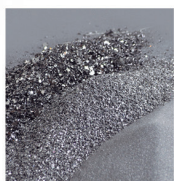


SIKA

Silicon Carbide



Uso do Carbeto de Silício em processos de fundição de ferros fundidos


SAINT-GOBAIN

Uso do carbeto de silício em processos de fundição de ferros fundidos

1. Introdução

O carbeto de silício (SiC) é um componente inorgânico formado a partir da ligação entre um átomo de silício e um átomo de carbono (12% de caráter iônico) [1] com coordenação tetraédrica e massa específica de 3,20 g/cm³. Sua forma natural é conhecida como moissanita, mineral transparente extremamente raro, descoberto em 1905 por Henri Moissan em um meteoro no Arizona, EUA [2]. O mineral encontrado na natureza não é utilizado na indústria, mas sim pelo mercado de jóias e é conhecido como pseudodiamante ou imitação de diamante.

Em 1824, Jöns Jacob Berzelius, cientista sueco, sugeriu pela primeira vez a existência da ligação entre átomos de silício e carbono. Entretanto, apenas em 1891, o primeiro processo de fabricação industrial do SiC foi desenvolvido. Tal avanço tecnológico foi realizado de forma acidental por Edward Goodrich Acheson, assistente de Thomas A. Edson, durante um experimento onde se buscava sintetizar diamante a partir de argila e carbono [1,3]. Acheson acreditou que o produto de seu experimento era uma combinação do carbono (carbon) e da alumina (corundum) proveniente da argila, o que o levou a nomeá-lo carborundum [1,2]. Anos depois se concluiu que esse composto sintetizado era na verdade a combinação de átomos de silício e carbono. O principal processo de produção industrial do SiC é até hoje o Processo Acheson, onde fontes de carbono e sílica são misturadas e levadas a altas temperaturas (próximas a 2600-3000 °C) [1,2]. Neste processo, dois eletrodos são conectados através de uma resistência, usualmente de grafite,

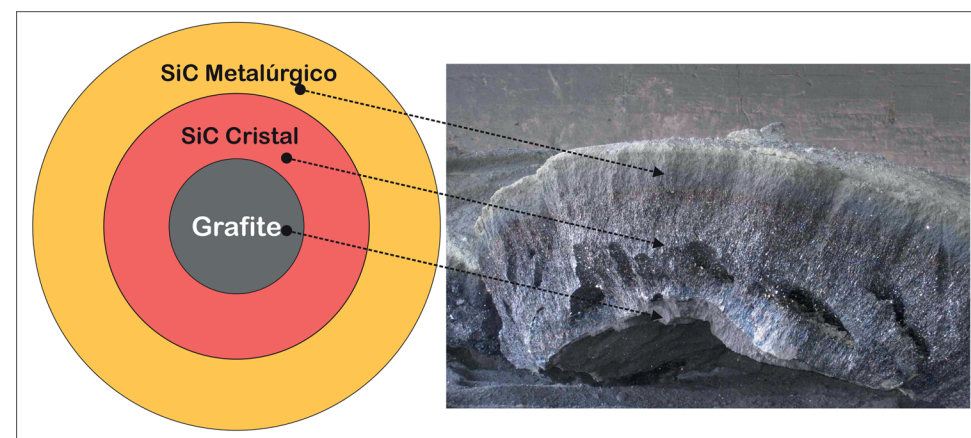
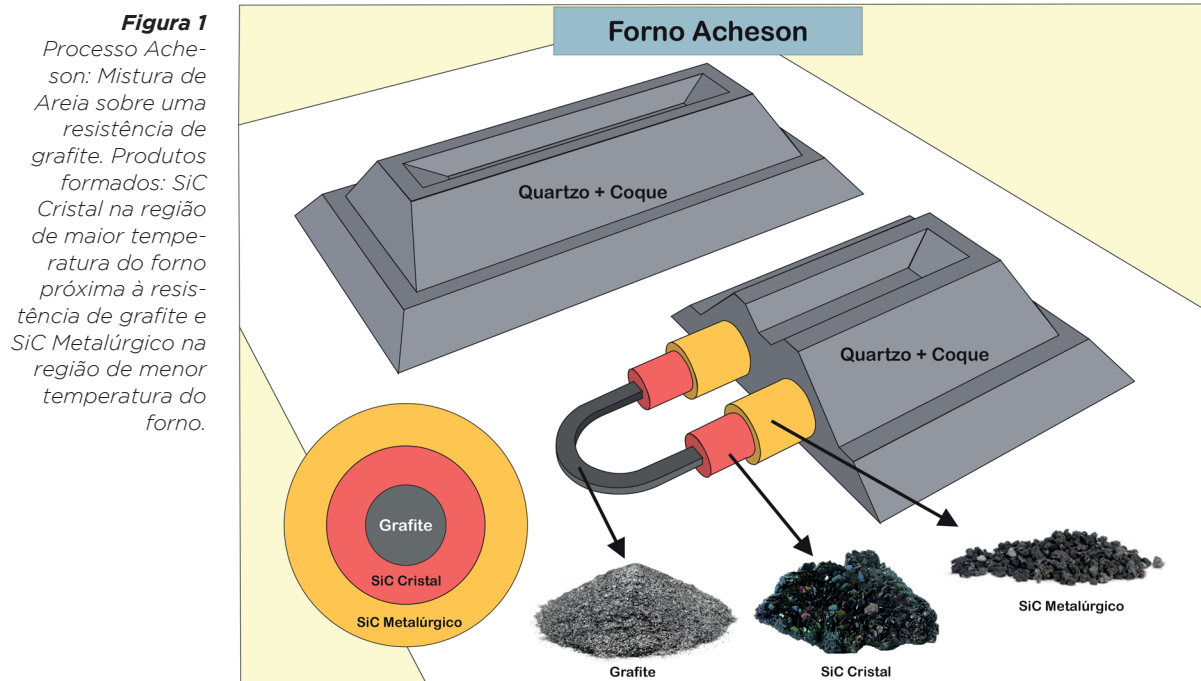
envoltos por uma mistura de coque ou carvão (como fontes de carbono) e quartzo (como fonte de sílica). A mistura é aquecida eletricamente para a formação do SiC segundo a seguinte reação:



O SiC é encontrado em duas estruturas principais: α -SiC e β -SiC. O β -SiC é uma estrutura cristalina transitória não estável a temperatura ambiente, podendo existir nessas condições de forma metaestável por meio de processos especiais em escala laboratorial. Sua formação ocorre em temperaturas inferiores a 2100 °C e sua estrutura cristalina é a cúbica de face centrada [2,3,4]. Esta forma de SiC é única, não apresentando politipos [2-5]. O α -SiC é a forma estável do carbeto de silício, apresentando célula unitária hexagonal ou romboédrica. Importante salientar que este material apresenta politipismo, fenômeno no qual fases termodinamicamente idênticas apresentam estruturas de empilhamento atômico diferentes [2-5]. São conhecidos aproximadamente 250 politipos de α -SiC, apresentando propriedades e características ligeiramente diferentes [1,5]. Desta maneira, o produto final (SiC beneficiado) é uma mistura de diversos politipos e uma combinação das propriedades e características de cada politipo.

