



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0617939-8 A2



* B R P I 0 6 1 7 9 3 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 27/10/2006

(43) Data da Publicação: 29/04/2014

(RPI 2260)

(51) *Int.Cl.:*

C04B 41/85

C04B 35/65

(54) Título: PRODUTO DE CERÂMICA SINTERIZADO E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO MESMO **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 28/10/2005 FR 0511073

(73) Titular(es): Saint-Gobain Centre De Recherches Et D'Etudes Europeen

(72) Inventor(es): Eric Jorge, Frédéric Roulet, Jacques Schoennahl

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006002422 de 27/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/048940de 03/05/2007

“PRODUTO DE CERÂMICA SINTERIZADO E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO MESMO”

5 A presente invenção refere-se a um produto de cerâmica sinterizado que comporta um granulado ligado por uma matriz nitrogenada e um processo para a fabricação do mesmo.

10 A presença de uma matriz nitrogenada implica em uma fabricação por sinterização reativa. O nitrogênio, geralmente fornecido por uma atmosfera de nitrogênio, reage então durante a sinterização para formar uma matriz nitrogenada, por exemplo, de SiAlON, que serve de ligante para um granulado, por exemplo, de carbureto de silício, de SiAlON ou de alumina. Na seqüência do relatório descritivo, estes produtos são qualificados de materiais “com matriz nitrogenada”.

15 Os produtos sinterizados com matriz nitrogenada devem ser distinguidos dos produtos fabricados por sinterização não reativa, por exemplo, por sinterização de uma mistura de pós de Si_3N_4 e de BN. Nos processos de sinterização não reativos, o nitrogênio adicionado pelas matérias primas não reage ou reage pouco durante a sinterização, da cal (CaO) ou da magnésia (MgO) que são correntemente utilizadas para facilitar a sinterização. A sinterização não reativa conduz a uma aglomeração dos grãos, 20 sem criação de uma matriz ligante. A sinterização não reativa é mais onerosa do que a sinterização reativa. Além disso, ela conduz a produtos que têm um encolhimento elevado por ocasião de sua sinterização.

25 Os produtos sinterizados com matriz nitrogenada devem igualmente ser distinguidos dos produtos que não envolvem grãos. As propriedades destes últimos produtos são geralmente muito diferentes, em particular no que se refere à condutividade térmica e a resistência à corrosão.

Produtos refratários com matriz nitrogenada de nitreto de silício ou de SiAlON são, por exemplo, descritos na US 2.752.258, na EP 0 153 000 ou na US 4.533.646 que descreve um produto à base de coríndon

ligado por nitrato formado in situ por reação da atmosfera de cozimento com componentes da mistura, em particular com pós de silício e de alumina. Estes produtos são ainda conhecidos da US 4 243 621 que descreve produtos do tipo SiAlON ou da US 4.038.092. Para melhorar a resistência mecânica de um produto de nitrato de silício com matriz nitrogenada, a US 4.038.092 recomenda impregnar a superfície deste produto sinterizado com alumina e cozê-lo sob atmosfera de nitrogênio. Daí resulta uma camada superficial de SiAlON que reforça a resistência do produto sinterizado.

Os materiais de cerâmica sinterizados com matriz nitrogenada, em particular, os materiais com matriz de nitrato de silício ou de SiAlON, formam, entretanto, estruturas mais ou menos cristalizadas, de preferência alongadas ou aciculares, tipicamente com um diâmetro de 0,1 a 2 μm e de comprimento que chega até 1000 μm aproximadamente. Estas estruturas especiais formam na superfície das peças fabricadas uma camada de poeira, contínua ou não, pouco aderente. Esta camada pulverulenta traz problemas, especialmente de adesão com os cimentos de argamassa. Ela pode também sensibilizar as peças à oxidação e conduzir, em certas condições, a fenômenos de corrosão acelerada. Enfim, esta camada pulverulenta pode ser mais ou menos regular e variável de uma peça para outra e gerar variações de cor, que não são desejadas pelo usuário.

Para resolver estes problemas, as peças são às vezes escovadas depois do cozimento. Porém esta operação é fastidiosa e onerosa.

Existe, portanto, uma necessidade de um produto de cerâmica sinterizado com matriz nitrogenada com propriedades de superfície melhoradas e que possa ser fabricado por processos menos onerosos do que aqueles da técnica anterior.

O objetivo da invenção é satisfazer esta necessidade. De acordo com a invenção, atingiu-se este objetivo por meio de um produto de cerâmica sinterizado que envolve um granulado ligado por uma matriz

nitrogenada, notável pelo fato de que pelo menos um agente antipoeiras escolhido entre o cálcio e o boro está presente em uma camada superficial do produto, a proporção em massa do conjunto dos ditos agentes antipoeiras na dita camada superficial sendo superior àquele medido sob a dita camada. For

5 “sob a camada superficial”, entende-se uma região do produto que se estende diretamente sob a camada superficial. De preferência esta região se estende no máximo até 5 cm, de preferência no máximo até 500 μm sob a camada superficial. Em outras palavras, para determinar se a proporção em massa de agentes anti-poeiras sob a camada superficial for inferior àquele nesta

10 camada, comparam-se as proporções médias de agentes anti-poeiras na camada superficial e em uma camada de uma espessura de no máximo 5 cm, de preferência, de no máximo 500 μm que estende diretamente sob a camada superficial.

