

Recobrimento de mulita em refratário de SiC utilizando pó de alumínio e poli(organossilano)

G. A. F. Machado¹; R. M. Rocha² A.H.A. Bressiani¹

¹-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-000, Cidade Universitária, São Paulo, SP

²-Instituto de Aeronáutica e Espaço- Centro Tecnológico da Aeronáutica

gmachado@ipen.br

RESUMO

O carbeto de silício (SiC) apresenta baixa expansão térmica, altas resistência mecânica em temperaturas elevadas e condutividade térmica. Em razão disto, é empregado na confecção de mobília de fornos para sinterização de materiais cerâmicos e metálicos. O SiC no entanto sofre degradação a altas temperaturas quando submetido a atmosferas agressivas, e a utilização de recobrimentos adequados evita a exposição direta da superfície do material a esses ambientes. A mulita é considerada apropriada como recobrimento protetor em razão de sua resistência à corrosão e coeficiente de expansão térmica compatível com o do SiC. O objetivo do presente trabalho é a obtenção de um recobrimento de mulita em refratário de SiC, empregando-se a técnica de deep coating, em solução contendo alumínio-particulado e um polímero pré-cerâmico, o poli(organossilano). Após secagem, a amostra recoberta foi tratada termicamente, apresentando boa adesão e aspecto homogêneo. A caracterização envolveu análise microestrutural e determinação das fases cristalinas formadas nos? tratamento térmico.

Palavras chaves: poli(organossilano), recobrimento, mulita.

INTRODUÇÃO

O carbetto de silício é reconhecido como um importante material cerâmico estrutural em razão de combinar propriedades como resistência mecânica em altas temperaturas, alta condutividade térmica e boa resistência ao choque térmico, o que habilita este material a ser usado como refratário em mobília de fornos. A formação de uma camada densa de sílica superficial faz com que o carbetto de silício apresente boa resistência à oxidação. No entanto, atmosferas redutoras, contendo vapor d'água ou sais alcalinos, levam à degradação da camada de sílica e conseqüentemente das propriedades do SiC^(1,2). Cerâmicas óxidas são materiais apropriados para utilização como recobrimentos protetores por apresentarem maior resistência a ambientes corrosivos que o carbetto de silício⁽³⁾. É necessário que os materiais candidatos a recobrimento apresentem baixa permeabilidade a oxigênio, coeficiente de expansão térmica compatível com o substrato e que mantenha estabilidade de fase em alta temperatura, já que as mudanças de fase causam variações volumétricas⁽⁴⁾. Estes aspectos fazem da mulita um material apropriado para utilização como recobrimento protetor para o SiC. Técnicas como deposição química em fase vapor (CVD), deposição física em fase vapor (PVD), deposição por spray utilizando chama ou plasma, são empregadas na obtenção de recobrimentos de mulita⁽⁵⁾.

O objetivo do presente trabalho é a obtenção de recobrimento de mulita sobre refratário de SiC utilizando o processo AFCOP (active filler controlled polymer pyrolysis), que consiste na pirólise de um polímero (poli-organossilano) com adição de carga reativa, no caso, pó de alumínio⁽⁶⁾. Foram estudadas as influências da quantidade de alumínio na composição e da temperatura de tratamento térmico. A caracterização envolveu a determinação das fases formadas nos tratamentos térmicos, por difração de raios X (DRX), e análise microestrutural, por microscopia eletrônica de varredura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção de mulita foram empregados como precursores de alumina e sílica, o alumínio metálico e um poli(organossilano) respectivamente, ambos na forma de pó. O pó de alumínio, Alcoa, apresenta diâmetro médio de partículas de 41,5 μm , determinado por espalhamento laser (Cilas 1064). O poli(organossilano) utilizado é fabricado pela Wacker Chemie, trata-se de um poli-metilsilsesquioxano (PMSQ), de formulação geral $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$, $n = 130-150$, densidade de 0,6 g/cm^3 , apresenta ponto de amolecimento $\sim 42^\circ\text{C}$, e é reticulado por policondensação. O substrato é de carbeto de silício (SiC) autoligado, Combustol.