2. Carbeto de Silício Metalúrgico

No forno Acheson, existe um gradiente de temperatura que leva a formação de vários politipos de carbeto de silício. Na região do forno com a menor temperatura forma-se uma estrutura cristalina metaestável β -SiC também denominado carbeto de silício metalúrgico. Esta região representa em torno de 45% do forno e pode ser utilizado em fornos cubilô e à indução em fundições e também em fornos painéis e conversores LD em processos siderúrgicos.



3. Produtos de Carbeto de Silício para Fundição

3.1 Grãos de Carbeto de Silício Metalúrgicos



Figura 3

Grãos de Carbeto de Silício Metalúrgico

O grão de carbeto de silício tipicamente possui uma granulometria de 0x10mm. Este material apresenta uma coloração preta e é utilizado em fundições em fornos à indução. Sua pureza pode variar de 70% até 96% dependendo da necessidade de cada fundição. Este material é utilizado no início da montagem da carga metálica isto é, junto à carga fria, preferencialmente próximo à sucata de aço.

3.2 Briquete de Carbeto de Silício



Figura 4

Carbeto de Silício Metalúrgico Briquete

O briquete de carbeto de silício possui um formato tipicamente cilíndrico conforme mostrado na Figura 4. Este material apresenta uma coloração acinzentada. A sua composição apresenta um mínimo de 70% de SiC e aproximadamente 10% de ligante, para sua confecção. No processo de fundição este produto é utilizado em fornos cubilôs durante o carregamento da carga fria.

4. Pureza do Carbeto de Silício Metalúrgico

A Tabela 1 mostra a composição química típica do carbeto de silício metalúrgico. Nota-se que sua pureza é bem elevada, podendo ser aplicado tanto como fonte de silício quanto fonte de carbono. Esta elevada pureza permite menor contaminação de elementos residuais nocivos contidos em outras matérias primas do processo produtivo de ferros fundidos. Neste contexto, o carbeto de silício torna-se uma alternativa favorável como fonte de silício e carbono em ferros fundidos.

Elemento	Teor	Elemento	Teor
SiC	86.50%	Cd	<0.01%
Si - Ligado ao SiC	60.55%	Co	<0.05%
C - Ligado ao SiC	25.95%	Cr	0.07%
C free	6.15%	Mo	<0.05%
SiO2	4.50%	Mn	<0.05%
Al free	0.20%	Ni	<0.05%
Si	0.40%	P	<0.05%
S	0.03%	Sb	<0.05%
H	0.03%	Se	<0.05%
N	0.03%	Sn	<0.05%
Fe	0.70%	Te	<0.05%
Ca	0.30%	Ti	0.03%
Mg	<0.050%	V	0.02%
As	<0.050%	B	-

Tabela 1

Composição química típica do Carbeto de Silício Metalúrgico

4.1 Carbeto de Silício como Fonte de Silício

Tradicionalmente o ferro-silício (FeSi) é utilizado na indústria de fundição como a principal fonte de silício nas ligas de ferro fundido. Sua pureza pode variar de 60% até 75% de silício. Nas últimas décadas, o carbeto de silício tem sido usado como alternativa ao FeSi devido ao baixo nível de impurezas que o mesmo apresenta. O carbeto de silício metalúrgico destaca-se principalmente por seu baixo teor de alumínio dissolvido e “encaixado” no retículo cristalino do SiC (cerca de 0.2%), chamado Al - retículo, como mostrado na Tabela 2.

O ferro-silício padrão, por outro lado, possui teores de alumínio de 2% ou mais. Os tipos com menor teor de alumínio chamados FeSi HP (High Purity) apresentam teores de no máximo 0.1% de alumínio, entretanto são muito mais caros. O alumínio em combinação com o hidrogênio pode causar microporosidades ou também chamados “pinholes” no ferro fundido. Isto acontece porque o alumínio residual favorece a absorção de hidrogênio cuja a fonte pode ser tanto a umidade contida no molde quanto no material de carga. É preciso considerar ainda a possibilidade da chamada “degeneração” da grafita esferoidal causada pelo alumínio na produção de ferro nodular. [7]

Fonte de Silício	Teor de Alumínio
Ferro Silício (FeSi 75%)	Max 2.0%
Ferro Silício Baixo Al (FeSi 75% HP)	Max 0.1%
Ferro Silício (FeSi 90%)	Max 2.5%
Ferro Silício Baixo Al (FeSi 90% HP)	Max 0.1%
Carbeto de Silício (SiC)	Aprox. 0.2%

Tabela 2 - Teor de alumínio residual nas fontes de silício.

4.2 Carbeto de Silício como Fonte de Carbono

O carbeto de silício, como fonte de carbono, na proporção de C SiC: Si SiC = 1 : 2 é notado por seus baixos teores em enxofre, nitrogênio e hidrogênio. A Tabela 3 oferece uma comparação desses teores referentes às principais fontes de carbono atualmente utilizadas.

Carburantes	C Fixo (%)	Enxofre (%)	Nitrogênio (PPM)	Hidrogênio (PPM)
Grafita de Eletrodos	99	0.05	150	100
Coque de Petróleo Calcinado	98	1.5	6000	1500
Coque de Piche	98	0.4	7000	2000
Carbeto de Silício	30	0.07	300	100

Tabela 3 - Teor de elementos residuais (enxofre, nitrogênio, hidrogênio) nas principais fontes de carbono [7].

O carbeto de silício metalúrgico apresenta um teor de nitrogênio em média de 300ppm. Enquanto o coque de petróleo calcinado contém até 6000ppm e o coque de piche até 7000ppm. Teores moderados de nitrogênio, dependendo das circunstâncias, são desejáveis. Entretanto, níveis elevados de nitrogênio podem afetar a qualidade do fundido. [7]

O teor de hidrogênio do carbeto de silício metalúrgico é de cerca de 100ppm. O coque de petróleo calcinado contém entre 400 a 1500ppm e o coque de piche até mesmo 2000ppm. Sabe-se que o hidrogênio promove a formação de pinholes superficiais, fissuras e cavidades internas grosseiras bem como promove a formação de coquilhamento inverso quando o teor de manganês é baixo.