Em um modo de realização da invenção, a proporção de agente

15 antipoeiras da camada superficial é superior àquela medida em um ponto qualquer do produto situado sob esta camada superficial, ou seja, que a região “sob a camada superficial” compreende todo o produto, com exceção da camada superficial.

A fronteira entre a “camada superficial” de um produto e a

20 região “sob camada superficial” é determinada pela profundidade a partir da qual, penetrando-se desde a superfície em direção ao centro do produto, a proporção de agente (s) anti-poeiras permanece sensivelmente constante em função da profundidade, esta proporção devendo ser mantida constante durante pelo menos 500 μm depois da fronteira. De acordo com a invenção, a

25 proporção de agente (s) antipoeiras se estabiliza então em um valor inferior àquele medido, em média, na camada superficial.

Denomina-se, portanto, “camada superficial” de um produto a parte periférica deste produto que se estende desde a sua superfície até esta fronteira. No caso em que os agentes antipoeiras são depositados na peça

bruta, a camada superficial corresponde à região que se estende desde a superfície do produto até o final da zona de difusão possível dos agentes antipoeiras depositada.

Sem que seja possível atualmente fornecer uma explicação teórica para este fenômeno, os inventores constataram que, de maneira surpreendente, a presença de cálcio e/ou de boro na superfície de um produto nitrogenado sinterizado, que resulte, por exemplo, de um depósito sobre a peça bruta, corresponde a uma diminuição considerável da proporção de partículas não aderentes sobre este produto. Da agora em diante não será, portanto mais necessária uma escovação do produto sinterizado.

A camada superficial se estende, de preferência, a toda a superfície do produto, porém pode igualmente se estender somente a uma parte da mesma.

O produto sinterizado de acordo com a invenção apresenta ainda, de preferência, uma ou diversas características a seguir:

- O granulado e a matriz são de materiais refratários.
- A camada superficial apresenta uma proporção em massa de agentes antipoeiras (boro + cálcio) superior ou igual a 0,25%.
- A camada superficial apresenta uma proporção de cálcio ou de boro superior à proporção de cálcio ou de boro, respectivamente, do material sob esta camada superficial.

- Toda a superfície do produto está recoberta de uma camada superficial que apresenta uma proporção de cálcio e/ou uma proporção de boro superior (es) à proporção de cálcio e/ou à proporção de boro, respectivamente, sob a dita camada. De preferência, a região do produto sob a camada superficial é constituída de um único material.

- O cálcio e/ou o boro está presente sob a forma de pelo menos um composto de cálcio e/ou pelo menos um composto de boro, respectivamente, estes compostos sendo, de preferência, compostos não

oxidados, ou seja, desprovidos de oxigênio.

- O composto de cálcio é escolhido, de preferência, no grupo formado pelos óxidos, carburetos, nitretos, fluoretos, pelas ligas metálicas, os compostos organo metálicos contendo cálcio e, de preferência ainda, entre CaB_8 , CaSiO_3 e CaCO_3 e o composto de boro é, de preferência, escolhido no grupo formado pelos óxidos, carburetos, nitretos, fluoretos, pelas ligas metálicas, pelos compostos organo metálicos contendo boro, em particular B_4C , CaB_8 , BN , TiB_2 ou H_3BO_3 , de preferência no grupo formado por B_4C e CaB_8 , de preferência agora o composto de boro é CaB_8 .

10 - A dita camada superficial apresenta uma espessura inferior a 1000 μm , de preferência inferior a 500 μm .

- Na dita camada superficial do produto, a proporção de boro é superior a 0,05% e/ou a proporção de cálcio é superior a 0,2% e, sob a dita camada a proporção de boro é inferior a 0,05% e/ou a proporção de cálcio é inferior a 0,2%, respectivamente, em percentagens em massa.

15 - O granulado envolve grãos de nitreto de silício e/ou de SiAlON e/ou de carbureto de silício e/ou de alumina.

- A proporção em massa de agente (s) antipoeiras na camada superficial é, em média, superior de pelo menos 10%, de preferência de pelo menos 20%, àquela medida sob a camada superficial, na base da proporção medida na camada superficial.

20 - Sem considerar os agentes antipoeiras, a composição do produto na camada superficial é sensivelmente idêntica à da região sob a camada superficial. Esta característica é especialmente obtida quando o agente antipoeiras for aplicado em uma peça bruta, eventualmente com outros produtos, como um diluente, eliminados por ocasião da sinterização.

25 A invenção refere-se igualmente a uma peça bruta capaz de formar uma matriz nitrogenada por sinterização reativa, a peça bruta contendo pelo menos um agente antipoeiras escolhido entre o cálcio e o boro, a

proporção em massa do conjunto dos ditos agentes antipoeiras em uma camada superficial do produto sendo superior àquela medida sob a dita camada. De preferência, a peça bruta acha-se revestida de uma composição que contém o dito e dito agente antipoeiras.

