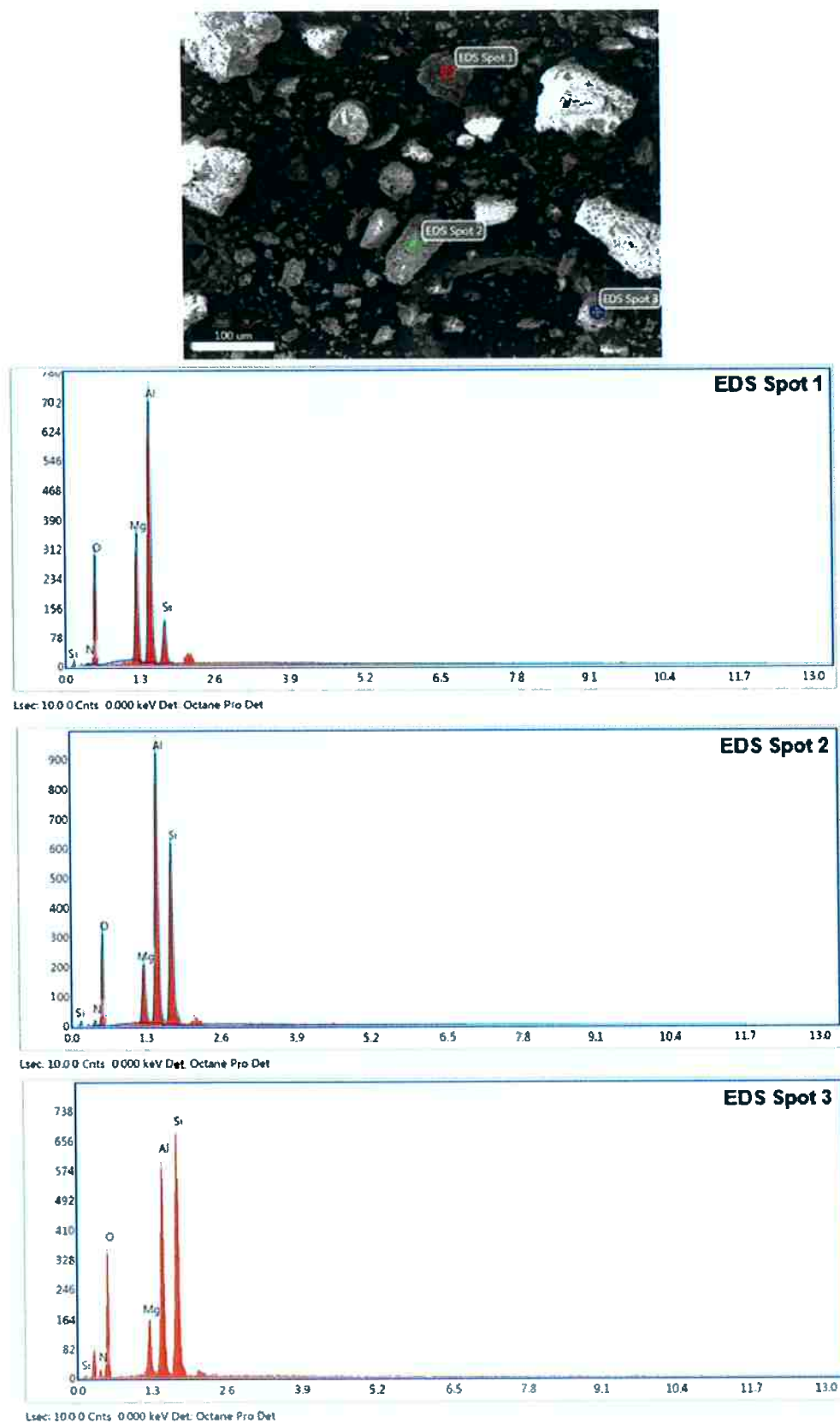
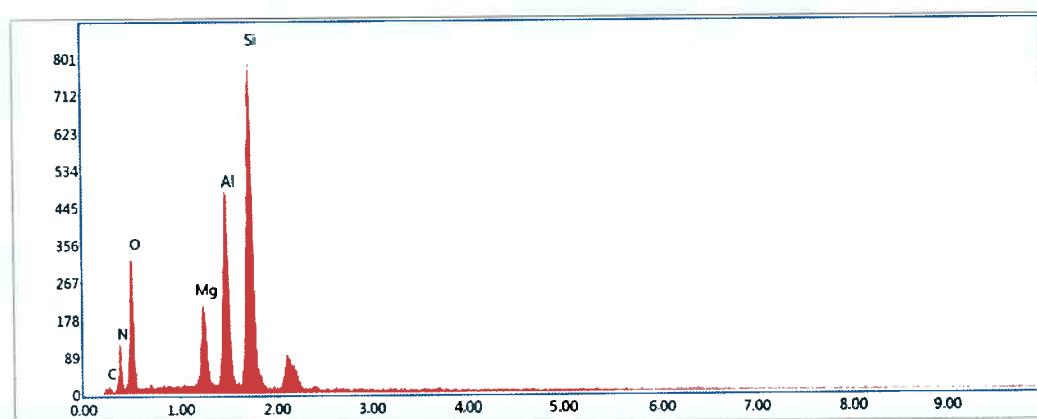
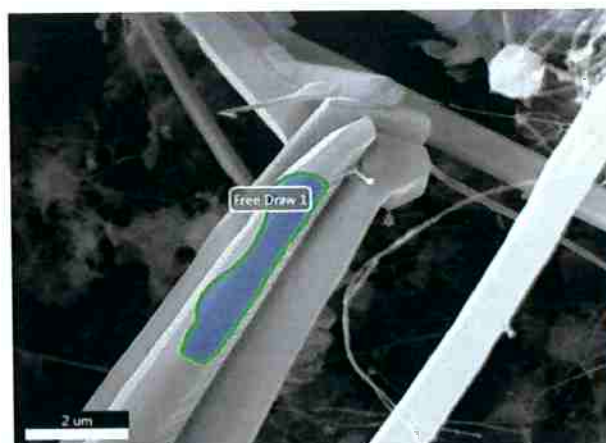


Figura 61: EDS para os três pontos na superfície da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio.

A partir da Figura 60 e Figura 61, pode-se observar que a quantidade de nitrogênio incorporado na superfície da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio é superior ao interior da amostra e que a quantidade de oxigênio incorporada pela superfície também é superior, o que indica que as fases claras observadas no MEV, provavelmente, são óxidos.

6.3.2 Forno de indução a vácuo

A Figura 62, Figura 63, Figura 64 e Figura 65 mostram os resultados obtidos através do EDS para as estruturas alongadas. A partir destas figuras, pode-se notar que houve a incorporação de silício, alumínio, oxigênio e nitrogênio nestas estruturas o que pode indicar a formação de β -SIALON.



Lsec: 20.00 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	4.05	6.46	6.64	23.02	0.0064	1.0974	0.9595	0.1433	1.0000
N K	18.04	24.71	46.31	13.49	0.0472	1.0695	0.9705	0.2447	1.0000
O K	28.12	33.72	160.39	10.58	0.0787	1.0452	0.9803	0.2678	1.0000
Mg K	6.22	4.91	136.58	6.52	0.0447	0.9589	1.0121	0.7408	1.0133
Al K	15.41	10.96	339.28	5.03	0.1142	0.9221	1.0187	0.7934	1.0128
Si K	28.17	19.24	575.37	4.71	0.2046	0.9411	1.0247	0.7698	1.0025

Figura 62: EDS para a região em destaque para a amostra 1.