As microporosidades causadas por excesso de gás constituem até hoje um problema de difícil solução o que torna ainda mais importante as matérias primas com teores de impurezas que dão origem à formação de gás particularmente baixos, tais como o carbeto de silício.

5. Processos de Incorporação do Carbeto de Silício no Banho Metálico

5.1 Dissociação do Carbeto de Silício

Como mostra o diagrama de equilíbrio Si-C na Figura 5, o carbeto de silício não se funde sob pressão normal. Desagrega-se a partir da temperatura de 2760°C formando vapor de silício e grafita sólida. O fato do carbeto de silício não se fundir, mas se dissolver gradativamente no ferro líquido, é pré-requisito decisivo para o seu efeito desoxidante. Enquanto o ferro silício se funde aproximadamente à temperatura de 1220°C e se dilui rapidamente no ferro líquido, o carbeto de silício permanece disponível durante mais tempo o que também proporciona melhor nucleação do banho metálico.

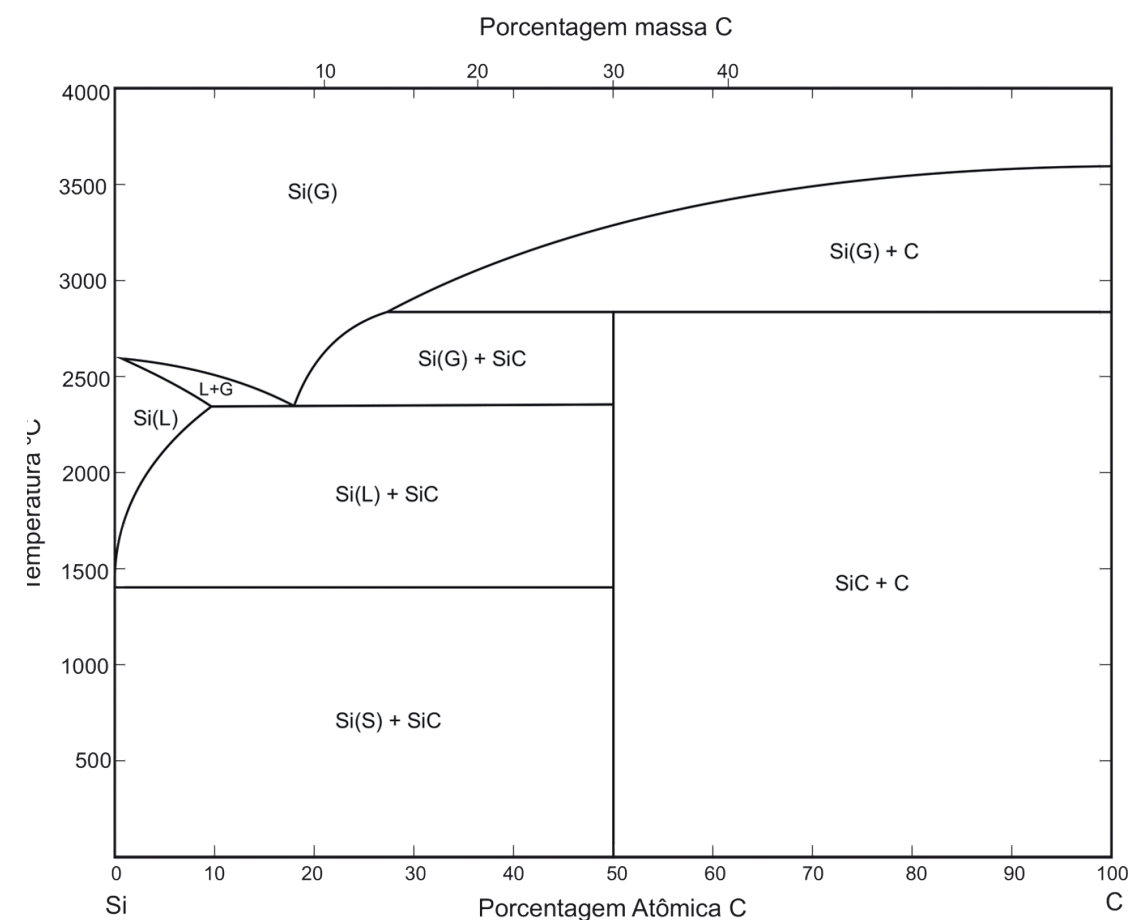
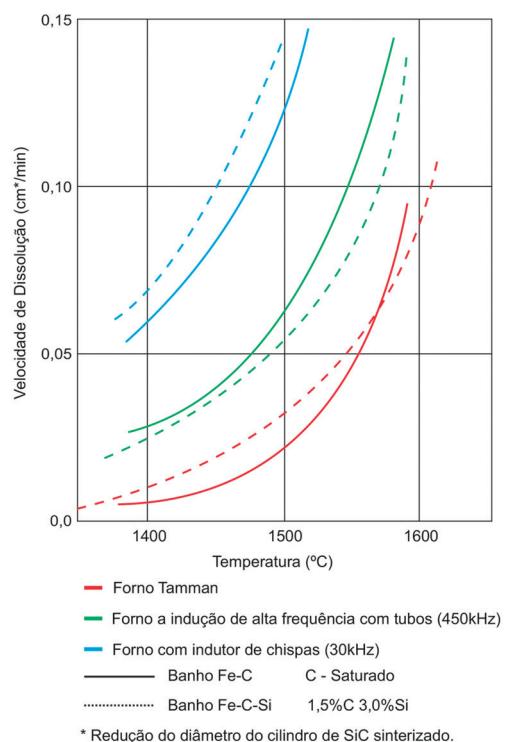


Figura 5 - Diagrama de fase Silício e Carbono

A Figura 6 mostra a velocidade com que o carbetto de silício se dissolve no banho de fusão de ferro em função da temperatura, movimentação do banho e grau de saturação. Como se pode observar, todos os parâmetros exercem influência característica e bem definida.