5 De preferência a peça bruta de acordo com a invenção apresenta características que permitem a sua transformação por sinterização em um produto nitrogenado sinterizado de acordo com a invenção. Em particular, de preferência, ela apresenta uma ou diversas características opcionais a seguir:

10 - A peça bruta envolve grãos de nitreto de silício e/ou de SiAlON e/ou de carbureto de silício e/ou de alumina, de preferência de carbureto de silício e/ou de alumina.

- A peça bruta envolve um precursor de nitreto. A sinterização da peça bruta conduz então a uma matriz de nitreto, de preferência de Si_3N_4 .

15 - A camada superficial apresenta uma proporção de cálcio ou de boro superior à proporção de cálcio ou de boro, respectivamente, do material sob esta camada superficial.

Denomina-se “granulado” um conjunto de grãos refratários dos quais pelo menos 90% em massa possuem um tamanho compreendido entre 50 μm e 5 mm.

20 Denomina-se “SiAlON” qualquer composto formado por uma solução sólida que contém uma proporção não nula de nitrogênio (N), de alumínio (Al), de oxigênio (O) e de silício (Si). Existem diferentes formas de SiAlON, por exemplo, os β' SiAlON de fórmula $\text{Si}_{8-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ para o qual o índice z é superior restritamente a zero ou os O' SiAlON de fórmula $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{x+1}\text{N}_{2-x}$ para o qual o índice x é superior a 0. A invenção, no entanto, não está limitada a um SiAlON em particular.

Por “matriz”, entende-se uma fase cristalizada ou não, que garanta uma estrutura contínua entre os grãos e obtida por ocasião do

tratamento térmico (também denominado sinterização) partindo dos precursores adicionados à mistura, de preferência sob a forma de pós de diâmetro mediano inferior a 200 microns. Por “proporção de cálcio e/ou de boro”, entende-se a percentagem em massa de cálcio e/ou de boro, respectivamente, qualquer que seja a sua forma, ou seja, sob a forma de cálcio/boro elementar ou de um composto de cálcio/boro.

A invenção refere-se igualmente a um processo de fabricação de um produto de cerâmica sinterizado com matriz nitrogenada, que compreende um depósito de boro e/ou de cálcio sobre pelo menos uma parte da superfície de uma peça bruta, depois uma sinterização reativa de maneira a fabricar um produto de acordo com a invenção.

O depósito de boro e/ou de cálcio pode tomar a forma de uma incorporação na massa superficial da peça bruta e/ou de uma aplicação de um revestimento sobre a peça bruta.

Vantajosamente, a incorporação de boro e/ou de cálcio e/ou a aplicação de um revestimento que contenha boro e/ou cálcio à superfície da peça bruta, portanto antes da sinterização, é totalmente compatível com o processo de cozimento, especialmente a eliminação do ligante e a difusão de nitrogênio até o centro das peças do sinterizador.

As condições que permitem uma sinterização reativa dependem das matérias primas empregadas e são bem conhecidas do perito na técnica.

De preferência, o processo de acordo com a invenção compreende as seguintes etapas: a) preparação de uma peça bruta; b) deposição, sobre pelo menos uma parte da superfície da peça bruta preparada, de uma composição de revestimento que contenha boro e/ou cálcio; c) antes ou depois da etapa b), secagem da peça bruta, d) cozimento da peça bruta revestida e seca, sob atmosfera redutora nitrogenada ou eventualmente se a peça bruta contiver nitrogênio, sob uma atmosfera não oxidante qualquer, a

uma temperatura compreendida entre 1300 e 1600 °C, de maneira a obter um produto sinterizado com matriz nitrogenada, a composição de revestimento sendo escolhida de maneira que o produto sinterizado seja de acordo com a invenção.

5 De preferência, na etapa b), deposita-se pelo menos 0,1 g de matérias secas por metro quadrado de superfície revestida e/ou no máximo 70 g de matérias secas por metro quadrado de superfície revestida. De preferência ainda, deposita-se sobre a peça bruta as seguintes quantidades de boro e/ou de cálcio:

10 - na ausência de boro, pelo menos 1,6 grama, de preferência pelo menos 3,2 gramas, de cálcio (Ca) por metro quadrado de superfície revestida e por percentagem de nitrogênio na composição global do produto sinterizado final;

- na ausência de cálcio na composição de revestimento, pelo
15 menos 1,2 grama, de preferência pelo menos 2,4 gramas, de boro (B) por metro quadrado de superfície revestida e por percentagem de nitrogênio na composição do produto sinterizado final;

- na presença de boro e de cálcio na composição de revestimento, pelo menos 0,4 grama, de preferência pelo menos 0,8 grama, de
20 cálcio (Ca) e/ou pelo menos 0,6 grama, de preferência pelo menos 1,2 grama de boro (B) por metro quadrado de superfície revestida e por percentagem de nitrogênio na composição do produto sinterizado final.

Salvo menção contrária, todas as percentagens são percentagens em massa.

25 O processo de acordo com a invenção descrito antes envolve uma primeira etapa de preparação de uma peça bruta (etapa a)). São conhecidos numerosos processos pelo perito na técnica para esta finalidade. Em particular, pós das matérias primas (pós metálicos, óxidos) podem ser misturados a um ou a diversos aditivos, bem conhecidos e bem misturados

para formar uma carga de partida.

