INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

RECOBRIMENTOS À BASE DE MULITA EM REFRATÁRIO DE CARBETO DE SILÍCIO OBTIDOS A PARTIR DE PMSQ [POLI (METILSISLSESQUIOXANO)] E ALUMÍNIO

Glauson Aparecido Ferreira Machado

Tese apresentada como parte dos
Requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
De Tecnologia Nuclear – Materiais
Orientadora: Dra. Ana Helena A. Bressiani

São Paulo
2017

À Suzi e D. Esther

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de desenvolver este trabalho e por disponibilizar os recursos para esta realização.

Agradeço imensamente à Profa. Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani pela orientação no desenvolvimento desta tese.

Ao laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, na pessoa do Prof. Dr. Henrique Kahn.

Aos MSc. Giovanni de Lima C. R. Conturbia, MSc. Gilberto Hage Marcondes, Davilson Gomes da Silva, MSc. Olair dos Santos e MSc. Felipe B. J. Ferrufino, (CCN-IPEN).

Ao Dr. Renê Ramos de Oliveira e à Gleicy Lima Xavier do Laboratório de Difração de Raios X (CCTM-IPEN) e ao Dr. Nelson B. de Lima.

À Dra. Marilene Morelli Serna, Dr. Eguiberto Galego, MSc.Francisco Nobuo Tabuti e Olandir Vercino Corrêa, pela realização das análises térmicas.

Aos Dr. Marcio Wendel D. Mendes e Dr. Kalan Bastos Violin pela inestimável colaboração em diversas etapas deste trabalho.

À Dra. Larissa Otubo pelas sugestões e discussões a respeito de polímeros.

À Dra. Rosa Maria da Rocha pela colaboração na redação e revisão em trabalhos publicados.

Ao Thiago dos Santos Ferreira pelo suporte junto ao Laboratório de Preparação de Pós (CCTM-IPEN).

Aos amigos: Celso (Cebolinha); Nildemar (Cebola); Mariano (Camacho); Dileusa; Ana Lúcia e Flávia.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Não rir, nem lamentar-se, nem odiar mas compreender.”

B. Espinoza

RECOBRIMENTOS À BASE DE MULITA EM REFRATÁRIO DE CARBETO DE SILÍCIO OBTIDOS A PARTIR DE PMSQ [POLI (METILSISLSESQUIOXANO)] E ALUMÍNIO

Glauson Aparecido Ferreira Machado

RESUMO

O carbeto de silício (SiC) é um material que apresenta baixa expansão térmica, altas resistências mecânica e ao choque térmico e alta condutividade térmica. Em razão disto é empregado na confecção de mobília de fornos de sinterização. O SiC no entanto sofre degradação a altas temperaturas quando submetido a atmosferas agressivas. A utilização de recobrimentos protetores evita a exposição direta da superfície do material à atmosfera dos fornos; a mulita pode ser um recobrimento protetor apropriado em razão de sua alta estabilidade em temperaturas elevadas e seu coeficiente de expansão térmica compatível com o do SiC ($4x10^{-6}$/°C e $5,3x10^{-6}$/°C, respectivamente). No presente trabalho foi estudada a obtenção de recobrimento de mulita, para refratário de SiC, a partir da utilização de polímero precursor cerâmico e alumínio particulado. Foram preparadas composições com 10, 20, 30 e 50% (vol.) de alumínio adicionado ao polímero, sendo utilizados pós de alumínio de diferentes distribuições de tamanhos de partículas. As composições foram submetidas a diversos ciclos térmicos para determinação da condição mais adequada à obtenção de alto teor de mulita. A composição que apresentou melhor resultado foi a contendo 20% do pó de Al de menor tamanho de partículas. A partir desta, foi preparada e aplicada suspensão para ser aplicada sobre o refratário de SiC. A suspensão aplicada, após seca, reticulada e tratada termicamente a 1580°C, originou um recobrimento de mulita. Foram realizados ciclos de choque térmico em amostras com e sem recobrimento para comparação, num total de 26 ciclos. As condições foram 600°C/30 min. seguida de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Após cada choque térmico, as amostras foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica e determinado o módulo de elasticidade. Os recobrimentos apresentaram boa adesão e não foram detectados danos significativos após os choques térmicos.

MULLITE-BASED COATING ON SILICON CARBIDE REFRACTORY OBTAINED FROM PMSQ [POLY(METHYLSILSESQUIOXANE)] AND ALUMINIUM

Glauson Aparecido Ferreira Machado

ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) presents low thermal expansion, high strength and thermal conductivity. For this reason it is used as kiln furniture for 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 SiC surface to the furnace atmosphere. Mullite can be a suitable material as protective coating because of its high corrosion resistance and thermal expansion coefficient matching that of SiC (4,7 x10^{-6}/°C e 5,3 x10^{-6}/°C, respectively). In the present work a mullite coating obtained from ceramic precursor polymer and aluminium powder was studied to be applied over SiC refractories. Compositions were prepared with 10, 20, 30 and 50% (vol.) of aluminium powder added to the polymer. They were used aluminium powders with different distributions sizes These compositions were heat treated at different thermal cycles to determine a suitable condition to obtain a high mullite content. The composition with 20% of the smaller particle size Al powder was selected and used to be applied as a suspension over SiC refractory. The applied suspension, after dried, crosslinked and heat treated, formed a mullite coating over SiC refractory. Cycles of thermal shock were performed in coated and uncoated SiC samples to compare each other. They were carried out 26 cycles of thermal shock, in the following conditions: 600°C/30 min. and air cooling to room temperature. After each thermal shock, samples were analised by mean of optical and electron microscopy, elastic modulus was also determined. After thermal shock cycles the coating presented good adhesion and no significant damage were observed.

SUMÁRIO

página

1 INTRODUÇÃO 1

2 OBJETIVO 4

3 REVISÃO DE LITERATURA 5

3.1 Carbeto de silício 5

3.1.1 Refratário de carbeto de silício 8

3.2 Revestimentos protetores em carbeto de silício 10

3.3 Mulita: Aspectos gerais e síntese 11

3.4 Recobrimentos de mulita: Técnicas de aplicação 19

3.5 Polímeros precursores cerâmicos 21

3.5.1 Poliorganossilanos e cerâmicas derivadas 23

3.5.2 Processo AFCOP 24

3.6 Alumínio particulado como carga em polímeros precursores 25

4 MATERIAIS E MÉTODOS 27

4.1 Matérias-primas e substrato 27

4.2 Caracterização das matérias-primas 28

4.3 Caracterização do substrato de carbeto de silício 28

4.4 Pirólise do PMSQ 28

4.5 Preparação e tratamento térmico das composições PMSQ/Al 29

4.6 Caracterização das composições PMSQ/Al 32

4.7 Preparação, tratamento térmico e caracterização do recobrimento 32

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 35

5.1 Caracterização das matérias- primas e substrato 35

5.1.1 Caracterização do PMSQ 35

5.1.2 Caracterização do pó de alumínio 37

5.1.3 Caracterização do substrato de carbeto de silício 39

5.2 Caracterização das composições PMSQ/Al contendo Al1 e Al2 42

5.3 Análise das composições PMSQ/Al contendo Al1#, Al2# e Al3 56

5.4 Caracterização do recobrimento sobre refratário de carbeto de silício 70
5.4.1 Avaliação por microscopia óptica e eletrônica 70
5.4.2 Avaliação da variação do módulo de elasticidade 77
6 CONCLUSÕES 81
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 83

LISTA DE FIGURAS

página

FIGURA 1. Esquema de forno de resistência elétrica para obtenção de SiC.....6
FIGURA 2. Sequência de empilhamento de polítipos de SiC e suas notações.....8
FIGURA 3- Composição da mulita no diagrama de fases do sistema SiO_2-Al_2O_3.....12
FIGURA 4. Esquema do método Czochralski (a) e monocristais de mulita obtidos (b).....15
FIGURA 5. Esquema mostrando a obtenção de mulita a partir da mistura de sais e sols.....16
FIGURA 6. Modelo proposto para reação de hidrólise entre alcoóxidos e água com catalisadores ácido (A) e básico (B).....18
FIGURA 7. Diagrama ternário dos óxidos formados em função da composição...20
FIGURA 8- Perda de massa do policarbossilanos em função das transformações durante a conversão polímero-cerâmica.....23
FIGURA 9. Representação simplificada dos poliorganossilanos.....24
FIGURA 10- Ciclo de aquecimento empregado na reticulação do PMSQ 29
FIGURA 11- Ciclo de tratamento térmico aplicado ao PMSQ após reticulado. 29
FIGURA 12- FIGURA 13- Ciclo de aquecimento empregado no tratamento térmico das composições contendo 10 e 20% (vol.) dos pós Al1 e Al2 peneirados e composição contendo 20% (vol.) do pó Al3 como recebido. 31
FIGURA 13- Ciclo de aquecimento empregado no tratamento térmico das composições contendo 10 e 20% (vol.) dos pós Al1 e Al2 peneirados e composição contendo 20% (vol.) do pó Al3 como recebido. 32
FIGURA 14- Sistema de medição da frequência de ressonância.....34
FIGURA 15- Curvas de variação de massa, taxa máxima de variação e análise térmica diferencial do PMSQ.....35
FIGURA 16- Difratogramas de raios X das amostras de PMSQ tratadas a 900, 1100 e 1300°C/3h.....36

FIGURA 17- Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos pós Al1 (a) e Al2 (b) como recebidos, Al1 (c) e Al2 (d) peneirados e Al3 (e).....38
FIGURA 18- Difratograma de amostra do refratário de SiC.....40
FIGURA 19- - Micrografia de microscopia eletrônica (a) e mapeamento por raios-X (b) da concentração dos elementos Si, O, C e Fe no substrato de SiC.....41
FIGURA 20- FIGURA 20- Composição obtidas dor EDS das regiões do SiC assinaladas na micrografia.....42
FIGURA 21- Amostras das composições após reticulação; da esquerda para direita, composições contendo 10, 30 e 50% de alumínio, respectivamente.....43
FIGURA 22- - Difratogramas das composições PQ50Al1 e PQ50Al2 tratadas em diferentes temperaturas.....45
FIGURA 23- Micrografia (a), distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ30Al2.....48
FIGURA 24- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ50Al2, obtidas por mapeamento de raios X.....48
FIGURA 25- Difratogramas das composições PQ30Al1 e PQ30Al2, tratadas em diferentes temperaturas.....49
FIGURA 26- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ30Al1 obtidas por mapeamento de raios X.....51
FIGURA 27- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ30Al2 obtidas por mapeamento de raios X.....52
FIGURA 28- Difratogramas das composições PQ10Al1 e PQ10Al2 tratadas em diferentes temperaturas.....54
FIGURA 29- Micrografia de MEV e (a), distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ10Al1 obtidas por mapeamento de raios X.....55
FIGURA 30- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ10Al2 obtidas por mapeamento de raios X.....56
FIGURA 31- Difratogramas das composições PQ10Al1# (a) e PQ10Al2# (b) tratadas em diferentes temperaturas.....58
FIGURA 32- Micrografia (a), distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ10Al1#.....59
FIGURA 33- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ10Al2# obtidas por mapeamento de raios X.....61
FIGURA 34- Difratogramas das composições PQ20Al1# (a) e PQ20Al2# (b) tratadas em diferentes temperaturas.....63

FIGURA 35- Micrografia (a) de MEV e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ20Al1# obtidas por mapeamento de raios x.....64
FIGURA 36- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ20Al2# obtidas por mapeamento de raios X.....65
FIGURA 37- Difratogramas das composições PQ20Al3 tratadas em diferentes temperaturas.....67
FIGURA 38- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ20Al3 obtidas por mapeamento de raios X.....68
FIGURA 39- Difratograma de amostra da composição PQ20Al3 após tratamento térmico a 1580°C.....69
FIGURA 40- Barras de SiC sem recobrimento (a) e recoberta (b), antes do tratamento térmico a 1580°C.....70
FIGURA 41- Micrografias de microscopia óptica da superfície do recobrimento na condição somente reticulado: (a) aspecto geral e (b) detalhe.....71
FIGURA 42- Micrografias de microscopia óptica da superfície do recobrimento após tratamento térmico a 1580°C: (a) aspecto geral e (b) detalhe.....72
FIGURA 43- Micrografias da superfície das amostras com recobrimento após 2, 10, 12, 15, 20 e 24 ciclos de choque térmico.....73
FIGURA 44- Micrografia de região entre as trincas do recobrimento e respectiva composição.....74
FIG.45- Micrografias de MEV de superfície polida de seção longitudinal do recobrimento sobre SiC, mostrando região de boa adesão (a), regiões de trincas (b), (d), (e) e regiões de trincas e destacamento do recobrimento (c) e (f).....76
FIGURA 46- Valores de módulo elástico dinâmico de amostras de SiC como recebidas, após tratamento térmico, com e sem recobrimento, e após ciclos de choque térmico.....78
FIGURA 47- Micrografias do refratário de SiC como recebido (a) e após tratamento térmico a 1580°C (b).....79
FIG.48- Micrografias e mapeamento de Si e O nas amostras de SiC como recebidas (a) e após tratamento a 1580°C (b).....80

1 INTRODUÇÃO

O carbeto de silício (SiC) é um material sintético constituído por átomos de silício e carbono, em proporção estequiométrica de 1:1, obtido principalmente por meio do processo Acheson[1]. Neste processo, SiC é obtido por meio da reação entre materiais contendo sílica (e.g. areia, quartzo) e carbono (e.g. coque), em temperaturas em torno de 2200°C.

Peças à base de SiC apresentam alta resistência à oxidação e alta resistência mecânica à quente, o que possibilita o seu emprego para suportar cargas em altas temperaturas, por exemplo, como mobília em fornos de sinterização de cerâmica branca (louças de mesa, sanitárias, isolantes elétricos, etc)[2]. A utilização de SiC como material refratário, no entanto, é limitada por sua suscetibilidade à decomposição em temperaturas elevadas e em ambientes com baixa pressão parcial de oxigênio, por causar a volatilização da camada protetora de sílica. Gases como CO_2 e H_2O tornam-se oxidantes ativos quando sofrem dissociação; assim, a presença de vapor d'água, comum na sinterização de cerâmicas à base de argilas, faz com que a oxidação do SiC ao ar seja intensificada[3].

Uma forma de evitar a degradação dos refratários de SiC, pela interação com o ambiente de trabalho, é a aplicação de recobrimentos protetores. Este procedimento já é comumente utilizado em seções de turbinas à gás de SiC, Si_3N_4 e compósitos destes materiais, que trabalham a altas temperaturas e condições ambientais contendo umidade[4,5,6]. Os materiais candidatos a recobrimentos devem apresentar: estabilidade química, coeficiente de dilatação próxima ao do substrato e estabilidade de fases à temperatura de trabalho[7]. Cerâmicas a base de óxidos são as mais apropriadas para este tipo de aplicação em razão de sua estabilidade em meios corrosivos[8]. Entre as cerâmicas óxidas, é importante citar a mulita, que apresenta coeficiente de dilatação próximo ao do SiC (4,7 $x10^{-6}$/°C e 5,3 $x10^{-6}$/°C, respectivamente), além de possuir altas resistência a choque térmico, estabilidade química e resistências à corrosão e à oxidação em altas temperaturas[9].

Entre as técnicas empregadas para deposição de recobrimentos protetores à base de mulita, as mais comuns são: deposição por CVD (deposição química em fase vapor) e por fusão, utilizando plasma ou chama. Na deposição

por CVD, a formação do recobrimento se dá por meio de reação no estado gasoso entre compostos contendo Al, Si e O[10]. Nos processos por plasma ou chama, finas partículas de mulita são injetadas em uma tocha, onde são fundidas e aceleradas em direção ao substrato[11].

No presente trabalho é utilizada uma técnica alternativa, com o emprego de polímero precursor cerâmico à base de Si e carga de alumínio particulado, tendo como referência o processo de pirólise controlada de polímero e carga ativa (AFCOP-*Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis)*[12]*.* Durante pirólise em atmosfera controlada, estes polímeros eliminam radicais orgânicos com a formação de materiais cerâmicos como SiC, Si_3N_4 e SiO_2 [13,14]. No processo AFCOP, cargas de pós metálicos, intermetálicos e cerâmicos são adicionadas ao polímero, podendo reagir com produtos da decomposição térmica, formando compósitos cerâmicos[15]. Pesquisas tem demonstrado as propriedades protetoras de recobrimentos cerâmicos derivados de polímeros precursores, como polissilazanos, utilizados em substratos de cobre, ligas à base níquel e titânio e alguns tipos de aço[16]. No caso de ambientes de processo altamente agressivos é necessário o emprego de recobrimentos espessos (> 100 µm), que podem ser obtidos com a adição de cargas de particulado cerâmico (e.g. zircônia) ao polímero precursor cerâmico[17].

Com base no que foi acima exposto, neste trabalho se buscou a obtenção de um recobrimento protetor à base de mulita, para ser aplicado sobre refratário de SiC. A formação de mulita se dá pela reação entre a carga de alumínio oxidado, isto é, alumina, e a sílica, sendo os dois compostos formados durante a etapa de pirólise do polímero precursor. O polímero utilizado é da classe das siliconas, e as cargas de pó de alumínio apresentam diferentes morfologias e distribuições granulométricas . Foi adotado o alumínio como carga por apresentar um aumento de volume ao ser oxidado, compensando a alta retração da fase polimérica durante a pirólise. Para formação dos recobrimentos foram preparadas composições com diferentes proporções dos componentes pó de alumínio e polímero, que foram tratadas termicamente em diferentes ciclos térmicos. Foi adotada para aplicação como recobrimento a composição que resultou em maior formação de mulita e menor formação de fases residuais, como alumina e cristobalita. Neste processo, foi avaliada a influência das variáveis: tamanho das partículas de alumínio; percentual dos componentes nas

composições e ciclo de tratamentos térmicos empregados. Foi adotada a difração de raios X, como técnica de análise dos componentes cerâmicos formados nos tratamentos térmicos. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), em conjunto com espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) foi empregada na caracterização microestrutural. Com relação às matérias-primas, o polímero precursor foi caracterizado por termogravimetria, análise térmica diferencial e difração de raios X; o alumínio, por MEV e analise de distribuição de tamanho de partículas, e fluorescência de raios X (FRX). O refratário de SiC recoberto foi submetido a ciclos de choque térmico e caracterizado por microscopia sendo também avaliada a variação do módulo de elasticidade após cada choque térmico. Esta última foi realizada com o objetivo de avaliar se a técnica seria efetiva na detecção de alterações no recobrimento após os choques térmicos.

2 OBJETIVO

O objetivo principal do doutorado é desenvolver recobrimentos protetores contra oxidação, à base de mulita, para refratários de carbeto de silício, utilizando polímero precursor cerâmico e carga de alumínio particulado, com base no processo de pirólise controlada de polímero e carga ativa (AFCOP). Objetivos secundários são: i) determinar parâmetros adequados para obtenção de mulita, por meio da avaliação da influência das características das matérias-primas utilizadas, da variação de suas proporção em diferentes composições submetidas a diferentes ciclos de tratamentos térmicos; ii) avaliar, por meio de microscopia (óptica e eletrônica) e da determinação de módulo elástico, a integridade do conjunto recobrimento-substrato após submetido a ciclos de choque térmico.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada revisão da literatura referente aos materiais e processos empregados para obtenção de um recobrimento de mulita sobre refratário de carbeto de silício. As propriedades e comportamento do carbeto de silício em diferentes condições de trabalho são descritos e também são abordados recobrimentos protetores utilizados para SiC. A mulita é citada principalmente em relação aos métodos de síntese e técnicas empregadas para confecção de recobrimentos mulíticos. São também apresentados aspectos relativos às matérias primas empregadas para a confecção do recobrimento de mulita, ou seja, particulados de alumínio e polímeros precursores cerâmico.

3.1 Carbeto de silício

O carbeto de silício (SiC) apresenta propriedades como alta condutividade térmica (120 W/mK); alta resistência mecânica à quente; alta resistência ao choque térmico e temperatura de decomposição de ~2800°C[2]. Estas características habilitam a sua utilização como material refratário, embora devam ser considerados aspectos restritivos, como, atmosfera de trabalho. O SiC é um composto sintético constituído por átomos de silício e carbono, em proporção estequiométrica de 1:1, obtido geralmente pelo método de Acheson[1]. No processo, uma mistura de areia, contendo >97% de sílica (SiO_2), e coque de alto teor de carbono é aquecida em forno de resistência elétrica, na faixa de 2000 a 2200°C[18,19]. Na FIG.1 é mostrado esquema de vista superior de forno para obtenção de SiC. Observa-se a presença de eletrodos nas paredes fixas, posicionados de maneira oposta. Entre eles é colocado o eletrodo de grafite que serve como resistência. As paredes laterais servem para contenção da carga de sílica e coque, e podem ser removidas. Em geral, são adicionados pó de serragem e cloreto de sódio (NaCl) à carga para que ocorra a formação de porosidade e eliminação de gases da volatilização de impurezas, como Al e Fe na forma de cloretos[18].

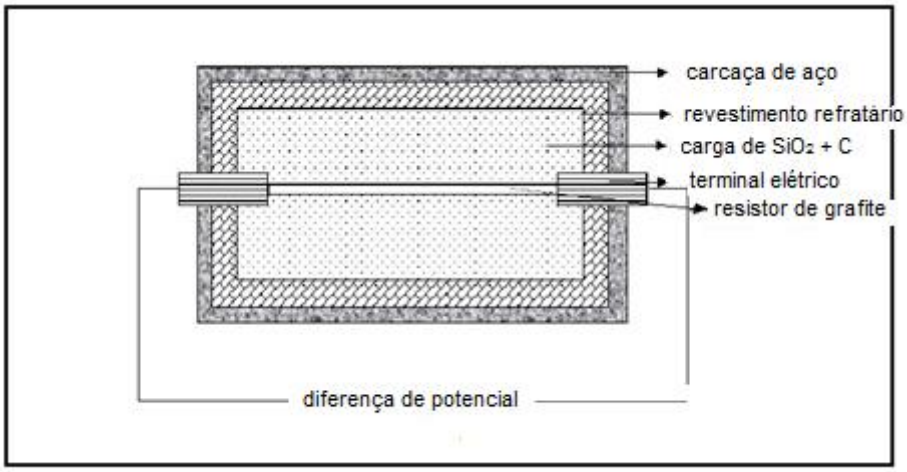


FIGURA 1. Esquema em vista superior de forno de resistência elétrica para obtenção de SiC[19].

A reação de formação do SiC pode ocorrer de duas maneiras:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si\ (vapor) + 2CO;\ Si\ (vapor) + C \rightarrow SiC \quad (1)$$

ou

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO;\ SiO + CO \rightarrow Si\ (vapor) + CO_2;\ Si + C \rightarrow SiC \quad (2)$$

A sílica e o coque começam a reagir a ~1000°C, a reação torna-se intensa a 1600°C e pode ser acelerada acima desta temperatura. Um aquecimento prolongado em torno de 2300°C inverteria a reação de formação do SiC, resultando na segregação do carbono e precipitação de vapor de Si nas partes mais frias do forno[18].

O rendimento da síntese de SiC por meio do processo Acheson é baixo, normalmente uma tonelada de matéria-prima resulta em 150 Kg de SiC, consumindo cerca de 7-8KW.h/Kg produzido[20]. O carbeto de silício produzido por este processo é um material de granulação grosseira e de baixa pureza, sendo normalmente empregado na fabricação de abrasivos e discos de corte Nas aplicações em que se requer materiais de maior pureza e qualidade, como na produção de componentes eletrônicos, outros métodos de síntese são utilizados: a deposição física em fase vapor (PVD); deposição química em fase vapor (CVD); processo sol-gel e *mechanical alloying*[21].

A unidade estrutural do SiC é um tetraedro de coordenação SiC_4 ou CSi_4, formado por ligações predominantemente covalentes. O politipismo é um aspecto bastante relevante na estrutura do SiC. O termo denota um tipo especial de polimorfismo no qual as diferentes estruturas de um composto diferem na forma como uma camada bidimensional é empilhada[22]. Os tetraedros são ligados por meio de seus vértices, sendo que três deles são localizados em uma determinada camada e o quarto em uma camada paralela. A sequência de empilhamento dos tetraedros é determinada por um eixo perpendicular ao plano das camadas que passa simetricamente por determinados tetraedros. O número de tetraedros interceptados por este eixo determina com que periodicidade uma sequência volta a se repetir[23,24]. São utilizados sistemas de notação para designar as sequências de empilhamento tetraédrico. Na notação ABC, por exemplo, quando considerados os planos de maior empacotamento atômico, ou seja, o (111) no sistema cúbico e (0001) no hexagonal, as sequências de empilhamento são designadas respectivamente: ABCABC.. e ..ABAB... (há, no entanto, outras designações para o sistema hexagonal, como ABCACBA). Uma outra forma de notação empregada é a de Ramsdell, onde se utiliza um número representando a quantidade de camadas de um politipo, seguido de uma letra representando o sistema cristalino ao qual o politipo pertence. De acordo com esta notação, o β-SiC é representado por 3C, estrutura cúbica; enquanto as estruturas do α-SiC, são hexagonais ou romboédricas, 2H, 4H, 6H, 15R, 27R etc. Dados dos anos 1990 relatavam o conhecimento de mais do que 50 politipos para o SiC[24]. O Quadro 1 relaciona as duas formas de notação e as estruturas correspondentes e na FIG.2 são mostrados alguns exemplos de polítipos e suas notações.