Figura 6

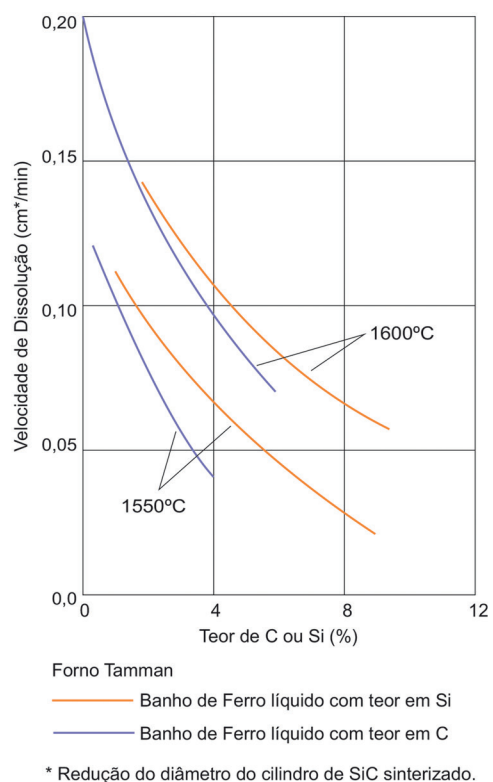
A velocidade de dissolução do carbetto de silício em banhos de ferro fundido em função da temperatura, movimentação do banho e grau de saturação de Si e C. [7]



A Figura 7 refere-se à velocidade de dissolução do carbetto de silício em banhos de ferro-silício e de ferro-carbono em função da concentração de silício e carbono respectivamente. Verifica-se que a velocidade de dissolução reduz com o aumento da concentração do banho em taxa mais acelerada na concentração do carbono em detrimento da concentração do silício.

Figura 7

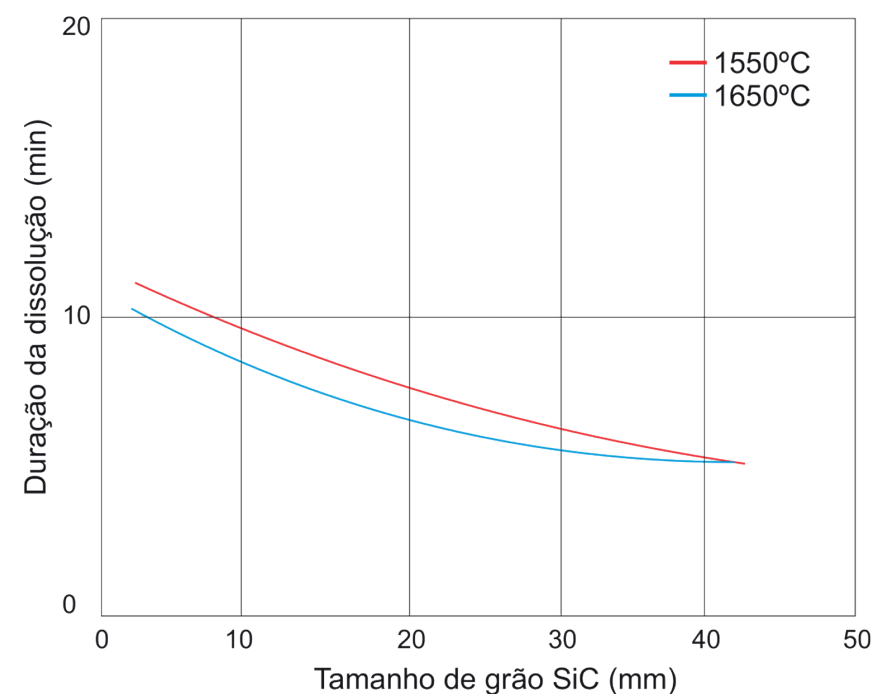
Velocidades de dissolução do carbetto de silício em banhos de fusão ferro fundidos em função da concentração. [7]



A Figura 8 representa o tempo que o carbetto de silício leva para dissolver-se em função do tamanho dos grãos. Ao contrário do que se sucede, quando o tempo de dissolução é diretamente proporcional ao tamanho do grão, ou seja, maior o grão maior será o tempo de dissolução. No caso do carbetto de silício, o tempo de dissolução é inversamente proporcional, maior o grão menor será o tempo de dissolução, ou seja, a velocidade da dissolução aumenta com aumento do tamanho do grão. Isto se torna mais claro considerando-se que cada grão de carbetto de silício está envolto numa película de SiO₂, em escala μm, a qual impede o contato com o ferro líquido. É preciso considerar que a área específica da película que envolve cada grão grande é menor do que a soma de um aglomerado de igual volume de vários grãos menores, cada um dos quais contando a sua própria película de SiO₂. [7]

Figura 8

A duração da dissolução de carbetto de silício em banho de ferro fundido líquido em função do tamanho de grão. [7]



A Figura 9 mostra a influência do tamanho dos grãos e do teor de SiC do carbetto de silício metalúrgico sobre o semi-período de dissolução do oxigênio ($t_{0,5}$). Ou seja, $t_{0,5}$ é o tempo gasto para que o oxigênio dissolvido no banho metálico se reduza pela metade. Esta redução acontece pela reação de desoxidação do carbetto de silício com o oxigênio dissolvido no banho. Os chamados semi-períodos são, ao mesmo tempo, a medida inversa para a cinética de dissolução. [7]

Também neste caso, à medida que se aumenta o diâmetro do grão, o semi-período de dissolução irá reduzir e, conseqüentemente, irá melhorar inicialmente a cinética de reação e dissolução. Entretanto, a partir de um ponto, se o diâmetro do grão continuar crescendo, o semi-período de dissolução aumentará prejudicando a cinética de dissolução e reação, porque passará a dominar a influência da superfície específica do carbetto de silício. [7]

Na Figura 9, dificilmente se consegue diferenciar o efeito do teor em SiC sobre o semi-período de dissolução.

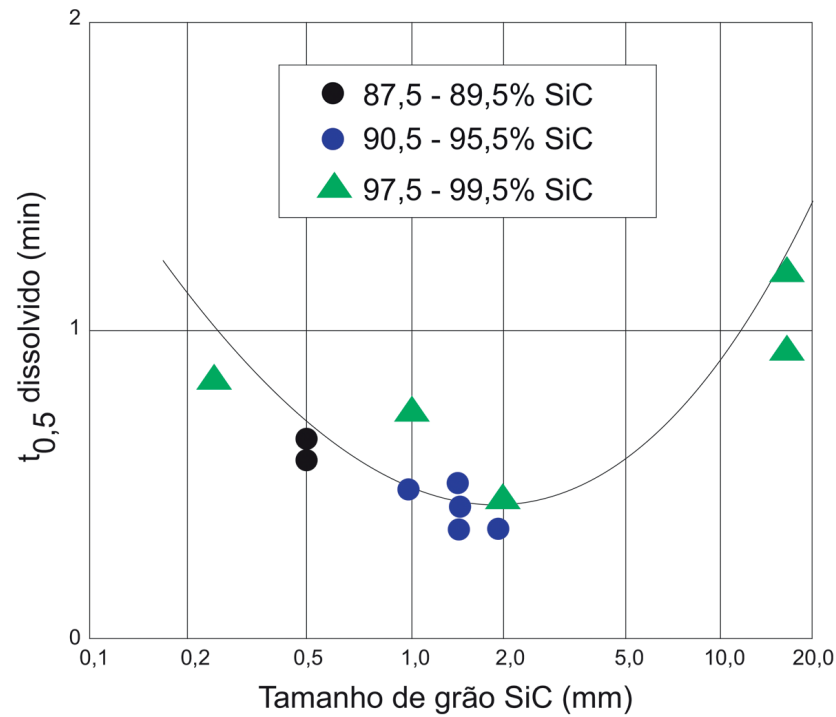


Figura 9
Influência do tamanho dos grãos e teor em SiC sobre o semi-período de dissolução do oxigênio quando o banho de ferro líquido é desoxidado com carvão de silício [7].