Os aditivos podem especialmente compreender aditivos de prensagem. Estes aditivos compreendem plastificantes, por exemplo, amidos modificados ou polietileno glicol e lubrificantes, por exemplo, óleos solúveis ou derivados de estearatos.

Os aditivos compreendem igualmente, classicamente, um ou diversos ligantes cuja função é formar com as matérias primas uma massa suficientemente rígida para conservar a sua forma até o final da etapa c). A escolha do ligante depende da forma desejada.

Pode ser utilizado qualquer ligante conhecido ou mistura de ligantes conhecidos. Os ligantes são, de preferência, “temporários”, ou seja, eles são eliminados em todo ou em parte por ocasião das etapas de secagem e de cozimento da peça. De preferência ainda, pelo menos um dos ligantes temporários é uma solução de derivados de amido modificado, uma solução aquosa de dextrina ou de derivados da lignona, uma solução de um agente de síntese tal como o álcool polivinílico, uma resina fenólica ou outra resina do tipo epóxi, um álcool furfurílico ou uma misturas dos mesmos. De preferência ainda, em pelo menos uma das cargas, a quantidade do ligante temporário está compreendida entre 0,5 e 7% em peso em relação ao peso das matérias primas da carga.

Adiciona-se igualmente classicamente água à carga de partida.

As quantidades destes aditivos e da água adicionada são aquelas empregadas classicamente por ocasião da fabricação dos produtos sinterizados nitrogenados de acordo com a técnica anterior.

A mistura das matérias primas e dos aditivos prossegue até a obtenção de uma carga de partida sensivelmente homogênea.

A carga de partida é em seguida disposta em um molde, depois é submetida a uma compressão por aplicação de uma força sobre a superfície superior da carga capaz de transformá-la em uma peça bruta suscetível de ser

sinterizada. Uma pressão específica de 300 a 600 kg/cm² é apropriada. A prensagem é de preferência efetuada de maneira uniaxial ou isostática, por exemplo, por meio de uma prensa hidráulica. Esta pode ser vantajosamente completada por uma operação de trituração, de martelada manual ou pneumática ou de vibração.

Obtém-se então uma peça bruta que pode ser desenformada. Alternativamente, pode-se preparar uma massa pondo-se em suspensão um pó de matérias primas em um líquido, por exemplo, em água, com ou sem aditivos tais como ligantes, de preferência temporários, dispersantes, desfloculantes, polímeros etc. A massa é despejada em um molde poroso, depois o líquido é retirado do molde até endurecer. A peça bruta obtida é então desenformada. Independentemente da preparação da peça bruta, prepara-se uma composição de revestimento que contém boro e/ou cálcio, de preferência compostos de boro e/ou de cálcio (etapa b)).

Para fabricar a composição de revestimento, pode-se misturar um pó contendo boro e/ou cálcio com um diluente aquoso ou não aquoso, por exemplo, água até a obtenção de uma composição homogênea.

De preferência, é escolhido um pó utilizado de maneira que pelo menos 90% em massa das partículas apresentem um tamanho inferior a 300 µm, de preferência inferior a 200 µm, de preferência ainda inferior a 100 µm. O produto de acordo com a invenção apresenta então uma melhor capacidade de aderir aos cimentos de argamassa.

De preferência, a aplicação da composição de revestimento é efetuada antes que os ligantes endureçam. Ela pode ser realizada por projeção (por pulverização, por exemplo) ou por aplicação direta sobre a superfície (com pincel ou rolo), até mesmo por imersão se o diluente da composição de revestimento não apresentar problema de desintegração da peça bruta. O teor de matérias secas da composição de revestimento é determinado em função do modo de aplicação escolhido.

De preferência, deposita-se na superfície da peça bruta de 0,1 a 70 g de matérias secas por metro quadrado de superfície, uma deposição em massa superior a 70 g/m² que conduz dom efeito a problemas de aplicação. A espessura da camada de deposição é de preferência de 500 μ m no máximo, após o cozimento. Vantajosamente, o aspecto do produto final é assim preservado. A quantidade de matérias secas a serem depositadas por metro quadrado de superfície e a presença eventual de aditivos permite que o perito na técnica escolha o modo melhor adaptado.

Na etapa c), a peça bruta pelo menos parcialmente revestida com a composição de revestimento é submetida a uma secagem, por exemplo, por permanência em uma estufa à temperatura e higrometria controladas, segundo processos clássicos. A secagem pode ser efetuada a uma temperatura moderadamente elevada. De preferência ela é efetuada a uma temperatura compreendida entre 110 e 200 °C. Ela dura classicamente entre 10 horas uma semana de acordo com o formato da peça, até que a umidade residual da peça seja inferior ou igual a 0,5%.

A peça é em seguida classicamente sinterizada, ou seja, densificada e consolidada por um tratamento térmico (etapa d)), em condições bem conhecidas que permitam uma sinterização reativa. A peça bruta pode ser colocada sob uma atmosfera não oxidante se o nitrogênio for fornecido pelas matérias primas, por exemplo, por um pó de SiAlON ou sob atmosfera redutora de nitrogênio. A adição do nitrogênio pelas matérias primas é particularmente vantajosa para as peças de grandes dimensões e/ou pouco porosas, no seio das quais o nitrogênio gasoso possa ter dificuldades em penetrar.