QUADRO 1. Estruturas de alguns polítipos e respectivas notações[24]

Estrutura	**Notação de Ramsdell**	**Notação ABC**
Hexagonal	2H	AB
Cúbica	3C	ABC
Hexagonal	4H	ABCB
Romboédrica	15R	ABCBACABACBCACB
Hexagonal	6H	ABCACB

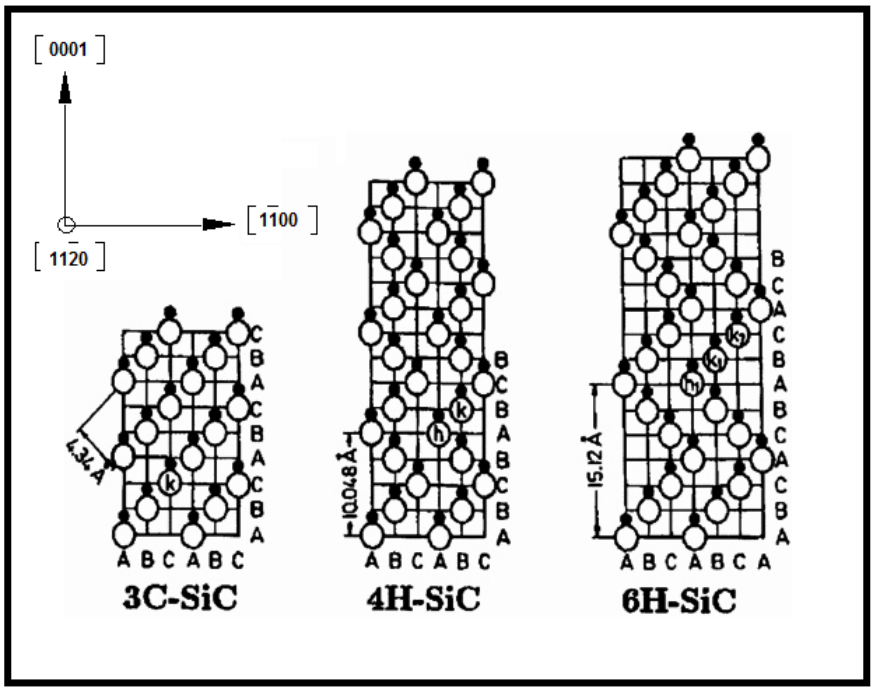


FIGURA 2. Sequência de empilhamento de polítipos de SiC e suas notações[25].

3.1.1.Refratários de SiC

O carbeto de silício apresenta uma estabilidade térmica relativamente alta. Em razão de possuir alto módulo elástico (410 GPa)[25] e de seus átomos constituintes apresentarem pequena diferença de raio atômico, as vibrações nas redes cristalinas se tornam facilmente harmônicas, proporcionando alta condutividade térmica ao material. A alta condutividade térmica faz com que sejam menores os gradientes de temperatura, tornando o material pouco suscetível a choques térmicos. A alta energia das ligações atômicas no SiC resulta em um baixo coeficiente de expansão térmica (4,3 x 10^{-6}/°C)[25].

Os refratários de SiC são largamente empregados como mobília de fornos em industrias de louças de mesa e sanitárias[26]. São produzidos a partir da sinterização do material granulado, onde a sinterização é uma etapa que apresenta dificuldades em razão de não ser possível obter uma boa densificação sem a utilização de aditivos. O primeiro método empregado na sinterização do SiC, e ainda hoje empregado, consiste na utilização de argilas, que durante a sinterização formam uma fase líquida, responsável pela ligação das partículas de SiC. No entanto, os refratários produzidos por este método são vulneráveis em ambientes que ataquem a fase vítrea. Outro aditivo utilizado na sinterização de refratários de SiC é o nitreto de silício (Si_3N_4), que possibilita uma melhora na

resistência mecânica a alta temperatura e aumento nas resistências à corrosão e à abrasão. A ligação das partículas de SiC com Si_3N_4 ou Si_2ON_2 (oxinitreto de silício) é desenvolvida durante a sinterização pelo uso de atmosfera controlada contendo compostos nitrogenados, como aminas e amidas[26].

Estabilidade em meio liquido - O comportamento de refratários de SiC em meios líquidos é de grande importância na metalurgia em razão de muitos processos metalúrgicos envolverem o contato direto com ligas metálicas, sais fundidos e escórias liquidas. A formação de carbetos metálicos constitui uma limitação ao uso de refratários de SiC na fusão de ligas de ferro e alumínio, já que silício e carbono são altamente solúveis nesses metais quando estão na forma liquida[25]. O SiC também pode sofrer ataque por escórias oxidantes fundidas, o que pode ser ainda mais severo quando argilas são utilizadas como ligantes na produção dos refratários[3,25].

Estabilidade em atmosferas contendo oxigênio e vapor d'água - O carbeto de silício apresenta alta resistência à oxidação a alta temperatura (~1600°C), em atmosferas contendo oxigênio puro e sem a presença de vapor d'água. Isto ocorre em razão da presença de uma densa camada superficial de sílica nas partículas de SiC[3,27]. A estabilidade da camada de sílica depende das condições em que esta se forma, e um fator determinante é a concentração de oxigênio na atmosfera de trabalho. Estudos indicam a existência de dois regimes de oxidação do SiC em atmosferas contendo oxigênio: i) oxidação ativa e (ii) oxidação passiva[28-30]. A oxidação ativa ocorre em pressões parciais de oxigênio menores que 1bar e a camada de sílica formada logo evapora como SiO, levando à perda de massa do refratário de SiC, em razão da remoção de silício. Como consequência há redução da espessura do componente de SiC causando diminuição de sua resistência mecânica. A oxidação passiva se dá em pressões parciais de oxigênio em torno de 1bar e a formação da camada de sílica causa um aumento de massa. A camada formada nestas condições é estável e protetora do substrato de SiC até a temperatura de fusão da sílica[31].

Refratários de SiC em fornos de sinterização de cerâmicas argilosas são submetidos a atmosferas contendo grande quantidade de vapor d'agua proveniente das peças sendo sinterizadas e da queima de combustível. Estudos demonstram que este tipo de atmosfera intensifica a oxidação do SiC de maneira

deletéria por meio da volatilização da camada superficial de sílica e remoção de material do substrato de SiC[31-33]. Também foi observado que a oxidação é proporcional ao teor de vapor d'agua na atmosfera do forno[34-36].

3.2. Revestimentos protetores em carbeto de silício

Propriedades como alta estabilidade química, alta condutividade térmica e alta resistência mecânica em temperaturas até cerca de 1500°C[37,38], fazem do carbeto de silício um materiais adequados para aplicações estruturais como turbinas de geradores de potência a vapor, trocadores de calor e materiais para fornos de processo e tratamento térmico, etc[39]. Embora apresentem estas propriedades, as cerâmicas à base de SiC são suscetíveis à oxidação deletéria em atmosferas contendo vapor d'agua e oxigênio a baixa pressão parcial, como citado anteriormente. Uma forma de contornar este problema consiste em empregar uma interface entre o meio de processo e o componente de SiC. Isto pode ser feito com a utilização de recobrimentos protetores.

Recobrimentos protetores podem atuar como barreiras ambientais e térmicas. Barreiras ambientais têm a função de evitar o contato do substrato com o ambiente de processo, de modo a evitar a ocorrência de corrosão e/ou oxidação[40,41]. As barreiras térmicas são constituídas por materiais normalmente isolantes térmicos, com capacidade para resistir a gradientes térmicos elevados, diminuindo a fadiga térmica nos substratos[38,39]. Na prática, nem sempre fica bem determinada a abrangência de cada uma das classificações, já que é comum que os recobrimentos atuem como proteção térmica e ambiental. Os materiais candidatos a revestimento protetor devem possuir características como: i) alto ponto de fusão; ii) estabilidade de fases entre as temperaturas ambiente e de trabalho; iii) baixa condutividade térmica; iv) inércia química; v) expansão térmica compatível com o substrato e vi) boa aderência ao substrato[40].

No caso das cerâmicas à base de SiC, um dos primeiros materiais empregados como recobrimento foi a mulita. Em razão de apresentar compatibilidade química e boa aderência a cerâmicas à base de Si, mas principalmente por possuir um coeficiente de expansão térmica próximo ao do SiC. Recobrimentos de mulita, aplicados por meio *plasma spray*, foram empregados em turbinas de geradores de potência[41].

Uma questão relacionada à mulita depositada por *plasma spray* é a presença de uma fase amorfa metaestável de mulita, formada em consequência do rápido resfriamento. A cristalização desta fase amorfa causa retração e como resultado há formação de trincas e destacamento do recobrimento[41]. Uma solução utilizada para evitar a formação da fase amorfa consiste em aplicar o recobrimento por *plasma spray* mantendo-se o substrato à base de SiC a temperaturas acima da de cristalização da fase amorfa. Os recobrimentos assim obtidos apresentam melhora na adesão e resistência à formação de trincas[40]. Outra questão relacionada ao emprego de recobrimentos de mulita é a remoção seletiva de sílica em ambientes onde haja fluxo de vapor a alta velocidade, como é o caso das condições em que trabalham turbinas de potência. A remoção da sílica leva à formação de uma camada superficial porosa de alumina, ocasionando o destacamento do recobrimento[42]. A adoção de uma segunda camada protetora sobre a pré-existente de mulita foi proposta. Um material considerado um candidato adequado foi a zircônia estabilizada com ítria, já que este era comumente empregado como recobrimento protetor em turbinas metálicas. No entanto, seu coeficiente de expansão térmica se mostrou inadequado já que é o dobro do coeficiente da mulita[42]. A substituição da zircônia estabilizada com ítria por um aluminossilicato de óxidos de bário e estrôncio possibilitou um incremento na resistência à formação de trincas, em razão do baixo coeficiente de expansão térmica deste tipo de recobrimento[43]

Nos ambientes de processo não extremamente agressivos, os recobrimentos constituídos exclusivamente de mulita são efetivos, mesmo em presença de oxigênio e sulfato de sódio[41].

3.3. Mulita: aspectos gerais e síntese

A mulita é a única forma estável de aluminossilicato anidro nas condições normais de temperatura e pressão. De formulação geral $3Al_2O_3.2SiO_2$, apresentando solução sólida na faixa 71,8-74 % de alumina em proporção mássica (FIG.3), é um importante silicato mineral presente nos refratários de alumina denominados de alta sílica[44]. Na natureza a sua presença é extremamente escassa, tendo sido encontrada em material argiloso fundido, junto à lava vulcânica de origem basáltica, na Ilha de Mull, (de onde o nome deriva), na Escócia[45]. A importância técnica e científica da mulita está relacionada aos

seguintes aspectos: i) suas propriedades a altas temperaturas; ii) o fato dos materiais de partida para a sua síntese (e.g., α-alumina, sílica, alumino silicatos, silimanita, andaluzita, cianita, etc.) existirem em grande quantidade e iii) sua capacidade de incorporar diferentes cátions em ampla faixa de composição entre Al_2O_3 e SiO_2[42].

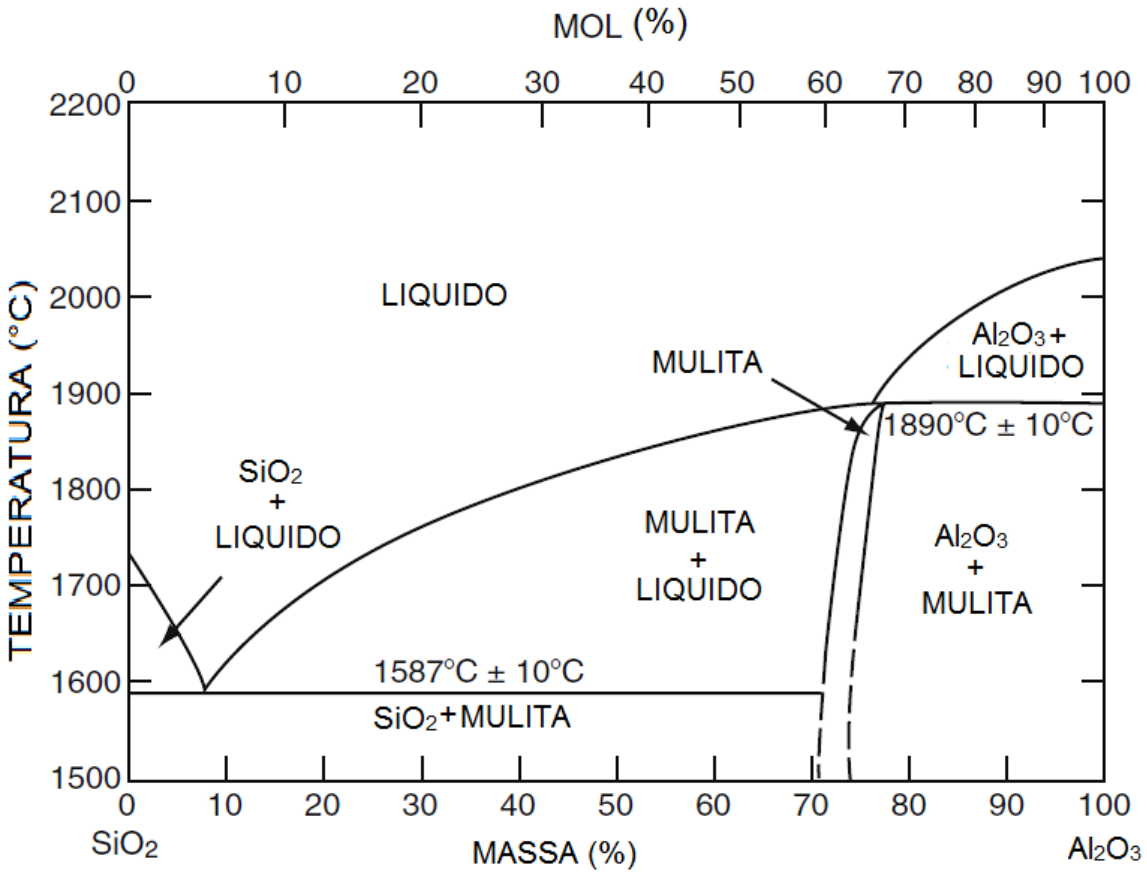


FIGURA 3- Composição da mulita no diagrama de fases do sistema SiO_2-Al_2O_3[40]

A mulita não é considerada apropriada para aplicações que requerem alta resistência mecânica a temperatura ambiente. No entanto, suas características de resistências à fluência e ao choque térmico, combinadas à sua estabilidade em atmosferas oxidantes, habilitam-na para aplicações a altas temperaturas[46-48]. O requisito para que a resistência mecânica da mulita em alta temperatura seja mantida é a eliminação da fase vítrea residual presente em contornos de grão, possibilitando que sejam mantidas as propriedades observadas a temperatura ambiente, mesmo em temperaturas acima de 1500°C[46,48]. Estudos demonstram que tanto a mulita monocristalina como a policristalina sem presença de fase amorfa, não apresentam deformação plástica sob tensões de até 900 MPa em temperaturas elevadas (1400-1500°C)[49-51].

Em aplicações em eletrônica a mulita é empregada como substrato para circuitos integrados em razão de sua baixa constante dielétrica (ε=6,7), inferior à da alumina (ε=9,8), outra cerâmica também bastante utilizada. Na faixa de temperatura de 20-200°C, a mulita apresenta coeficiente de expansão térmica compatível com o do silício ($4x10^{-6}$/°C e $2,6x10^{-6}$/°C, respectivamente), o que favorece a junção substrato/circuito integrado no encapsulamento de componentes para microeletrônica[52,53]. A mulita pode ser obtida pelo processo sol-gel e sinterizada a ~1250°C, favorecendo a sinterização conjunta com cobre. Em aplicações ópticas, a mulita, em razão de apresentar baixa perda de energia por espalhamento (~ $0,01cm^{-1}$), é empregada como janela transparente ao infravermelho na faixa intermediária (comprimento de onda de 3-5 µm)[54]. Vitro-cerâmicas à base de mulita com dopagem de Cr^{+3} são aplicadas em lasers no estado sólido[55].

Na síntese de mulita, os materiais de partida empregados podem ser agrupados em: i) mistura de sólidos (óxidos, hidróxidos, sais e minerais argilosos); ii) misturas de sols (dispersão de partículas coloidais 1-100 nm); iii) mistura de sols e sais; iv) mistura de alcoóxidos de Si e sais de alumínio; v) mistura de alcoóxidos de alumínio e silício. As matérias-primas têm influência sobre homogeneidade, temperatura de cristalização, densificação e propriedades físicas da mulita sintetizada.

Os métodos de síntese definem os produtos obtidos como: i) mulita sinterizada; ii) mulita fundida e iii) mulita química[56,57].O termo mulita sinterizada designa o material sintetizado essencialmente por reação de interdifusão no

estado sólido, de componentes contendo alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), em temperaturas inferiores à de fusão da mulita[57]. A síntese de mulita a partir dos componentes básicos alumina e sílica teve início com os trabalhos de Bowen e Greig, que utilizaram como reagentes α-alumina e quartzo, ambos de alta pureza, obtidos por precipitação[58]. Desde então, numerosos estudos têm sido realizados utilizando diversas fontes de sílica (quartzo, cristobalita, ácido silícico, etc.) e alumina (α-alumina, γ-alumina, diáspora, gibbsita, bohemita, etc.)[59-65]. Normalmente os precursores de alumina e sílica são empregados na faixa de tamanho micrométrica, o que não favorece a completa mulitização a baixa temperatura. Por exemplo: a mulitização de uma mistura de partículas de quartzo abaixo de 2 µm e alumina na faixa de 0,3-0,5 µm, demanda temperaturas acima de 1400°C[66]. Além da mulitização, outro aspecto a se considerar é a densificação, pois a utilização de partículas desta ordem de tamanho irá requerer, para densificação, temperaturas na faixa de 1600-1700°C[67,68].

A diminuição das temperaturas necessárias à mulitização pode ser alcançada com a utilização de sistemas onde os componentes contendo alumina e sílica já estejam misturados em nível atômico. Materiais com estas características são os aluminossilicatos, como, caolinita, silimanita e seus polimorfos (kianita e andaluzita), gibbsita, bauxita grau refratário, etc[69].

A mulita fundida é obtida por fusão dos componentes contendo sílica e alumina. A mulita fundida comercial é produzida em forno elétrico a arco em temperaturas de ~2000°C. O aluminossilicato fundido é vazado em moldes e esfriado até a temperatura ambiente. As matérias-primas comumente utilizadas na obtenção da mulita fundida comercial são: alumina Bayer, areia de quartzo, cristais de rocha e sílica. O nível de impurezas do material produzido é relativamente baixo[70]. Os processos envolvendo fusão também são empregados na obtenção de monocristais de mulita, utilizados no estudo de suas propriedades físicas e ópticas. O método de Czochralski envolve a fusão de misturas de pós de alumina e sílica, em ~1850°C, em forno resistivo com atmosfera de N_2, o crescimento controlado se dá pela inserção de uma vareta contendo a semente de nucleação no liquido fundido, a qual tem a função de orientar a direção de crescimento. À medida que o cristal vai se formando, a vareta é lentamente puxada para cima, permitindo o crescimento controlado. Podem ser obtidos

cristais de 20 a 50 mm de comprimento[71]. Na FIG.4 são mostrados: o esquema do sistema utilizado no método (a) e monocristais obtidos (b).

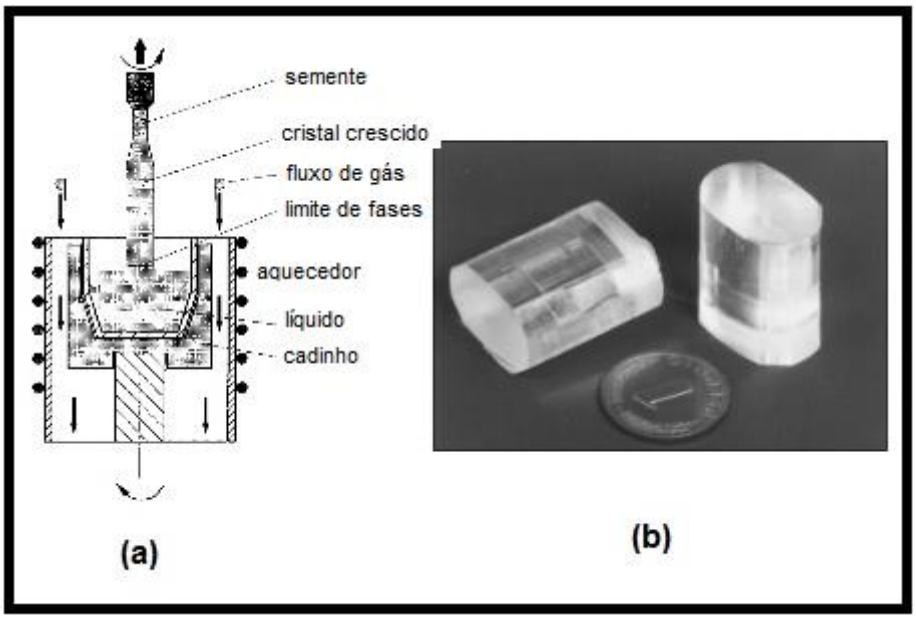


FIGURA 4. Esquema do método Czochralski (a) e monocristais de mulita obtidos (b)[71].

A mulita química é obtida por meio de processamento avançado, ou seja, processo sol-gel, precipitação, hidrólise, *spray-pyrolysis*, deposição química em fase vapor(CVD), etc[57], os quais serão discutidos na sequência.

<u>Método sol-gel</u>: O princípio do processo sol-gel envolve a obtenção de um sol, ou seja, uma suspensão contendo partículas coloidais ou moléculas, que ao ser submetida a uma variação de pH, faz com que o material em suspensão forme uma rede contínua, denominada gel. Também fazem parte do processo sínteses empregando misturas de sols e de sols e sais[57]. Um exemplo de mistura de sols, envolve a utilização de dispersão de γ-alumina em solução de HCl e sol de sílica; na faixa de pH de 6 a 7, a superfície das partículas de alumina fica carregada positivamente e as de sílica negativamente. Isto faz com que os sols se misturem homogeneamente, ocasionando a floculação[72]. Sais, nitratos e sulfatos de alumínio podem ser adicionados a sols de sílica, de dimensões da ordem de dezenas de nanômetros, apresentando como vantagem a possibilidade de obtenção de compósitos. Os compósitos podem ser formados por: i) adsorção e ii)

hidrólise e reações de precipitação dos sais na superfície das partículas de sol[73]. Na FIG.5 está representada a reação de mulitização a partir destas duas condições. No primeiro há formação de espinélio a 1000 °C e a mulitização ocorre acima de 1200°C; a segunda apresenta mulitização direta a 980°C[73].

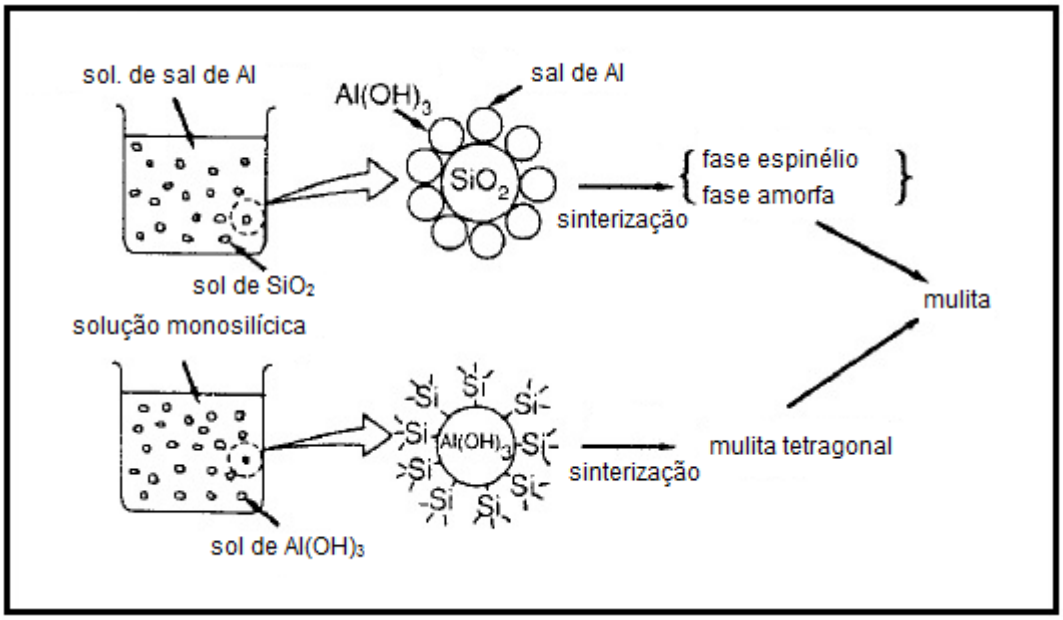


FIGURA 5. Esquema mostrando a obtenção de mulita a partir da mistura de sais e sols[73].

<u>Métodos por precipitação</u>: Nestes métodos os precipitados são obtidos a partir de soluções contendo os precursores alumínio e silício às quais são adicionados agentes precipitantes. Dois métodos de precipitação são conhecidos: i) co-precipitação e ii) precipitação homogênea. A primeira faz uso da adição de um agente precipitante, normalmente hidróxido de amônia ou um hidróxido alcalino, para que a solução forme os precipitados[74]. No segundo, agentes precipitantes como uréia e hexametilenotetramina são dissolvidos na solução, que submetida a uma mudança de pH, forma os precipitados[75].