Inicialmente foram formuladas composições contendo 10 e 30 % em volume de alumínio em relação ao polímero, que receberam respectivamente as denominações M1A-X e M3A-X, onde X=11, 13 e 15, são relativos aos tratamentos térmicos a 1100, 1300 e 1500 $^\circ\text{C}$, respectivamente. A mistura dos componentes foi feita em misturador tipo turbula, durante 4h. As diferentes misturas foram colocadas em recipientes de alumínio, para serem reticuladas a 200 $^\circ\text{C}/2\text{h}$ em mufla. Do material resultante foram retiradas amostras para tratamentos térmicos posteriores a 1100, 1300 e 1500 $^\circ\text{C}$. Nos ciclos de tratamentos térmicos foi utilizada taxa de aquecimento de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$. até 700 $^\circ\text{C}$, com patamar de 1h para oxidação do polímero e taxa de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. até a temperatura máxima, com patamar de 3h. Os tratamentos foram realizados ao ar, em forno tubular Lindgerg Blue.

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para determinação das fases cristalinas formadas. Foi utilizado difratômetro Rigaku Demax, com radiação do $\text{CuK}\alpha$ (1,5456 Å), na faixa $2\Theta = 10-90^\circ$, com velocidade de 2 $^\circ/\text{min}$.

Para a obtenção dos recobrimentos foram cortadas amostras de SiC nas dimensões $\sim 10 \times 5 \times 5$ mm, estas foram imersas em solução contendo o poliorganossilano e pó de alumínio nas proporções volumétricas de 10 e 30%, tendo isopropanol como solvente. As amostras com os recobrimentos foram secas sob vácuo por 24h, depois reticuladas e tratadas termicamente a 1500 $^\circ\text{C}$, as condições de reticulação e tratamento foram as mesmas da etapa anterior. A caracterização envolveu análise microestrutural por microscopia

eletrônica de varredura (MEV-Jeol JSM 6701F) e mapeamento de elementos químicos no recobrimento por energia dispersiva de raios X (EDS- Thermo Scientific Sistem Six).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na fig.1 são mostradas as micrografias do pó de alumínio (a) e do polímero (b). Nota-se que o pó de alumínio apresenta partículas de diversos tamanhos, em formatos esférico e alongado.

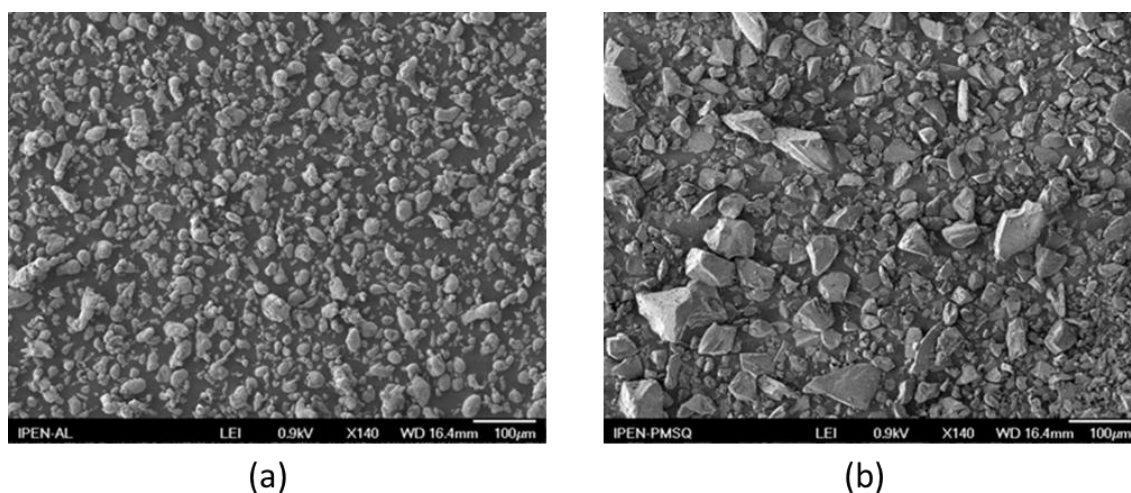


Figura 1- Micrografias de amostras do pó de alumínio (a) e do polímero (b).