O SiC não se funde em banhos metálicos de 1400-1700°C, ele se dissolve uma vez que seu ponto de fusão é aproximadamente 2700°C. Seu comportamento no metal líquido é semelhante ao açúcar dissolvido na água [6]. Este aspecto é muito importante para o uso do SiC. Para ter certeza de uma dissolução é necessário esperar aproximadamente 20 minutos à 1450°C para obter níveis estáveis de carbono e silício dissolvidos no metal (Figura 10). O ideal é que a introdução do SiC seja feita no início junto à carga fria, até a metade do tempo de fusão da carga para haver tempo suficiente para incorporação total. A dissolução do banho será melhorada com a agitação eletromagnética.

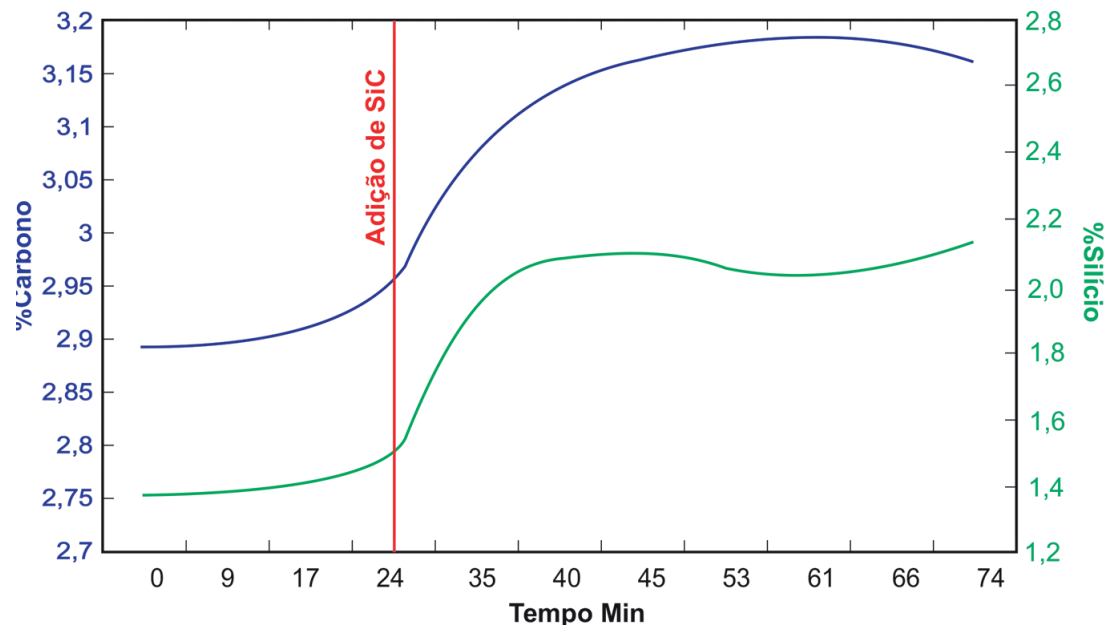


Figura 10
Tempo de dissolução médio do silício e carbono após a adição do carvão de silício. [6]

6. Efeitos Nucleante do Carvão de Silício Metalúrgico em Ferros Fundidos

Existem vários artigos que mostram o efeito do carvão de silício como um agente nucleante ou muitas vezes também associado como agente pre-condicionante que resulta em uma melhor qualidade em ferros fundidos. Uma forma de avaliar a nucleação do metal líquido é por meio da análise térmica. Um resultado que se pode obter na análise térmica para analisar a nucleação do metal é o super-resfriamento. Sabe-se que o super-resfriamento é a diferença entre a temperatura eutética estável (TEE = 1153 + 6.7 x Si) com a menor temperatura do super-resfriamento eutético (TSE). [10] Neste contexto de super-resfriamento ($\Delta T = TEE - TSE$) pode-se definir que tipo de microestrutura pode ser gerada. A Figura 11 mostra que dependendo da curva da análise térmica e o valor do super-resfriamento pode-se definir que tipo de ferro fundido será formado. Por exemplo, inoculantes aumentam a nucleação e consequentemente reduzem o intervalo entre TSE e TEE.

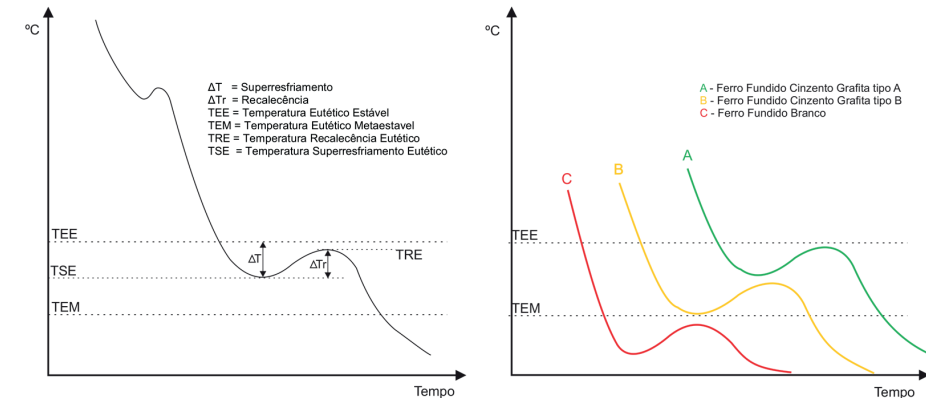


Figura 11
Curva de análise térmica e as principais variáveis presentes na curva. Efeito da forma na curva com os tipos principais de ferro fundido.

A Tabela 4 mostra a diferença do super-resfriamento em cargas com carvão de silício e cargas com FeSi. Neste estudo é mostrado claramente que o carvão de silício sempre apresenta níveis de super-resfriamento menor em relação a cargas com FeSi em diferentes temperaturas de vazamento. Esse menor super-resfriamento resulta em uma formação mais predominante de grafita tipo A conforme mostrado na Figura 12.