A pressão está, de preferência, à pressão atmosférica, porém, podia ser conveniente uma pressão mais alta. A temperatura máxima do patamar está compreendida entre 1300 e 1600 °C a fim de formar a ou as fases de nitretos da matriz ligante. Durante a sinterização reativa, o nitrogênio

reage com as matérias primas da carga para formar uma matriz nitrogenada capaz de ligar os grãos desta carga. Daí resulta um produto monolítico sinterizado de acordo com a invenção, que, de maneira surpreendente, apresente uma proporção reduzida de partículas não aderentes.

5 Este produto apresenta uma cor externa mais escura e homogênea do que aquela de um produto não tratado. Esta cor pode chegar até o cinza esverdeado.

Os exemplos não limitativos a seguir são fornecidos com o objetivo de ilustrar a invenção.

10 - Para caracterizar a proporção de partículas não aderentes (teste nº 1), cola-se uma fita adesiva de 48 mm de largura, por exemplo, do tipo Scotch® Box Sealing Tape 355 (poliéster e resina de borracha sintética), sobre a superfície do produto testado, depois se retira a mesma. Renova-se a operação até que todas as partículas não aderentes tenham sido destacadas desta
15 superfície. Verifica-se por observação ao microscópio eletrônico de varredura da superfície colante da fita que apenas as partículas não aderentes e não os grãos (que apresentem um diâmetro superior a 200 microns), tenham sido destacadas. Pesa-se em seguida a massa arrancada e leva-se de volta para a superfície da fita adesiva colada sobre o produto testado para obter o índice
20 T_w , em g/m^2 . Esta medida está acoplada a uma observação da superfície do produto testado com microscópio eletrônico de varredura fim de verificar que todas as partículas não aderentes tenham sido bem destacadas.

- A medida das fases cristalizadas presentes à superfície do produto testado é efetuada por Difrações em Raios X.

25 - As proporções de nitrogênio (N) nos produtos foram medidas por meio de analisadores do tipo LECO (LECO TC 436 DR; LECO CS 300). Os valores fornecidos são percentagens em massa.

- A proporção de cálcio e/ou de boro foi medida, localmente, por uma sonda espectroscópica com dispersão de energia (EDS em inglês) ou,

para o cálcio, por microsonda com dispersão de onda (WDS em inglês) e, em média sobre a deposição, por análise química.

- Os testes de oxidação foram efetuados segundo a norma ASTM C863. As amostras (tipicamente, de tamanho de 25 x 25 x 120 mm) são submetidas a um teste de pelo menos 100 horas a 900 °C sob atmosfera saturada de vapor d'água. As medidas de massa e de volume são Indicadores do nível de oxidação.

- Um primeiro teste de corrosão foi efetuado observando-se o grau de ataque de um conjunto de dois corpos de prova ligados por uma junção de cimento, na zona das junções entre a junta e os corpos de prova, depois de ter feito girar este conjunto a 2 cm/s, sob argônio, em uma escória de alto forno e de ferro fundido a 1500 °C durante 4 horas.

- De acordo com um segundo teste de corrosão, o conjunto dos dois corpos de prova ligados por uma junta de cimento foi posto em rotação, a 2 cm/s, sob argônio, em um banho criolítico em meio oxidante a 1030 °C com insuflação de ar seco a 1 litro/minuto durante 8 horas. O banho criolítico apresentava tipicamente uma composição em massa a seguir: 80% de criolita, 13% de fluoreto de alumínio, 5% de alumina, o resto consistindo de impurezas.

Produtos do tipo SiC/Si₃N₄ (produto A), SiC/SiAlON (produto B) e Coríndon/SiAlON (produto C) foram testados. A tabela 1 fornece as cargas de partida, em percentagens em massa.

Tabela 1

	A	B	C
Matérias primas (% em massa em relação ao total das matérias primas)			
Mistura de grãos e de pós de SiC	86	80	
Mistura de grãos e de pós de coríndon negro			80
Pó de silício metálico (D50 < 200 microns)	14	8	7
Pó de alumínio metálico (< 200 microns)		3	5
Pó de silício metálico (D50 < 200 microns)		9	8
Pó de alumínio metálico (< 200 microns)		3	5
Total de matérias primas	100	100	100
Adições ¹			
Lignona adicionada	2,5		
Amido ou derivado adicionado	1	1	1

Óleo solúvel ou lubrificante adicionado	<1		
Água adicionada	2,5-3,5	4-6,5	4-6,5

¹ As adições são fornecidas em percentagens em massa em relação à massa total das matérias primas (misturas de grãos e de pós minerais e metálicos)

90% em massa das partículas da mistura de grãos e de pós de SiC utilizado têm um tamanho compreendido entre 0,05 e 5 mm.

5 90% em massa das partículas da mistura de grãos e de pós de coríndon negro utilizado têm um tamanho compreendido entre 0,05 e 5 mm.

Os produtos A, B e C são fabricados da seguinte.

10 Procede-se a princípio a uma agitação intensiva por meio de um misturador do tipo Eirich, durante 5 a 20 minutos, das matérias primas, dos aditivos e da água, em proporções da tabela 1, de maneira a constituir uma carga de partida.