Compostos como nitratos, sulfatos, cloretos e alcoóxidos podem ser usados como precursores de alumínio. Por outro lado, a escolha de precursores de silício é limitada e comumente restrita aos alcoóxidos. Com relação à mulitização, experimentos demonstram que a utilização de silicato de sódio e sulfato de alumínio potássio, co-precipitados com hexametilenotetramina, resultam em mulita pseudo-tetragonal entre 910 e 1100°C com completa

mulitização a 1250°C[76]. O uso de cloretos de ambos os componentes, precipitados com hidróxido de amônia, resulta em pós amorfos até 1050°C e cristalização da mulita a 1100°C[77]. Quando empregados alcoóxidos, foi detectado o aparecimento de mulita na faixa de 1185 a 1200°C e um aumento de quantidade entre 1200-1700°C. Compostos organometálicos de alta pureza resultam em traços de mulita a 1080°C e completa mulitização a 1500°C[78].

Métodos por hidrólise: Nestes métodos, géis são produzidos a partir da combinação de alcoóxidos de silício e sais de alumínio e também pela mistura de alcoóxidos de alumínio e de silício. A hidrólise se dá pela adição de água às soluções de alcoóxidos; ácidos ou bases podem ser utilizados como catalisadores na hidrólise. Um modelo proposto para a reação de hidrólise dos alcoóxidos de silício é mostrado na FIG. 6 [79]. Quando um catalisador básico é usado, é esperado que a hidrólise resulte da reação nucleofílica do átomo de silício com o radical hidroxila (OH), a probabilidade de ocorrência da reação é influenciada pelo grau de impedimento estérico dos radicais. As espécies do tipo $Si(OR)_3OH$, R= radical orgânico, são mais suscetíveis ao ataque pelo radical OH que as espécies $Si(OR)_4$, favorecendo a formação das ligações Si-O-Si, e consequentemente a reação de polimerização. Por outro lado, é esperado que a reação hidrofílica com o hidrogênio ocorra no caso de catalisadores ácidos. Neste caso, há maior probabilidade do ataque dos radicais OH ocorrerem junto às espécies $Si(OR)_4$, predominando a reação de formação de silanóis (Si-OH) em lugar da polimerização[79].

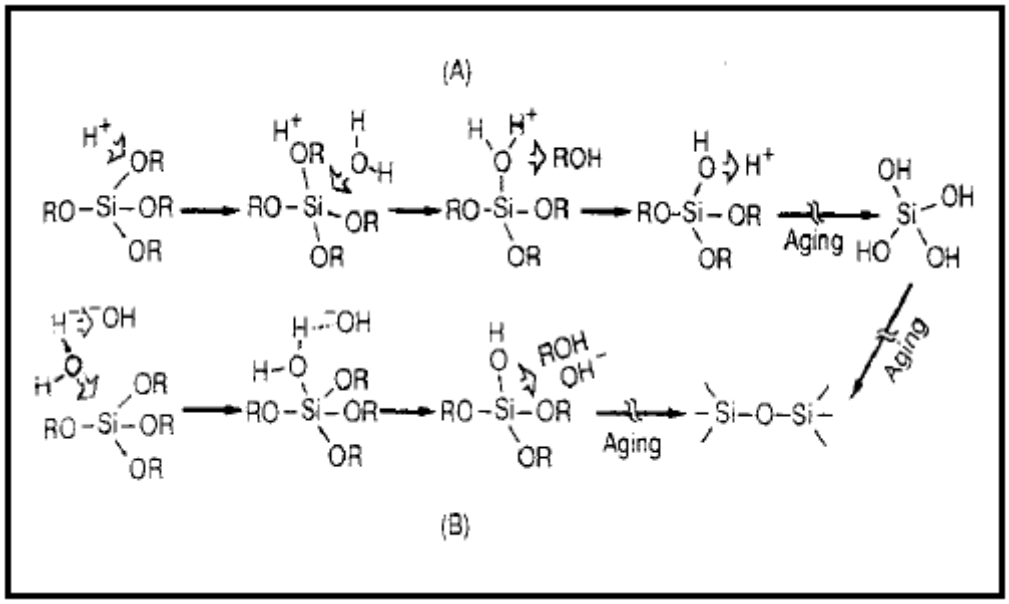


FIGURA 6. Modelo proposto para reação de hidrólise entre alcoóxidos e água com catalisadores ácido (A) e básico (B) [79].

<u>Método utilizando polímeros pré-cerâmicos</u>: A síntese de cerâmicas utilizando polímeros precursores cerâmicos, ou polímeros pré-cerâmicos, apresenta vantagens que serão relatadas no item referente a estes compostos. Estes polímeros também são empregados na síntese de mulita; um exemplo é o aluminossiloxano, sintetizado a partir de monômeros contendo alumínio e silício, utilizado na obtenção de fibras de mulita, pela técnica de *melt spinning*, seguida de pirólise ~ 980°C[80, 81]. A maioria dos métodos de síntese utilizando polímeros pré-cerâmicos, no entanto, faz uso de polímeros comerciais, que são empregados como precursores de sílica. Os poliorganossiloxanos são os mais comumente utilizados com esta finalidade. Estes compostos têm sua estrutura molecular constituída por cadeias de ligações Si-O, que após pirólise ao ar, se convertem em sílica amorfa. A formação de mulita se dá pela reação da sílica procedente do polímero e cargas adicionadas, de alumina, alumínio ou argilominerais[82,83]. O alumínio quando utilizado deve ser convertido em alumina, sendo então necessário um tempo de patamar na faixa ~700°C para que ocorra a oxidação[82]. Quando utilizada α-alumina submicrométrica, normalmente não se observa o aparecimento de mulita antes que a sílica amorfa se cristalize em cristobalita, em torno de 1250°C[83,84]. Por outro lado, partículas nanométricas de γ-alumina

reagindo com a sílica amorfa, resultam em mulitização completa abaixo de 1250°C[85].

3.4. Recobrimento de mulita: técnicas de aplicação

A mulita, em razão de suas propriedades térmicas e químicas, é comumente empregada como recobrimento protetor em materiais como o SiC, por exemplo. Várias técnicas são empregadas na produção de recobrimentos de mulita, os mais comuns são: deposição química em fase vapor (CVD-*chemical vapor deposition*) e deposição por fusão, utilizando plasma ou chama; outros processos menos empregados são: deposição física em estado vapor (PVD-*physical vapor deposition*) e deposição por meio de *laser*[66].

O processo de deposição química em estado vapor (CVD) envolve a formação do recobrimento por meio de reação química entre componentes no estado vapor, à temperatura e pressão específicas. O processo CVD permite o controle da uniformidade e espessura do recobrimento, especialmente em formatos complexos contendo bordas, cantos vivos e curvaturas. Além disso, é possível realizar o depósito em temperaturas muito inferiores às de fusão ou sinterização da mulita. Na obtenção de recobrimento de mulita por CVD emprega-se o sistema gasoso ternário $AlCl_3$-$SiCl_4$-CO_2, para várias pressões parciais de H_2, sendo a reação assim formulada[10]:

$$6AlCl_3 + 2SiCl_4 + 13CO_2 + 13H_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + 2SiO_2 + 13CO + 26HCl \qquad (1)$$

É mostrado no diagrama do sistema ternário $AlCl_3$-$SiCl_4$-CO_2 (FIG.7), a 1000°C e 75 torr, a formação de somente óxidos em altas concentrações de CO_2, óxidos e carbono em concentrações intermediárias e óxidos e carbetos em baixas concentrações[10]. Assim, para se obter um recobrimento de mulita livre de carbono é necessária uma composição próxima ao vértice do CO_2 no diagrama de fases. A razão $AlCl_3/SiCl_4$ igual a 3 resulta em mulita estequiométrica 3:2 e o aumento da pressão também favorece a formação de mulita.

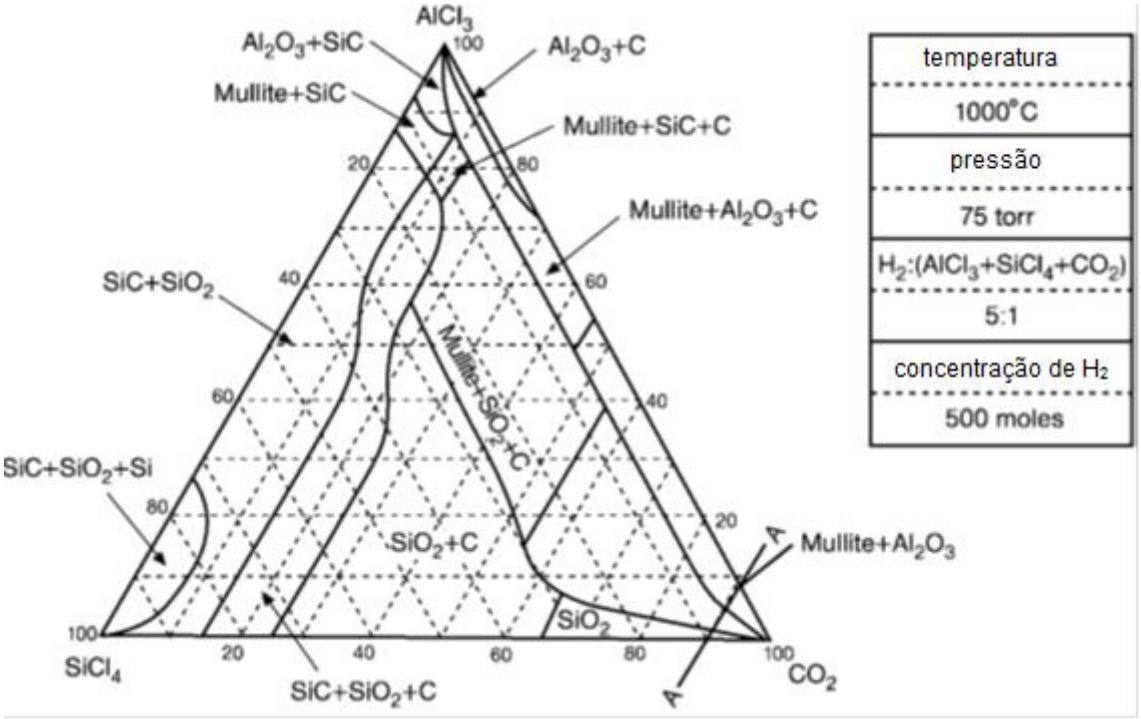


FIGURA 7. Diagrama ternário dos óxidos formados em função da composição[10].

Os recobrimentos por plasma são realizados por meio da injeção de finas partículas de mulita em uma tocha, onde elas são fundidas e aceleradas em direção ao substrato. Estas partículas se solidificam ao contato com o substrato e vão se empilhando sucessivamente até formarem o recobrimento.

Os dois processos são processos relativamente baratos e possibilitam altas taxas de deposição.

O recobrimento de mulita com deposição por plasma é efetivo na melhora da resistência à oxidação das cerâmicas à base de silício e também funciona como proteção anticorrosão em trocadores de calor de carbeto de silício, em atmosferas contendo vapores de sulfato de sódio, a temperaturas acima de 900°C. O desempenho dos recobrimentos, no entanto, não é satisfatório em atmosferas contendo vapor d'água. É observada considerável perda de massa decorrente da volatilização de sílica, que resulta na formação de alumina porosa na superfície do recobrimento[42]. Para evitar a volatilização da sílica, foram desenvolvidos recobrimentos por plasma em multicamadas sucessivas de zircônia estabilizada com ítria sobre mulita[42].

A pureza do pó de mulita utilizado na deposição por plasma é um parâmetro determinante na vida útil dos recobrimentos. Quando a deposição é

feita sobre SiC, a presença de óxidos de metais alcalinos nos pós leva à contaminação da camada de sílica existente na superfície do SiC, ocasionando a formação de porosidade no recobrimento[86].

Recobrimentos mulíticos depositados por chama também são aplicados sobre fibras óxidas, utilizadas em compósitos de matriz mulítica. O objetivo é que seja formado um gradiente térmico na interface reforço-matriz, atenuando as tensões geradas no ciclo térmico. Isto possibilita um aumento da estabilidade de componentes mecânicos para uso em alta temperatura[70].

Recobrimentos de mulita depositados por tocha de acetileno/oxigênio, normalmente apresentam grande quantidade de porosidade aberta, em razão da velocidade de depósito ser menor em comparação ao processo empregando plasma[87].

3.5. Polímeros precursores cerâmicos

No processamento de peças cerâmicas é comum a utilização de componentes orgânicos como os polímeros. Estes são utilizados na preparação das massas cerâmicas, atuando como agentes defloculantes, plastificantes, ligantes, etc. Os componentes poliméricos são, no entanto, eliminados durante a queima. A potencialidade da utilização de polímeros não como material transitório, mas como precursor cerâmico, começou a ser percebida em meados dos anos 1960, em pesquisas desenvolvidas por Popper, na obtenção de cerâmicas não óxidas a partir de polímeros inorgânicos[88]. A denominação polímeros inorgânicos decorre do fato destes polímeros não serem constituídos em sua cadeia principal por átomos de carbono, mas de silício, germânio, fósforo, estanho ou nitrogênio. Estes átomos, por possuírem propriedades periódicas semelhantes às do carbono, como a capacidade de hibridização de seus orbitais, também são capazes de formar cadeias poliméricas[89].

Em meados dos anos 1970, esta potencialidade dos precursores cerâmicos poliméricos foi comprovada nos laboratórios da Bayer, Alemanha, onde Verbeeck et al. patentearam um processo de obtenção de fibras de Si_3N_4/SiC para aplicações em alta temperatura, utilizando polissilazanos e policarbossilanos[90,91]. Quase simultaneamente, no Japão, Yajima e seus

colaboradores produziram fibras de SiC de alta resistência a partir de policarbossilanos[92].

A utilização de polímeros na síntese de cerâmicas apresenta vantagens como: elevada pureza dos materiais de partida; temperaturas de processamento inferiores às requeridas nos processos convencionais; possibilidade de emprego de técnicas de conformação aplicadas a polímeros na confecção de peças de formato complexo; possibilidade de obtenção de cerâmicas nos sistemas binários: Si-C; Si-N; B-N; Al-N, ternários: Si-C-O; B-C-N e quaternários: Si-C-N-O; Si-B-C-N; SiC-N-Al[93].

O processamento de materiais cerâmicos via precursores poliméricos envolve, em geral: síntese do polímero a partir de monômeros e oligômeros; moldagem; reticulação (150-250°C) e pirólise. A reticulação é uma etapa necessária à formação de ligações cruzadas entre as moléculas poliméricas, tornando o polímero estável à alta temperatura. A pirólise é o processo em que se dá a transformação do material polimérico em cerâmico. A transição ocorre em etapas sucessivas à medida que a temperatura se eleva. Na faixa de 250 a 400°C são eliminados, na forma de gases, compostos de baixa massa molar, constituídos por grupos funcionais orgânicos ligados à cadeia polimérica principal. Entre 550 e 800°C, ocorre a conversão polímero-cerâmica, por meio de um complexo rearranjo estrutural, resultando em material amorfo. Acima de ~1200°C, tem início a degradação da fase amorfa, caracterizada pela cristalização e formação de uma rede de carbono livre[93,94]. Na FIG. 8 está exemplificada a conversão do policarbossilano, onde se observa a perda de massa em função da transformação estrutural.

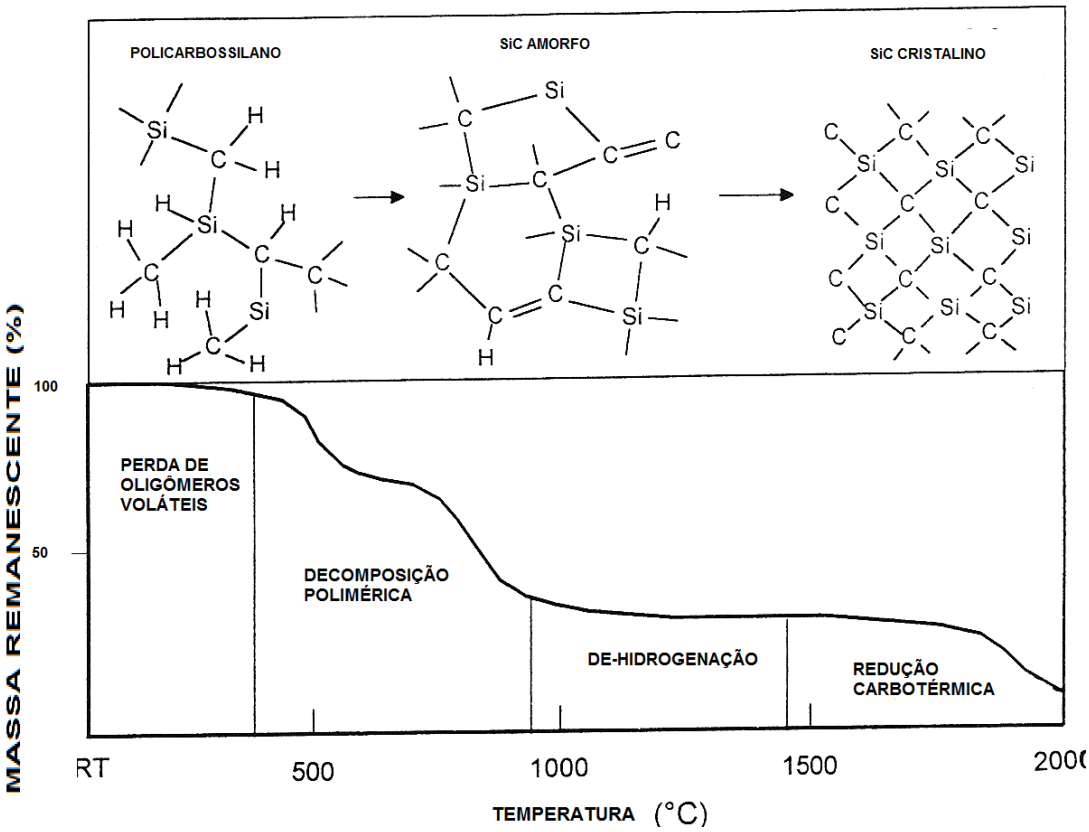


FIGURA 8- Perda de massa do policarbossilanos em função das transformações durante a conversão polímero-cerâmica[12].

3.5.1. Poliorganossilanos e cerâmicas derivadas

Nas cerâmicas obtidas a partir de polímeros precursores, características como composição química, microestrutura, quantidade de fases e sua distribuição, podem ser controladas por meio da manipulação da estrutura molecular dos precursores poliméricos. Na FIG. 9 está representada de forma simplificada a fórmula genérica dos poliorganossilanos, onde são assinalados como X e R^n, dois importantes parâmetros que permitem modificar a estrutura polimérica. A designação X corresponde ao elemento constituinte da cadeia principal juntamente com o silício, nas diferentes classes de polímeros precursores: polissilanos (X= Si); policarbossilanos (X= CH_2); polissiloxanos (X= O); polissilazanos (X= NH) e polissilcarbodiimidas (X= N=C=N). Os grupos funcionais orgânicos ligados ao silício são representados por R^n. Estes podem ser alifáticos, aromáticos e hidrogênio. São funcionais no controle da solubilidade, viscosidade, estabilidade térmica e do teor de carbono nas cerâmicas resultantes[95].

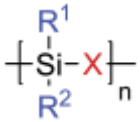


FIGURA 9. Representação simplificada dos poliorganossilanos[95].

Alguns exemplos de poliorganossilanos e respectivas cerâmicas derivadas são:

- os polissiloxanos: suas cadeias poliméricas possibilitam diversos tipos de arranjos tridimensionais, permitindo a acomodação de maior quantidade de grupos funcionais orgânicos, aumentando a incorporação de carbono. Quando pirolisados em atmosfera inerte, os polissiloxanos se convertem no vidro de oxicarbeto de silício (SiOC). Nestes vidros, íons tetravalentes de carbono substituem parte dos íons bivalentes de oxigênio, fazendo com que, na comparação com os vidros comuns de sílica, o SiOC apresente propriedades físicas e mecânicas superiores[96].
- policarbossilanos: nestes polímeros a presença de átomos de Si e C na composição favorece sua utilização como precursor de SiC, geralmente na forma de fibras; outros trabalhos relatam o emprego destes polímeros como auxiliares de sinterização de SiC[94].
- polissilanos e polissilazanos: são efetivos na síntese de cerâmicas como SiC e Si_3N_4, ou mesmo compósitos de SiC/Si_3N_4 usados como materiais para turbinas de gases, componentes de máquinas e automotivos[94].

3.5.2. Processo AFCOP (pirólise controlada de polímero e carga ativa)

Um aspecto inerente ao processo de pirólise de polímeros é a extrema dificuldade de obtenção direta de componentes cerâmicos de grande volume. Isto está relacionado ao aumento da densidade na conversão polímero- cerâmica, que pode chegar a cerca de três vezes a densidade do polímero, e também à elevada retração volumétrica (~50%). Quando as mudanças estruturais na fase derivada do polímero não podem ser acomodadas por fluxo viscoso ou processos difusionais, há ocorrência de intensa formação de porosidade e trincas, destruindo a integridade do componente cerâmico[12]. O processo AFCOP (*Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis),* desenvolvido por Greil e colaboradores[12], faz uso da adição de cargas de elementos e compostos (B, Si, Al, Ti, $MoSi_2$, $CrSi_2$, etc.) que, durante a pirólise, reagem com hidrocarbonetos e carbono sólido, provenientes da decomposição polimérica, ou ainda com atmosferas reativas (N_2,

NH_3, O_2), formando carbetos, nitreto, silicetos e óxidos destes elementos. Esses compostos ao se formar, sofrem expansão volumétrica, que pode ser projetada para compensar a elevada retração e aumentar o rendimento cerâmico (razão entre a massa do polímero e da cerâmica resultante)[15,96]. Cargas cerâmicas como: Al_2O_3 e Si, quando adicionadas a polissiloxanos, durante a pirólise, formam matrizes de SiAlON, mulita e borossilicato[97] Outros aspectos que estão relacionados ao emprego de cargas reativas são: o aumento do rendimento cerâmico e a possibilidade de preparação de compósitos cerâmicos não obtidos facilmente por meio das técnicas convencionais[12].

3.6. Alumínio particulado como carga em polímeros precursores

O alumínio é um dos elementos intensamente empregados como carga reativa, devido a características como: temperatura de fusão próxima à da faixa de conversão cerâmica de vários polímeros precursores; reatividade e alta capacidade redutora[98,99]. Por meio de sua utilização, várias cerâmicas podem ser sintetizada, dependendo dos polímeros precursores utilizados e das condições de tratamento térmico. Em estudos envolvendo a adição de alumínio particulado a um polissilazano, após pirólise a 800°C, em atmosfera de N_2, foi observada a formação de Al_2OC e AlN, acompanhado por um aumento do rendimento cerâmico com aumento da proporção de alumínio adicionado, até o teor máximo de 40% vol.[99].

Foi demonstrado que adição de alumínio particulado, até o máximo de 60% vol., à composição contendo SiC e policarbossilano, faz com que, durante pirólise em atmosfera de N_2, haja formação de AlN. O compósito cerâmico obtido apresentou um aumento da resistência à flexão, em relação à composição sem adição de alumínio[100].

Os polissiloxanos quando pirolisados em atmosferas de Ar ou N_2, resultam em SiOC e em SiON em atmosferas contendo NH_3. Estas cerâmicas apresentam boa resistência à fluência e estabilidade em altas temperaturas[101]. Estudos demonstram que a adição de SiC ao SiOC resulta em um compósito de resistência à flexão melhorada, no entanto de baixa resistência à oxidação e altas temperaturas. O alumínio adicionado à composição resulta nas fases Al_4C_3 e AlN (em atmosfera de N_2), incorporadas ao compósito e em aumento da resistência à

oxidação e altas temperaturas[102]. Quando pirolisados ao ar, os polissiloxanos convertem-se em SiO_2 amorfa, em temperaturas ~ 800°C. Cargas de alumínio adicionadas aos polissiloxanos, seguida de pirólise ao ar, possibilitam que seja obtida a mulita. A carga de alumínio particulado, em temperaturas acima do ponto de fusão do alumínio, apresenta alta taxa de oxidação, convertendo-se em alumina. A reação de formação de mulita se dá entre alumina e a sílica proveniente da conversão polimérica[85,103]. O tamanho e forma das partículas de alumínio influenciam a pirólise e sua cinética. Observou-se que a taxa de oxidação das partículas é maior quanto maior for sua área específica ou menor seu tamanho. Estes aspectos influenciam a formação de mulita bem como de fases intermediárias[82,104].