Aditivo	Temperatura de Vazamento (°C)	Temperatura de Liquidus (°C)	Temperatura de Eutética (°C)	Super Resfriamento (°C)
SiC	1350	1188	1154	4
SiC	1400	1190	1152	6
SiC	1450	1192	1150	8
SiC	1500	1192	1145	13
FeSi	1350	1180	1144	14
FeSi	1400	1181	1144	14
FeSi	1450	1185	1140	18
FeSi	1500	1189	1132	26

Tabela 4
Variação da temperatura liquidus, eutética e o super-resfriamento de amostras de metal tratadas com SiC e FeSi. [8]

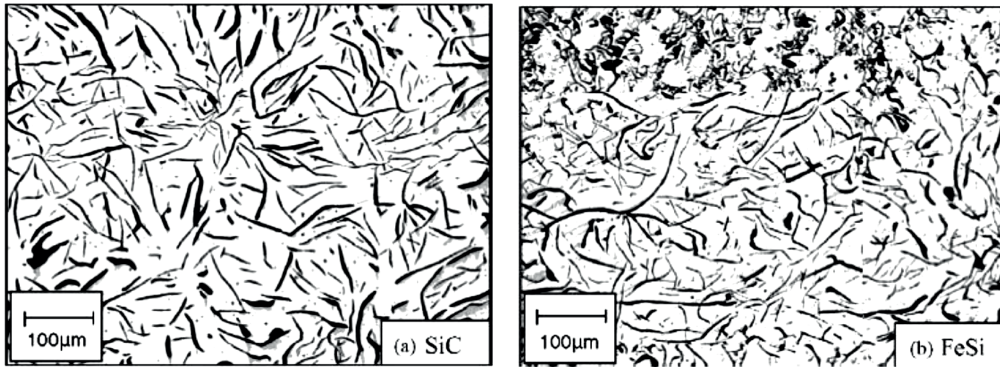


Figura 12
Micrografias de ferro fundido cinzentos tratado com SiC e FeSi [8]

Neste mesmo estudo foi avaliado também características de fluidez, coquilhamento, tipos de grafita e números de células eutéticas para ferros fundidos cinzentos. Neste caso pode-se observar que quando se utiliza o carbeta de silício no processo o metal apresenta uma melhor qualidade em relação às cargas com FeSi.

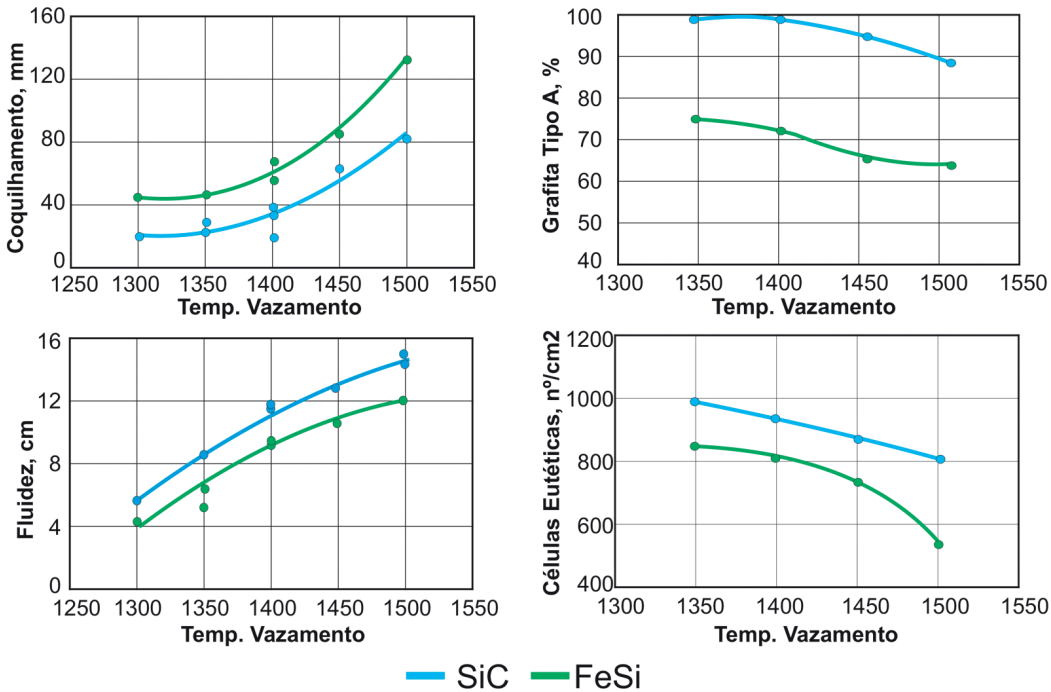


Figura 13
Influência da adição do SiC e FeSi em diferentes temperaturas de vazamento na fluidez, coquilhamento, fração de grafita tipo A e quantidade de células eutéticas. [8]

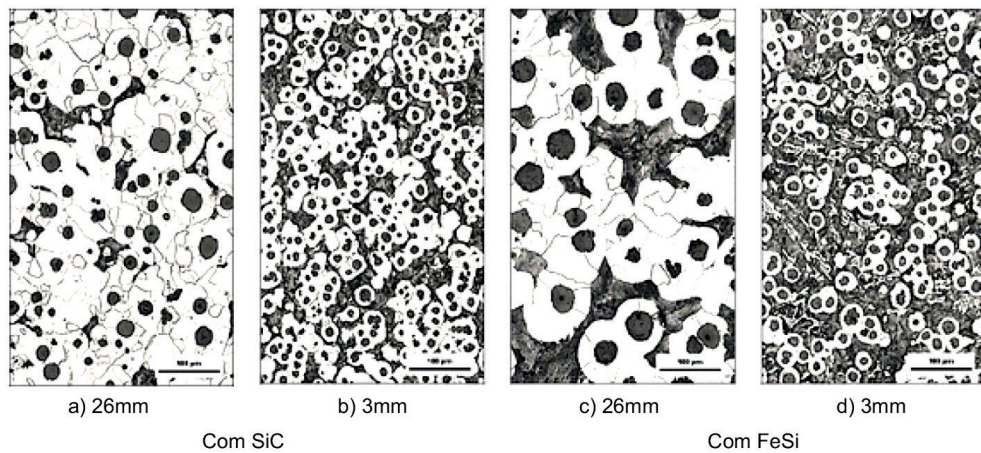


Figura 14
Metalografia de ferro fundido cinzento em diferentes espessuras tratados com SiC e FeSi. [9]

6.1 Tempo de “Fading”

Outro fator importante que é controlado no processo de fundição é a estabilidade das características do metal líquido. Sabe-se que, por exemplo, o efeito da inoculação é reduzido em função do tempo. Esse fenômeno também chamado de fading é controlado no processo produtivo dos ferros fundidos para conseguir obter a melhor microestrutura e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas. O carbeta de silício apresenta maior tempo de “fading” em relação às cargas com FeSi. O gráfico da Figura 15 apresenta a evolução do tamanho da cunha de uma carga com FeSi adicionada somente no metal líquido (como liga de correção) e o de uma carga com carbeta de silício adicionado no início da carga fria na montagem do forno. Pode-se notar nesse gráfico que o carbeta de silício apresenta uma estabilidade do tamanho da cunha mostrando que o tempo de fading do carbeta de silício é mais longo em relação ao ferro silício.