A carga de partida está disposta em um molde de dimensões 230*114*130 mm, depois é prensada a uma pressão específica tipicamente de 500 Kg/cm² a fim de obter uma peça bruta de formato 230*114*65 mm.

15 Após a retirada do molde, pulveriza-se com pistola sobre a peça bruta uma composição de revestimento de CaCO₃, ou de CaSiO₃, ou de B₄C, ou de CaB₈.

20 A composição de revestimento é preparada por mistura de 15 a 30 g de pó de CaCO₃ (tipo OMYA; diâmetro médio (D50) de 4 µm) ou de B₄C (pó D50 de 10 microns fornecido pela sociedade ESK), ou de CaSiO₃ (97% em massa das partículas que passam através de uma peneira a 50 µm; pó fornecido pela sociedade Nordkalk Partek) ou de CaB₈ (D50 < 45 microns, fornecido pela sociedade ESK), com 100 a 250 g de água destilada, depois agitação manual de maneira a obter uma solução homogênea.

25 O aparelho de projeção é tipicamente um pistola de pintura do tipo Aerógrafo Spray Gun 9011 HVLP fornecida pela Asturo. Uma distância de pulverização típica é de 80 cm da peça bruta. A quantidade depositada por unidade de superfície é controlada por pesagem de alvos calibrados dispostos

em torno da peça a ser revestida.

Deixa-se em seguida a peça bruta revestida ao ar livre até que a umidade residual seja inferior a 0,5%.

5 Enfim cozinhou-se sob atmosfera não oxidante de nitrogênio a uma temperatura compreendida entre 1300 e 1600 °C.

A tabela 2 a seguir fornece as composições dos produtos sinterizados obtidos, em percentagens em massa, sem consideração dos agentes anti-poeiras.

Tabela 2

	A	B	C
SiC	78	76	
Al ₂ O ₃ sob a forma de coríndon		4	84
Fase ligante nitreto sob a forma de Si ₃ N ₄	20		
Fase ligante nitreto sob a forma de SiAlON		16	15
Impurezas e fases não cristalizadas	2	2	1

10 A tabela 3 a seguir ilustra a eficiência em termo de redução da proporção de partículas não aderentes Tw em função da concentração de diferentes formas de adições à base de cálcio e /ou de boro, para as três famílias de produtos A, B e C.

15 As quantidades de CaCO₃, CaSiO₃, B₄C e CaB₈ expressas em g/m² e as quantidades de cálcio e de boro expressas em g/m² e por percentagem de nitrogênio no produto, são as quantidades aplicadas sobre a peça bruta e não as quantidades medidas sobre a peça sinterizada.

Tabela 3

	A			B			C		
Taxa em nitrogênio % em massa	8,5%			9%			5%		
Índice Tw de acordo com o teste no. 1 sobre o produto de referência não tratado (g/m ²)	6,5			12			12		
% em número de partículas não aderentes eliminadas (Tw sobre o produto tratado/Tw sobre o produto não tratado)	50%	75%	90%	50%	75%	90%	50%	75%	90%
CaCO ₃ em g/m ²	4	8	10	3	6	8	2	5	7,5
Ca em g/m ² por % de nitrogênio	0,25	0,49	0,82	0,20	0,40	0,53	0,16	0,40	0,80
CaSiO ₃ em g/m ²	3	7	10	3	7	10	3	7	10

Ca em g/m ² por % de nitrogênio	0,16	0,37	0,52	0,17	0,40	0,57	0,20	0,49	0,88
B ₄ C em g/m ²	1	1,8	3	1	3,1	3	1	2,3	3
B em g/m ² por % de nitrogênio	0,12	0,22	0,36	0,13	0,28	0,40	0,16	0,35	0,47
CaB ₆ em g/m ²	0,7	1,5	2,5	0,7	1,8	2,5	0,5	1,5	2,5
Ca em g/m ² por % de nitrogênio	0,04	0,09	0,15	0,04	0,10	0,16	0,04	0,11	0,19
B em g/m ² por % de nitrogênio	0,07	0,14	0,24	0,07	0,17	0,26	0,08	0,19	0,31
Ca+B em g/m ² por % de nitrogênio	0,11	0,23	0,38	0,12	0,27	0,42	0,10	0,30	0,50

Constata-se que a percentagem de partículas não aderentes eliminadas aumenta com a quantidade de cálcio ou de boro aplicada sobre a superfície da peça bruta. Para uma mesma percentagem de partículas não aderentes eliminadas aumenta, esta quantidade varia igualmente de acordo com o tipo de produto tratado.

Para um dado produto, para obter uma determinada percentagem de partículas não aderentes eliminadas, constata-se que é necessário fornecer mais cálcio, em g/m², do que boro. De preferência, a composição de revestimento é portanto uma composição que contém pelo menos boro.

Além disso, constata-se que uma adição combinada de cálcio e de boro produz um efeito de sinergia notável, permitindo assim reduzir vantajosamente a quantidade elementar total adicionada.

Dois produtos de materiais de fase ligante da mesma natureza, por exemplo, os dois produtos B e C em SiAlON, podem conter proporções de nitrogênio diferentes. É portanto útil comparar as proporções de cálcio ou de boro por metro quadrado em relação à proporção em massa de nitrogênio no produto.