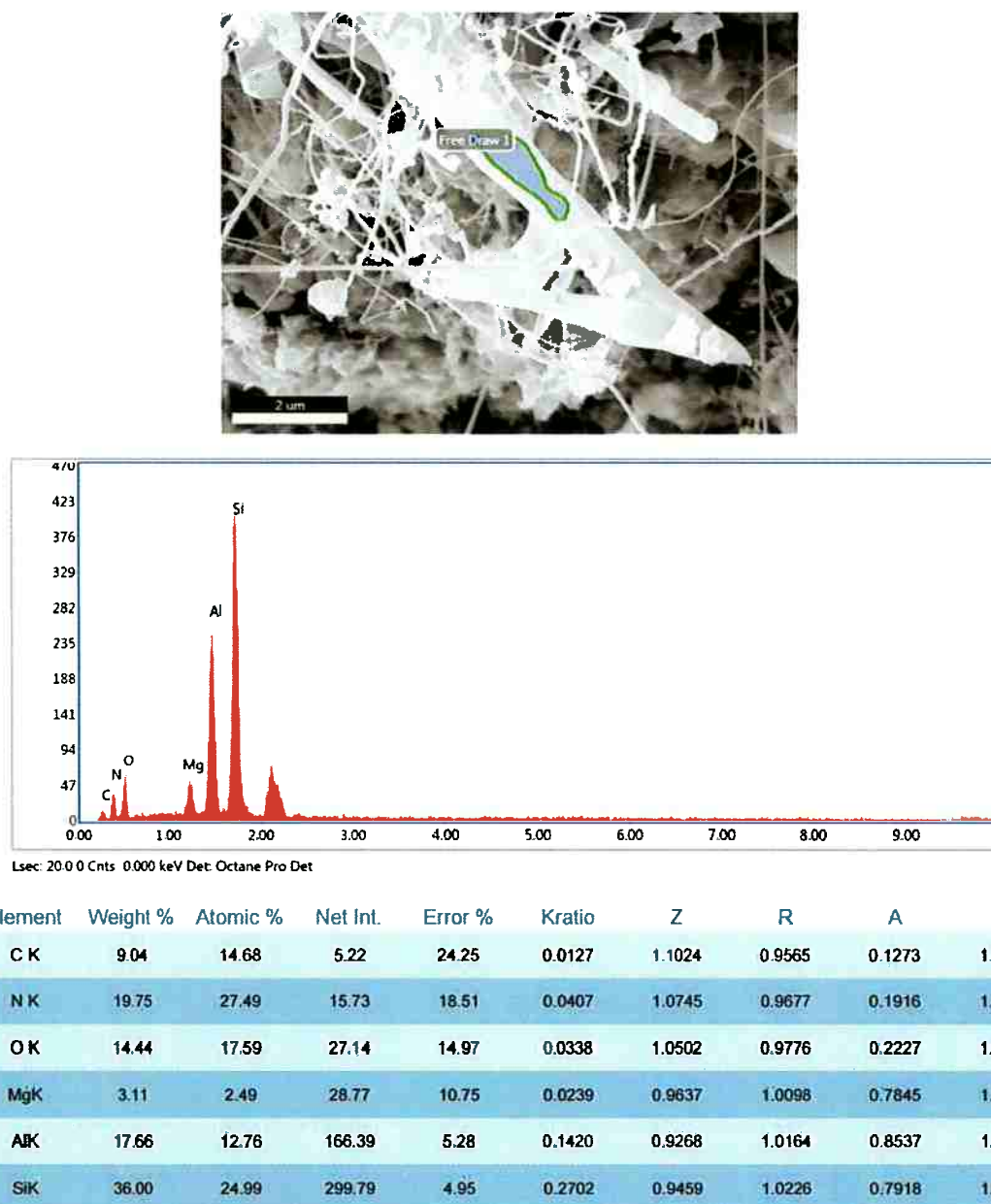
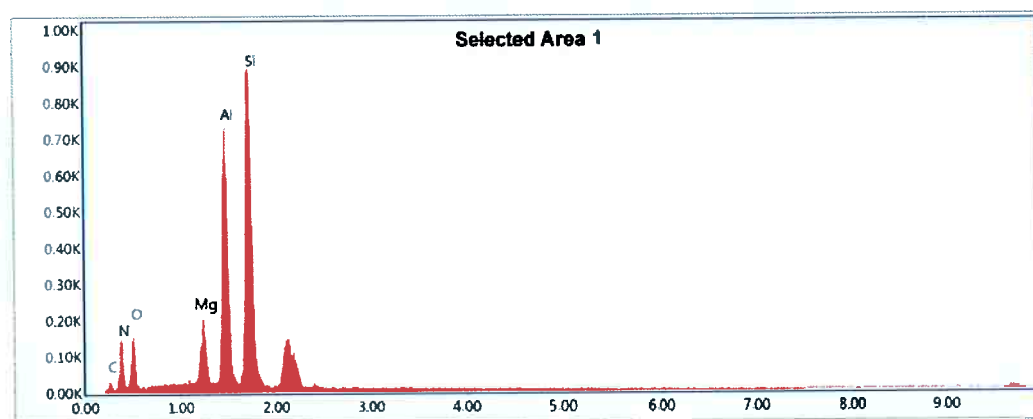
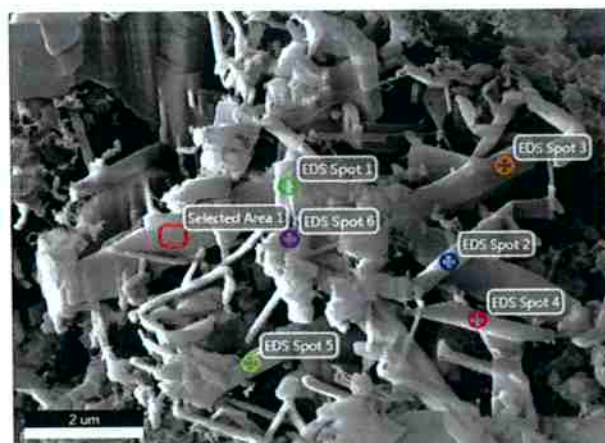


Figura 63: EDS para a região em destaque para a amostra 2.



Lsec: 20.00 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	6.84	10.83	12.41	19.86	0.0104	1.0975	0.9593	0.1386	1.0000
N K	25.73	34.91	67.32	13.13	0.0601	1.0696	0.9704	0.2185	1.0000
O K	14.97	17.78	77.02	12.41	0.0331	1.0453	0.9802	0.2116	1.0000
MgK	4.43	3.46	116.13	6.83	0.0333	0.9590	1.0120	0.7720	1.0157
AlK	18.72	13.19	493.47	4.35	0.1455	0.9222	1.0185	0.8321	1.0130
SiK	29.31	19.83	685.38	4.61	0.2135	0.9412	1.0246	0.7719	1.0024

Figura 64: EDS para a região *Selected Area 1* para a amostra 3.

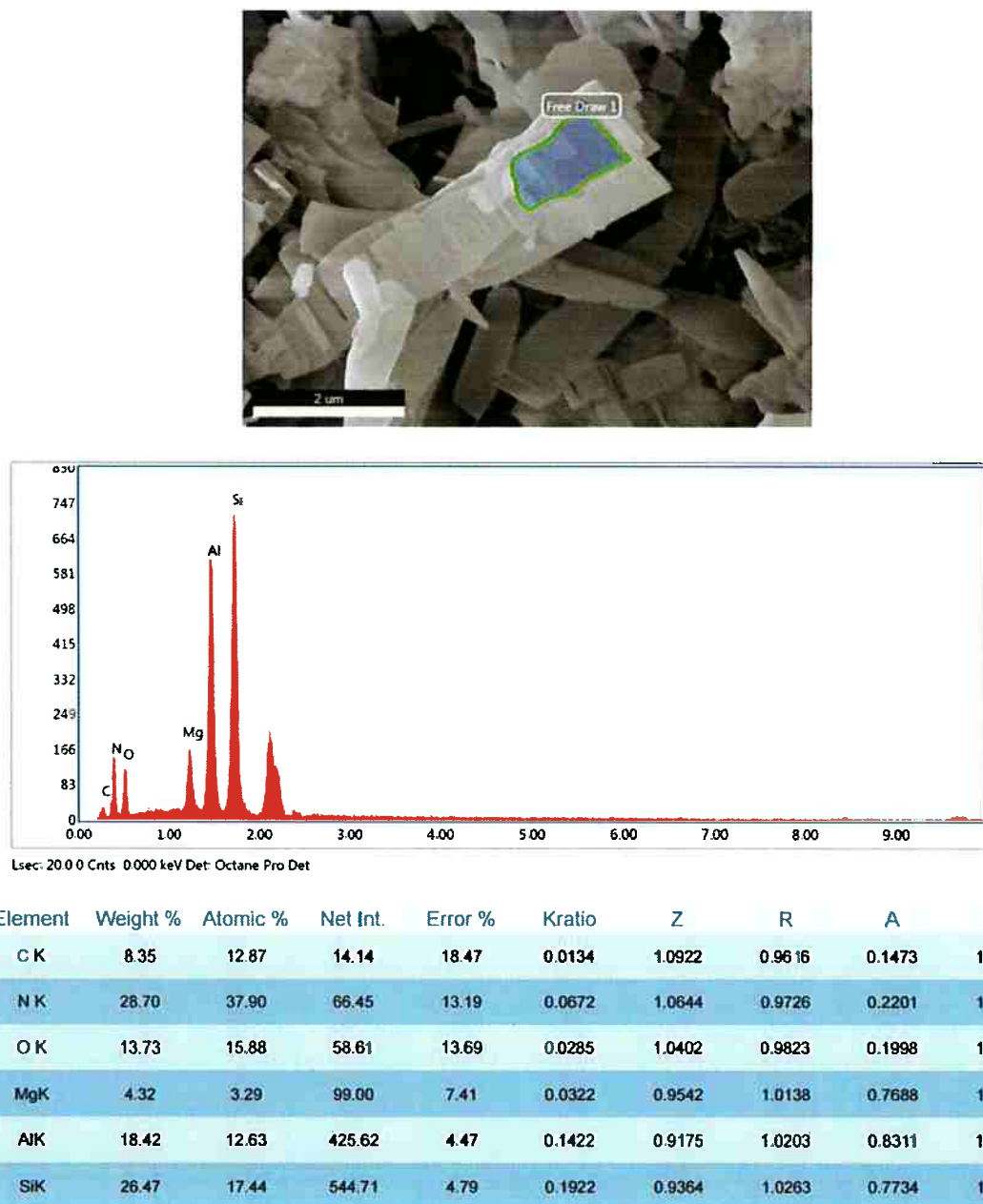


Figura 65: EDS para a região em destaque para a amostra 4.

6.4 Análise de Difração de Raios X (DRX)

6.4.1 Forno de micro-ondas e forno tubular

A partir da comparação feita entre o padrão de DRX das amostras sem moer e moída durante 1 minuto contendo 1,68 g de metacaulim 0,41 g de magnésio metálico; 1,72 g de alumínio metálico; 3,23 g de silício elementar e 0,03 g de negro de fumo, foi observado que a intensidade de todos os picos

aumentaram proporcionalmente para o material moído durante 1 minuto como mostrado na Figura 66. Deve-se notar, entretanto, que não se observou o surgimento de novos picos, o que indica que a moagem de alta energia realizada durante 1 minuto não proporcionou a formação de novas fases na amostra e, portanto admite-se, com base no limite de detecção da difratometria de raios X que não houve reações químicas durante a moagem de alta energia.