Os Sialons são oxinitretos de alumínio e silício que apresentam propriedades como: alta refratariedade; boa resistência a choques térmicos, alta resistência ao desgaste, baixa expansão térmica e boa resistência à oxidação em temperaturas ~ 1000°C. Estas características são propiciadas pela ampla faixa de composições e estruturas cristalinas possíveis de serem obtidas nestes materiais[105,106]. A síntese de sialons é custosa, envolvendo a utilização de matérias-primas de alta pureza. A nitretação e redução carbotérmica de minerais contendo Al e Si tem sido estudada como meio de redução de custos; no entanto o processamento ainda é complexo[107]. Uma rota alternativa, de menor custo e complexidade, propõe a utilização de Si e Al adicionados a polissiloxanos, na obtenção de compósitos de SiC e fases do sistema Si-Al-O-N, na forma de substratos. Esses materiais tratados termicamente em atmosfera de N_2, em temperaturas na faixa de 1000 a 1500°C, resultam em compósitos contendo β-SiC, AlN, Al_2O_3 e polimorfos de sialon[108].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a determinação da condição adequada para obtenção de um recobrimento com alto teor de mulita foram preparadas composições com diferentes proporções dos componentes: alumínio e polímero precursor cerâmico. As composições foram tratadas termicamente em diferentes ciclos de aquecimento e temperaturas máximas, foram empregados pós de alumínio de diferentes distribuições de tamanho de partícula. Foram caracterizadas: as matérias primas utilizadas, ou seja, os pós de alumínio e o polímero precursor; o substrato de refratário de carbeto de silício e amostras das composições. A composição escolhida como a mais adequada à confecção do recobrimento de mulita foi aplicada sobre o refratário de SiC, tratada termicamente e posteriormente caracterizada quanto à adesão ao substrato e integridade do revestimento obtido.

4.1. Matérias-primas e substrato

As matérias-primas utilizadas para obtenção do recobrimento de mulita foram: i) como precursor de sílica: poli(metilsilsesquioxano)-PMSQ, resina MK, na forma de pó, fabricada por Wacker Chemie, formulação geral $(CH_3SiO_{1,5})n$, n=130-150, peso molecular médio de 4000 g/mol, densidade 0,6 g/cm^3, temperatura de amolecimento de 42°C. O polímero contém grupos reativos etóxido ($-OC_2H_5$) e hidroxila (-OH), sendo reticulado por policondensação a ~200°C (dados do fabricante). Esse polímero foi escolhido em razão de possibilitar a obtenção de SiO_2 quando pirolisado ao ar;

ii) para obtenção de alumina: três pós de alumínio com diferentes distribuições granulométricas e morfologias, fornecidos por Alcoa do Brasil.

O substrato usado é um refratário de carbeto de silício (SiC) ligado com carbeto de silício, de densidade aparente na faixa 2,5 - 2,6 g/cm^3, fabricado pela Combustol Refratários, contendo adições de óxidos auxiliares de sinterização, que é realizada a 1400°C ao ar. Os dados referentes à densidade são fornecidos pelo fabricante, assim como a composição, apresentada no Quadro 2.

QUADRO 2- Composição dos refratários de SiC (% em massa) segundo o fabricante.

SiC	SiO_2	Al_2O_3	Fe_3O_4
87-91	8-10	0-1,0	0,5-1,5

4.2. Caracterização das matérias-primas

PMSQ – Foi analisada a variação de massa do polímero precursor PMSQ em função da temperatura, em termobalança Setaram-Labsys, na faixa de temperatura ambiente até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera dinâmica de ar sintético, vazão de 30 ml/min. Nas mesmas condições foi realizada a análise térmica diferencial.

Pós de alumínio - Os particulados foram analisados quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30, Holanda; Jeol-JSM 6701F, Japão), distribuição de tamanho de partículas, por espalhamento laser (Malvern Mastersizer S) e composição química por fluorescência de raios X (Shimadzu EDX-720/800HS).

4.3. Caracterização do substrato de SiC

O substrato, refratário de SiC, foi caracterizado por difração de raios X (DRX). Utilizou-se difratômetro Multiflex-Rigaku, na faixa 2θ= 10-90°, com radiação do CuKα (λ = 0,1542 nm). Para indexação dos picos de difração foi empregado o *software* Crystallographica Search Match (Oxford Cryosystems). A microestrutura foi analisada por microscopia óptica, eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS-Noram System Six, Thermo Scientific).

4.4. Pirólise do PMSQ

Amostras de PMSQ foram reticuladas em três etapas: i) 60°C/12h; ii) 200°C/2h; iii) 300°C/1h (FIG.10). Após reticuladas, as pastilhas foram tratadas termicamente ao ar, a 900, 1100°C e 1300°C, para determinação da temperatura da conversão do PMSQ em sílica. O ciclo térmico empregado foi: taxa de aquecimento de 5°C/min. até o patamar de 700°C/1h; taxa de aquecimento de

10°C/min. até as temperaturas máximas de 900°C, 1100 e 1300°C, mantendo por 3h na temperatura de patamar (FIG. 11).

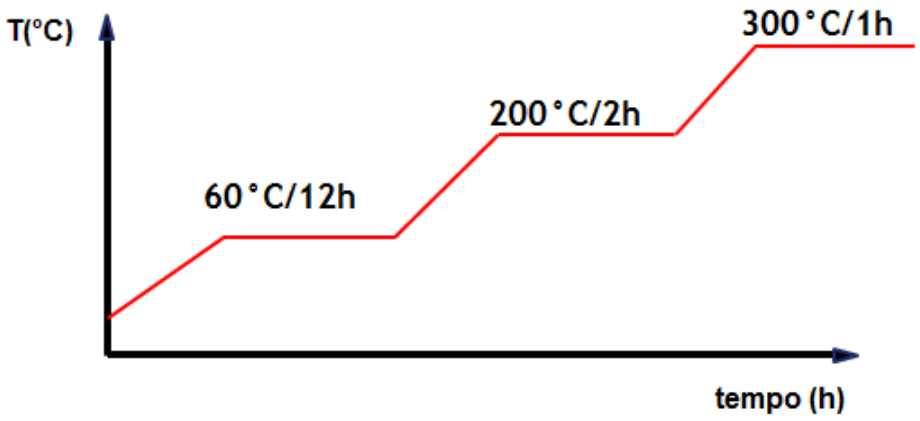


FIGURA 10- Ciclo de aquecimento empregado na reticulação do PMSQ

Foram realizadas análises por difração de raios X (DRX) para determinação das fases cristalinas presentes após os tratamentos térmicos. As condições de análise foram as mesmas descritas na seção 4.3.

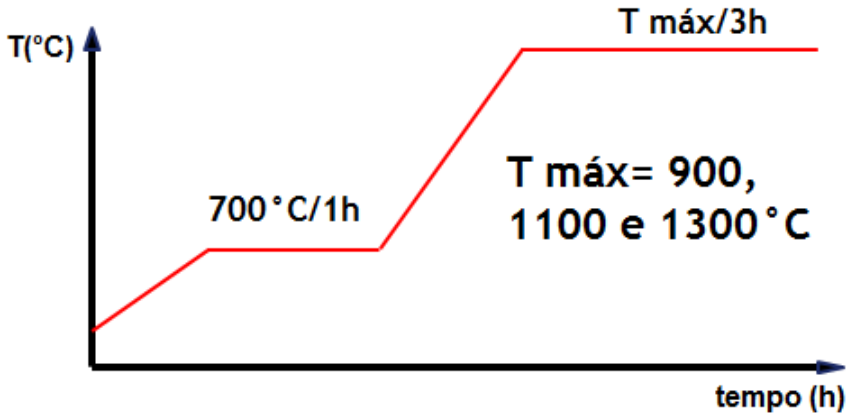


FIGURA 11- Ciclo de tratamento térmico aplicado ao PMSQ após reticulado.

4.5. Preparação e tratamentos térmicos das composições PMSQ/Al

Foram testados composições e tratamentos térmicos com o objetivo de se determinar uma condição adequada para obtenção de alto teor de mulita. Foram preparadas composições contendo adições de pós de alumínio ao polímero precursor (PMSQ), nas proporções de 10, 20, 30 e 50% em volume.

Foram utilizados três pós de alumínio denominados Al1, Al2 e Al3. Os pós Al1 e Al2 se diferenciam pela morfologia e o Al3 se diferencia dos anteriores pelo menor tamanho de partículas.

Os pós de alumínio Al1 e Al2 foram adicionados, como recebidos, à composição com o PMSQ, na proporção de 10, 30 e 50 % (vol.). Foram também preparadas composições utilizando os pós Al1 e Al2 peneirados em malha 325 Mesh (44µm) que foram adicionados ao PMSQ nas proporções de 10 e 20% (vol.). O pó de alumínio Al3 foi empregado na preparação de composição na proporção de 20% (vol.).

Os componentes Al e PMSQ, os dois na forma de particulado, foram misturados à seco, em misturador tipo túrbula por 4 horas. Para reticulação da fase polimérica, os pós das composições foram colocados em formas de folha de alumínio, de dimensões ~10 x 20 x 40 mm. A reticulação foi realizada como descrito no item 4.4. Após a reticulação, as composições tornaram-se compactos rígidos que foram posteriormente tratados termicamente ao ar, em forno tubular (Lindberg Blue, tubo de alumina- resistência de Super Kantal).

Foi adotada uma codificação para discriminação das composições, com base no pó de alumínio utilizado e sua quantidade adicionada ao PMSQ. O Quadro 3 resume os códigos, onde a variação corresponde ao volume percentual de pó de alumínio em relação ao volume do polímero.

QUADRO 3- Codificação adotada para as composições Al/PMSQ

Polímero precursor	Pó de alumínio	Código da composição
poli(silsesquioxano) (PQ)	Al1	PQ10Al1, PQ30Al1, PQ50Al1
	Al2	PQ10Al2, PQ30Al2, PQ50Al2
	Al1 peneirado	PQ10Al1#, PQ20Al1#
	Al2 peneirado	PQ10Al2#, PQ20Al2#
	Al3	PQ20Al3

Foram adotados dois diferentes ciclos de aquecimento nos tratamentos térmicos, para dois diferentes grupos de composições. O primeiro grupo é constituído pelas composições contendo 10, 30 e 50% (vol.) dos pós de alumínio Al1 e Al2 não peneirados. O ciclo de aquecimento no tratamento térmico deste

grupo foi: 5°C/min. até 700°C, patamar de 700°C/1h para oxidação do polímero; 10°C/min. até a temperatura máxima de tratamento. Foram empregadas três temperaturas máximas: 1100, 1300 e 1500°C, com patamar de três horas para conversão das composições em mulita. O tratamento foi realizado ao ar. Na FIG.12 é mostrado o ciclo térmico empregado no tratamento térmico para essas composições.

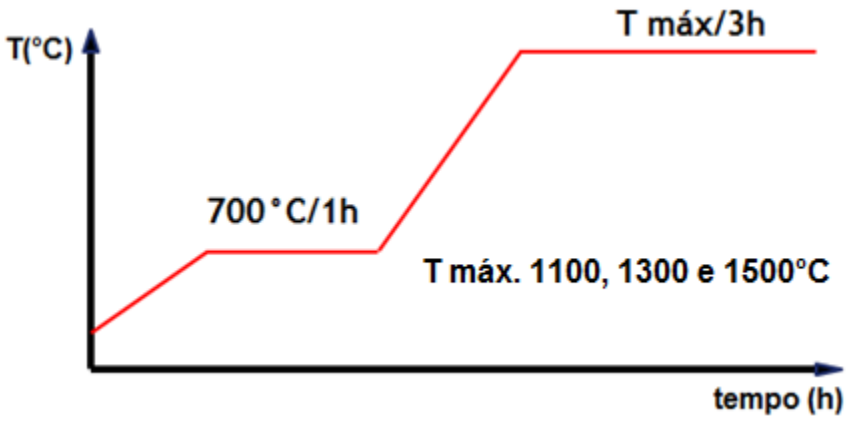


FIGURA 12- Ciclo de aquecimento empregado no tratamento térmico das composições contendo 10, 30 e 50% (vol.) de alumínio.

O segundo grupo é formado pelas composições contendo 10 e 20% (vol.) dos pós Al1 e Al2 peneirados e a composição contendo 20% do alumínio Al3 como recebido. O ciclo de aquecimento empregado no tratamento térmico deste grupo foi: 5°C/min. até 700°C, patamar de 700°C/1h para oxidação do polímero; 10°C/min. até 1100°C/1h para intensificar a oxidação do alumínio e 10°C/min. até a temperatura máxima de tratamento. Foram empregadas três temperaturas máximas para cada composição: 1100, 1300 e 1500°C, com patamar de três horas para conversão das composições em mulita e os tratamentos também foram realizados ao ar. Na FIG.13 é mostrado o ciclo de aquecimento empregado.

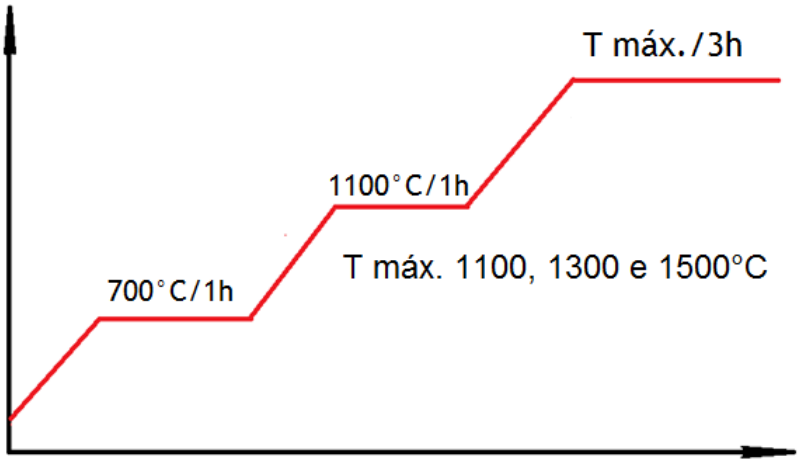


FIGURA 13- Ciclo de aquecimento empregado no tratamento térmico das composições contendo 10 e 20% (vol.) dos pós Al1 e Al2 peneirados e composição contendo 20% (vol.) do pó Al3 como recebido.

4.6. Caracterização das composições PMSQ/Al

As composições tratadas termicamente foram avaliadas quanto às fases cristalinas formadas nas diferentes condições de tratamento. Foi utilizado difratômetro Multiflex-Rigaku, na faixa 2θ= 10-90°, nas mesmas condições descritas em 4.3. A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

4.7. Preparação, tratamento térmico e caracterização de recobrimentos

Para a obtenção do recobrimento protetor sobre refratário de SiC foi utilizada a composição que apresentou os melhores resultados após os diferentes tratamentos térmicos; os parâmetros para a avaliação foram: a maior quantidade de mulita e menor quantidade das fases residuais cristobalita e alumina. A análise da quantidade de mulita formada, em relação às fases residuais, foi feita com base nos resultados de DRX, comparando-se as intensidades relativas dos picos de maior intensidade das fases cristobalita (2θ= 22°) e alumina (2θ= 25,7°; 43,6; 57,8°) em relação aos de mulita (2θ= 26°; 26,3°).

Na preparação do recobrimento, o pó da composição adotada foi dissolvido em isopropanol, em volume igual ao volume de PMSQ, considerando no cálculo, densidade e massa do polímero. A suspensão resultante foi aplicada sobre três barras de refratário de SiC de dimensões aproximadas de 4 x 6 x 40 mm (para determinação do módulo elástico conforme ASTM E1876-01),

utilizando-se de pincel. Apenas uma das faces de maior área das barras foi recoberta. Os recobrimentos foram obtidos após a secagem da suspensão aplicada, que foi realizada em estufa, na faixa 50 -60°C, por 20h. As amostras recobertas foram submetidas a processo de reticulação conforme descrito no item 4.4. Após reticuladas, foram tratadas termicamente a 1580°C, de acordo com procedimento relatado em 4.4, incluindo patamar a 1100°C.

As amostras recobertas foram submetidas a ciclos de choque térmico e posteriormente analisadas para avaliação de danos ao recobrimento. Estas foram inseridas em forno tubular a 600°C, deixadas estabilizar por 30 min. e depois retiradas e resfriadas ao ar. Foi considerada a temperatura ambiente média de 23°C, portanto uma variação ΔT= 577°C. Foram realizados 26 ciclos de choque térmico. Barras de SiC sem recobrimento também foram submetidas ao mesmo ciclo de choques térmicos para posterior comparação com as barras recobertas.

Medidas da variação do módulo de elasticidade, tanto das amostras recobertas quanto não recobertas, foram realizadas após cada ciclo de choque térmico. O objetivo do ensaio foi o de analisar a possibilidade de se detectar eventuais danos causados ao recobrimento pelos choques térmicos. Foi utilizada a técnica não destrutiva de excitação de impulso por vibração. Nesta técnica, uma oscilação é induzida na amostra por meio de impacto mecânico que resulta em um sinal que é captado por um microfone e digitalmente analisado, a fim de que seja extraída a frequência de ressonância. A determinação do módulo é obtida por meio da frequência de ressonância, massa e geometria dos corpos de prova ensaiados. Para medida da frequência foi utilizado o analisador de frequência Grindo Sonic MK5- MKS Industrial; o calculo do módulo de elasticidade foi feito por meio do *software* Emod, do mesmo fabricante. O sistema de medida é mostrado na FIG. 14.

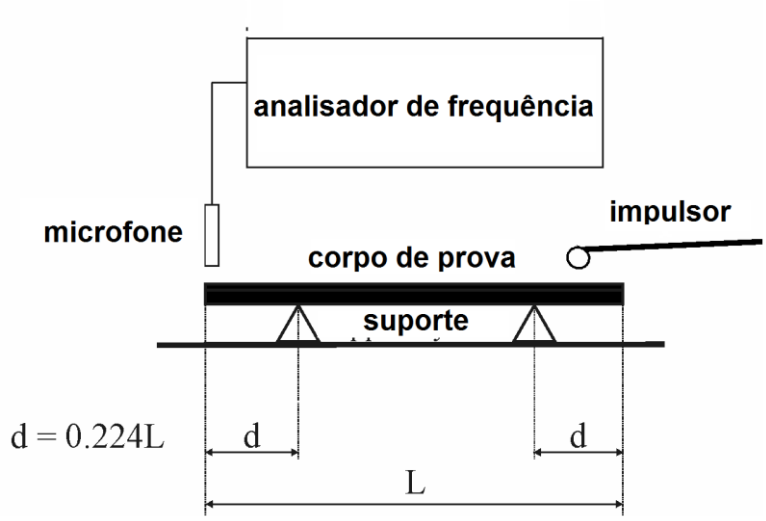


FIGURA 14- Sistema de medição da frequência de ressonância.

O recobrimento também foi caracterizado por microscopia óptica após reticulado, tratado termicamente e após ciclos de choque térmico, para avaliação de sua integridade superficial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das matérias-primas e substrato

Neste capitulo são apresentados e comentados os resultados das análises realizadas para a caracterização das matérias-primas e do substrato.

5.1.1. Caracterização do PMSQ

Análise Térmica - Na FIG.15 são apresentadas as curvas de variação de massa, taxa de variação e de análise térmica diferencial, em função da temperatura. A curva de variação de massa registra um ganho de massa, na faixa da temperatura ambiente até ~250°C. Este decorre da variação de densidade do gás utilizado como atmosfera à medida que a temperatura se eleva, fenômeno conhecido como *buoyancy* (flutuabilidade) não significando ganho de massa real[109]. Na curva são observadas duas regiões de maior intensidade de perda de massa. A primeira na faixa de 200-300°C, resultando numa perda de massa de ~4% e a segunda entre 400 e 550°C, com perda de ~12,5%. A perda de massa total durante o tratamento térmico foi de ~18%. Na curva de taxa de perda de massa são observadas taxas máximas a 260, 470 e 530°C. A perda de massa a 260°C está associada à eliminação de água e metanol decorrente da reação de policondensação na reticulação do PMSQ. A perda a 470°C é causada pela volatilização de CH_4 e a 530°C pela eliminação de hidrogênio[102,103].

Na curva de DTA são observados dois picos de reação exotérmica, nas temperaturas de 270 e 500°C. Ambos estão relacionados à oxidação do PMSQ que ocorre em duas etapas: a 270°C tem início a quebra das ligações Si-(CH_3), formação de peróxidos transientes e radicais hidroperóxido. A 500°C estes radicais são oxidados resultando em sílica amorfa [83].

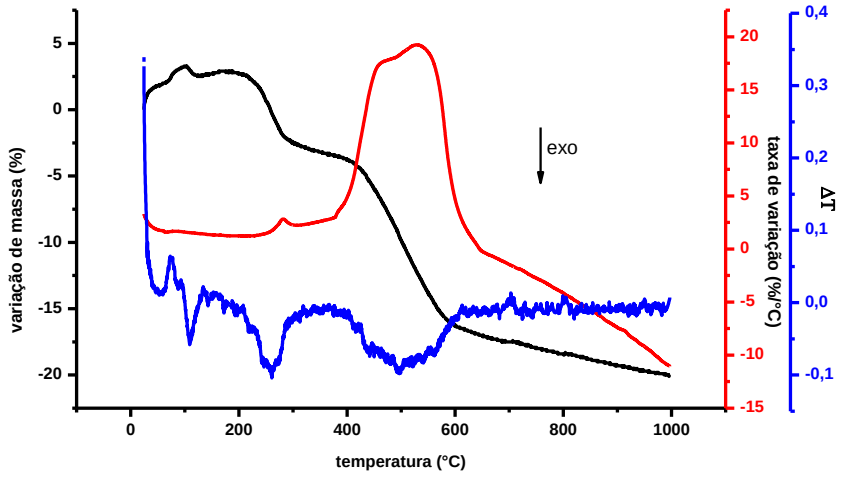


FIGURA 15- Curvas de variação de massa, taxa máxima de variação e análise térmica diferencial do PMSQ.

<u>Análise por difração de raios X</u> - Na FIG. 16 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras de PMSQ pirolisadas a 900, 1100 e 1300°C/3h. Observa-se, no difratograma das amostras pirolisadas a 900 e 1100°C, uma banda indicando a presença de sílica amorfa. No difratograma da amostra pirolisada a 1300°C, são observados picos de cristobalita, única fase cristalina presente; não se observa fase amorfa.

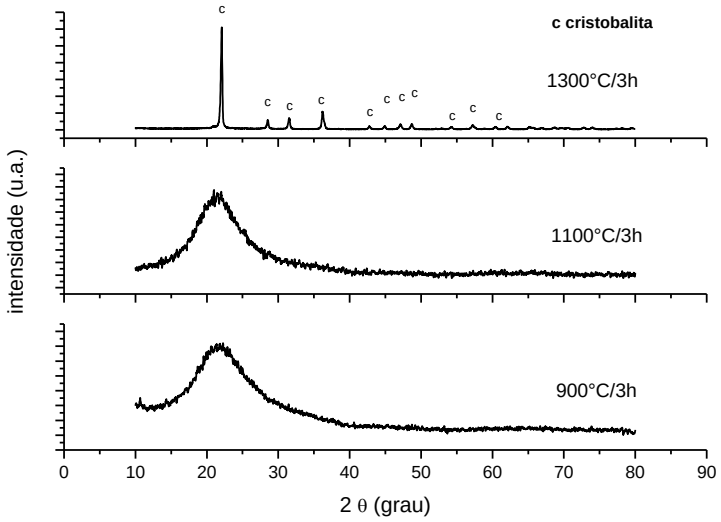


FIGURA 16- Difratogramas de raios X das amostras de PMSQ tratadas a 900, 1100 e 1300°C/3h.

5.1.2. Caracterização dos pós de alumínio

Microscopia eletrônica, análise de distribuição de tamanho de partículas.

Na FIG. 17 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós de alumínio Al1 e Al2 como recebidos, (a) e (b) respectivamente, Al1 e Al2 peneirados, (c) e (d) respectivamente e Al3 (e). É possível observar que Al1 (FIG. 17a) possui a maioria das partículas com formato irregular e superfície rugosa, sendo que as maiores apresentam aspecto de aglomerado de partículas, partículas arredondadas e alongadas também são observadas. Na imagem do Al1 peneirado (FIG.17c) as partículas com aspecto de aglomerado não são observadas. As partículas de Al2, FIG 17b possuem formato variável, sendo estas alongadas, ovalizadas ou filiformes; com superfície lisa. Na micrografia do Al2 peneirado (FIG. 17d) não se observa alteração de aspecto considerável. As partículas do pó Al3 (FIG 17c) apresentam superfície rugosa, sendo arredondadas e alongadas. Na TAB.1 são apresentados os valores de tamanho médio e dados da distribuição de tamanho das partículas dos pós Al1, Al2 como recebidos e peneirados e Al3. Observa-se que, para os pós Al1 e Al2, os valores medidos são bastante próximos. No entanto, nota-se que após peneiramento, o Al1 apresentou variação de tamanho enquanto o Al2 peneirado não apresentou variação significativa. É possível que partículas de alta razão de aspecto em Al2 sejam a causa. Estas partículas teriam dimensão menor que a abertura da malha (44µm) em um de seus eixos, permitindo sua passagem pela peneira, no entanto o diâmetro de seu volume equivalente seria o mesmo de partículas de maior dimensão.