Constata-se que na presença de boro é preciso depositar pelo menos 0,04 grama de cálcio elementar por m² de superfície e por percentagem de nitrogênio na composição do produto (pelo menos 0,16 g/m².%N sem adição conjunta de boro) para eliminar pelo menos a metade das partículas não aderentes. Na presença de cálcio, é preciso pelo menos 0,06 grama de

elemento boro por m^2 de superfície e por percentagem de nitrogênio na composição do produto (pelo menos $0,12 \text{ g/m}^2, \%N$ sem adição em conjunto de cálcio) para eliminar pelo menos a metade das partículas não aderentes.

De preferência, para garantir uma eliminação quase-total das partículas não aderentes, as proporções são aproximadamente 10 a 20 vezes superiores: É necessário, portanto, de preferência, na presença de boro depositar pelo menos 0,4 grama, de preferência pelo menos 0,8 grama, de cálcio elementar por m^2 de superfície e por percentagem de nitrogênio (pelo menos $1,6 \text{ g/m}^2, \%N$ de preferência $3,2 \text{ g/m}^2, \%N$ sem adição conjunta de boro) e pelo menos 0,6 grama, de preferência 1,2 grama de boro elementar por m^2 de superfície e por percentagem de nitrogênio na composição do produto (pelo menos $1,2 \text{ g/m}^2, \%N$, de preferência $2,4 \text{ g/m}^2, \%N$ sem adição conjunta de cálcio),

As observações microscópicas (MEB) dos produtos A e C tratados de acordo com a invenção são coerentes com os resultados do teste nº1 (tabela 3). De maneira surpreendente, as análises por Difração em Raios X demonstram a presença de anortina na superfície do material C tratado com pelo menos $0,5 \text{ g/m}^2$ de cálcio. As retiradas sob as camadas superficiais dos produtos A e C apresentam tipicamente uma concentração de boro $< 0,05\%$ e de cálcio $< 0,2\%$ medida por análise química e expressa em percentagens em massa. Ao contrário, a camada superficial dos produtos de acordo com a invenção revestidos com uma composição que contém um composto de cálcio e/ou um composto de boro apresentam uma concentração de boro $> 0,05\%$ e/ou de cálcio $> 0,2\%$, em percentagens em massa. Uma análise por microsonda permite também avaliar quantitativamente a concentração em massa, por exemplo, de cálcio, nesta camada superficial.

Os testes de associação efetuados em argamassa efetuados sobre produtos A, B e C revestidos de acordo com a invenção, com os cimentos refratários classicamente utilizados para as peças A, B e C não

revestidas conhecidas, não revelam problema especial de adesão ou de comportamento termomecânico, especialmente nas faixas de deposição (g/m^2 ou $\text{g/m}^2.\%N$) mencionados acima.

Os testes de oxidação demonstram que a deposição permanece
5 coerente pois não se produz fenômeno de descascamento. O primeiro teste de corrosão foi realizado em dois corpos de prova em material C indicado. Este teste não apresenta ataque preferencial no nível da junta entre os dois corpos de prova tratados quando menos de 70 gramas de CaCO_3 em são aplicados por metro quadrado, sejam aproximadamente 5,6 gramas de cálcio por metro
10 quadrado e por percentagem de nitrogênio no produto quando a deposição foi realizada com CaCO_3 .

O segundo teste de corrosão foi realizado em dois corpos de prova de material A unidos por argamassa. Não se apresenta corrosão preferencial no nível da junta ou da superfície tratada quando menos 60
15 gramas de pó B_4C é aplicado por metro quadrado, sejam aproximadamente 7,2 gramas de boro por metro quadrado e por percentagem de nitrogênio produto se a deposição foi realizada com B_4C .

Como nos pareceu claramente neste instante, a invenção fornece uma solução para adaptar, a um custo reduzido qualquer processo
20 atual de fabricação de produtos de cerâmica nitrogenados sinterizados para que os ditos produtos não apresentem mais partículas não aderentes à sua superfície. Basta com efeito incorporar aplicar um agente anti-poeiras encolhido entre cálcio, boro ou uma mistura dos mesmos sobre peça bruta antes da sinterização.

25 Evidentemente, a presente invenção não está limitada aos modos de realização descritos fornecidos a título de exemplos ilustrativos e não limitativos.

Além disso, a aplicação de uma composição de revestimento na superfície de uma peça bruta não é a única via para fabricar um produto de

cerâmica de acordo com a invenção. Por exemplo, um filme ou uma camada de pó em um material que contém cálcio e/ou boro poderia estar disposto sobre pelo menos uma parte da superfície interior do molde, antes do despejo da carga de partida.

5 O importante é que cálcio e/ou boro esteja presente na superfície da peça bruta antes da sinterização.

 A composição de revestimento não está necessariamente sob forma líquida, nem depositada sob a forma de uma camada contínua. Por exemplo, um pó contendo cálcio e/ou boro poderia ser projetada para a
10 superfície da peça bruta.