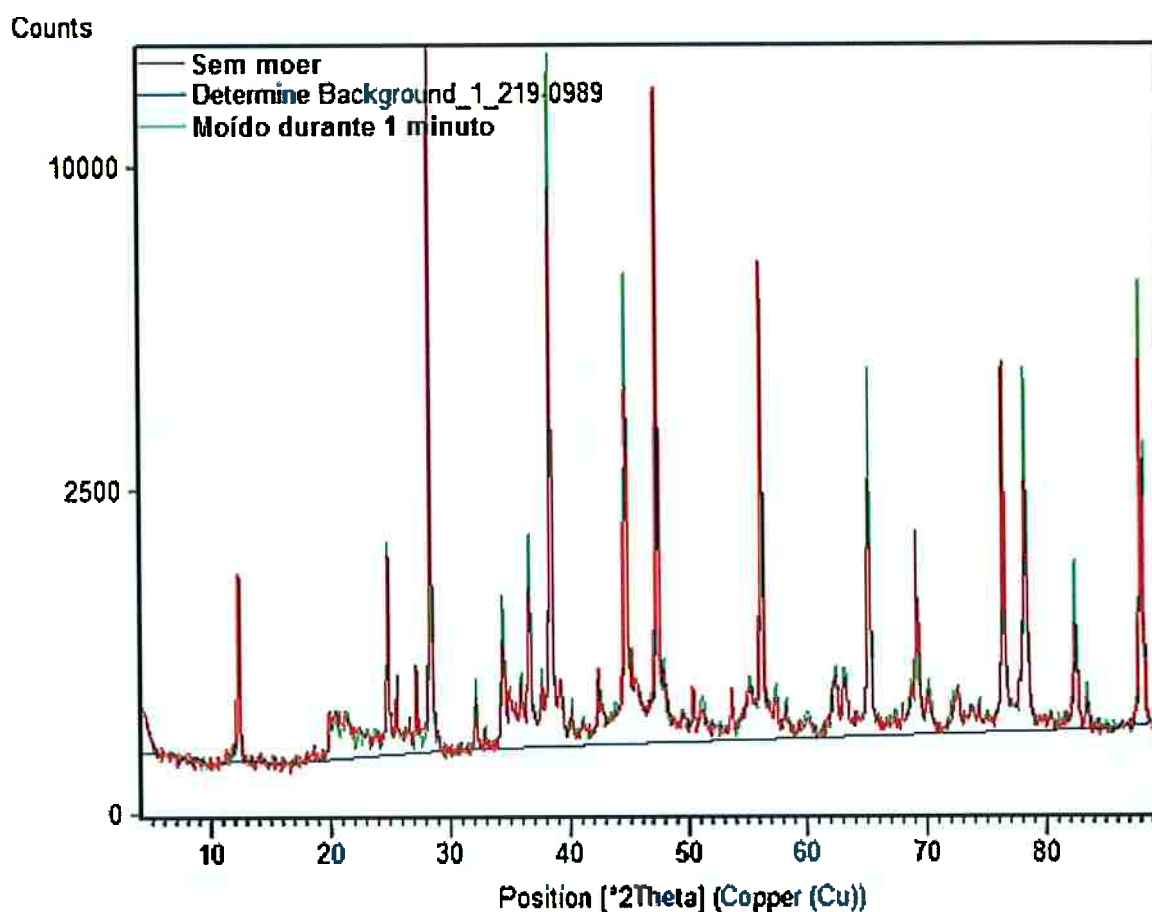


Figura 66: Comparação entre os padrões de DRX para o material sem moer e para o material moído durante 1 minuto.

Os padrões de DRX após os tratamentos térmicos estão contidos na Figura 67.

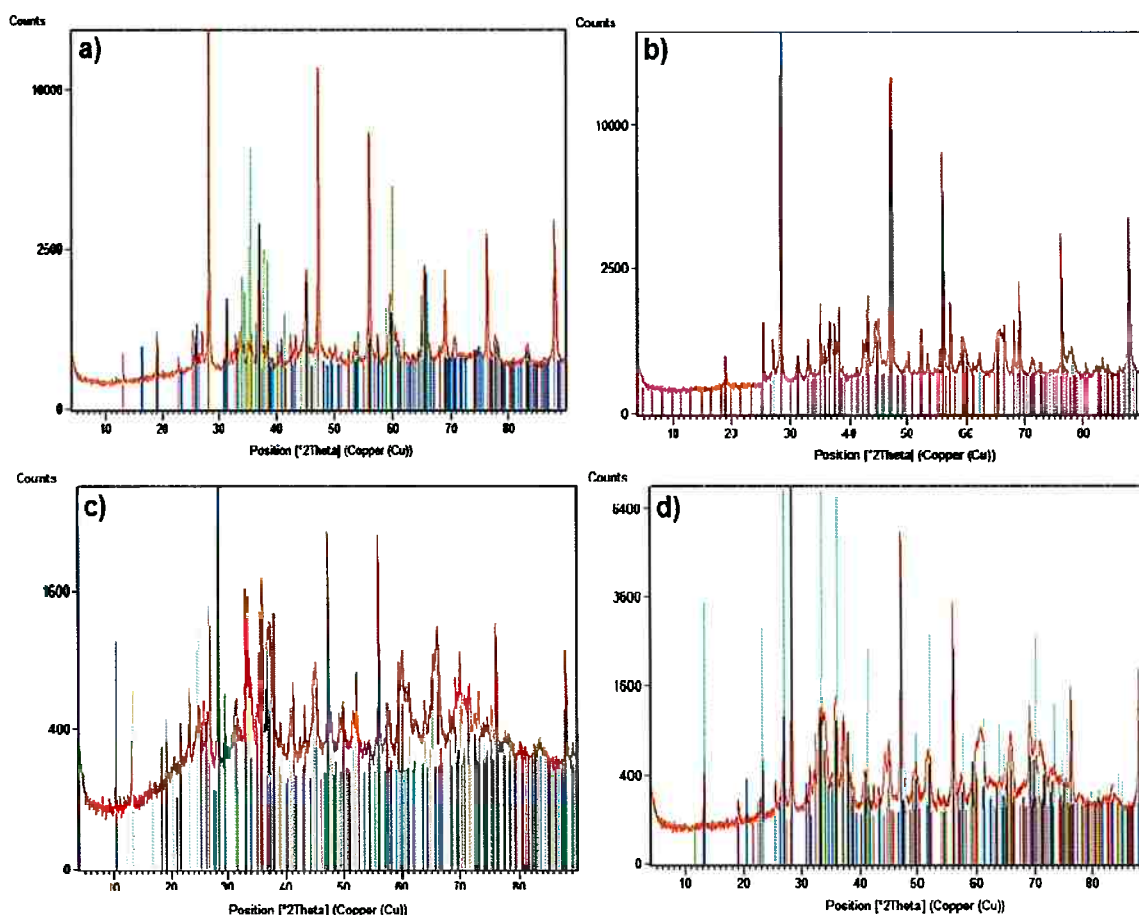


Figura 67: Padrão de difração de raios X para: a) amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em ar atmosférico; b) amostra tratada em forno de micro-ondas à 1400°C durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio; c) interior da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio; d) superfície da amostra tratada em forno tubular à 1400°C durante 4 horas em atmosfera de nitrogênio.

As análises dos picos de difração de raios X foram feitas através do software *XPert HighScore Plus*.

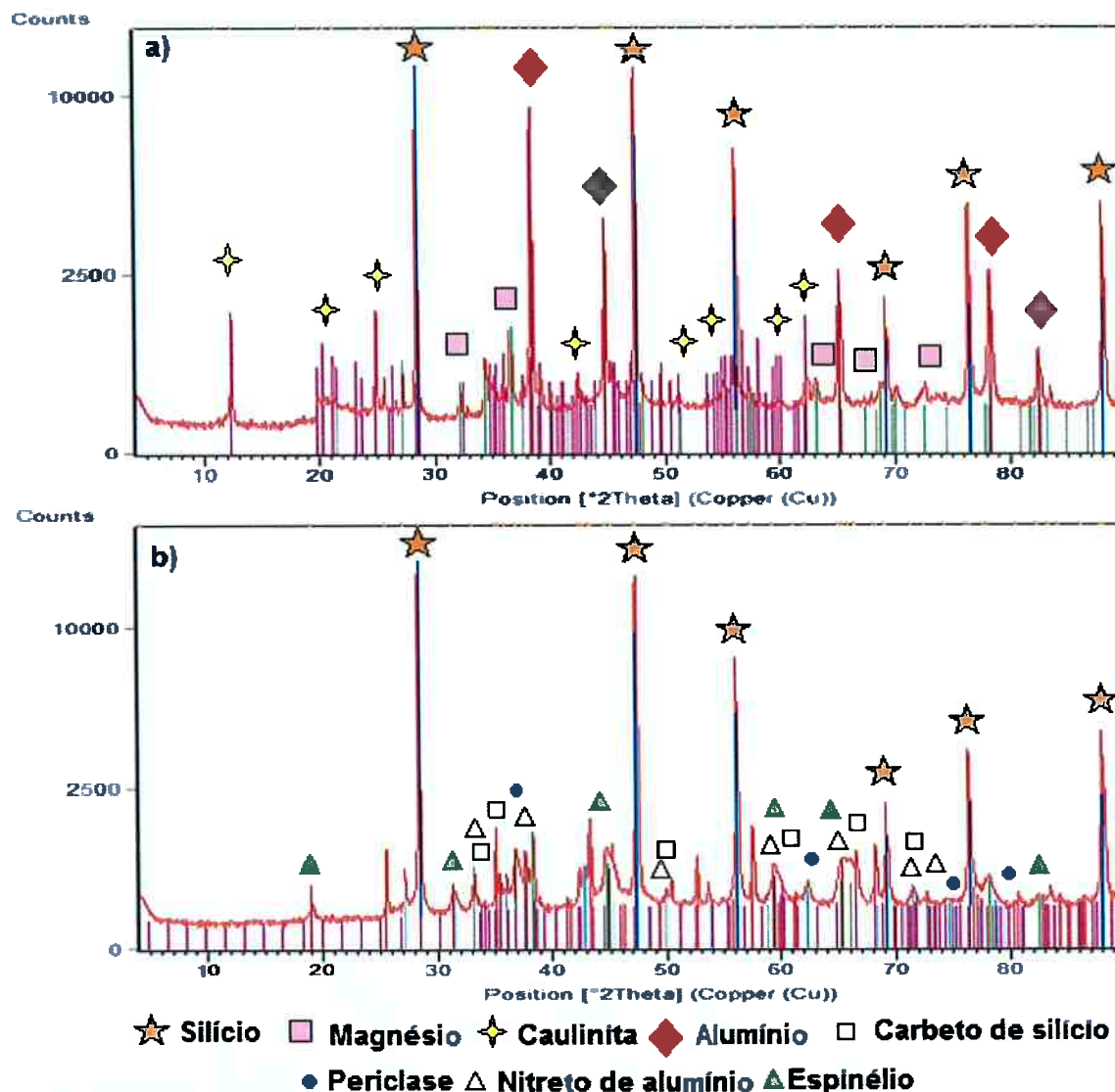


Figura 68: Comparação entre os padrões de DRX da amostra: a) sem tratamento moído durante 1 minuto; b) com tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos à 1400°C em condições atmosféricas.