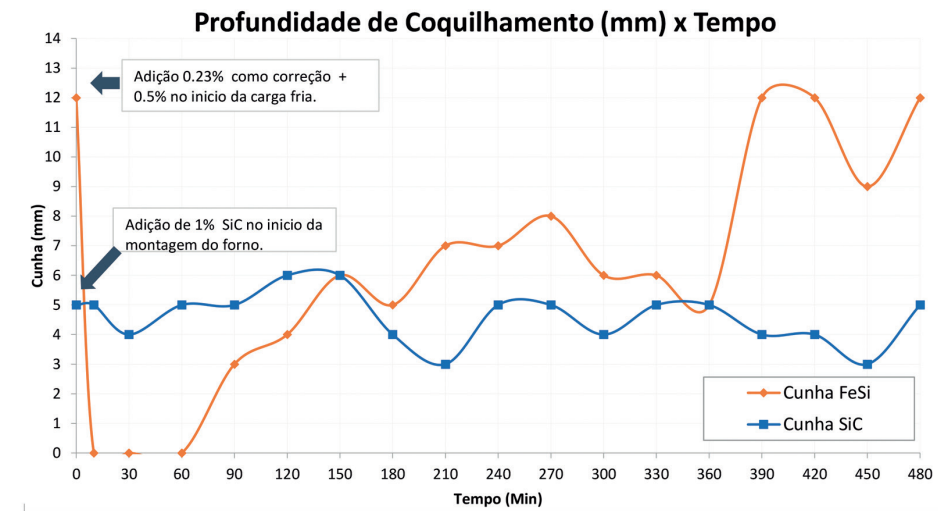


Figura 15
- Evolução da cunha em cargas com FeSi (início do forno + correção) e com SiC (início do forno).

7. Custos FeSi Vs SiC

Além do carbeta de silício proporcionar uma maior nucleação do banho, o carbeta de silício também proporciona uma redução de custo no processo. Historicamente o preço do carbeta de silício é menor em comparação ao ferro silício. A Figura 16 mostra a evolução do preço FeSi em comparação ao preço do SiC de janeiro de 2008. Pode-se notar que no período de 10 anos o carbeta de silício sempre apresentou um menor preço em relação ao FeSi. Observa-se na Figura 17 que no período de 10 anos o carbeta de silício é, em média, 40% mais competitivo em relação ao ferro silício. Sendo assim o carbeta de silício é opção de redução do custo de ligas no processo de fundição.

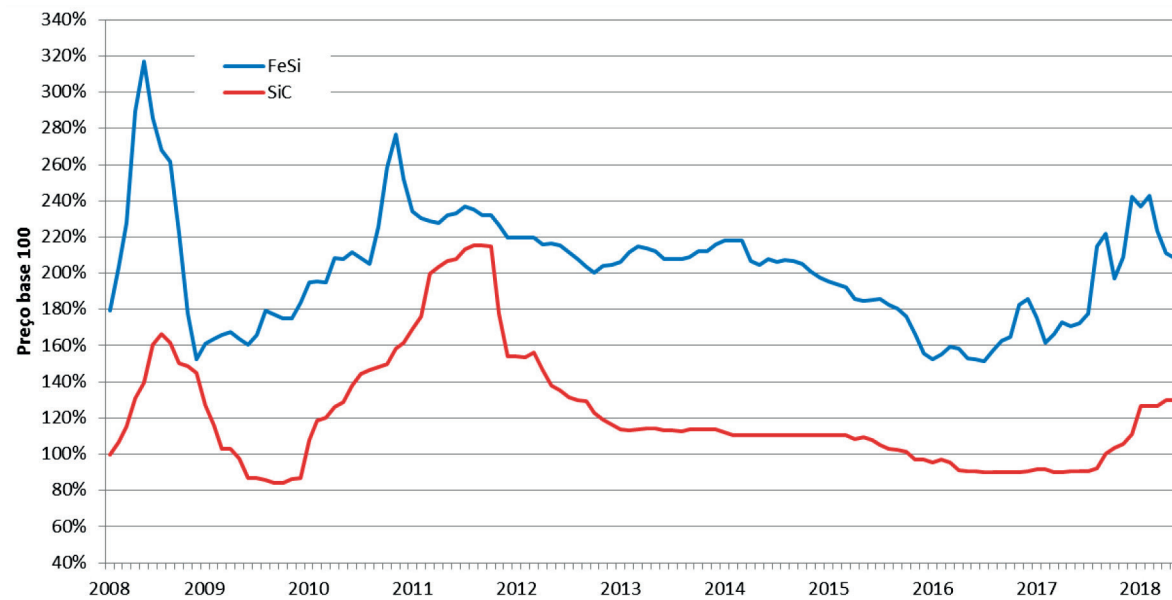


Figura 16

Evolução do preço na base 100 no período de 10 anos. [11]