Na fig.2 são mostrados os difratogramas da amostra M1A, após tratamentos térmicos a 1100, 1300 e 1500°C. Na amostra tratada a 1100°C, é observada banda centrada em $2\theta \sim 22^\circ$, indicando a presença de sílica amorfa, proveniente da decomposição e oxidação do polímero ^(7, 8). São observados picos intensos relativos à fase α -alumina. A formação da alumina se dá por meio da reação de oxirredução entre o alumínio e a sílica ⁽⁷⁾. Da redução da sílica envolvida na reação resulta o silício elementar, evidenciado pela presença de picos deste elemento. São também observados picos de alumínio, proveniente da parte não envolvida na reação de formação da alumina. Observa-se na amostra tratada a 1300°C, um aumento das intensidades relativas dos picos da α -alumina e de silício, com diminuição de intensidade dos picos de alumínio, indicando que nesta temperatura as reações de

formação de alumina ainda acontecem, também se nota o início de formação de sílica-cristobalita. No difratograma da amostra tratada a 1500°C, observa-se um aumento na quantidade de cristobalita formada. Também pode ser observado o aparecimento de picos de mulita. É possível que a formação da mulita esteja relacionada à presença da cristobalita⁽⁹⁾. As intensidade dos picos de α -alumina e silício diminuem, possivelmente em razão destes serem consumidos na formação da mulita.