Pela Figura 68, pode-se notar que os picos de silício e alumínio diminuíram de intensidade com o tratamento. Além disso, praticamente, todo metacaulim é consumido, formando-se mulita. Durante o tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos à 1400°C em ar atmosférico houve a formação de picos de SiC. A análise termodinâmica indica que o SiC é formado apenas em altas temperaturas sob condições termodinâmica padrão. Entretanto, a presença de impurezas como, por exemplo, o ferro, altera o diagrama de equilíbrio das fases, variando a atividade, que acaba resultando na formação de fases líquida em baixas temperaturas. Além disso, pode-se observar que não foi

possível identificar o Mg através do DRX. Isso pode ser explicado pelo fato de que grande parte do Mg transformou-se em MgO e este foi reduzido e perdidos durante a reação carbotérmica. [51]

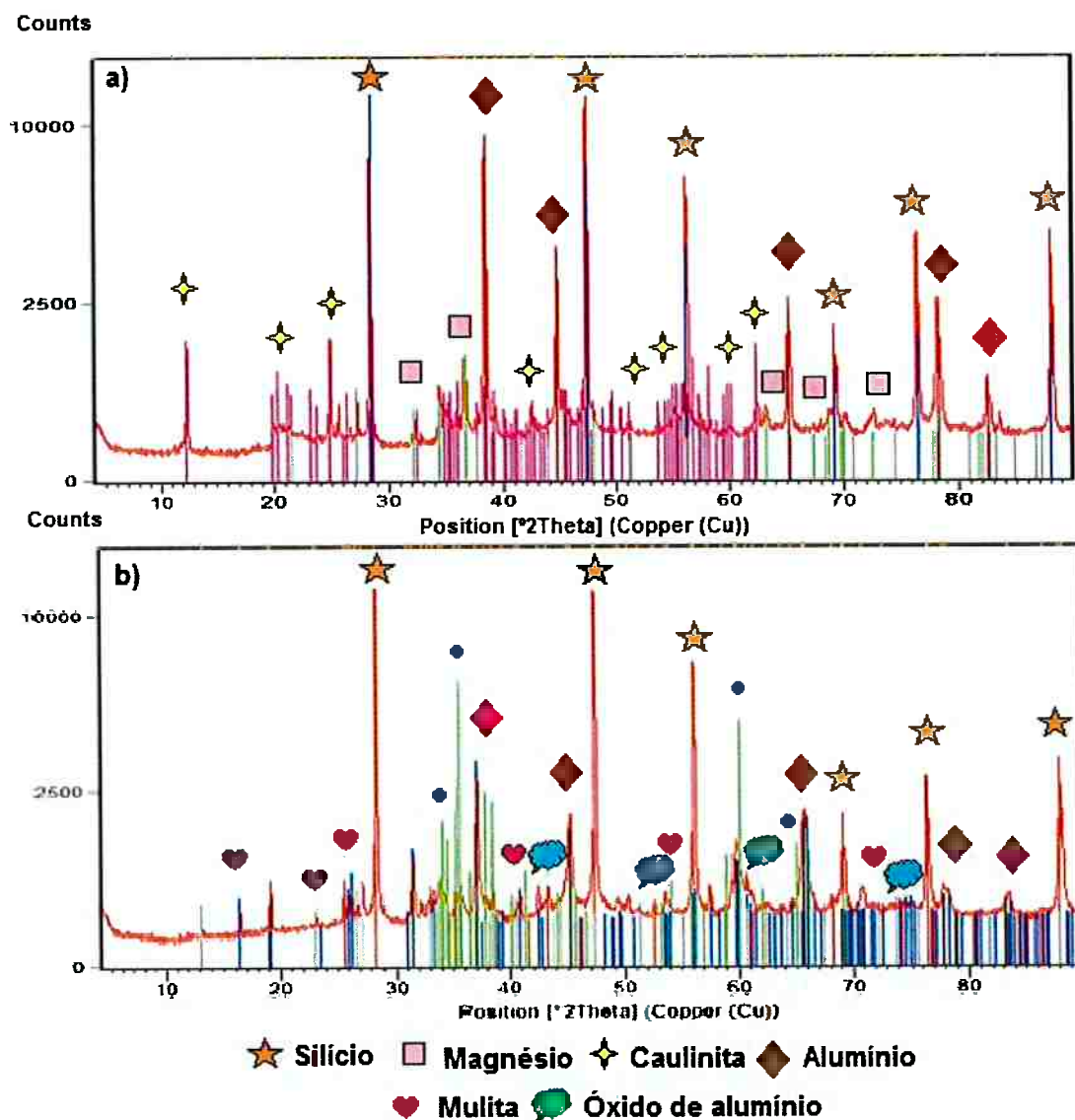


Figura 69: Comparação entre os padrões de DRX da amostra: a) sem tratamento moído durante 1 minuto; b) com tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio.

A partir da análise da Figura 69, pode-se observar que durante o tratamento térmico em forno de micro-ondas durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio houve a formação de SiC e AlN, um dos principais reagentes para a síntese de SIALON.

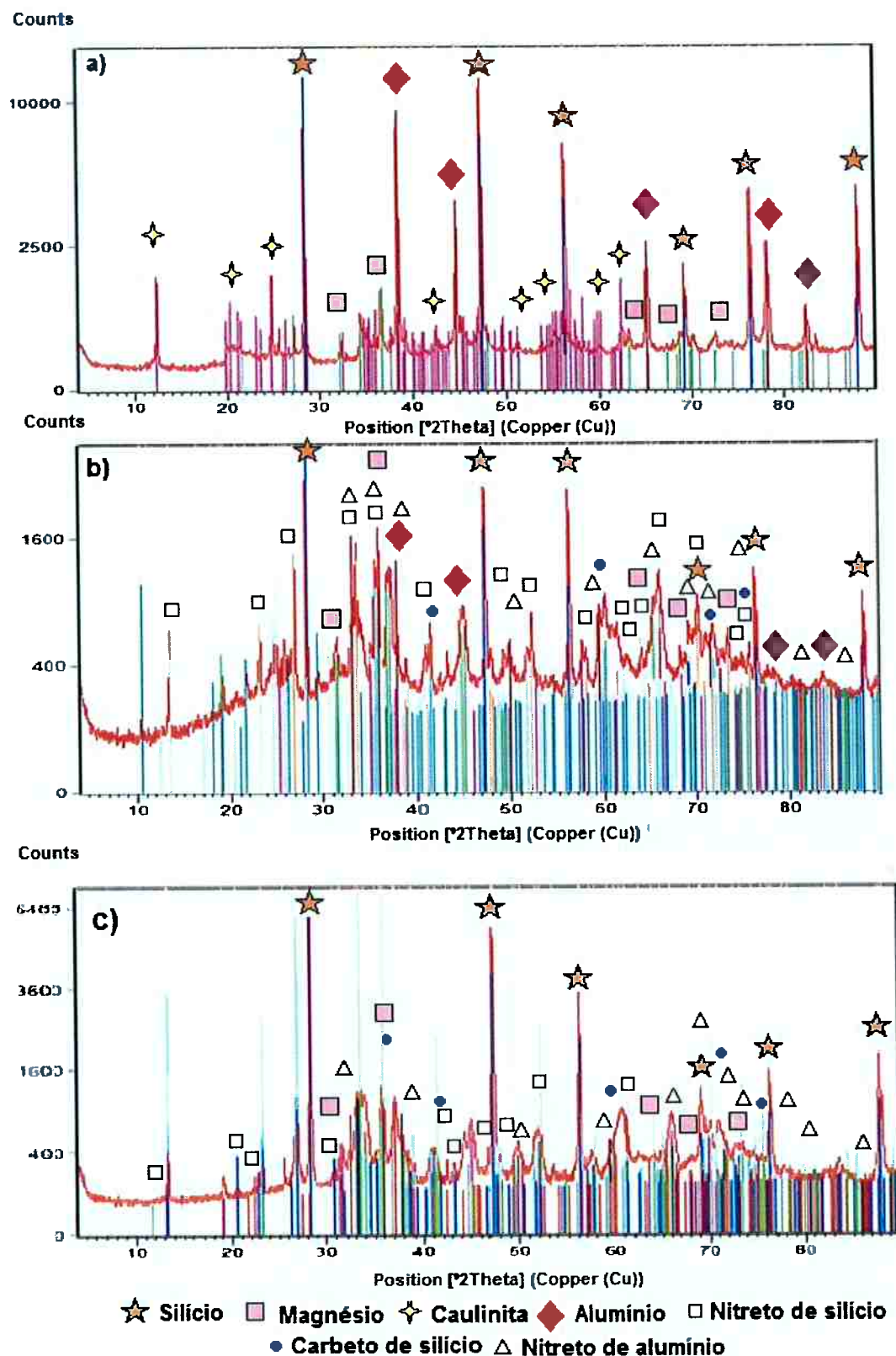


Figura 70: Comparação entre os padrões de DRX da: a) amostra sem tratamento moído durante 1 minuto; b) superfície da amostra com tratamento térmico em forno tubular durante 4 horas em ar atmosférico; c) interior da amostra com tratamento térmico em forno tubular durante 4 horas em condições atmosféricas.

A análise das difratometrias contidas na Figura 70 indica que o tratamento térmico em forno tubular durante 4 horas em ar atmosférico foi suficiente para a produção de Si_3N_4 , que junto com o AlN , é um dos principais reagentes para a produção de SIALON. Além disso, notou-se a formação de picos que sugerem a formação de β -SIALON. Pode-se observar também, que no interior da amostra a intensidade dos picos de AlN e Si_3N_4 é inferior em relação à superfície da amostra, isso indica que a quantidade de AlN e Si_3N_4 no interior da amostra é menor que na superfície uma vez que o gás nitrogênio não consegue difundir para o interior da amostra. Assim, a quantidade de β -SIALON no interior é baixa.

Como a Difração de Raios X detectou os produtos formados durante os três tratamentos térmicos realizados durante o experimento, as concentrações destes produtos foram superiores à 5%.

6.4.2 Forno de indução a vácuo

A Figura 71 mostra o difratograma de raios X obtido para cada amostra após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo. As identificações das fases foram feitas através do *software XPert HighScore Plus*.