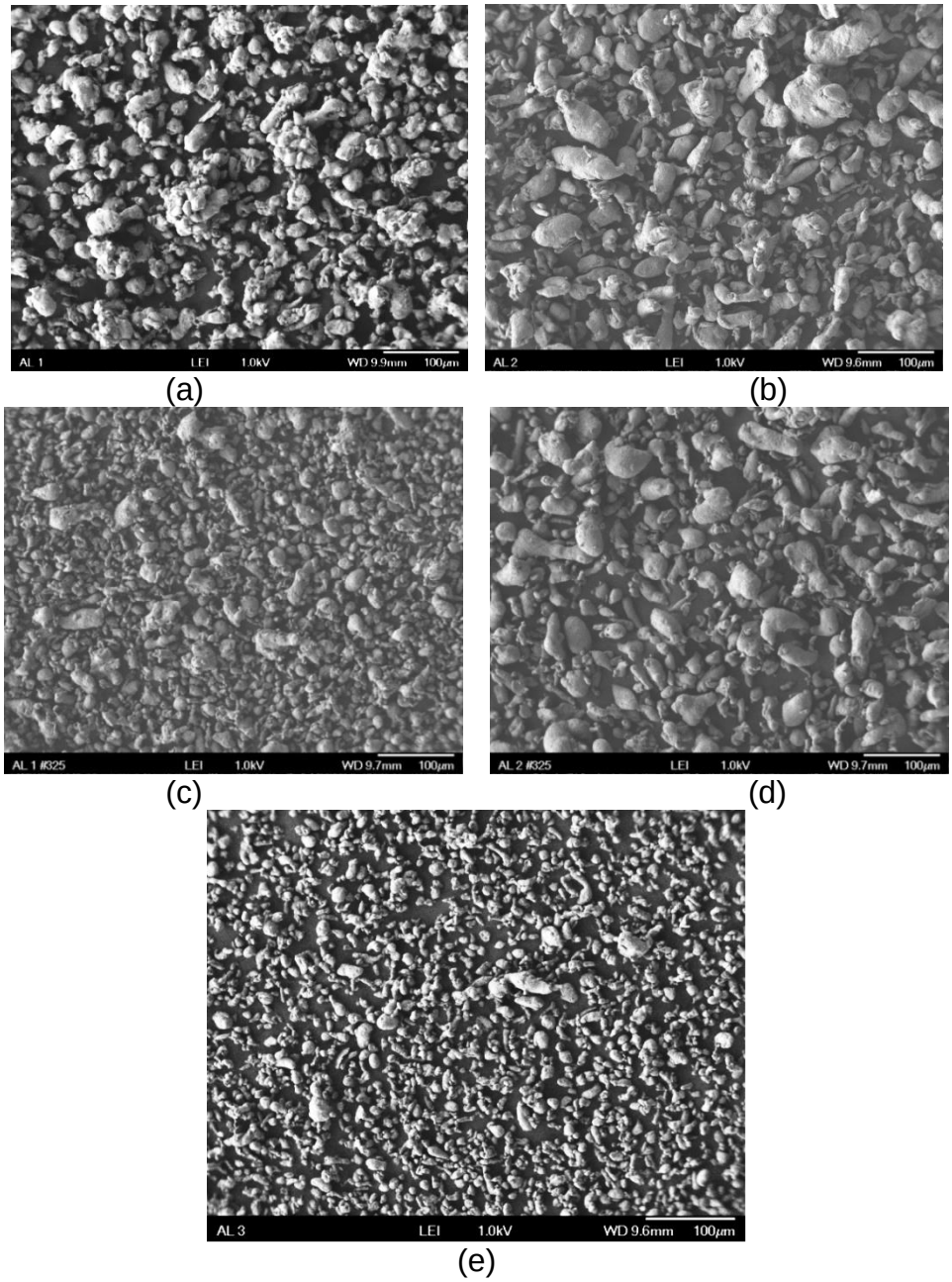


FIGURA 17- Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos pós Al1 (a) e Al2 (b) como recebidos, Al1 (c) e Al2 (d) peneirados e Al3 (e).

TABELA 1- Tamanhos médios e dados da distribuição de tamanho de partículas dos pós Al1, Al2 como recebidos, (a) e (b) respectivamente, Al1 e Al2 peneirados (c) e (d) respectivamente e Al3 (e).

Alumínio	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d m
Al1	**14,2**	**36**	**75,6**	**27**
Al2	**15,7**	**37**	**74,6**	**28,4**
Al1 peneirado	**11,1**	**25,2**	**49,4**	**20,1**
Al2 peneirado	**14,6**	**33**	**63,1**	**25,7**
Al3	**6,6**	**13**	**24,8**	**11,4**

A composição química dos pós de alumínio obtidas por fluorescência de raios X são mostradas no QUADRO 4. Observa-se que o percentual de Al em Al1 e Al2 são praticamente iguais, apresentando variação na quantidade de Fe. O pó Al3 apresenta a menor quantidade de Al e ainda apresenta um teor de Si.

QUADRO 4- Composição química dos pós de alumínio (% massa)

	Alumínio 1	**Alumínio 2**	**Alumínio 3**
Elementos	Porcentagem		
Al	99,4	99,3	98,01
Fe	0,18	0,28	0,23
Si	-	-	1,02
Outros elementos(Σ)	0,42	0,42	0,65

5.1.3 Caracterização do substrato de SiC.

Análise por difração de raios X

A amostra do refratário de carbeto de silício (SiC), foi analisada na forma de pó, FIG 18. Foram observados picos referentes aos polítipos α e β do SiC, à sílica (cristobalita), normalmente presente na superfície das partículas de SiC[7], silício e aos compostos: magnetita (Fe_3O_4), siliceto de alumínio (Al_4Si) e gupeiita (Fe_3Si). Estes três compostos devem ter se formado a partir de reações de alumina e óxido de ferro, adicionados ao SiC como auxiliares de sinterização (QUADRO 2)

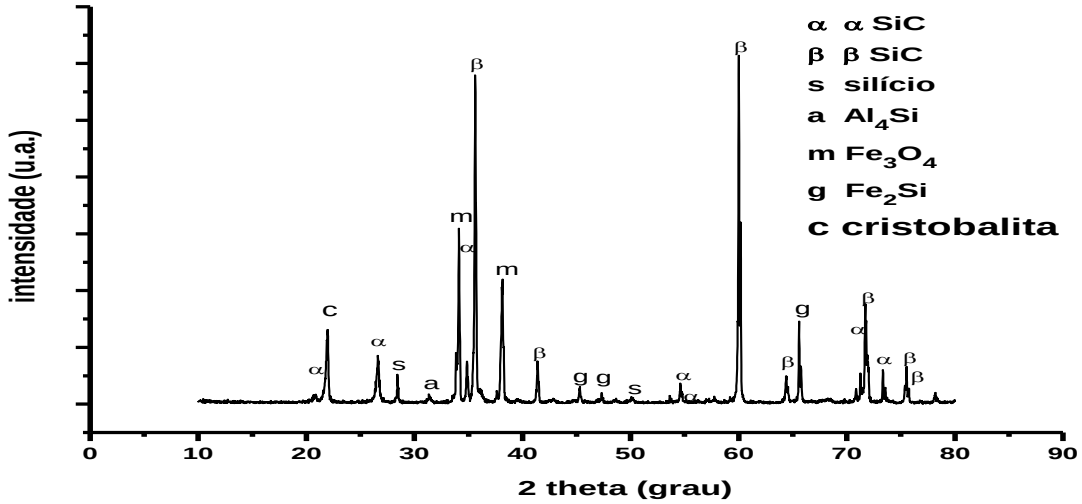


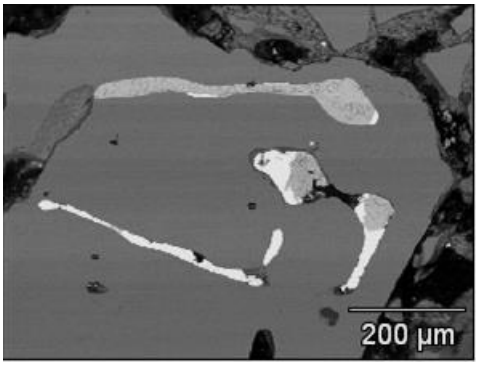
FIGURA 18- Difratograma de amostra do refratário de SiC.

<u>Análise por microscopia eletrônica (MEV) e espectroscopia de raiosX (DRX)</u>

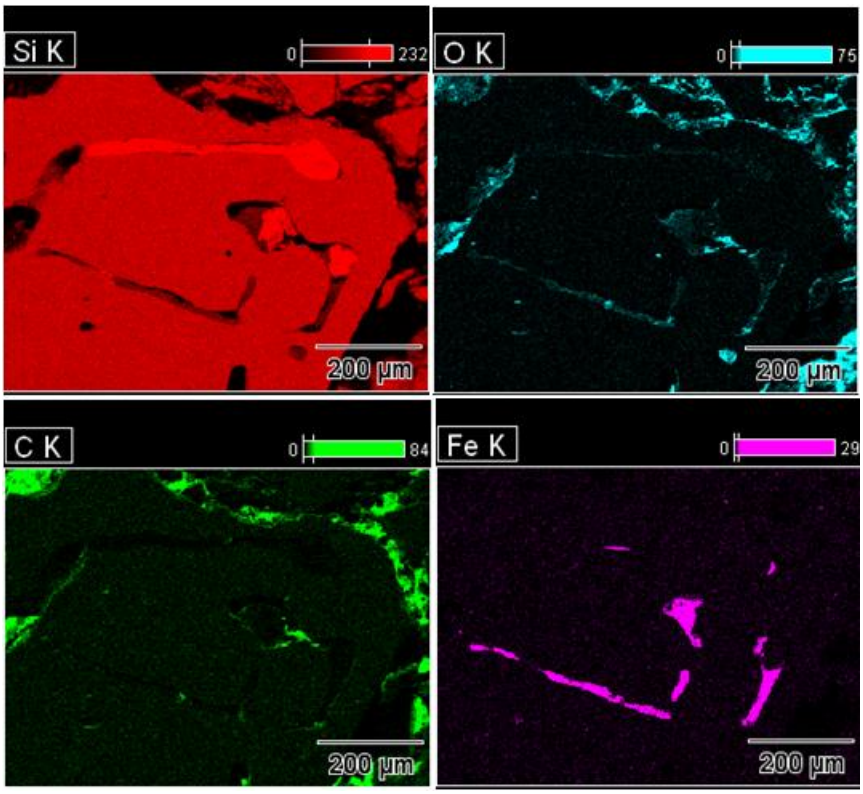
Na FIG. 19a é mostrada imagem de MEV de superfície polida do substrato de SiC e em 19b, análises da concentração dos elementos Si, C, O e Fe, por mapeamento de raios X. Na micrografia, as partículas de SiC constituem a área cinza predominante. É possível observar regiões cinza claro envolvendo as partículas de SiC, além de porosidade. No mapeamento dos elementos, nota-se maior intensidade do Si em relação ao C. Em razão da estequiometria do SiC ser 1:1, poderia se esperar que as intensidades fossem iguais. No entanto a baixa energia dos raios X característicos do C (~0,282 keV) torna a sua detecção mais difícil. A maior intensidade do O coincide, na micrografia, com as regiões de tonalidade cinza claro e junto à porosidade. O Fe tem maior intensidade nas áreas brancas.

Na FIG.20 é apresentada micrografia de outra região na mesma amostra, onde foi analisada a composição pontual, em porcentagem atômica, de diferentes áreas. Os pontos 1 e 3 representam a composição das áreas brancas, onde é observada a presença de Fe, confirmando a análise por mapeamento de raios-X de área de coloração semelhante (FIG. 19b). Considerando-se o difratograma do SiC, a composição destas regiões pode ser resultado da reação entre as partículas de SiC e os aditivos de sinterização (e.g. óxido de ferro e siliceto de ferro). As áreas assinaladas como pontos 2 e 4 apresentam composição semelhante, onde prevalecem os elementos Si e O, indicando a

presença de sílica. Na composição da área assinalada pelo ponto 5 estão presentes os elementos Si, O e C; pela micrografia observa-se que a área analisada é constituída por particulado de SiC. O teor de oxigênio provavelmente está relacionado à presença de sílica superficial, possivelmente presente na partícula anteriormente à sinterização.

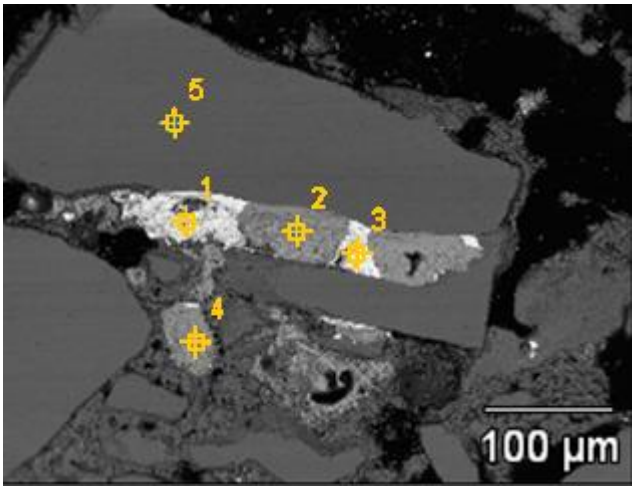


(a)



(b)

FIGURA 19- Micrografia de microscopia eletrônica (a) e mapeamento por raios-X (b) da concentração dos elementos Si, O, C e Fe no substrato de SiC.



Composição em porcentagem atômica

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Fe-K
pt1	9.37	65.54	0.21	18.32	6.56
pt2	3.25	66.66		30.08	0.01
pt3	33.64	6.03	0.52	44.83	14.98
pt4	5.00	66.67		28.33	0.00
pt5	11.70	66.67		21.63	

FIGURA 20- Composição obtidas dor EDS das regiões do SiC assinaladas na micrografia

5.2. Caracterização das composições PMSQ/Al contendo Al1 e Al2

Neste capítulo são analisadas, por DRX, as composições contendo 10, 30 e 50vol% dos pós Al1 e Al2, utilizados na condição de como recebidos. São também realizadas análises por MEV e mapeamento de fases por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), especificamente de amostras das composições tratadas a 1500°C.

Amostras das composições após tratamento térmico para reticulação da fase polimérica são mostrados na FIG. 21, sendo apresentadas respectivamente, da esquerda para direita, as composições contendo 10, 30 e 50% de alumínio.

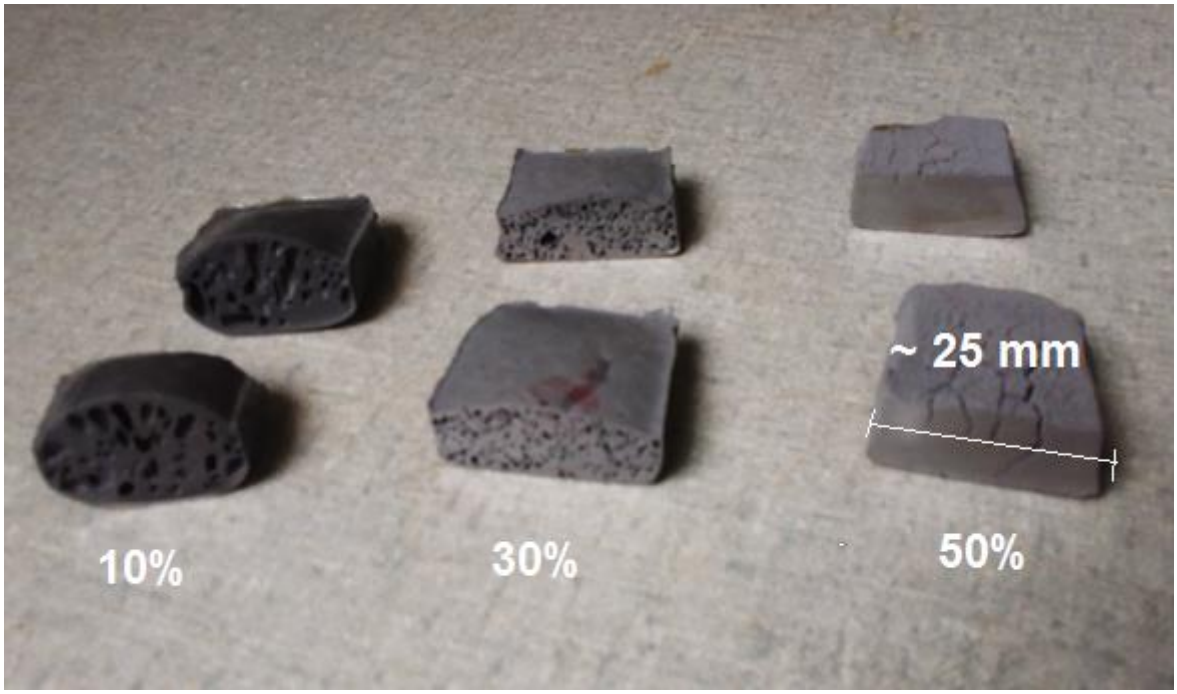


FIGURA 21- Amostras das composições após reticulação; da esquerda para direita, composições contendo 10, 30 e 50% de alumínio, respectivamente.

É observado na micrografia que à medida que o teor de alumínio na composição aumenta, as amostras apresentam menor tamanho de porosidade, até o desaparecimento de porosidade na amostra da composição contendo 50% (vol.) de Al. A porosidade é ocasionada pela eliminação de produtos voláteis como água e etanol, formados durante a reticulação da fase polimérica (PMSQ). Como a quantidade de PMSQ é maior na amostra com menor teor de Al, é mais intensa a eliminação de voláteis, causando a formação de poros maiores.

Composições contendo 50% (vol.) de alumínio

Na FIG. 22 são mostrados os difratogramas das amostras das composições PQ50Al1 e PQ50Al2, respectivamente (a) e (b), tratadas a 1100, 1300 e 1500°C.

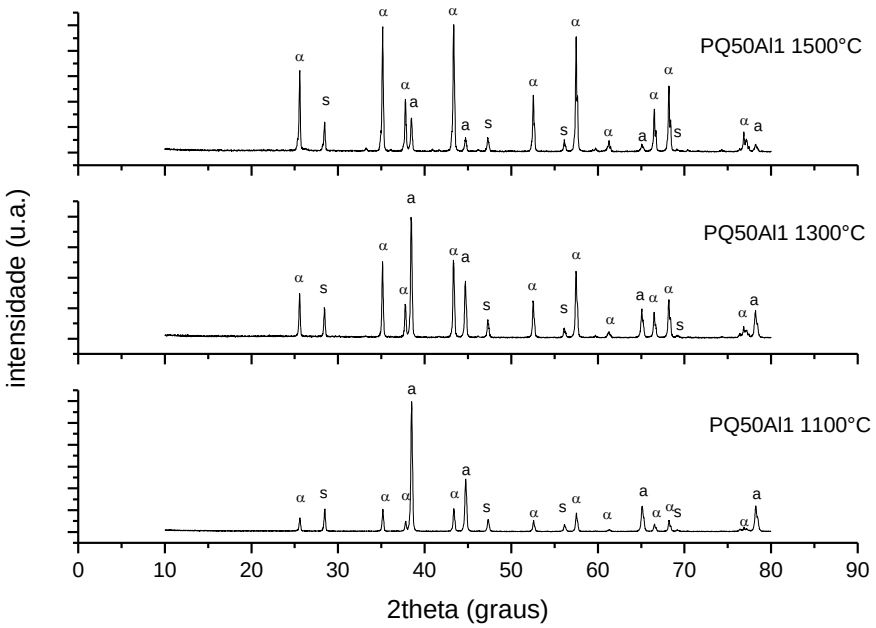
A 1100°C, as fases cristalinas presentes são as mesmas para as duas composições: alumínio, α-alumina e silício. A presença do alumínio indica a reação incompleta de oxidação do metal adicionado. A formação da α-alumina se dá pela oxidação do alumínio, a partir de uma camada de óxido nanométrica amorfa pré-existente à temperatura ambiente. À medida que a temperatura aumenta (> 300°C), o alumínio se converte em γ-alumina e posteriormente em α-

alumina, podendo ou não passar por fases intermediárias como as aluminas δ e θ[102,103]. O silício presente é gerado como resíduo proveniente da oxirredução entre sílica e alumínio[102], conforme reação (3).

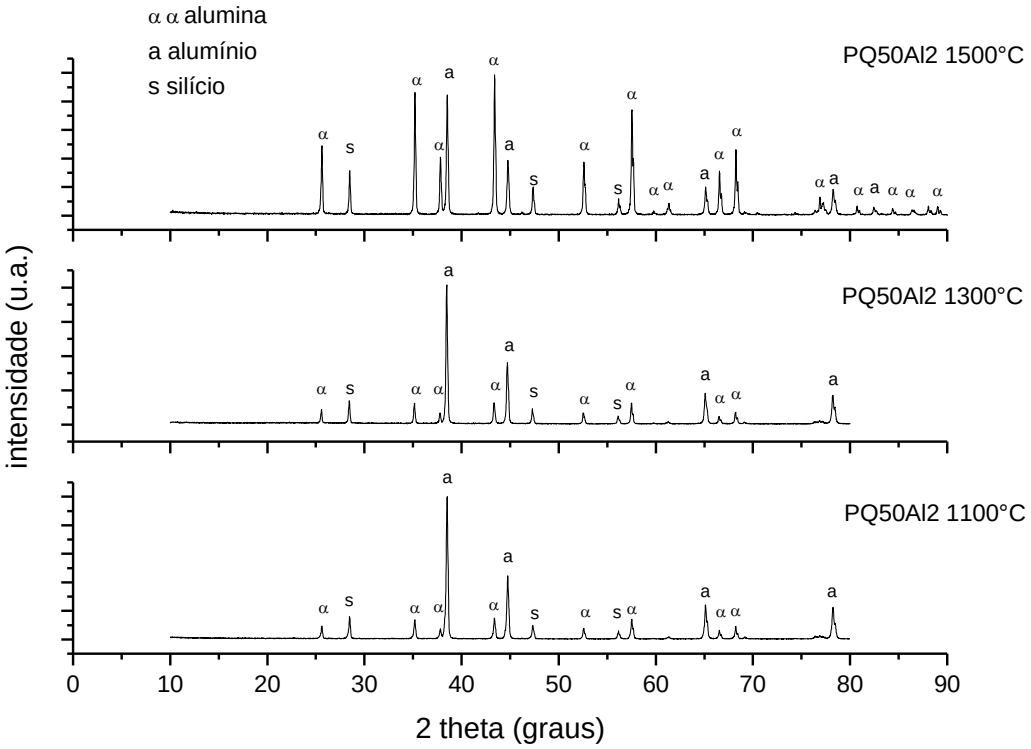
$$4Al + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si \qquad (3)$$

Foram observadas a 1300 e 1500°C, as mesmas fases presentes que a 1100°C, nas duas composições. No entanto, comparando-se as intensidades relativas dos picos de α-alumina e de alumínio, observa-se que, a 1300°C, os picos de alumina são mais intensos para a composição PQ50Al1 e a 1500°C, a composição PQ50Al2 apresenta picos de alumínio mais intensos. Uma hipótese é que o Al1, utilizado na composição apresente uma maior quantidade de óxido pré-existente que poderia favorecer a dinâmica de formação de alumina. Não houve formação de mulita em nenhuma das temperaturas estudadas.

Na FIG.23a é mostrada imagem obtida por microscopia eletrônica de superfície polida da amostra PQ50Al1 tratada a 1500°C/3h. É observada porosidade e na matriz, regiões de fases de diferentes composições, indicadas pela diferentes tonalidades de cinza. A distribuição destas fases é mostrada na FIG.23b e abaixo, as concentrações das fases, discriminadas por 1, 2, 3 e 4. A composição é expressa em percentagem atômica e mostrada na tabela subsequente.



(a)

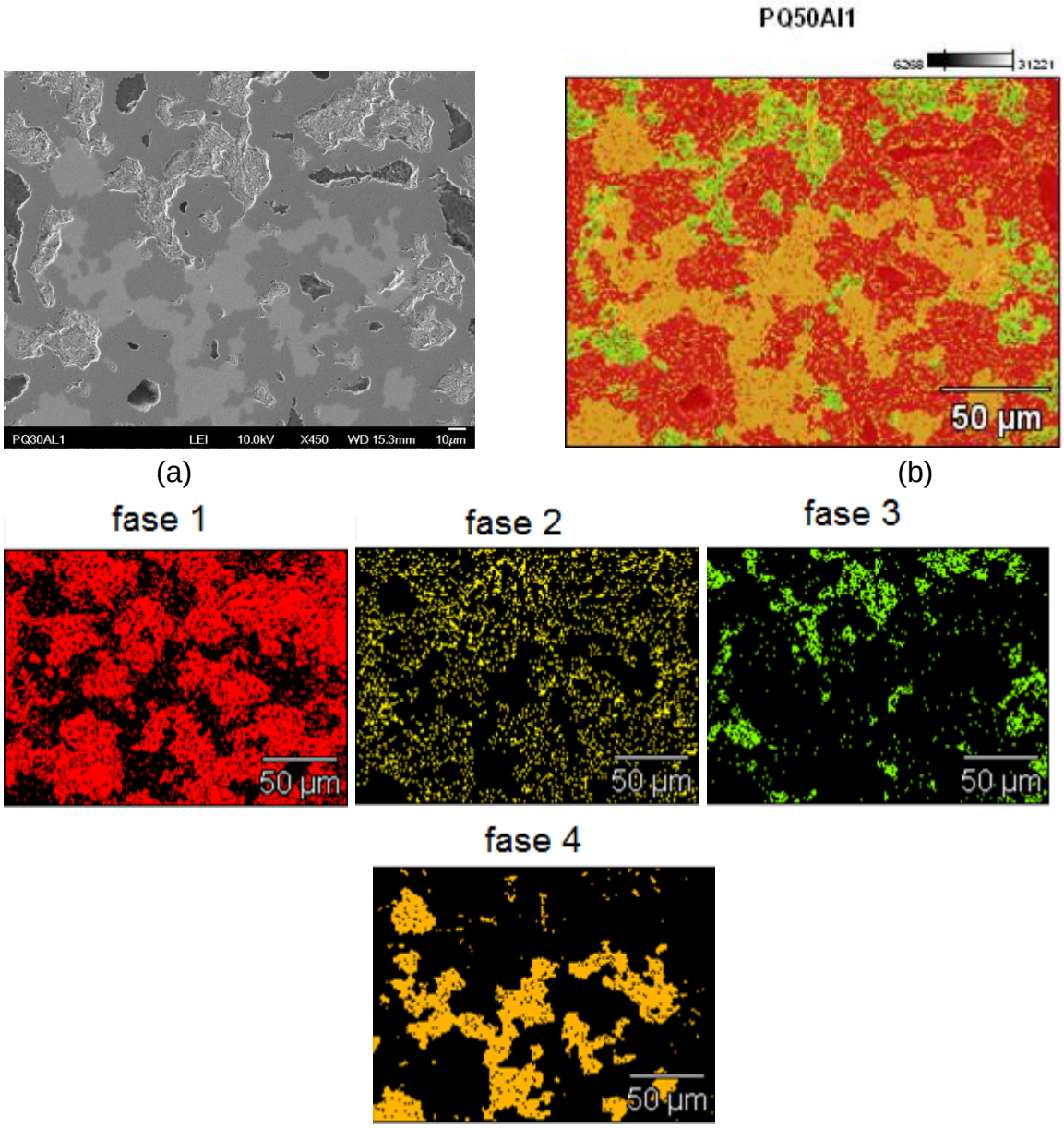


(b)

FIGURA 22- Difratogramas das composições PQ50Al1 e PQ50Al2 tratadas em diferentes temperaturas.