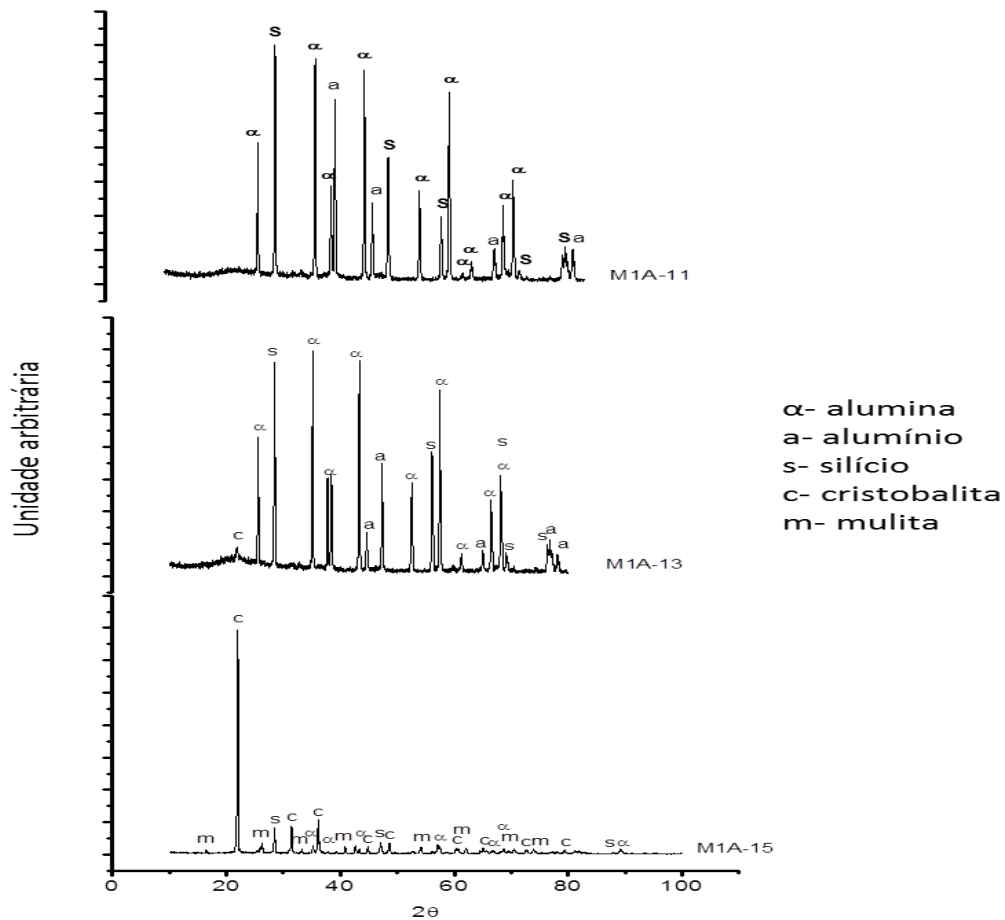


Figura 2- Difratogramas de amostras da composição M1A tratadas a 1100, 1300 e 1500°C.

Na fig. 3 são mostrados os difratogramas das amostras da composição M3A, após tratamentos a 1100, 1300 e 1500°C. Observa-se que os difratogramas das amostras tratadas a 1100 e 1300°C, apresentam as mesmas fases e intensidades, enquanto que na amostra tratada a 1500°C a intensidades relativas dos picos de alumínio diminuem e os de alumina

aumentam. Não são observados picos referentes à cristobalita e mulita. É possível que isto ocorra em razão da maior quantidade de alumínio na composição consumir a maior parte da sílica na formação de alumina, retardando o aparecimento da cristobalita, necessária à formação de mulita⁽⁸⁾.