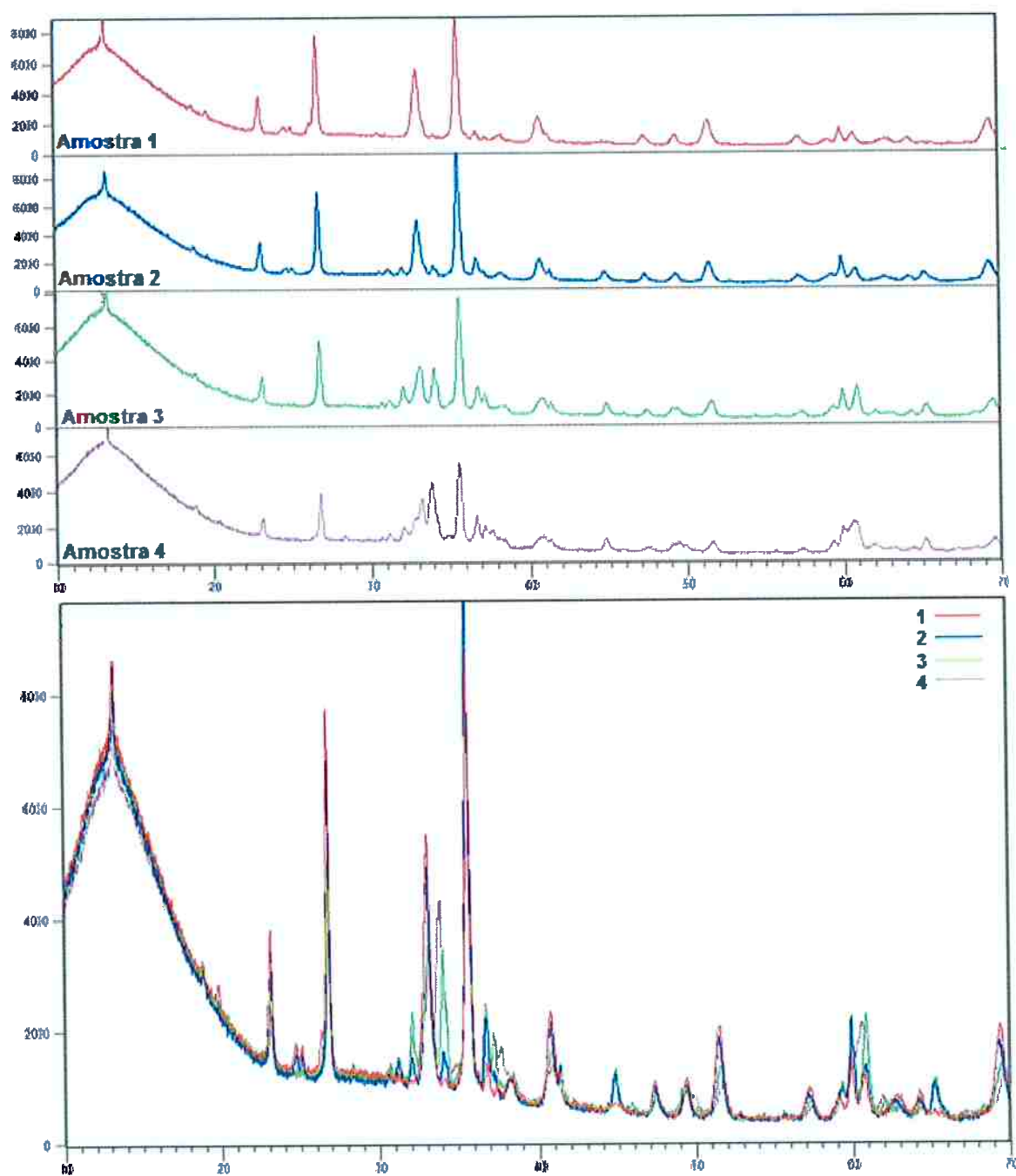


Figura 71: Comparação entre os difratogramas de raios X obtidos para as 4 amostras após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo.

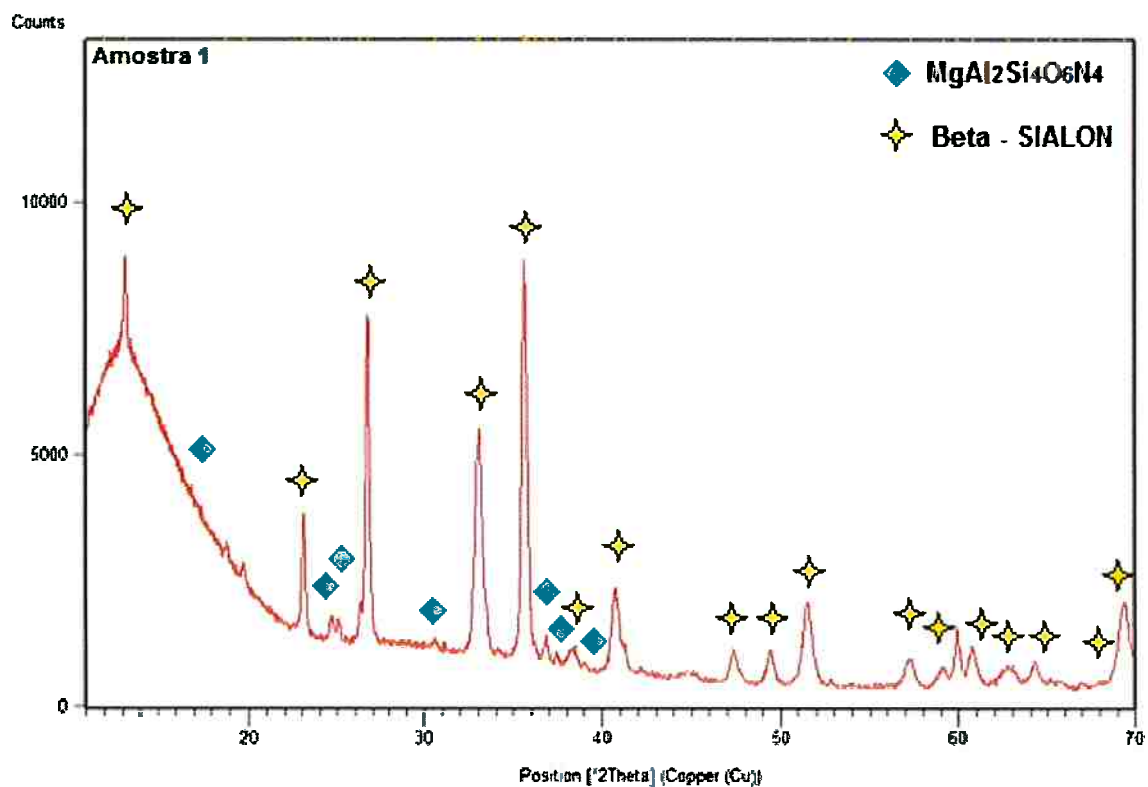


Figura 72: Difratoograma obtido para a amostra 1 após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo.

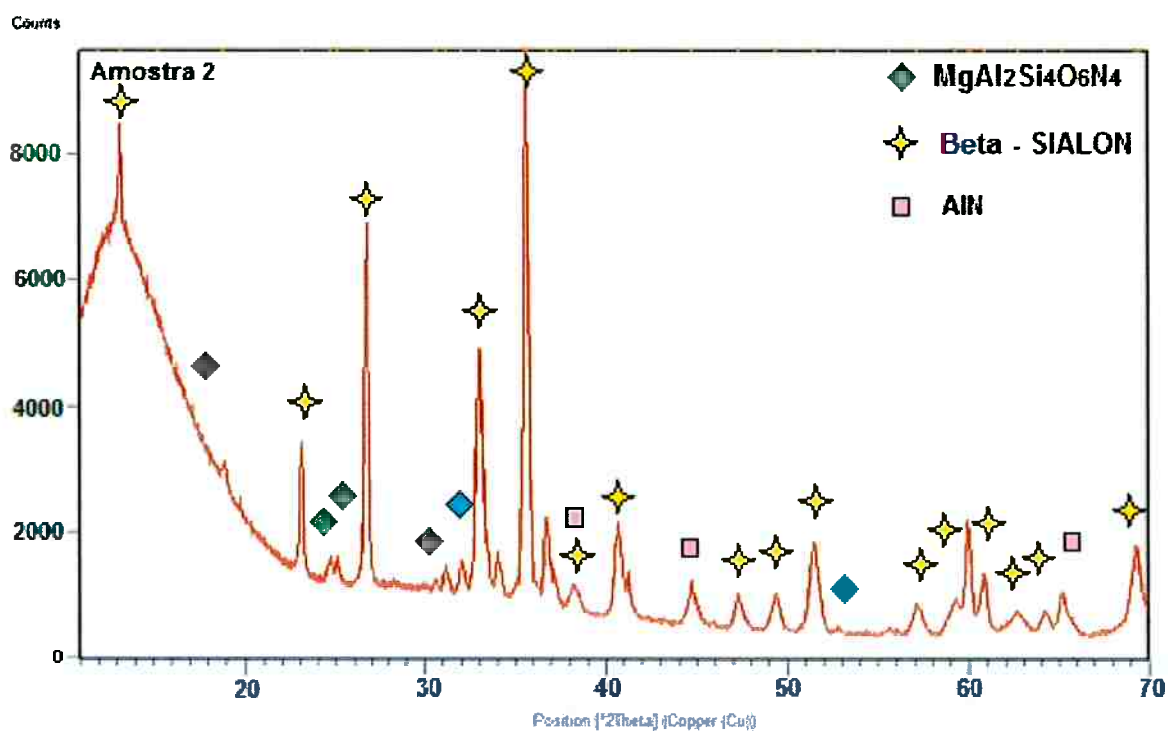


Figura 73: Difratoograma obtido para a amostra 2 após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo.