A fase 1 apresenta composição próxima à da alumina (60% O; 40%Al) porém contendo Si. A fase 2 é possivelmente um aluminossilicato amorfo, já que não é detectado por DRX, a fase 3 apresenta alto teor de alumínio e coincide na micrografia com regiões de aspecto rugoso. A fase 4 é constituída quase exclusivamente por Si metálico, segregado a partir da reação de oxi-redução da sílica. Também é observado que as fases 1 e 2 ocupam a mesma região. Isto pode significar que a fase 2, pela sua composição, pode ser o local onde se dá a formação da alumina.

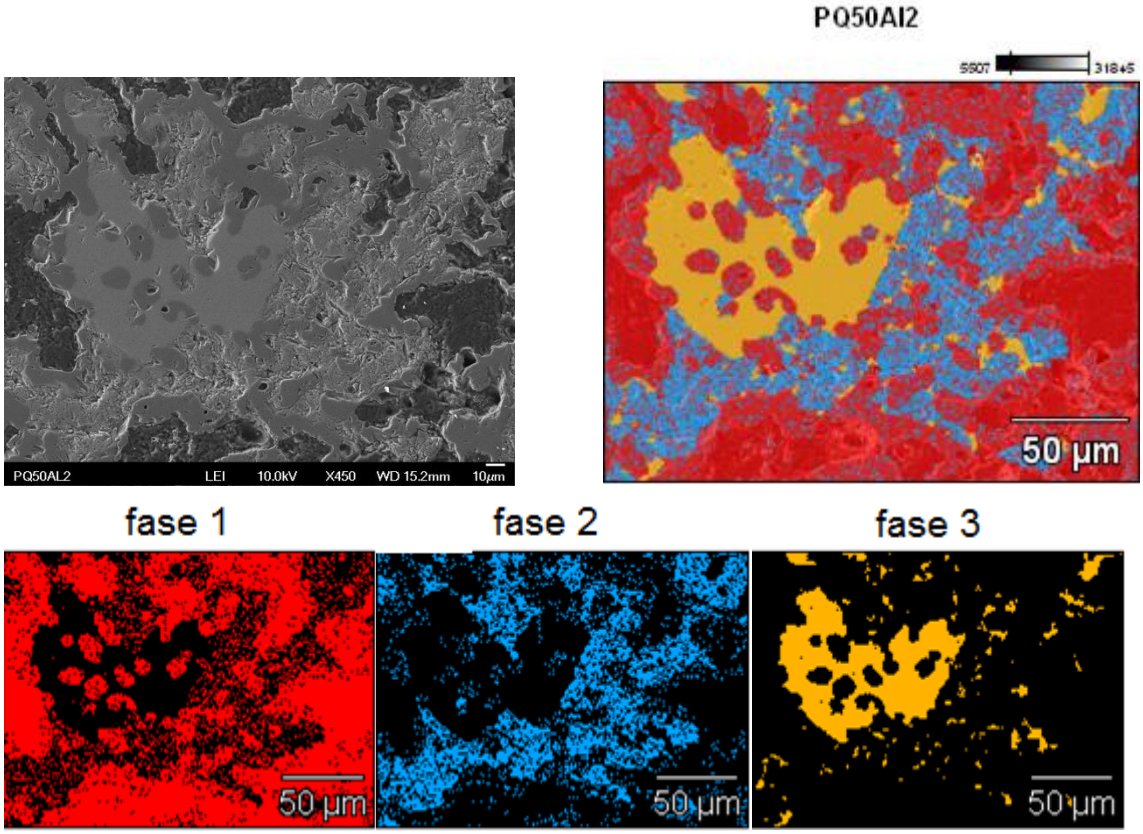
Na FIG.24a é apresentada micrografia de amostra PQ50Al2 tratada a 1500°C/3h, onde também é observada porosidade e diferentes contrastes de fase, como em PQ50Al1. Em 24b é mostrada a distribuição das fases na matriz. A fase 1 apresenta teores de Al e O próximos, possivelmente em razão da oxidação incompleta do alumínio. Este pode ser também o caso da fase 2, onde o teor de alumínio é ainda maior. Na fase 3, predomina o silício segregado.



Composição das fases em PQ50Al1 (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
O	57,2	37	11,4	4,3
Al	38,1	51,3	84,7	2,3
Si	4,6	11,8	3,9	93,3

FIGURA 23- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ50Al1, obtidas por mapeamento de raios X.



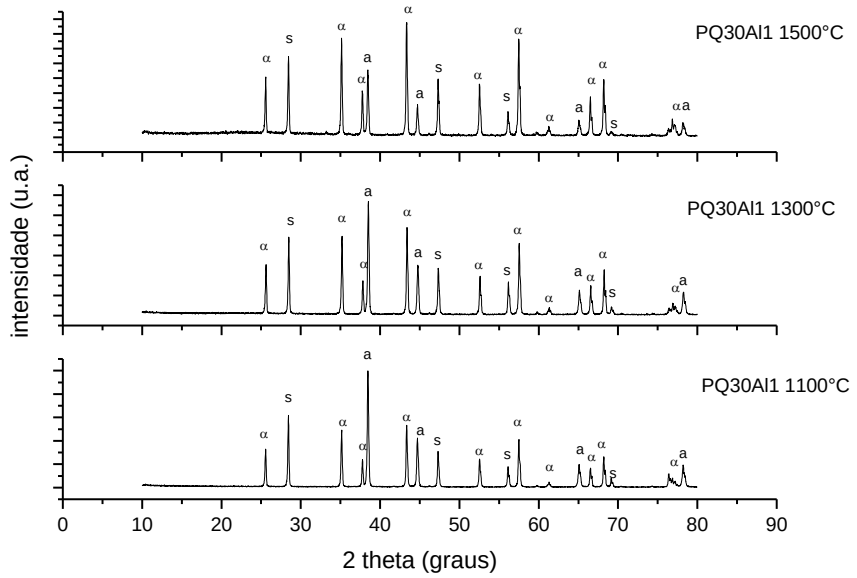
Composição das fases em PQ50Al2 (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
O	48,8	10,8	3
Al	48	83,2	3,3
Si	3,2	6	93,7

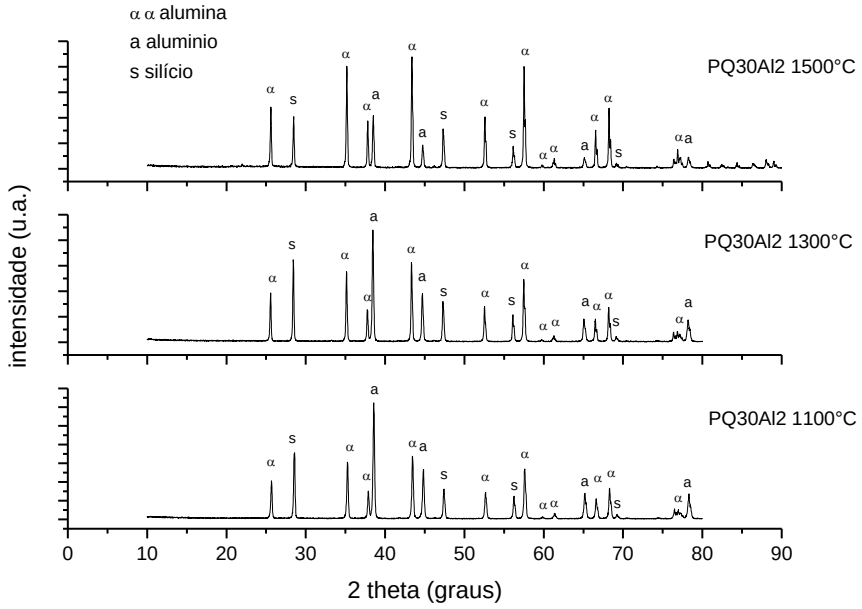
FIGURA 24- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ50Al2, obtidas por mapeamento de raios X.

Composições com 30% de alumínio

Na FIG. 25 são apresentados os difratogramas das amostras das composições PQ30Al1 e PQ30Al2, respectivamente denominados (a) e (b), tratados a 1100, 1300 e 1500°C. Os difratogramas demonstram que, em todas as temperaturas, as composições apresentam as fases: alumina, alumínio e sílicio, similar às amostras contendo 50% de adição de alumínio. As intensidades dos picos das fases, das duas composições, tratadas à mesma temperatura, são semelhantes. Novamente não há formação de mulita.



(a)



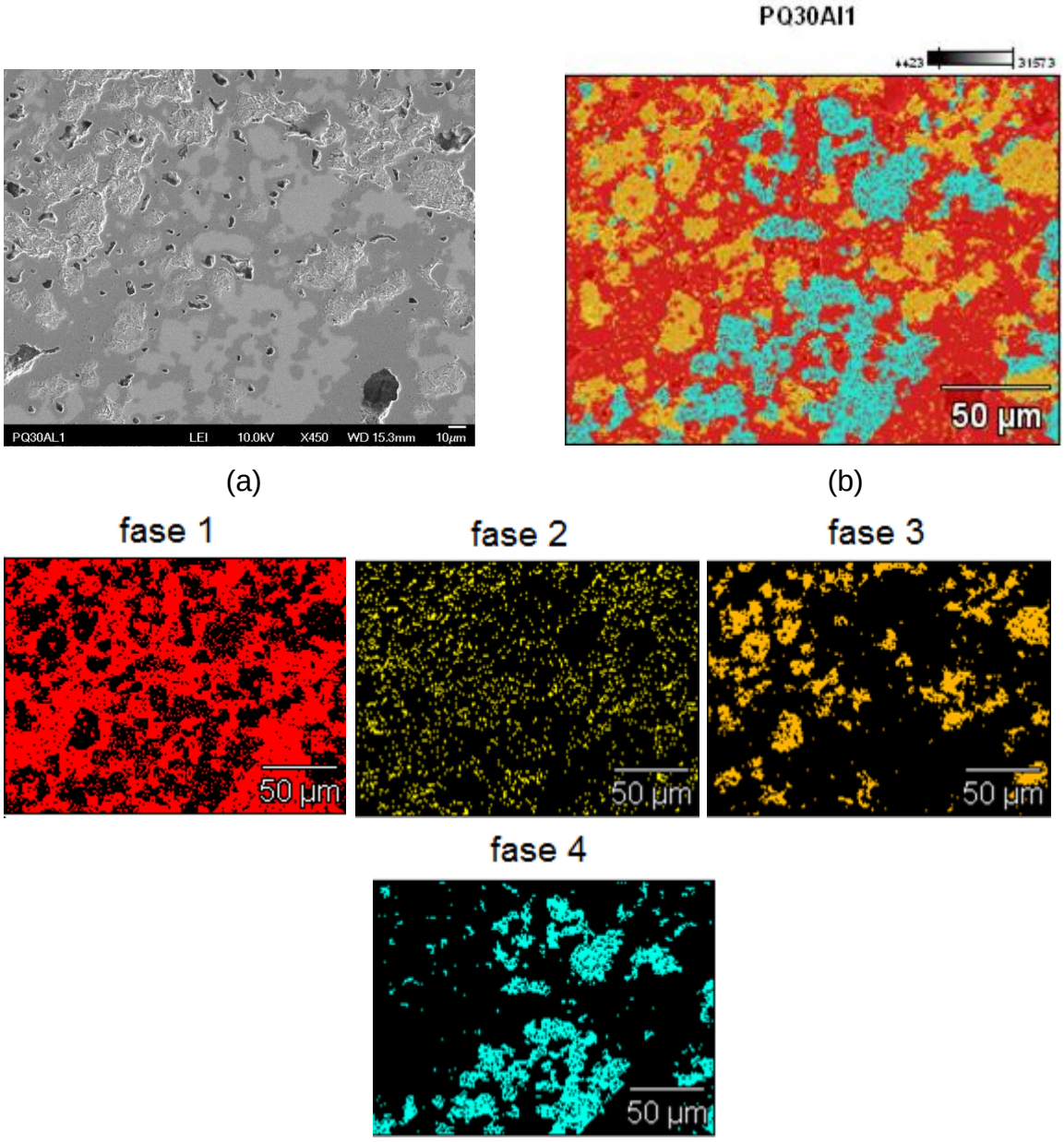
(b)

FIGURA 25- Difratogramas das composições PQ30Al1 e PQ30Al2, tratadas em diferentes temperaturas.

Na FIG.26a é apresentada a micrografia da amostra PQ30Al1 tratada a 1500C/3h, onde se observa a presença de porosidade e diferentes fases. A distribuição de fases na FIG.26b indica que na região da fase 1, a composição se aproxima à da alumina embora contenha Si. A análise das fases 1, 2 e 3 mostra que estas se constituem em regiões de transição de composição, da região mais

rica em Al (fase 3) até a de menor teor (fase 1), indicando o gradiente de difusão do Al Por outro lado, a fase 4 mostra a segregação do Si, decorrente da oxi-redução da sílica pelo alumínio.

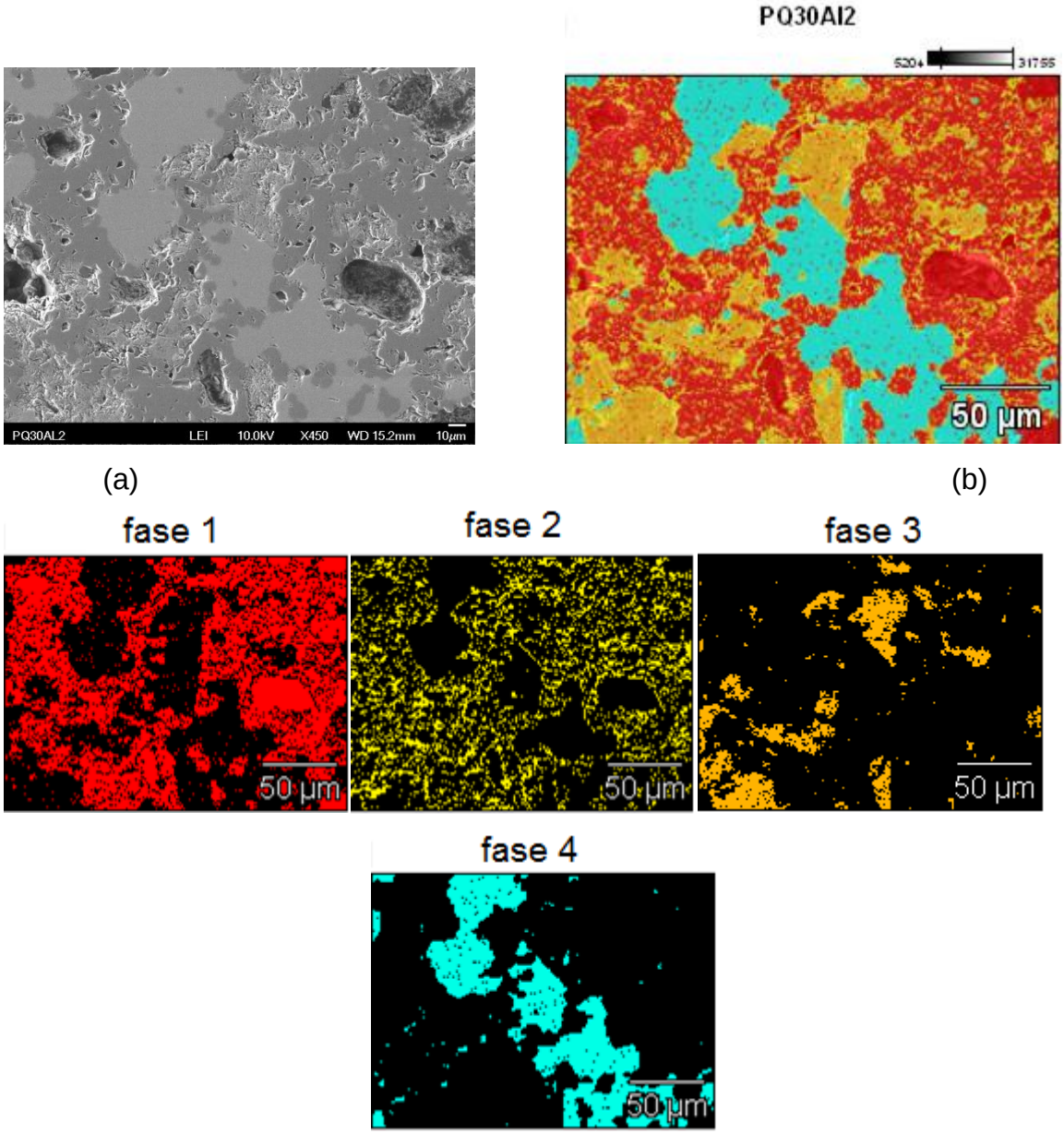
Na FIG. 27a é apresentada a micrografia da amostra PQ30Al2 e na FIG.27b, a distribuição das fases. Com relação à micrografia, esta se assemelha à da amostra PQ30Al1, contendo porosidade e diferente fases. Regiões de transição de composição em relação ao Al também são notadas nessa amostra, bem como a região de segregação de Si.



Composição das fases em PQ30Al1 (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
O	54	12,6	5,2	3,4
Al	35,5	63,5	92,5	2,4
Si	10,5	27,8	2,3	94

FIGURA 26- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ30Al1 obtidas por mapeamento de raios X.



Composição das fases em PQ30Al2 (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
O	50,3	37,2	9,3	2,7
Al	46,4	48,2	88	1,2
Si	3,3	14,5	2,7	96

FIGURA 27- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ30Al2 obtidas por mapeamento de raios X.

Composições com 10% de alumínio

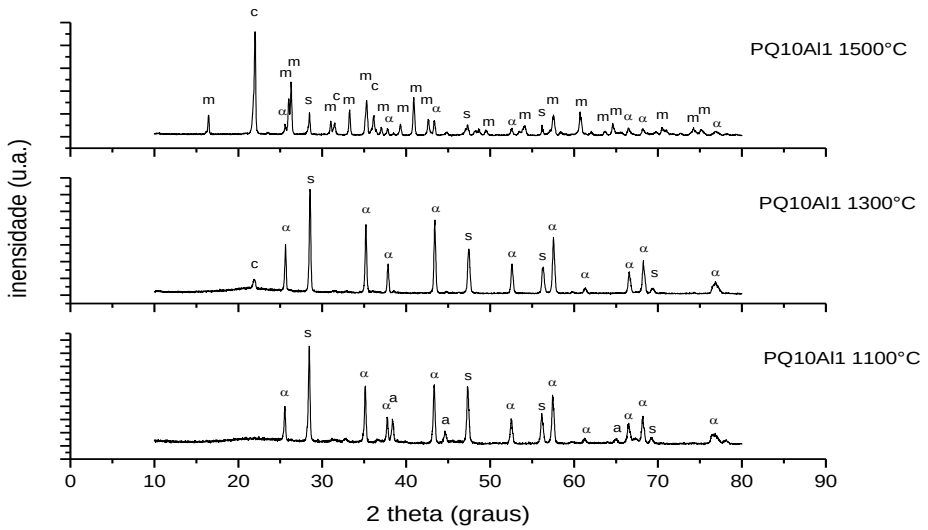
Na FIG. 28 são apresentados os difratogramas das amostras das composições PQ10Al1 e PQ10Al2, respectivamente denominados (a) e (b), tratados a 1100, 1300 e 1500°C. As fases presentes nas amostras das composições tratadas a 1100°C são as mesmas que para as outras composições: alumina, alumínio e silício. Quando comparadas as intensidades dos picos de alumínio e de alumina, pode-se observar que a composição PQ10Al1 apresenta menor intensidade dos picos do alumínio em relação à composição PQ10Al2, indicando que a reação de oxidação pode ter sido mais intensa, ou ainda, como anteriormente comentado, pode haver maior quantidade de óxido pré-existente no alumínio utilizado na composição PQ10Al1

A 1300°C, os picos de alumínio da composição PQ10Al1 desaparecem, em razão do completo consumo do alumínio na formação da alumina, enquanto na composição PQ10Al2 ainda são observados picos de alumínio, devido à reação de oxidação incompleta. Nesta temperatura tem inicio a formação da fase cristobalita nas duas composições.

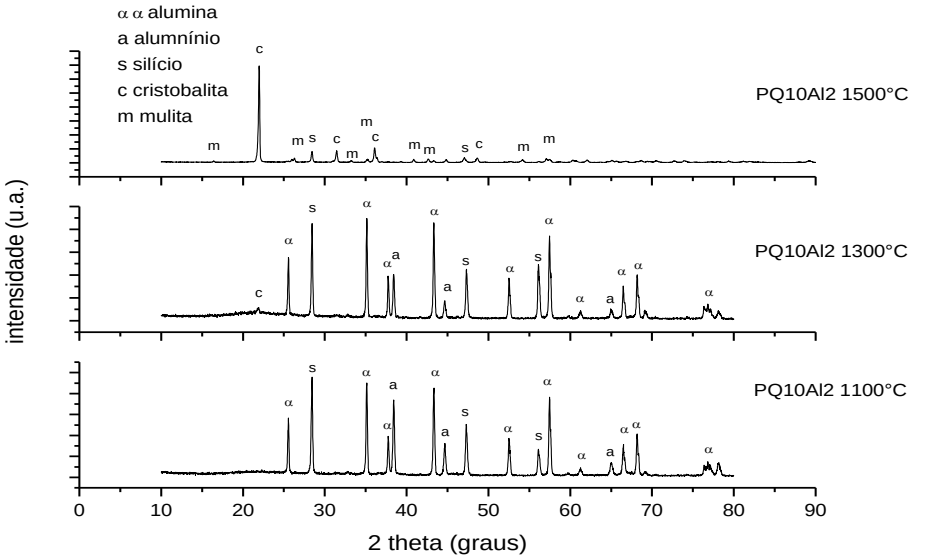
Nas amostras tratadas a 1500°C, as fases presentes são: cristobalita, alumina, silício e mulita, para a composição PQ10Al1. Na composição PQ10Al2 as mesmas fases estão presentes com exceção da alumina. Os picos de mulita são mais intensos na amostra da composição PQ10Al1, em relação a PQ10Al2.

É demonstrado que em sistemas contendo sílica amorfa ou cristalina e alumina, a mulitização normalmente está relacionada à formação de cristobalita. Neste caso, dois tipos de reação podem ser propostos para as composições PQ10Al1 e PQ10Al2, respectivamente. No primeiro caso, a reação de mulitização envolve a presença de sílica amorfa de baixa viscosidade, a qual envolve a alumina, iniciando o processo de interdifusão dos íons Al e Si. A sílica amorfa ao se converter em cristobalita reage com a alumina e a mulitização é favorecida pela diminuição das distâncias interdifusionais[110]. No segundo caso, a mulitização ocorre a partir da reação entre cristobalita e alumina; estudos relatam a formação de uma fase liquida transiente na interface de reação. Íons Al são dissolvidos nesta fase liquida e ao ser atingida uma concentração crítica tem início a precipitação de mulita. O crescimento dos núcleos de mulita faz com que seja aumentada a distância interdifusional dos íons Al e Si, tornando a reação mais

lenta[110]. Estes aspectos podem justificar a maior formação de mulita na composição PQ10Al1 em relação à PQ10Al2.