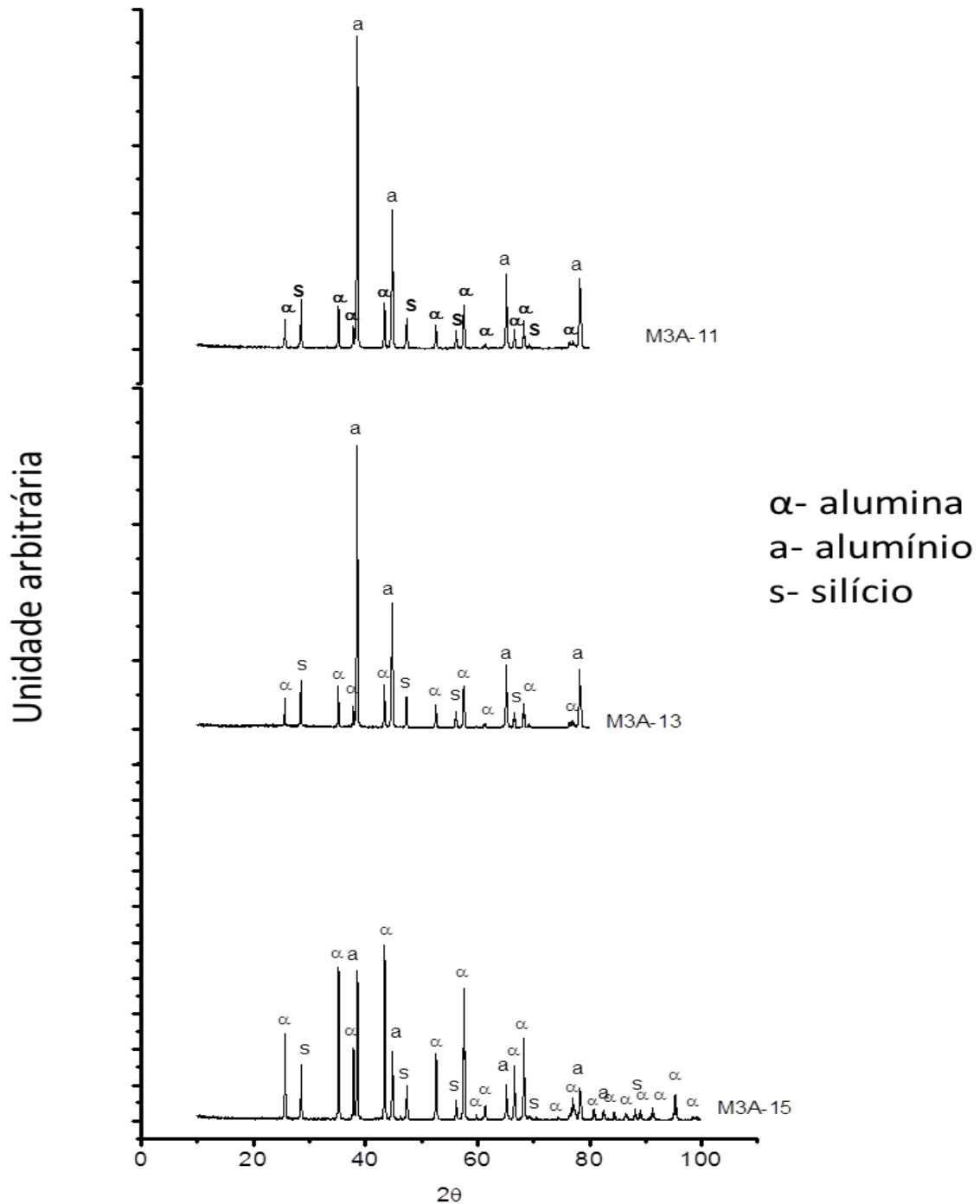


Figura 3- Difrátogramas de amostras da composição M3A tratadas a 1100, 1300 e 1500°C.

Na fig.4 são mostradas imagem da interface SiC/M1A (a) e superfície (b), da amostra M1A, na condição de somente reticulada. É observada na seção do recobrimento a presença de porosidade de forma aproximadamente esférica, com diâmetro de $\sim 500\mu\text{m}$. O quadro assinalado na imagem mostra a região usada para a análise por EDS. Na imagem de topo (b) não se observa a presença de porosidade.

Na fig.5 é mostrada em detalhe a região analisada e mapeamento por EDS, onde são identificados os elementos Al, Si e O. As partículas de Al estão concentradas nas regiões de maior intensidade. Também se observa que as intensidades do Si e O estão nas mesmas regiões, indicando as ligações Si-O na estrutura polimérica contínua.

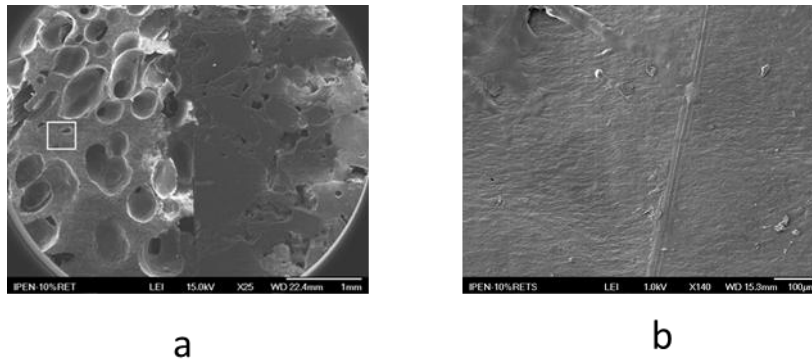


Figura 4- Micrografia da região de interface SiC/M1A (a) e da superfície, da amostra M1A na condição de somente reticulada.

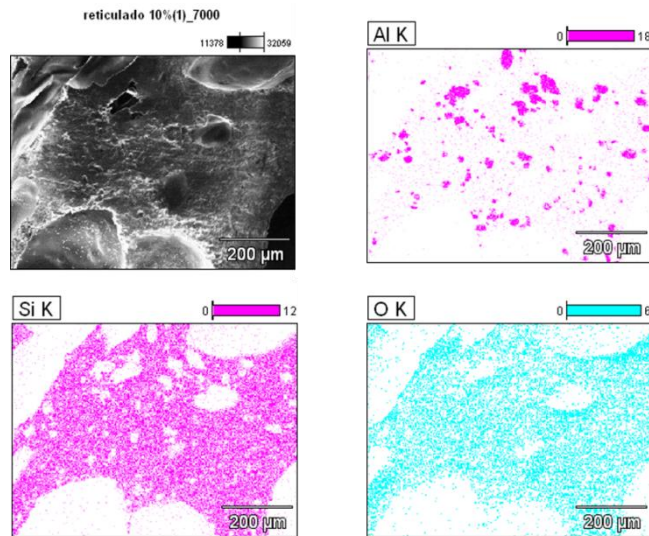


Figura 5- Imagem e mapeamento da amostra M1A na condição de reticulada.