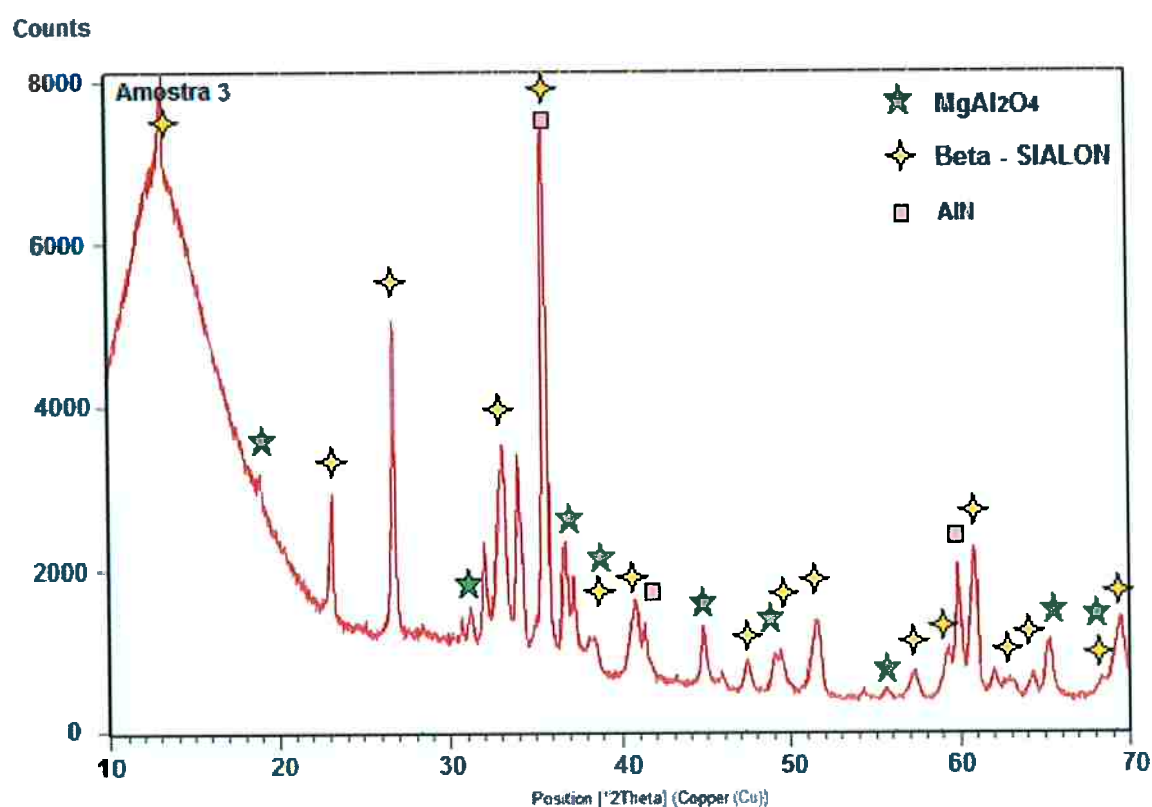


Figura 74: Difratoograma obtido para a amostra 3 após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo.

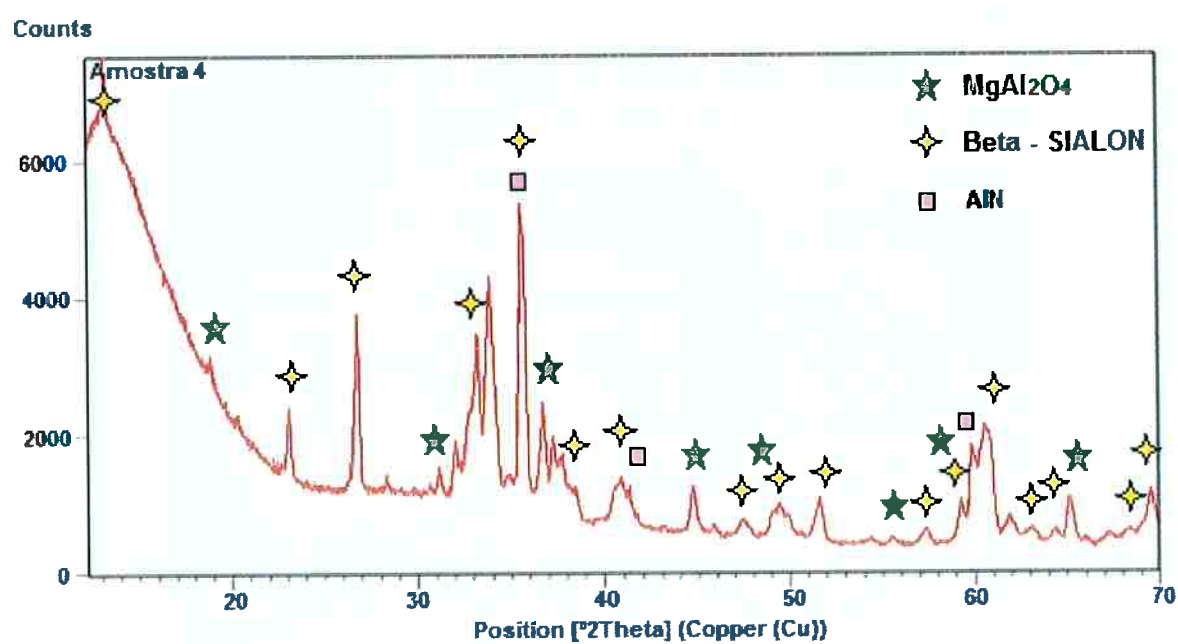


Figura 75: Difratoograma obtido para a amostra 4 após o tratamento térmico em forno de indução a vácuo.

Observando-se a Figura 72, Figura 73, Figura 74 e Figura 75, nota-se a formação de uma fase amorfa que pode ser observada pelo alargamento dos difratogramas. Além disso, pode-se destacar também que em todas as amostras houve a formação de β -SIALON e praticamente, todo o reagente foi reagido. Assim, pode-se concluir que as estruturas alongadas observadas no MEV são estruturas de β -SIALON o que condiz com os resultados obtidos pelo EDS.

Destaca-se também que com o aumento do teor de magnésio, os picos de $\text{MgAl}_2\text{Si}_4\text{O}_6\text{N}_4$ diminuíram e houve a formação de espinélio/ MgAl_2O_4 .

6.5 Software FactSage

O *software* FactSage é um banco de dado computacional integrado de termodinâmica que foi introduzido em 2001 que contem diversas informações, cálculo e manipulação de módulos que permite o acesso de substâncias puras e soluções. Através dele é possível calcular e criar diagramas de equilíbrio multicomponente com diversas restrições impostas pelo sistema. A Figura 76 mostra a janela inicial do programa e suas funções.

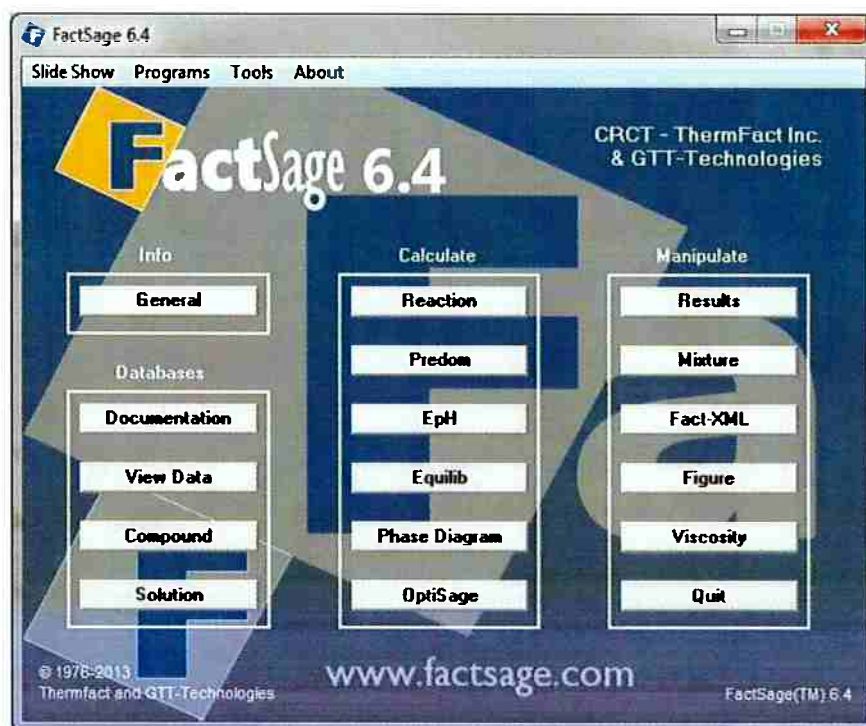


Figura 76: Janela inicial do programa FactSage 6.4.

Tabela 9: Dados termodinâmicos obtidos através do banco de dados do FactSage.