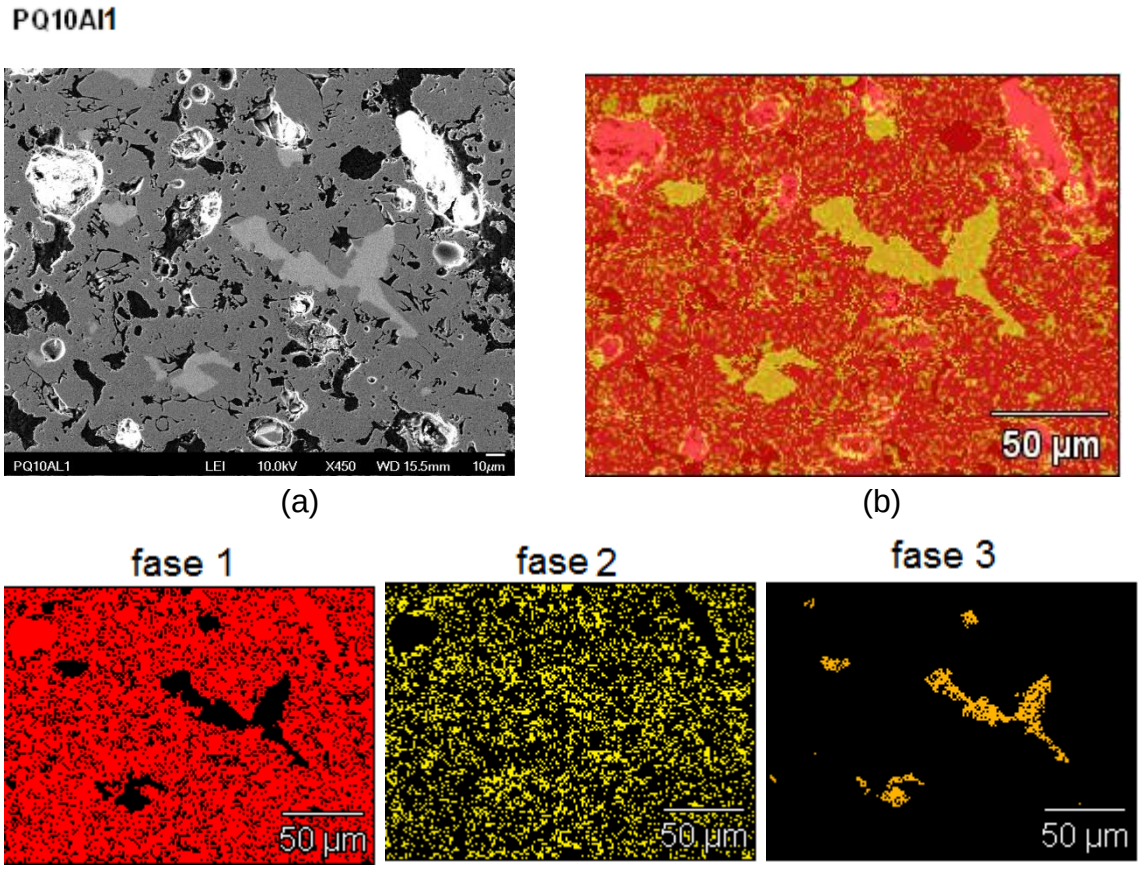
(a)



(b)

FIGURA 28- Difratogramas das composições PQ10Al1 e PQ10Al2 tratadas em diferentes temperaturas.

Na FIG.29a é apresentada a micrografia da amostra PQ10Al1 tratada a 1500°C/3h. É observada a presença de porosidade e diferentes fases na matriz e sua distribuição é mostrada na FIG.29b. A análise das fases mostra que a fase 1 apresenta composição próxima à da alumina (60% O: 40% Al) mas contem silício, indicando formação de mulita. A fase 2 é possivelmente constituída por um aluminosilicato amorfo, já que não foi detectado por DRX. A fase 3 é formada exclusivamente por silício, na forma metálica.



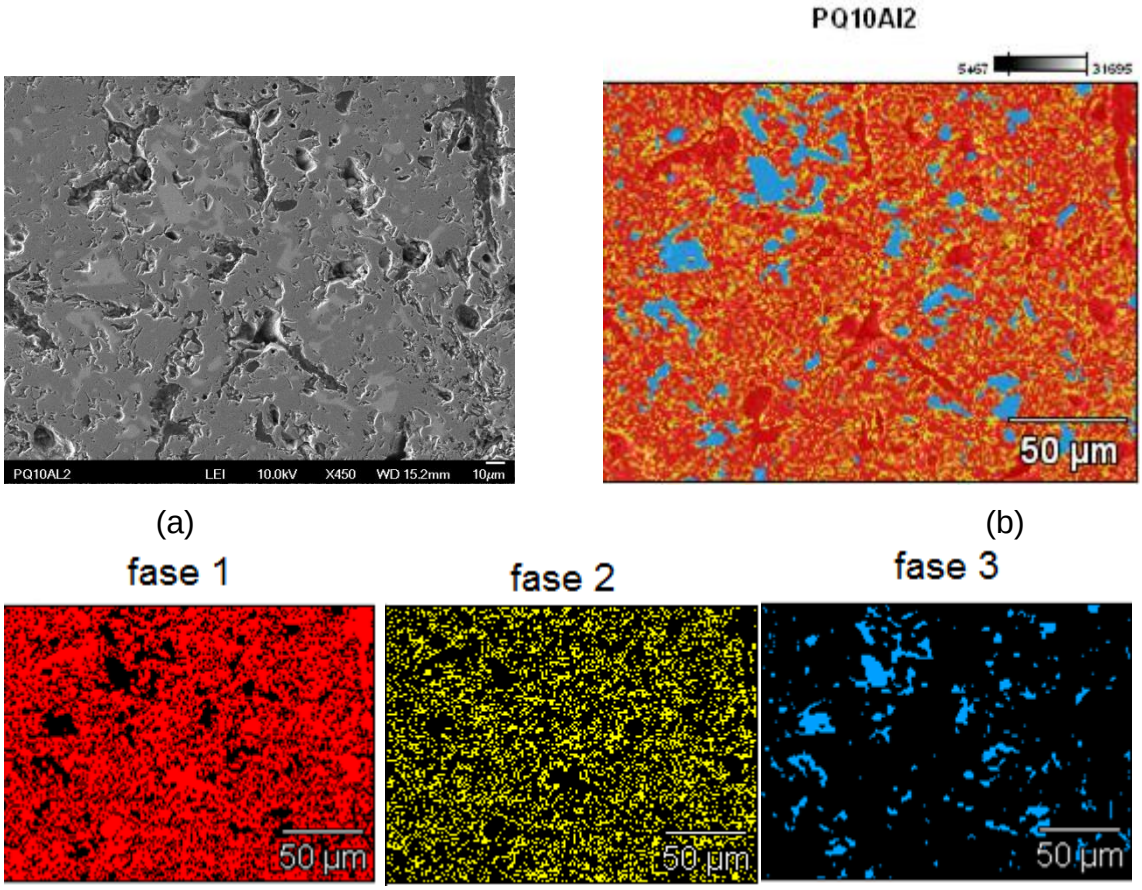
Composição das fases em PQ10Al1 (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
O	51,9	38,9	0,1
Al	38,5	35,7	-
Si	9,51	26,2	99,9

FIGURA 29- Micrografia de MEV e (a), distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ10Al1 obtidas por mapeamento de raios X.

Na FIG. 30a e b são mostradas respectivamente a micrografia e distribuição de fases da amostra PQ10Al2. A composição da fase 1 se assemelha à da fase1 em PQ10Al1, no entanto com menor teor de Si. Isto pode indicar que a

formação de mulita é menos intensa nesta amostra, o que estaria em concordância com as análises por DRX. A fase 2 também pode ser constituída por um aluminosilicato amorfo. Diferentemente da fase 3 em PQAl1, formada exclusivamente por Si metálico, a fase 3 em PQ10Al2 apresenta teores de Al e O. É possível que esta fase seja resultado da reação entre alumínio, silício metálico e sílica.



Composição das fases em PQ10Al2 (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
O	52,9	45	10
Al	41	43,5	4,3
Si	6,1	11,5	85,8

FIGURA 30- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ10Al2 obtidas por mapeamento de raios X.

5.3. Análise das composições PMSQ/Al contendo Al1# e Al2# e Al3

Nesta seção são analisadas as composições contendo pós de alumínio com partículas mais finas ou seja, Al1 e Al2 peneirados e Al3 como recebido.

Foram preparadas composições contendo 10 e 20 % vol. dos pós de alumínio peneirados, Al1# e Al2# e uma contendo 20% vol. do Al3. O ciclo térmico utilizado foi: 5°C/min. até 700°C, patamar de 700°C/1h; 10°C/min. até patamar de 1100°C/1h; 10°C/min. até temperatura máxima de tratamento. Foram empregadas três temperaturas máximas: 1100, 1300 e 1500°C, por 3h. A introdução do patamar a 1100°C/1h teve como objetivo intensificar a oxidação dos pós de alumínio[102].

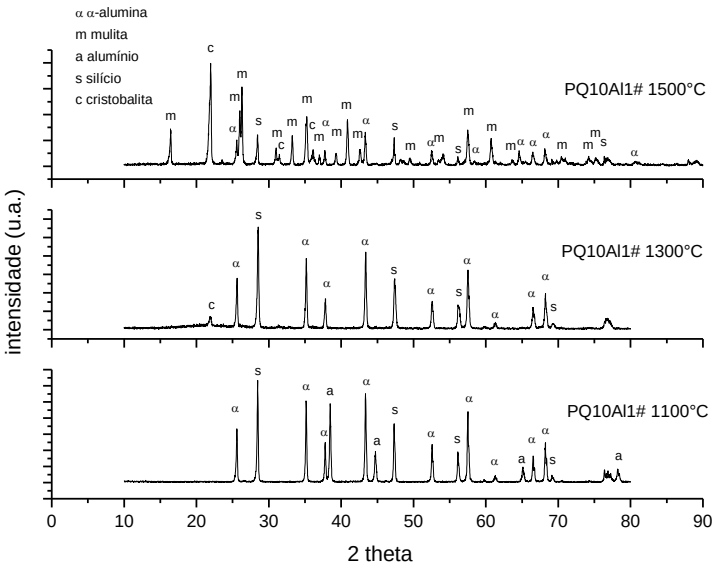
Composições contendo 10% de alumínio

Na FIG. 31 são apresentados os difratogramas das amostras das composições PQ10Al1# (a) e PQ10Al2# (b), tratados a 1100, 1300 e 1500°C.

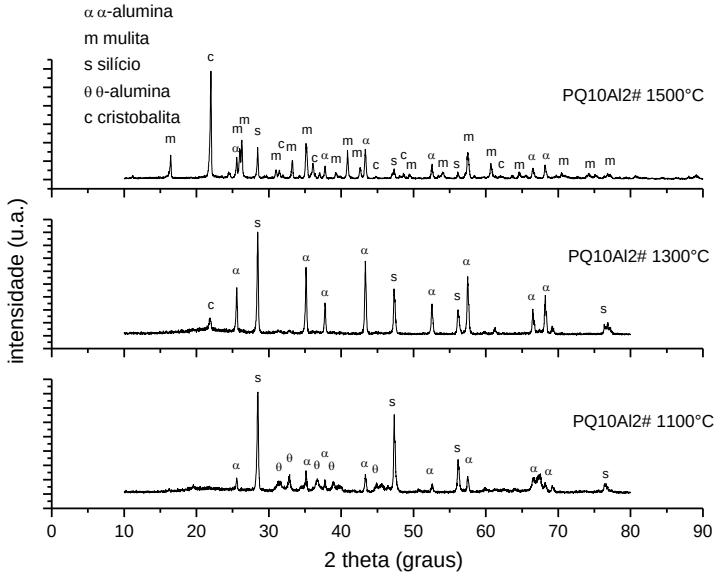
No difratograma da amostra da composição PQ10Al1# tratada a 1100°C é observada a presença das fases: α-alumina; alumínio e silício. A 1300°C, os picos da α-alumina e de silício mantém suas intensidades relativas, enquanto desaparecem os picos de alumínio, indicando sua completa oxidação. A esta temperatura tem início a cristalização da sílica, caracterizada pela presença de pico de cristobalita. No difratograma da amostra tratada a 1500°C estão presentes as fases: cristobalita; α-alumina; silício e mulita. Comparando-se os difratogramas das amostras das composições PQ10Al1 e PQ10Al1# tratadas a 1500°C, tem-se que as intensidades dos picos das fases presentes são semelhantes. O menor tamanho de partículas e o patamar a 1100°C empregados em PQ10Al1# não tiveram influência significativa na formação das fases.

No difratograma da amostra da composição PQ10Al2# tratada a 1100°C estão presentes picos referentes às fases cristalinas: aluminas α e θ, e silício. A ausência de picos de alumínio evidencia sua completa oxidação e conversão nas fases alumina. A 1300°C, os picos da fase θ-alumina desaparecem, indicando sua transformação em α-alumina. Também são observados picos de silício e cristobalita, em início de formação. No difratograma da amostra tratada a 1500°C, as fases cristalinas presentes são: silício; cristobalita; alumina e mulita. Comparando-se os difratogramas das amostras das composições PQ10Al2 e PQ10Al2#, é observada maior intensidade dos picos da fase mulita em PQ10Al2#, indicando que o ciclo térmico empregado e a

diminuição do tamanho das partículas de alumínio favoreceram a cinética de formação de mulita.



(a)

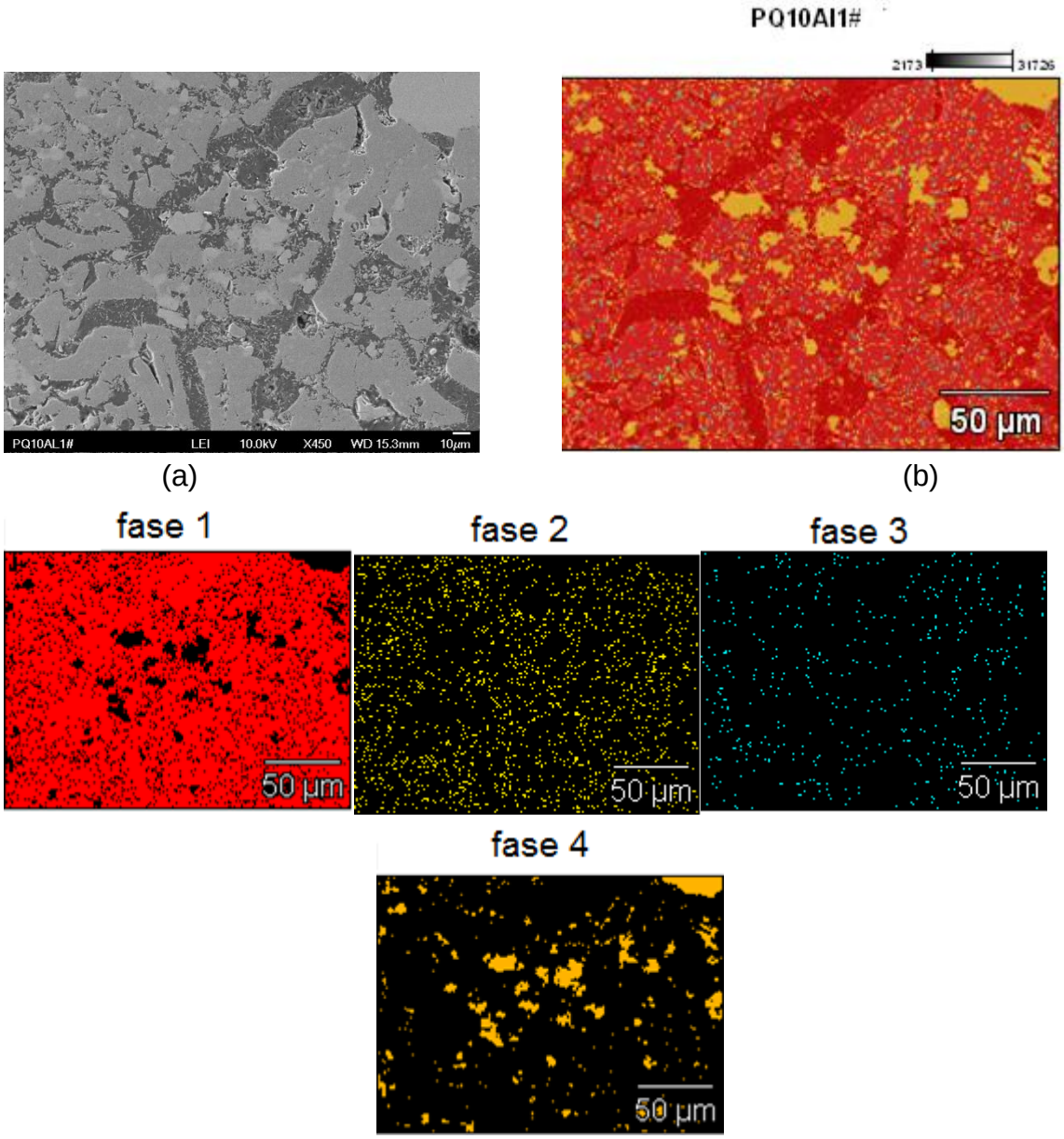


(b)

FIGURA 31- Difratogramas das composições PQ10Al1# (a) e PQ10Al2# (b) tratadas em diferentes temperaturas.

São mostrados na FIG.32, a microestrutura da amostra PQ10Al1# tratada a 1500°C/3h (a) e a distribuição das fases presentes na amostra (b). Nota-se que o teor de Al decresce da fase 3, passando pela fase 2 até a fase 1, onde esta última apresenta composição próxima à da mulita. Diferente das amostras

com teor de Al ≥ 30 %, onde se observa segregação do Al, na amostra PQ10Al1# este se encontra distribuído de modo mais homogêneo (fases 2 e 3). Na fase 4 se observa a segregação do Si, onde pode haver silício metálico e sílica.



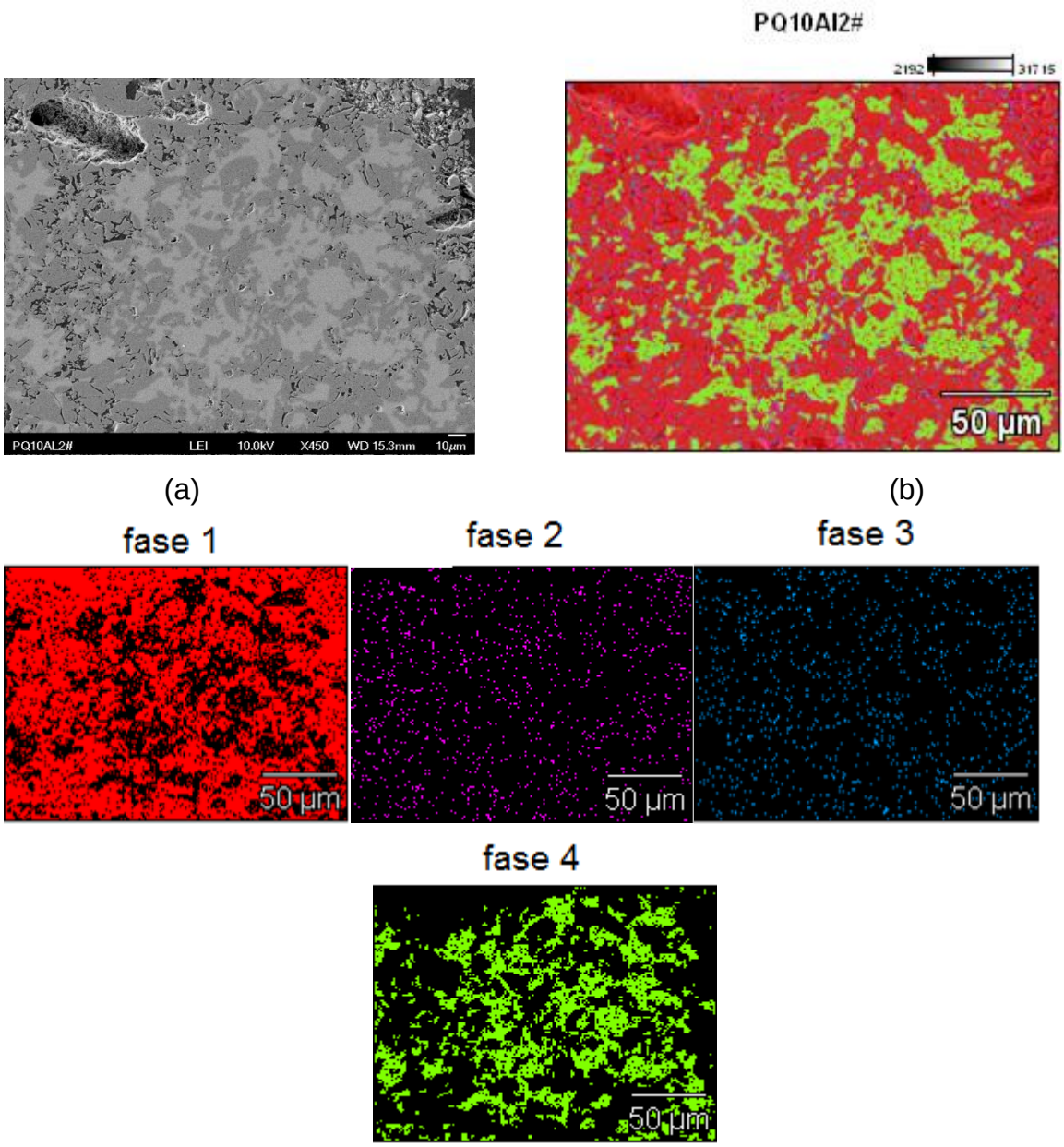
Composição das fases em PQ10Al1# (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
O	58,7	35	28,3	11,4
Al	31	43,6	56,4	4,4
Si	10,2	21,4	15,3	84,2

FIGURA 32- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ10Al1# obtidas por mapeamento de raios X.

São apresentados na FIG.33, a microestrutura da amostra PQ10Al2# tratada a 1500°C/3h (a) e a distribuição das fases presentes (b), regiões de concentração das fases e respectivas composições.

Na micrografia é observada concentração de descontinuidades na região cinza escuro. Esta região coincide com a fase 1, de composição próxima à da mulita. As áreas de descontinuidade coincidem com a composição da fase 3, rica em Al, que hipoteticamente pode ter sido segregado durante a formação de mulita. A fase 2 pode ser constituída por aluminossilicato amorfo, com teor de Al intermediário em relação às fases 1 e 3. A fase 4 apresenta composição similar à fase 4 de PQ10Al1#, no entanto, é mais amplamente distribuída na região analisada.



Composição das fases em PQ10Al2# (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
O	57,6	29,2	39	10,1
Al	27	32,2	41,8	3,4
Si	15,3	38,6	19,2	86,5

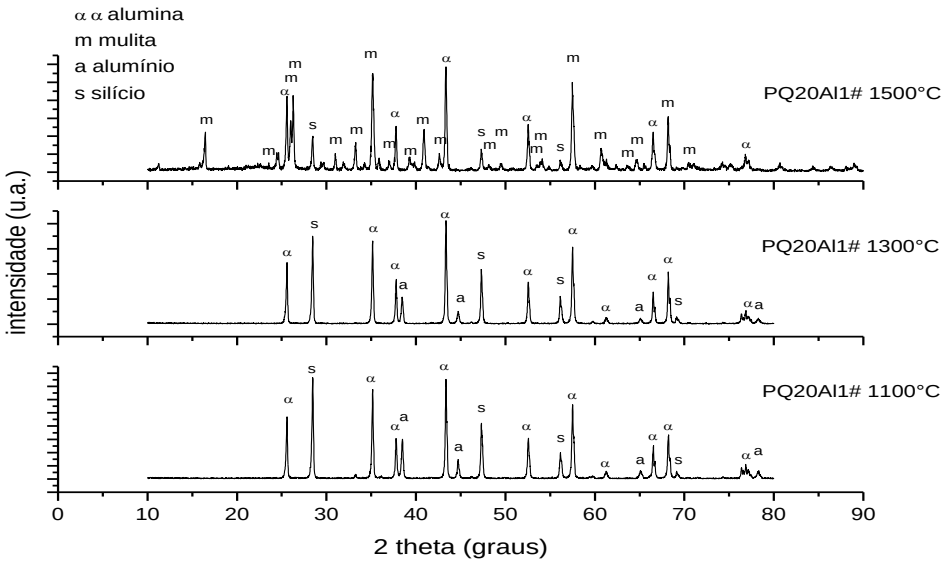
FIGURA 33- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ10Al2# obtidas por mapeamento de raios X.

Composições contendo 20% de alumínio

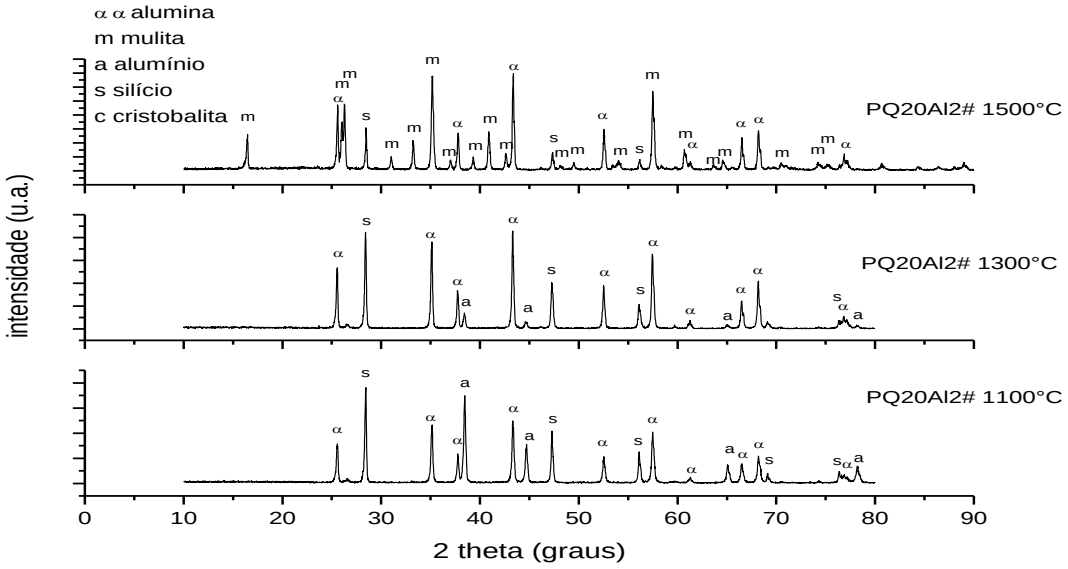
Na FIG. 34 são apresentados difratogramas das amostras das composições PQ20Al1# e PQ20Al2#, respectivamente denominados (a) e (b), tratados a 1100, 1300 e 1500°C.