Na fig. 6 são mostradas a interface SiC/M1A (a) e topo (b) da amostra M1A após tratamento a 1500°C. Observa-se a formação de grande quantidade de trincas no recobrimento, tanto na seção quanto na superfície.

São mostrados na fig.7, detalhe da região analisada e os mapeamentos de Al, Si e O. Nota-se a segregação entre Al e Si. Como as regiões de maior intensidade de oxigênio coincidem com as de Al e Si, é provável que nestes locais haja maior concentração de Al_2O_3 ou SiO_2 (cristobalita). Nas áreas onde as intensidades dos três elementos coincidem, provavelmente há mulita. A presença de diferentes fases pode ser uma das causas da formação das trincas.

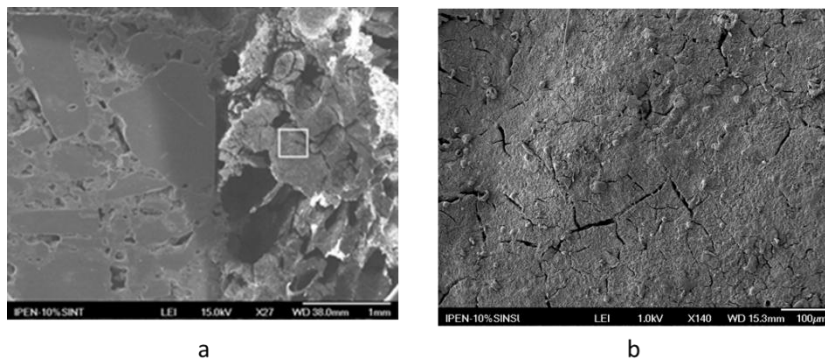


Figura 6- Micrografia da interface SiC/M1A (a) e topo (b) da amostra M1A após tratamento a 1500°C.

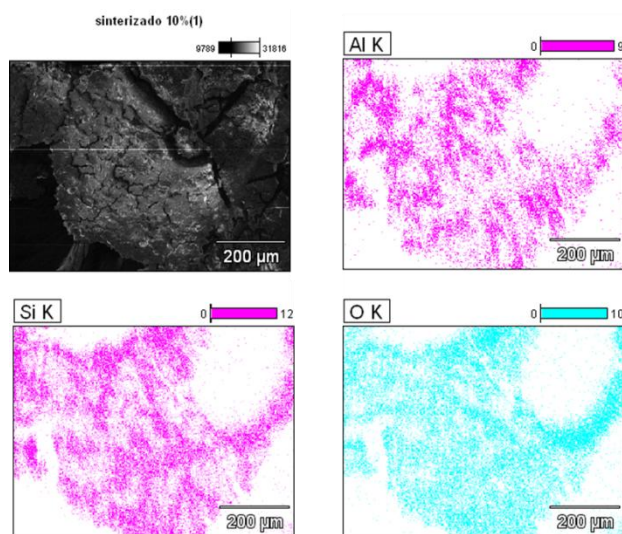


Figura 7- Imagem e mapeamento da amostra M1A tratada a 1500°C.

Na fig. 8 é mostrada a micrografia da interface SiC/M3A (a) e imagem de topo (b), da amostra M3A na condição de somente reticulada. É observada porosidade de tamanho e forma mais homogênea que a composição M1A na mesma condição. Os poros apresentam tamanho de ~ 500 µm. Na imagem de topo se observa a presença de porosidade.

São mostrados na fig.9 detalhe da região analisada e mapeamento dos elementos. Observa-se que as intensidades do Al se concentram nas regiões das partículas, que são em maior quantidade nesta composição. As intensidades do Si e O estão relacionadas à estrutura do polímero.