Reação	ΔG (J) para T = 1400°C	ΔH (J) para T = 1400°C
$4 \text{ Al} + 3 \text{ C} = \text{Al}_4\text{C}_3$	-105238,6	-277873,6
$2 \text{ Al} + \text{N}_2 = 2 \text{ AlN}$	-265621,6	-658344,4
$4 \text{ Al} + 3 \text{ SiO}_2 = 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Si}$	-295108,4	-879708,8
$3 \text{ Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$	-15974,0	-866166,2
$3 \text{ Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 = \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + 4 \text{ SiO}_2$	-988483,0	-582919,8
$2 \text{ SiO} + \text{N}_2 + \text{C} = \text{Si}_2\text{ON}_2 + \text{CO}$	-224899,0	-793680,5
$3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$	-201777,3	-831089,7
$\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$	-59505,0	-72821,7
$\text{SiO} + \text{C} + 2/3 \text{ N}_2 = 1/3 \text{ Si}_3\text{N}_4 + \text{CO}$	-83997,7	-282339,4
$\text{SiO} + 2 \text{ C} = \text{SiC} + \text{CO}$	-76243,4	-78131,2
$\text{SiO} = 1/2 \text{ Si} + 1/2 \text{ SiO}_2$	-89714,2	-303623,3
$2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C} = 4 \text{ Al} + 6 \text{ CO}$	732962,1	2669591,3
$2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{ C} = \text{Al}_2\text{C}_3 + 6 \text{ CO}$	627723,5	2391717,7
$2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ C} = \text{Al}_2\text{C}_3 + 3 \text{ CO}_2$	986852,4	1904902,7
$2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ N}_2 = 4 \text{ AlN} + 3 \text{ O}_2$	1748103,0	2053754,3
$\text{MgO} + \text{C} = \text{Mg} + \text{CO}$	129689,0	615514,5
$2 \text{ MgO} + \text{C} = 2 \text{ Mg} + \text{CO}_2$	379087,6	1068757,3
$2 \text{ MgO} + 2/3 \text{ N}_2 = 2/3 \text{ Mg}_3\text{N}_2 + \text{O}_2$	764190,0	887202,1
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3 \text{ C} = 3 \text{ SiC} + 2 \text{ N}_2$	23262,4	612624,6
$2 \text{ SiO}_2 + 6 \text{ C} = 2 \text{ SiC} + 4 \text{ CO}$	1792892,5	1047611,7
$2 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ C} = 2 \text{ SiC} + 4 \text{ CO}_2$	412311,8	723068,4

$2 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ C} = 2 \text{ SiC} + 2 \text{ O}_2$	12903815,3	1514846,2
$\text{SiO}_2 + 2 \text{ C} + 2/3 \text{ N}_2 = \text{SiC} + 1/3 \text{ Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{ CO}$	78692,1	319597,6
$2 \text{ SiO}_2 + \text{ CO} = \text{SiO} + \text{CO}_2$	282399,4	439665,4
$\text{SiO}_2 + 2/3 \text{ N}_2 = 1/3 \text{ Si}_3\text{N}_4 + \text{O}_2$	594153,5	553214,9

Através dos dados obtidos pelo DRX das amostras, e comparando-as com os dados da Tabela 9, observa-se que os compostos identificados nas amostras após o tratamento térmico à 1400°C são condizentes com os dados termodinâmicos obtidos pelo FactSage. Assim, os produtos formados após os tratamentos térmicos foram SiC, Si₃N₄, Al₆Si₂O₁₃, AlN e Si₂ON₂.

7. Conclusão

A partir dos resultados obtidos e análise experimental pode-se concluir que:

- O tratamento térmico à 1400°C no forno micro-ondas durante 30 minutos proporcionou a formação de SiC;
- O tratamento térmico à 1400°C no forno micro-ondas durante 30 minutos em atmosfera de nitrogênio proporcionou a formação de SiC e AlN (um dos principais reagentes para a síntese de SIALON);
- O tratamento térmico à 1400°C no forno tubular durante 4 horas proporcionou a formação de β-SIALON e Si₃N₄(um dos principais reagentes para a síntese de SIALON), além do AlN, que também é um dos principais reagentes para a formação do SIALON.
- O tratamento térmico à 1400°C no forno de indução à vácuo durante 5 horas proporcionou a formação de β-SIALON (fase majoritária nas 4 composições utilizadas), uma fase amorfa, AlN e dependendo da quantidade de Mg introduzido, MgAl₂Si₄O₆N₄ (baixo teor de Mg) e MgAl₂O₄ (alto teor de Mg).

8. Referências

- [1] LUCAS COOKSON SYALON LIMITED (USA). Kenneth Henderson Jack. **Silicon aluminium oxynitride ceramic product and method of production**. US 38354664B1, 11 Jan. 1973, 20 Nov. 1984.
- [2] YU, W-C. **Oxidation Studies of α -SIALON Ceramics**. 2006. 157 f. Tese de Doutorado - Faculty of the Stevens Institute of Technology, Hoboken, 2006.
- [3] JOSHI, B. et al. Transparent Mg- α/β -Sialon:Eu²⁺ ceramics as a yellow phosphor for pc-WLED. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 631, p. 38–45, 2015.
- [4] JIANG, J.-X. et al. Eu stabilized α -sialon ceramics derived from SHS-synthesized powders. **Materials Letters**, v. 59, n. 2-3, p. 205–209, 2005.
- [5] KUDYBA, A. et al. Aqueous Processing of Carbothermally Prepared Ca- α -SiAlON and β -SiAlON Powders: Powder and Suspension Characterisation. **Key Engineering Materials**, v. 132-136, p. 325–328, 1997.
- [6] LIU, L. et al. Light transmittance in α -SiAlON ceramics: Effects of composition, microstructure, and refractive index anisotropy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2487–2494, 2012.
- [7] Disponível em:
<<http://www.syalons.com/resources/guides/applications.php>>. Acesso em: 20 Out. 2015.
- [8] CAO, G. Z.; METSELAAR, R. Alpha'-Sialon Ceramics - a Review. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 2, p. 242–252, 1991.
- [9] ROSENFLANZ, A. Silicon nitride and sialon ceramics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 4, n. 5, p. 453–459, 1999a.
- [10] MARTIN, W. J. **Concise Encyclopedia of The Structure of Materials** Martin W., J., , 2007. (Nota técnica).
- [11] Disponível em:
<<http://accuratus.com/silinit.html>>. Acesso em: 20 Out. 2015.
- [12] Disponível em:

<<http://accuratus.com/sialon.html>>. Acesso em: 20 Out. 2015.

[13] BITTERLICH, B.; BITSCH, S.; FRIEDERICH, K. SiAlON based ceramic cutting tools. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 5, p. 989–994, 2008.

[14] IZHEVSKIY, V. A. et al. Progress in SiAlON ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 13, p. 2275–2295, 2000.

[15] OKADA, A. Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 5, p. 1097–1104, 2008.

[16] LIU, G.; CHEN, K.; LI, J. Combustion Synthesis of SiAlON Ceramic Powders: A Review. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 28, n. 2, p. 113–125, 2013.

[17] BERNHARDT, G. P. et al. Properties of amorphous SiAlON thin films grown by RF magnetron co-sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 1191–1195, 2014.

[18] MALLIK, A. K. et al. A comparative study of SiAlON ceramics. **Ceramics International**, v. 38, n. 7, p. 5757–5767, 2012.

[19] WU, J. et al. A novel in-situ β -Sialon / Si₃N₄ ceramic used for solar heat absorber. **Ceramics International**, v. 41, p. 14440–14446, 2015.

[20] MANDAL, H. New Developments in β -SiAlON Ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2349–2357, 1999.

[21] WANG, C.-M. et al. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 5281–5298, 1996.

[22] Disponível em:

http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_nitride#Crystal_structure_and_properties>.

Acesso em: 20 Out. 2015.

[23] HUANG, J. et al. Preparation and Formation Mechanism of Elongated (Ca,Dy)- α -Sialon Powder via Carbothermal Reduction and Nitridation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 6, p. 1871–1877, 2012.

[24] GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.

[25] GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering**. [s.l: s.n.].

[26] ANTSIFEROV, V. N. et al. A study of SIALON synthesis from kaolin by carbothermal reduction and simultaneous nitriding. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 41, p. 338–344, 2000.

[27] QIU, J. Y. et al. Influence of starting material composition and carbon content on the preparation of Mg- α -SiAlON powders by carbothermal reduction-nitridation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2989–2996, 2002.

[28] PACHECO, M. M. **Self-sustained High-temperature Reactions: Initiation, propagation and synthesis**. [s.l: s.n.].

[29] MISHRA, S. K.; PATHAK, L. C. Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) of Advanced High-Temperature Ceramics. **Key Engineering Materials**, v. 395, p. 15–38, 2009.

[30] MOSSINO, P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. **Ceramics International**, v. 30, p. 311–332, 2004.

[31] VARMA, A. et al. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. **Advances in Chemical Engineering**, v. 24, n. C, p. 79–226, 1998.

[32] MOORE, J. J.; FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelling. **Progress in Materials Science**, v. 39, p. 275–316, 1995.

[33] MUNIR, Z. A.; ANSELMINI-TAMBURINI, U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. **Materials Science Reports**, v. 3, p. 277–365, 1989.

[34] SETTI C. B. Avaliação de efeito da moagem intensiva e variação estequiométrica nas reações induzidas por micro-ondas do sistema Mg:Al:B₂O₃:C. 2013. 46 f. Dissertação (Trabalho de Formatura) – Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

[35] DUMITRESCU, L.; SUNDMAN, B. System Reassessment of the Si-Al-O-N. v. 15, n. 5, p. 239–247, 1995.

[36] MAO, H.; SELLEBY, M. Thermodynamic reassessment of the Si₃N₄–AlN–Al₂O₃–SiO₂ system—Modeling of the SiAlON and liquid phases. **Calphad**, v. 31, n. 2, p. 269–280, 2007.

[37] ROSENFLANZ, A. Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics: I. effects of cation size, composition and temperature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 13-14, p. 2325–2335, 1999b.

[38] Disponível em:

<<http://www.syalons.com/resources/guides/sialons.php>>. Acesso em: 20 Out. 2015.

[39] AGRAWAL, D. K. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 3, n. 5, p. 480–485, 1998.

[40] MENEZES, R. R. et al. Parte I: Aspectos fundamentais (Microwave sintering of ceramics . Part I: Fundamental aspects). **Cerâmica**, v. 53, p. 1–10, 2007.

[41] CLARK, D. E.; SUTTON, W. H. Microwave Processing. p. 299–331, 1996.

[42] CASTRO E. R. Contribuição ao desenvolvimento da redução carbotérmica de óxidos metálicos empregando energia de micro-ondas. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

[43] THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999.

[50] SANTOS, L. R. et al. Avaliação de Metacaulim Sedimentar do Estado do Pará como Matéria-Prima para o Setor Cerâmico. Parte I. Caracterização Físico-Química. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 15, p. 5-6, 2010.

[51] JIANG. T.; XUE, X. Synthesis of (Ca, Mg)- α -Sialon-AlN-BN powders from boron-rich blast furnace slag by microwave carbothermal reduction-

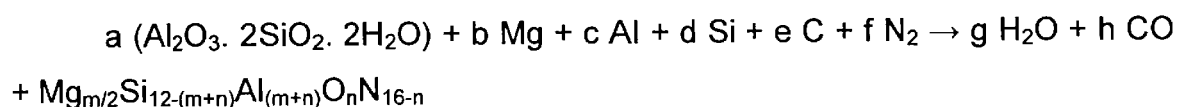
nitridation. **Transactions of Nonferrous Metal Society of China** , s.l., v.22, p.2984-2990, 2012.