REIVINDICAÇÕES

1. Produto de cerâmica sinterizado comportando um granulado ligado por uma matriz nitrogenada, caracterizado pelo fato de que pelo menos um agente anti-poeiras escolhido entre o cálcio e o boro está presente em uma
5 camada superficial do produto, a proporção em massa do conjunto dos ditos agentes anti-poeiras na dita camada superficial sendo superior à medida sob a dita camada.

2. Produto de cerâmica sinterizado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o granulado e a matriz são de
10 materiais refratários.

3. Produto de cerâmica sinterizado de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a camada superficial apresenta uma proporção em massa de agentes anti-poeiras superior ou igual a 0,25%.

15 4. Produto de cerâmica sinterizado de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a camada superficial apresenta uma proporção de cálcio ou de boro superior à proporção de cálcio ou de boro, respectivamente, sob esta camada superficial.

20 5. Produto de cerâmica sinterizado de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o cálcio e/ou o boro está presente sob a forma de pelo menos um composto de cálcio e/ou pelo menos um composto de boro; respectivamente.

25 6. Produto de cerâmica sinterizado de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o composto de cálcio e/ou o composto de boro é um composto não óxido.

7. Produto de cerâmica sinterizado de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o composto de cálcio é escolhido no grupo formado pelos óxidos, carburetos, nitretos, fluoretos, pelas ligas metálicas, pelos compostos organometálicos que contêm cálcio e, em

particular, é escolhido entre CaB_8 , CaSiO_3 e CaCO_3 e o composto de boro é escolhido no grupo formado pelos óxidos, carburetos, nitretos, fluoretos, pelas ligas metálicas, pelos compostos organometálicos que contêm boro, em particular B_4C , CaB_8 , BN , e TiB_2 e H_3BO_3 .

5 8. Produto de cerâmica sinterizado de acordo com uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a camada superficial apresenta uma espessura inferior a 500 μm .

10 9. Produto de cerâmica sinterizado de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que, na camada superficial, a proporção de boro é superior a 0,05% e/ou a proporção de cálcio é superior a 0,2% e, sob a dita camada, a proporção de boro é inferior a 0,05% e/ou a proporção de cálcio é inferior a 0,2%, respectivamente, em percentagens em massa.

15 10. Produto de cerâmica sinterizado de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o granulado comporta grãos de nitreto de silício e/ou de SiAlON e/ou de carbureto de silício e/ou de alumina.

20 11. Processo de fabricação de um produto de cerâmica sinterizado com matriz nitrogenada, caracterizado pelo fato de que compreende uma deposição de boro e/ou de cálcio sobre pelo menos uma parte da superfície de uma peça bruta, depois uma sinterização reativa de maneira a fabricar um produto de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores.

25 12. Processo de fabricação de um produto de cerâmica sinterizado com matriz nitrogenada de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas: a) preparação de uma peça bruta; b) deposição, sobre pelo menos uma parte da superfície da peça bruta preparada, de uma composição de revestimento que contém boro e/ou cálcio; c) antes ou depois da etapa b), secagem da peça bruta, d)

cozimento da peça bruta revestida e seca, sob atmosfera redutora nitrogenada ou eventualmente se a peça bruta contiver nitrogênio, sob uma atmosfera não oxidante qualquer, a uma temperatura compreendida entre 1300 e 1600 °C, de maneira a obter um produto sinterizado com matriz nitrogenada, a
5 composição de revestimento sendo encolhida de maneira que o produto sinterizado seja de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 10.

13. Processo de fabricação de acordo com uma qualquer das reivindicações 11 e 12, caracterizado pelo fato de que se deposita pelo menos 0,1 g de matérias secas por metro quadrado de superfície revestida e/ou no
10 máximo 70 g de matérias secas por metro quadrado de superfície revestida.

14. Processo de fabricação de acordo com uma qualquer das reivindicações 11 a 13, caracterizado pelo fato de que se depositam sobre a peça bruta as seguintes quantidades de boro e/ou de cálcio:

- na ausência de boro, pelo menos 1,6 grama, de preferência
15 pelo menos 3,2 gramas, de cálcio (Ca) por metro quadrado de superfície e par percentagem de nitrogênio na composição do produto sinterizado final;

- na ausência de cálcio, pelo menos 1,2 grama, de preferência pelo menos 2,4 gramas, de boro (B) por metro quadrado de superfície e par percentagem de nitrogênio na composição do produto sinterizado final;

20 - na presença de boro e de cálcio, pelo menos 0,4 grama, de preferência pelo menos 0,8 grama, de cálcio (Ca) e/ou pelo menos 0,8 grama, de preferência pelo menos 1,2 grama de boro (B) por metro quadrado de superfície revestida e por percentagem de nitrogênio na composição do produto sinterizado final.

RESUMO

“PRODUTO DE CERÂMICA SINTERIZADO E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO MESMO”

5 Produto de cerâmica sinterizado que comporta um granulado ligado por uma matriz nitrogenada. De acordo com a invenção, pelo menos um agente anti-poeiras escolhido entre o cálcio e o boro está presente em uma camada superficial do produto, a proporção em massa do conjunto dos agentes anti-poeiras na camada superficial sendo superior àquela medida sob esta camada. Vantajosamente, este produto apresenta uma proporção reduzida
10 de partículas não aderentes a sua superfície.