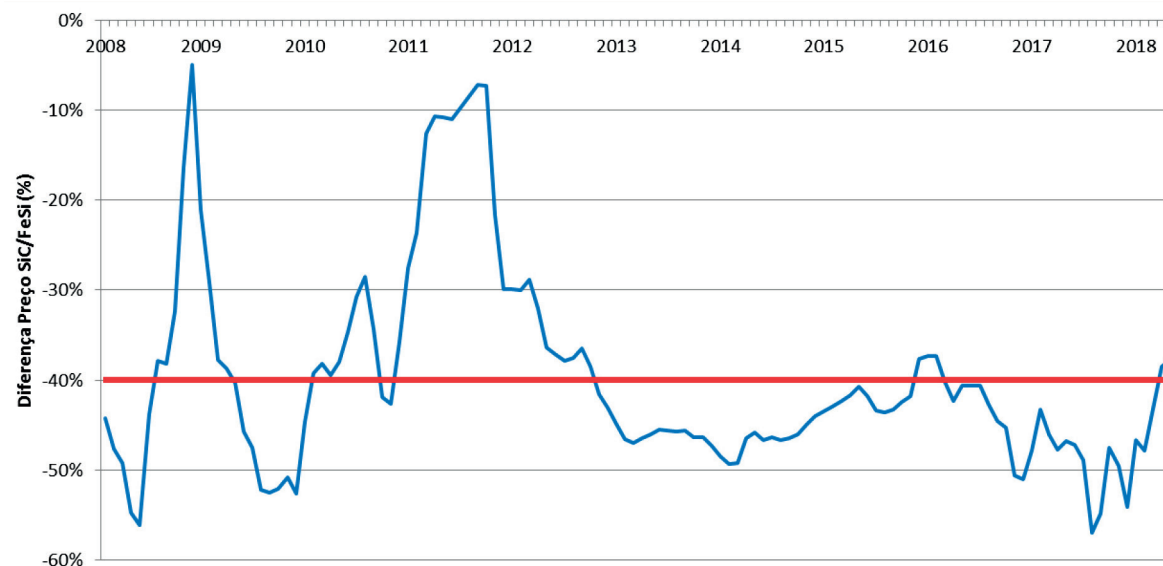


Figura 17

Diferença de preço entre SiC e FeSi no período de 10 anos. [11]

8. Conclusão

O carbetto de silício é utilizado como uma fonte de silício e carbono em ligas ferrosas com baixos níveis de impurezas quando comparado a outras fontes de silício e carbono. Além do mais o carbetto de silício proporciona um aumento da nucleação em ferro fundido e conseqüentemente melhora a qualidade final do produto e também proporciona uma redução de custo no processo. Sendo assim o carbetto de silício torna-se uma boa alternativa como fonte de silício e carbono no processo produtivo ligas ferrosas.

Referências Bibliográfica

- [1] J. YAMADA, K.; MOHRI, M. *Properties and applications of silicon carbide ceramics*. In: SŌMIYA, S.; INOMATA, Y. *Silicon carbide ceramics: fundamental e solid reaction*. Londres: Elsevier Applied Science, 1991. 13-44.
- [2] KNIPPENBERG, W. F. *Growth phenomena in silicon carbide*. 1963. 113 p. Tese - Universidade de Leiden, Holanda, 1963.
- [3] PIERSON, H. O. *Covalent Carbides: Structure and Composition*. In: _____ *Handbook of refractory carbides e nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. Estados Unidos, Noyes Publications, 1996.118-136.
- [4] INOMATA, Y. *Crystal chemistry of silicon carbide*. In: SŌMIYA, S.; INOMATA, Y. *Silicon carbide ceramics: fundamental e solid reaction*. Inglaterra: Elsevier Applied Science, 1991. 1-11.
- [5] STARKE, U. *Atomic Structure of SiC Surfaces*. In: CHOYKE, W.J.; MATSUNAMI, H.; PENSL, G. *Silicon carbide: Recent Major advances*. Estados Unidos: Springer, 2003. 281-316.
- [6] PIERRE-MARIE CABANNE, *Use Of Silicon Carbide In The Induction Furnace*, Sorelmetal Technical Services
- [7] T. BENECK. *Uso do carbetto de silício metalurgico em fornos elétricos e cubilôs*.
- [8] K. Edalati, F. Akhlaghi, M. Nili-Ahmadabadi, *Influence of SiC and FeSi addition on the characteristics of gray cast iron melts poured at different temperatures*.
- [9] A. VAŠKO. *Microstructure and mechanical properties of synthetic nodular cast iron*
- [10] M. POPESCU, R. ZAVADIL, AND M. SAHOO, *SiC-The Most Efficient Addition To Increase The Nodule Count In Ductile Iron*
- [11] *Asian Metals Guiding the World Metal Market* <http://www.asianmetal.com/>



● production plant and regional office ● production plant ● regional office

Regional Offices and Contacts

Headquarter: Saint-Gobain Ceramic Materials - Silicon Carbide - 18, avenue d'Alsace, 92096 La Defense Cedex, France

Brazil

SAINT-GOBAIN DO BRASIL
 Produtos Industriais e para Construção Ltda.
 Ceramic Materials Division
 Rod. Br 265 km, km 208 - Zona Rural
 36202-630 Barbacena-Minas Gerais-MG
Brazil

Phone: +55 32 3339 1700
 FAX: +55 32 3339 1796

Customer Service:
 sika_sa@saint-gobain.com

Europe

SAINT-GOBAIN CERAMIC MATERIALS GMBH
 SiC Department
 Concordiaplatz 3
 DE-51143 Cologne
Germany

Phone: +49 2203 956 406
 FAX: +49 2203 956 459

Contact via
 Mail: sika_emea@saint-gobain.com
 Web: www.sic.saint-gobain.com

SAINT-GOBAIN CERAMIC MATERIALS AS
 P.O. Box 113
 N-4790 Lilliesand
Norway

Phone: +47 372 60 000
 FAX: +47 372 60 150

Customer Service:
 order.no@saint-gobain.com

SAINT-GOBAIN INNOVATIVE MATERIALS
 Belgium SA - Division „Saint-Gobain
 Matériaux Céramiques Benelux“
 Route de Villers 19
 B-4162 Hody
Belgium

Phone: +32 4 383 98 20
 FAX: +32 4 383 72 09

Customer Service:
 sika_emea@saint-gobain.com

India

GRINDWELL NORTON LTD.
 Devannahalli Road
 Off Old Madras Road
 560 049 Bangalore
India

Phone: +91 80 28 472 900
 FAX: +91 80 28 472 905

Customer Service:
 sika_india@saint-gobain.com

North America

SAINT-GOBAIN CORP-SIC DEPARTMENT
 1 New Bond Street
 M/S 525-203
 PO Box 15137
 Worcester, MA 01615-0137
USA

Phone: +1 800-243-0028
 FAX: +1 508-795-2380

Customer Service:
 cermatworcester@saint-gobain.com

China

SAINT-GOBAIN CERAMIC MATERIALS AS
 Shanghai Office
 7F, Office Building, Bund Center,
 222 Yan An Road (E),
 Shanghai, China, 200002
 地址：上海市延安东路222号外滩中心办公楼7楼
 邮编：200002

Phone: +86 21 6363 6536
 FAX: +86 21 6322 2909

Contact via
 Mail: sika_emea@saint-gobain.com

Japan

SAINT-GOBAIN K. K., CM DIVISION
 Kitahama 1-Chome-Heiwa Bldg, 7F,
 1-1-14 Kitahama, Chuo-ku
 Osaka, 541-0041 Japan
 〒541—0041 大阪市中央区北浜1—1—14 北浜一丁目平和ビル7F

Phone: +81 6 4707 1707
 FAX: +81 6 4707 1701

Contact via
 Mail: sika_emea@saint-gobain.com