9. Anexos

Cálculo da composição do pó

O cálculo da composição nominal do α -SIALON foi obtida a partir da composição do metacaulim da tabela 2e a relação $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$.

A equação que será utilizada para o cálculo da composição nominal do α -SIALON é:



Onde a, b, c, d, e, f, g, h são os coeficientes da reação química e o coeficiente a foi calculado a partir da composição do metacaulim, assim, a = 0,38.

A partir do Princípio da Conservação de Massa, podem-se calcular os coeficientes em função de a, n, m e x. Assim, tem-se:

$$b=x;$$

$$c= m+n-2a;$$

$$d=12-m-n-2a;$$

$$e=h= 7a-n;$$

$$f=8- 0,5n;$$

$$g=2a.$$

A porcentagem em massa de cada componente para a síntese de α -SIALON em condições estequiométricas foi calculada da seguinte maneira:

$$M_{total} = 258,2a+24,3b+27c+28,1d+12e+28f$$

$$\%metacaulim = 100*258,2a/M_{total}$$

$$\%magnésio = 100*24,3b/M_{total}$$

$$\% \text{alumínio} = 100 \cdot 27c / M_{\text{total}}$$

$$\% \text{silício} = 100 \cdot 28,1d / M_{\text{total}}$$

$$\% \text{carbono} = 100 \cdot 12e / M_{\text{total}}$$

$$\% \text{nitrogênio} = 100 \cdot 28f / M_{\text{total}}$$

Onde M_{total} é a massa total dos compostos iniciais em quantidades estequiométricas; %metacaulim, %magnésio, %alumínio, %silício, %carbono e %nitrogênio são as porcentagens em massa de cada metacaulim, magnésio, alumínio, silício, carbono e nitrogênio, respectivamente.

Os parâmetros m e n foram obtidos avaliando-se seus possíveis valores em uma planilha do Excel, tal que, $0 < x \leq 2$.

Como $x = m/p$, onde $p = 2$ (valência do magnésio é 2+), pode-se concluir que $0 < m \leq 4$.

E ainda, como os coeficientes do α -SIALON, $\text{Mg}_{m/2}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, devem ser positivos, conclui-se que $0 < n \leq 8$.

Na planilha, foi possível identificar os α -SIALON que poderão ser sintetizados. No total foram obtidas 20 reações que estão representados na tabela 9 e as composições iniciais em condições estequiométricas que foram calculadas estão representadas na tabela 6.

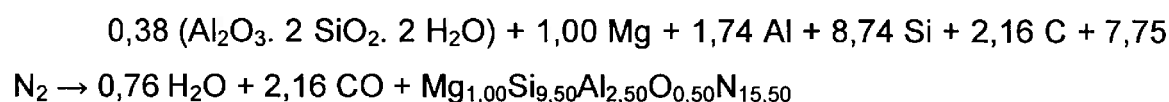
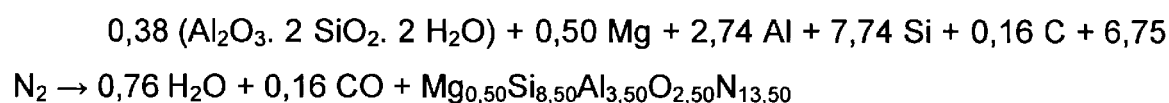
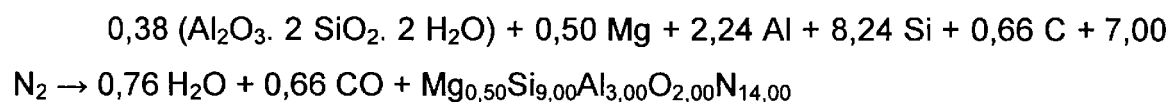
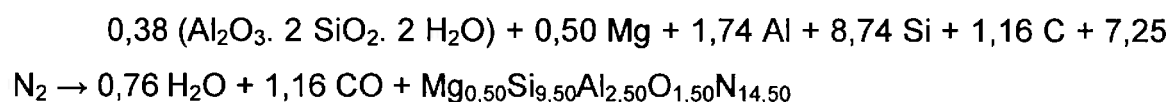
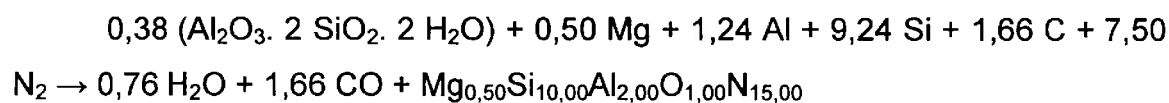
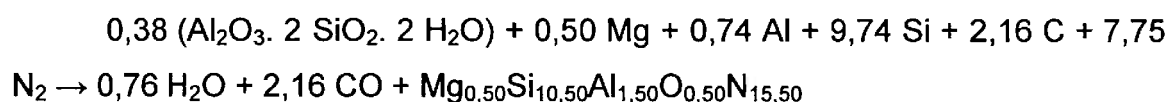


Tabela 10: Alguns dos possíveis α -SIALONs que podem ser sintetizados e seus respectivos valores de m e n.

Número de identificação	α -SIALON	m	n
1	$\text{Mg}_{0,50}\text{Si}_{10,50}\text{Al}_{1,50}\text{O}_{0,50}\text{N}_{15,50}$	1,00	0,50
2	$\text{Mg}_{0,50}\text{Si}_{10,00}\text{Al}_{2,00}\text{O}_{1,00}\text{N}_{15,00}$	1,00	1,00
3	$\text{Mg}_{0,50}\text{Si}_{9,50}\text{Al}_{2,50}\text{O}_{1,50}\text{N}_{14,50}$	1,00	1,50
4	$\text{Mg}_{0,50}\text{Si}_{9,00}\text{Al}_{3,00}\text{O}_{2,00}\text{N}_{14,00}$	1,00	2,00
5	$\text{Mg}_{0,50}\text{Si}_{8,50}\text{Al}_{3,50}\text{O}_{2,50}\text{N}_{13,50}$	1,00	2,50
6	$\text{Mg}_{1,00}\text{Si}_{9,50}\text{Al}_{2,50}\text{O}_{0,50}\text{N}_{15,50}$	2,00	0,50
7	$\text{Mg}_{1,00}\text{Si}_{9,00}\text{Al}_{3,00}\text{O}_{1,00}\text{N}_{15,00}$	2,00	1,00
8	$\text{Mg}_{1,00}\text{Si}_{8,50}\text{Al}_{3,50}\text{O}_{1,50}\text{N}_{14,50}$	2,00	1,50
9	$\text{Mg}_{1,00}\text{Si}_{8,00}\text{Al}_{4,00}\text{O}_{2,00}\text{N}_{14,00}$	2,00	2,00
10	$\text{Mg}_{1,00}\text{Si}_{7,50}\text{Al}_{4,50}\text{O}_{2,50}\text{N}_{13,50}$	2,00	2,50
11	$\text{Mg}_{1,50}\text{Si}_{8,50}\text{Al}_{3,50}\text{O}_{0,50}\text{N}_{15,50}$	3,00	0,50
12	$\text{Mg}_{1,50}\text{Si}_{8,00}\text{Al}_{4,00}\text{O}_{1,00}\text{N}_{15,00}$	3,00	1,00
13	$\text{Mg}_{1,50}\text{Si}_{7,50}\text{Al}_{4,50}\text{O}_{1,50}\text{N}_{14,50}$	3,00	1,50
14	$\text{Mg}_{1,50}\text{Si}_{7,00}\text{Al}_{5,00}\text{O}_{2,00}\text{N}_{14,00}$	3,00	2,00
15	$\text{Mg}_{1,50}\text{Si}_{6,50}\text{Al}_{5,50}\text{O}_{2,50}\text{N}_{13,50}$	3,00	2,50
16	$\text{Mg}_{2,00}\text{Si}_{7,50}\text{Al}_{4,50}\text{O}_{0,50}\text{N}_{15,50}$	4,00	0,50
17	$\text{Mg}_{2,00}\text{Si}_{7,00}\text{Al}_{5,00}\text{O}_{1,00}\text{N}_{15,00}$	4,00	1,00
18	$\text{Mg}_{2,00}\text{Si}_{6,50}\text{Al}_{5,50}\text{O}_{1,50}\text{N}_{14,50}$	4,00	1,50

19	$\text{Mg}_{2,00}\text{Si}_{6,00}\text{Al}_{6,00}\text{O}_{2,00}\text{N}_{14,00}$	4,00	2,00
20	$\text{Mg}_{2,00}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{6,50}\text{O}_{2,50}\text{N}_{13,50}$	4,00	2,50

Tabela 11: Composição em porcentagem em massa para cada componente do pó.

IALON	Metacaulim (%)	Magnésio (%)	Silício (%)	Alumínio (%)	Carbono (%)	Nitrogênio(%)
1	15,17	1,88	42,31	3,09	4,01	33,55
2	15,49	1,92	41,00	5,29	3,15	33,16
3	15,83	1,96	39,63	7,58	2,25	32,75
4	16,19	2,00	38,20	9,98	1,31	32,33
5	16,56	2,05	36,70	12,48	0,32	31,89
6	14,91	3,69	37,33	7,14	3,94	32,98
7	15,23	3,77	35,93	9,39	3,09	32,59
8	15,55	3,85	34,48	11,73	2,21	32,18
9	15,90	3,94	32,96	14,17	1,28	31,75
10	16,25	4,03	31,37	16,73	0,32	31,31
11	14,67	5,45	32,51	11,06	3,87	32,44
12	14,97	5,56	31,04	13,35	3,04	32,04
13	15,29	5,68	29,51	15,73	2,17	31,63

14	15,62	5,80	27,91	18,22	1,26	31,19
15	15,96	5,93	26,24	20,82	0,31	30,74
16	14,43	7,15	27,85	14,85	3,81	31,91
17	14,72	7,29	26,31	17,18	2,99	31,51
18	15,03	7,44	24,70	19,60	2,13	31,09
19	15,35	7,60	23,03	22,13	1,24	30,66
20	15,68	7,77	21,28	25,76	0,31	30,20