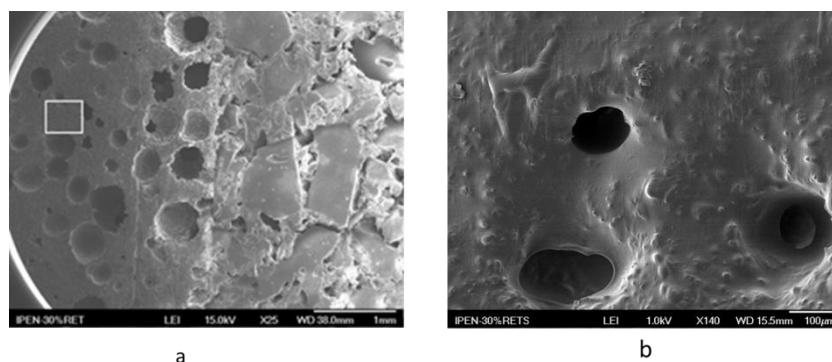


Figura 8- Micrografia da região de interface SiC/M3A (a) e topo (b), da amostra M3A na condição de somente reticulada.

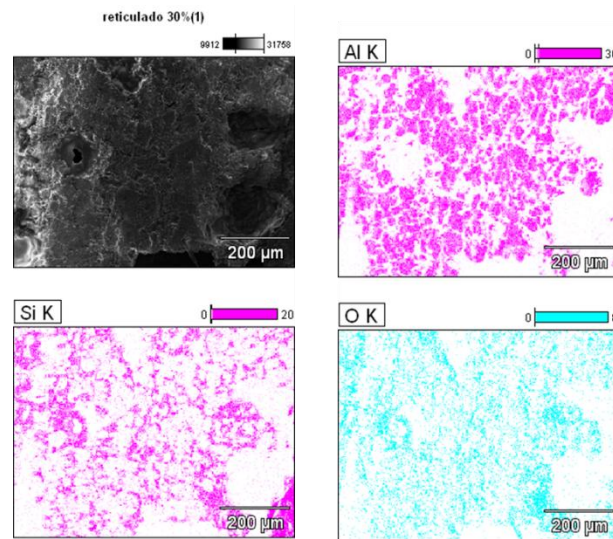


Figura 9- Imagem e mapeamento da amostra M3A na condição de reticulada

Na fig.10 são apresentadas micrografias da interface SiC/M3A (a) e topo (b) da amostra M3A tratada a 1500°C. É possível observar a presença de porosidade de diferentes tamanhos, tanto na seção quanto na superfície. São mostrados na fig.11 detalhe da região analisada e mapeamento dos elementos. Nota-se que as regiões de intensidade do alumínio e do oxigênio coincidem, indicando a presença de alumina; nas regiões com maior intensidade de silício, é provável que este se encontre na forma livre. Estes resultados estão de acordo com as análises por DRX.

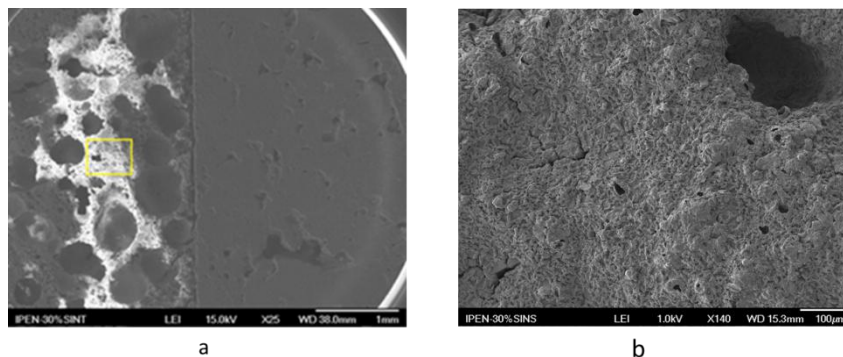


Figura 10- Micrografia da região de interface SiC/M3A (a) e topo (b) da amostra M3A tratada a 1500°C.

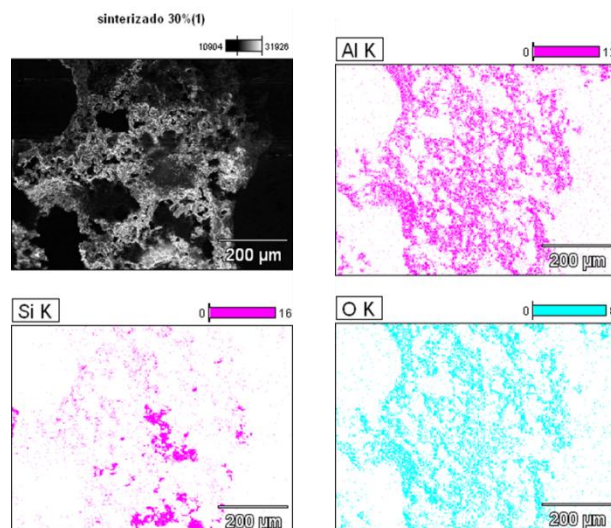


Figura 11- Imagem e mapeamento da amostra M3A tratada a 1500°C.

CONCLUSÕES

A composição M1A demonstrou ser mais adequada a obtenção de mulita, na temperatura de 1500°C. No entanto, o recobrimento apresentou trincas que afetam sua integridade como proteção. A composição M3A não possibilitou a formação de mulita na temperatura máxima utilizada, mas apresentou depósito livre de trincas de grande extensão. Diante destes aspectos, a possibilidade de se utilizar uma composição com quantidade de alumínio intermediária entre as estudadas, pode ser uma alternativa na obtenção de um recobrimento de mulita sem trincas, na temperatura proposta.

ABSTRACTS

Silicon carbide (SiC) presents low thermal expansion, high strength at high temperature and thermal conductivity. For this reason is used as kiln furniture for metallic and ceramic materials sintering. On the other hand, SiC degrades at high temperature under aggressive atmosphere. The use of protective coatings can avoid the right exposition of materials surface to the furnace atmosphere. Mullite is a suitable material as protective coating because of its high corrosion resistance and thermal expansion coefficient matching that of SiC. The objective of this work were to obtain a mullite coating over a SiC refractory by mean of deep coating in a solution containing aluminum powder

and polyorganosilane. After drying, the coated samples were heat treated and presented good adhesion to substrate and homogeneous aspect. Characterization involved microstructural analysis and determination of phases formed during heat treatment.

Key words: poly(organosilane), coating, mullite.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-N. S. JACOBSON N. S. Corrosion of silicon based ceramics in combustion environments, J. Am. Cer. Soc. v.76, p.3-28, 1993.
- 2- OPILA, E. J. ; HANN, R. Paralineer oxidation of CVD SiC in water vapor. J. Am. Cer. Soc. v.80, p.197-205, 1997.
- 3- LACKEY, W. J.; STINTON, T. P.; CERNY, G. A.; SCHAFFHAUSER, A. C.; FEHRENBACHER, L. L. Ceramic coating for advanced heat engines- A review and projection. Adv. Cer. Mat. v.2, n.1, p.24-30, 1987.
- 4-LEE, K. N. Current status of environmental barrier coating for SiC-based ceramics. Surface and Coatings Tech. v.133-134, p. 1-7, 2000.
- 5-SCHNEIDER, H.; KOMARNENI, S. (Ed.) Mullite. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- 6-GREIL, P. Active filler controlled pyrolysis of preceramic polymers. J. Am. Cer. Soc. v.78, p.935, 1995.
- 7-ALE, Y.; GUNJI, T. Oligo and polysiloxanes. Pro. Polym. Sci. v. 29, p.149-182, 2004
- 8- MICHALET, T.; PARLIER, M.; BECLIN, F.; DUCLOS, R.; CRAMPON, J. Elaboration of low shrinkage mullite by active filler controlled pyrolysis of siloxanes. J. Eur. Cer. Soc.v. 22, p. 143-152, 2002.
- 9- SARUHAN, B. Reaction sintering of mullite in the system cristobalita/ α -alumina and amorphous silica/ α -alumina. J.Eur. Cer. Soc. v.16, p. 1075-1081, 1996.