Nos difratogramas das composições PQ20Al1# e PQ20Al2#, tratadas a 1100°C, estão presentes as fases α-alumina, alumínio e silício. Comparando-se as intensidades dos picos de alumínio e alumina, observa-se que os picos de alumínio em PQ20Al2# são mais intensos em relação a PQ20Al1#. Isto deve estar relacionado à menor oxidação, em razão do maior tamanho das partículas de alumínio em PQ20Al2# ou ainda, como anteriormente comentado, estar relacionado a uma camada de óxido pré-existente no alumínio da composição PQ20Al1# . A 1300°C as duas composições apresentam as mesmas fases presentes após tratamento a 1100°C, com uma diminuição da intensidade relativa dos picos de alumínio em razão de sua conversão em α-alumina. Nos difratogramas das duas composições, tratadas a 1500°C, estão presentes as fases α-alumina, mulita e silício. Observa-se que as intensidades das fases são semelhantes em ambas as composições e que os picos de alumina ainda são intensos. Embora os tamanhos dos pós de alumínio utilizados em cada composição tenham sido diferentes, a partir de 1300°C a cinética de transformação das fases foi semelhante. Outro aspecto observado é que as composições PQ20Al1# e PQ20Al2# não formaram cristobalita até 1500°C. Estudos relatam que alumina dissolvida em grande quantidade na sílica amorfa faz com que esta se cristalize em temperaturas mais altas[111].

Avaliando-se as intensidades relativas entre os picos de alumina nas composições contendo 10 e 20% de alumínio, tratadas a 1500°C, se observa que estes são mais intensos nas composições com 20% de Al, possivelmente em razão do maior teor de alumínio na composição.



(a)

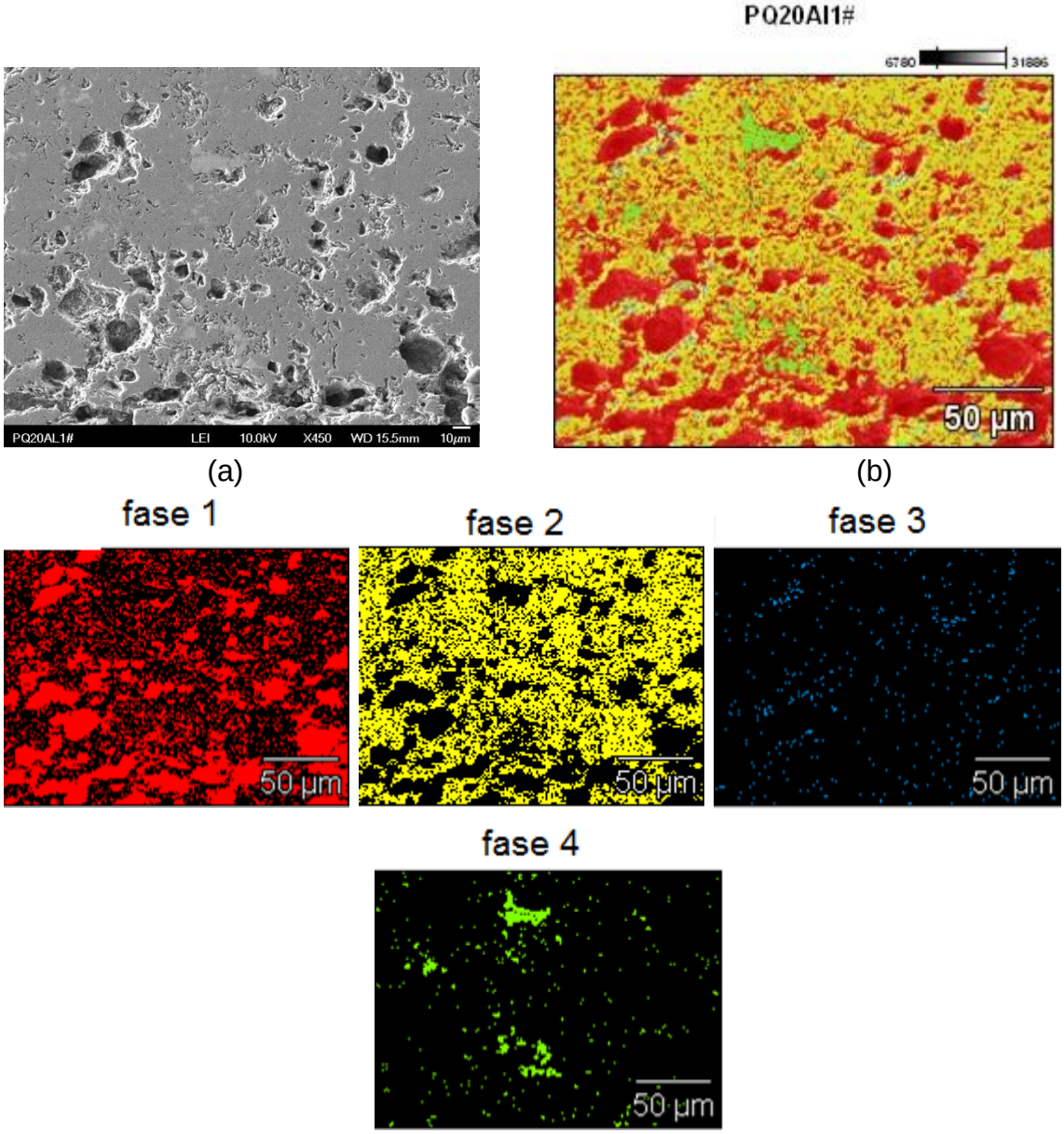


(b)

FIGURA 34- Difratogramas das composições PQ20Al1# (a) e PQ20Al2# (b) tratadas em diferentes temperaturas.

Na FIG.35a é apresentada micrografia da amostra PQ20Al1# tratada a 1500°C/3h. Observa-se a presença de porosidade e fases de tonalidade cinza claro dispersas na matriz. Na FIG.35b é mostrada a distribuição das fases. Com relação à distribuição e composição das fases, nota-se que as fases 1, 2 e 3 apresentam composição próxima à da alumina, no entanto contendo Si. A fase 1 se aproxima da composição da mulita, porém com um teor elevado de Al. Este

aspecto pode estar relacionado à hipótese da saturação da fase de sílica amorfa. Na fase 4, predominam Si e O, indicando a presença de sílica.

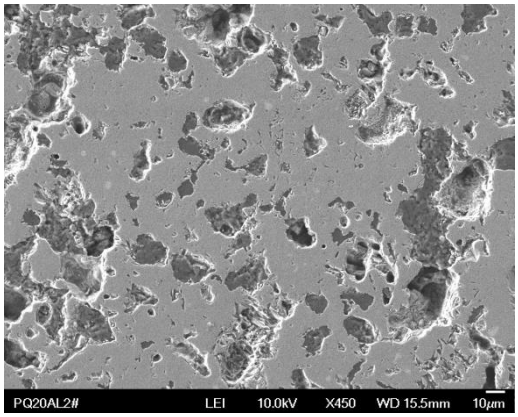


Composição das fases em PQ20Al1# (% atômica)

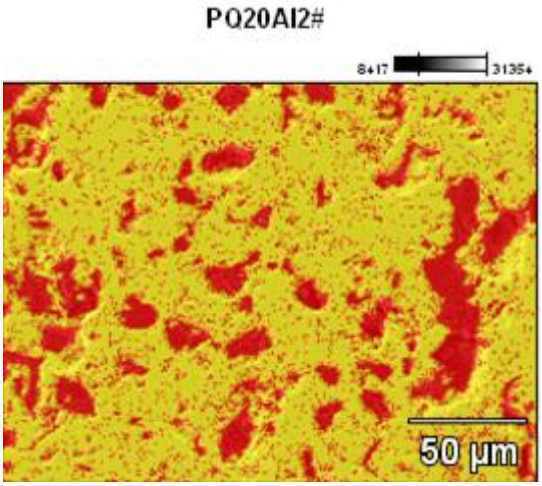
elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
O	52,1	60,9	63	40,4
Al	38,4	32	34,2	13,5
Si	9,4	7,1	3	46,1

FIGURA 35- Micrografia (a) de MEV e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ20Al1# obtidas por mapeamento de raios x. t tratamento?

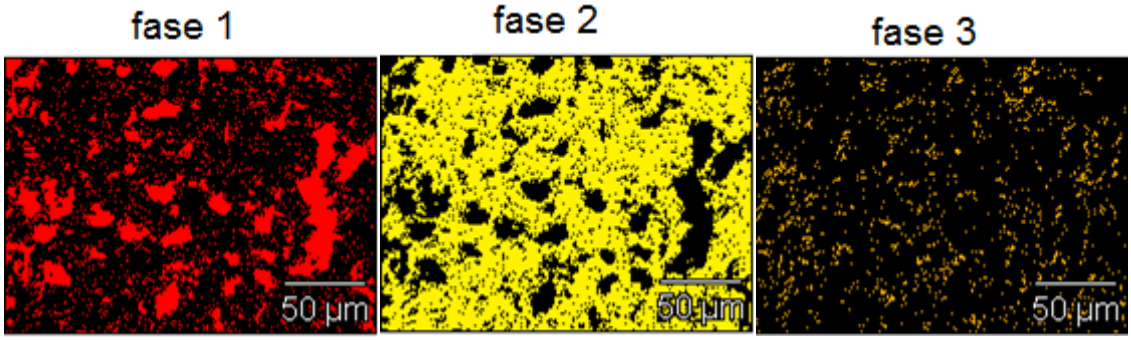
A micrografia da amostra PQ20Al2# é apresentada na FIG.36a e na FIG.36b a distribuição das fases. Nota-se na micrografia, regiões de tonalidade cinza escuro, sendo que algumas apresentam aspecto rugoso. A fase 1 se concentra nestas regiões e apresenta composição próxima à mulita, porém com elevado teor de Al. A fase 2 apresenta composição próxima à da alumina mas contendo Si, como também acontece a fase 2 de PQ20Al1#. A fase 3 possivelmente constitui um aluminossilicato amorfo, já que não é detectada cristobalita por DRX. Como em PQ20Al1#, a formação de cristobalita deve ter sido impedida a esta temperatura (1500°C) pelo excesso de alumínio.



(a)



(b)



Composição das fases em PQ20Al2# (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
O	56,2	55,1	46,5
Al	33,4	36	41,3
Si	10,4	8,8	12,2

FIGURA 36- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ20Al2# obtidas por mapeamento de raios X.

Na FIG. 37 são apresentados os difratogramas de amostras da composição PQ20Al3, tratadas a 1100, 1300 e 1500°C. Observa-se na amostra tratada a 1100°C, picos intensos de silício e picos de menor intensidade relativa de α-alumina e também das aluminas θ e δ. A 1300°C, há um aumento de intensidade dos picos de α-alumina, desparecimento da δ-alumina e θ-alumina ainda presente. Há também picos de cristobalita e um pico de baixa intensidade de mulita (2θ= 16,4°).

No difratograma da amostra da composição tratada a 1500°C não foram mais observados picos referentes às fases intermediárias da alumina, restando somente a forma mais estável α. Também foram identificadas as fases: silício; mulita e diferentemente das composições, PQ20Al1# e PQ20Al2#, está presente a cristobalita. Em razão das partículas de alumínio utilizadas em PQ20Al3 serem menores que as das outras composições deveria, ocorrer uma maior dissolução destas partículas na fase amorfa de sílica viscosa presente a ~1300°C, ocasionando a saturação. Isto faria com que a formação de cristobalita fosse retardada[107]. No entanto, o início de formação de mulita a 1300°C pode indicar uma diminuição na quantidade de alumina dissolvida na sílica amorfa, favorecendo a formação de cristobalita.

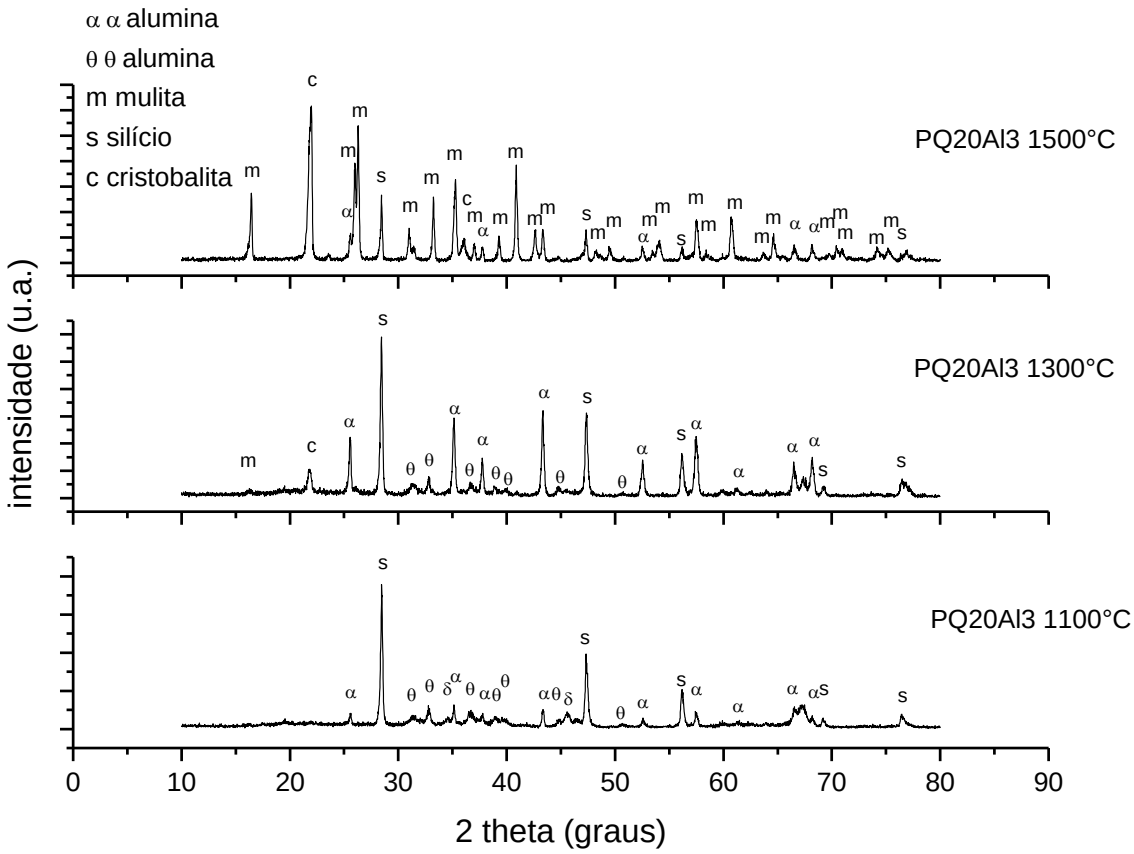
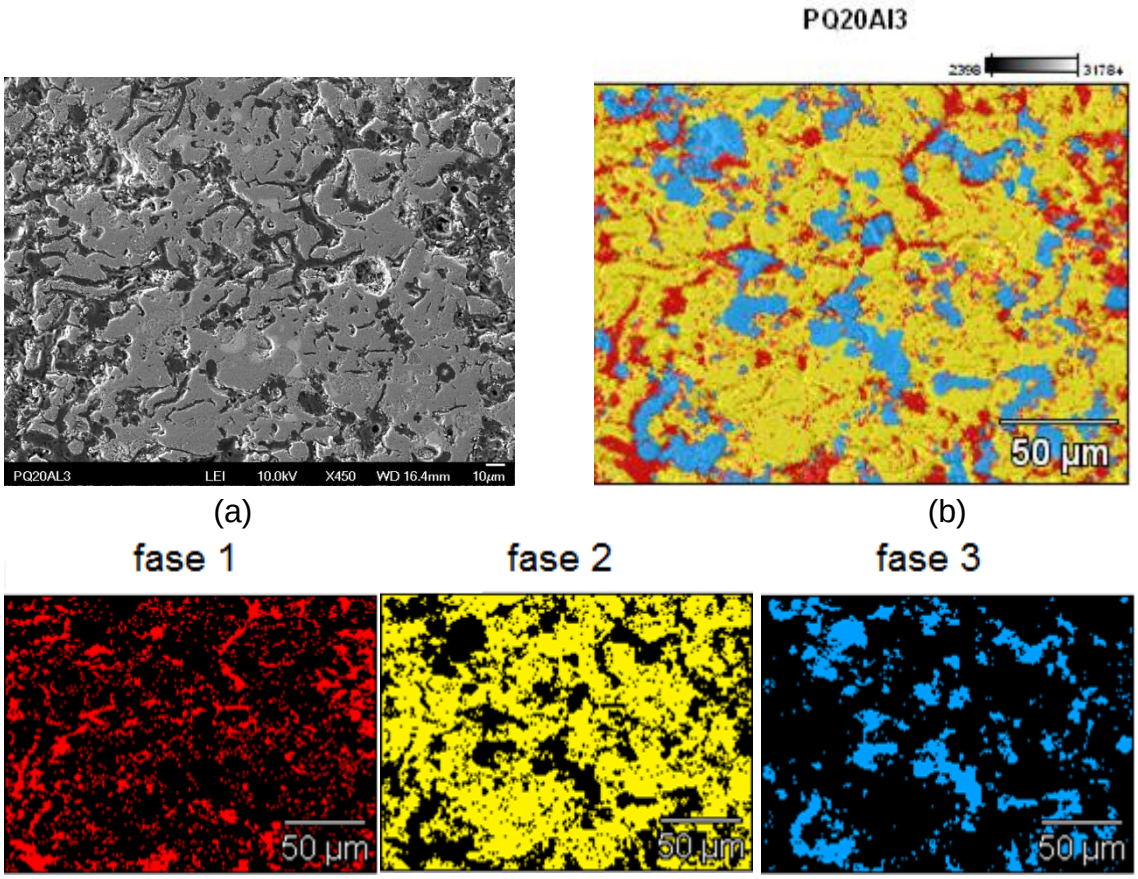


FIGURA 37- Difratogramas das composições PQ20Al3 tratadas em diferentes temperaturas.

Na FiG.38a é mostrada a micrografia da amostra PQ20Al3 tratada a 1500°C/3h e na FIG.38b a distribuição das fases na região analisada. São observadas na micrografia, regiões rugosas de tonalidade cinza escuro e regiões de aspecto liso (cinza claro). A composição das regiões cinza escuro e cinza claro são, respectivamente, representadas pelas fases 1 e 2. As duas fases apresentam composição correspondente à da mulita, sendo que a fase 1 é rica em Si, enquanto a fase 2 apresenta maior teor de Al. A composição da fase 3 indica a presença de sílica contendo Al.



Composição das fases em PQ20Al3 (% atômica)

elementos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
O	61	55,5	55,4
Al	20,2	31,8	6
Si	19	12,6	38,5

FIGURA 38- Micrografia de MEV (a) e distribuição de fases (b) e composição das fases em PQ20Al3 obtidas por mapeamento de raios X.

Com base nas análises das composições, características dos pós de alumínio e tratamentos térmicos realizados, foi adotado um critério para escolha da composição adequada a ser empregada na confecção do recobrimento. Os parâmetros avaliados foram: maior quantidade de mulita formada e menor quantidade das fases residuais alumina e cristobalita. A quantidade das fases foi avaliada por meio da comparação das intensidades relativas dos picos de difração de raios X das referidas fases, nas diferentes composições.

A partir deste critério, foi adotada a composição PQ20Al3 para a confecção do recobrimento. Há de se notar que esta composição ainda apresenta a fase cristobalita, que pode ser deletéria à integridade do recobrimento, em razão da diferença de coeficiente de dilatação térmica em relação à mulita. A fim de que essa fase fosse eliminada, foi realizado um tratamento térmico a 1580°C/3h, empregando-se o mesmo ciclo de aquecimento descrito na seção 4.5.

Na FIG.39 é apresentado o difratograma da composição PQ20Al3 após tratamento a 1580°C, onde é possível observar o desaparecimento da fase cristobalita. Desta forma, foi adotada a temperatura máxima de 1580°C para tratamento térmico do recobrimento depois de aplicado sobre o refratário de SiC. Foi empregado o seguinte ciclo térmico: 5°C/min. até patamar de 700°C/1h, 10°C/min. até patamar de 1100°C/1h e 10°C/min. até patamar de 1580°C/3h.

Observa-se, no entanto, que as intensidades dos picos de alumina aumentaram, quando comparadas ao material tratado a 1500°C. Isto pode ser ocasionado pela reprecipitação da alumina que não entrou na formação de mulita, favorecido pela temperatura próxima do eutético do sistema Al_2O_3-SiO_2 (~1587°C)[112].

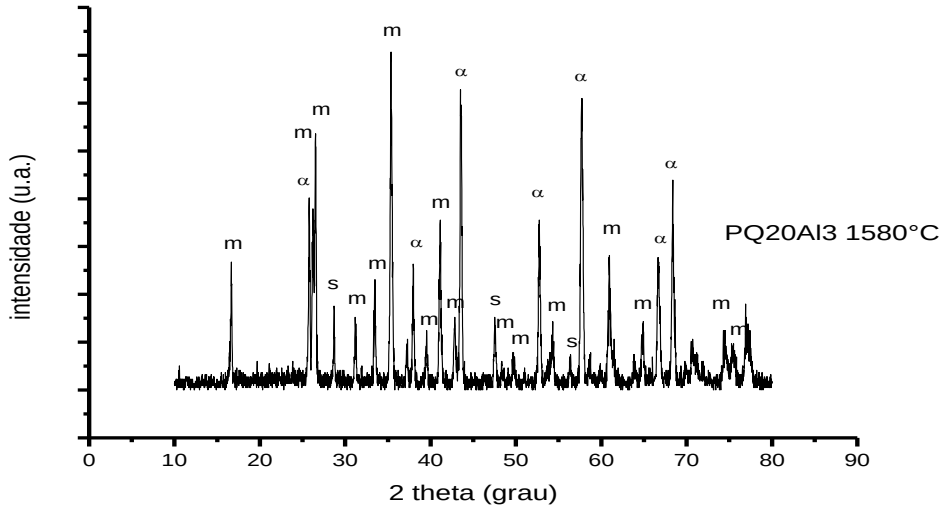


FIGURA 39- Difratograma de amostra da composição PQ20Al3 após tratamento térmico a 1580°C.

5.4. Caracterização do recobrimento sobre refratário de SiC

Nesta seção é apresentada a caracterização de amostras do recobrimento aplicado sobre o refratário de SiC. A composição adotada para o recobrimento foi a PQ20Al3 e a caracterização envolveu análise do recobrimento por microscopia óptica e eletrônica, nas condições: depois de reticulado, após tratamento térmico a 1580°C e após ciclos de choque térmico. Amostras do refratário foram também caracterizadas por microscopia, antes e após tratamento térmico a 1580°C. Foi avaliado o módulo de elasticidade do refratário de SiC, com e sem recobrimento. A avaliação foi realizada sob as seguintes condições: primeiramente, o módulo de seis amostras de SiC, na forma de barras, foi determinado; posteriormente aplicou-se o recobrimento sobre três delas (seção 4.7); as barras com e sem recobrimento foram então tratadas a 1580°C, sendo novamente avaliado o módulo de elasticidade. Após estas etapas seguiu-se o ciclo de choques térmicos, sendo medido o módulo de cada barra (com e sem recobrimento) a cada choque térmico. Foram realizados 26 ciclos de choque térmico. Este experimento foi feito com o objetivo de se avaliar a possibilidade de se detectar danos ao recobrimento, causado pelos choques térmicos, por meio da análise da variação do módulo de elasticidade. As amostras do refratário sem recobrimento foram utilizadas como parâmetro de comparação.

5.4.1. Avaliação por microscopia óptica e eletrônica

Na FIG.40 são apresentadas imagens das barras de refratário de carbeto de silício, sem recobrimento (a) e recoberta (b), antes do tratamento térmico a 1580°C.

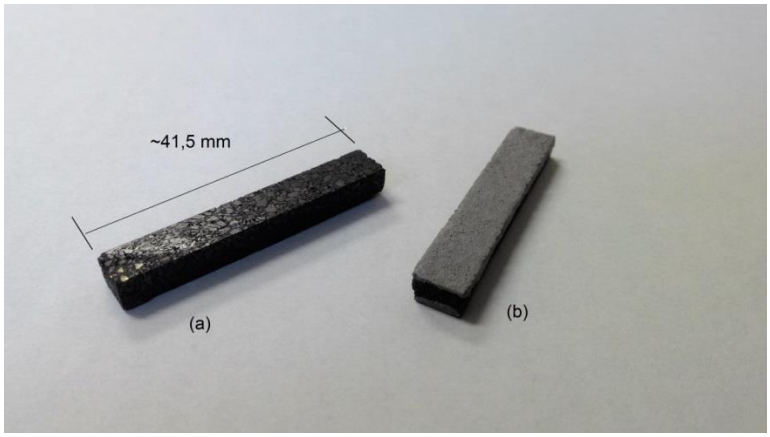
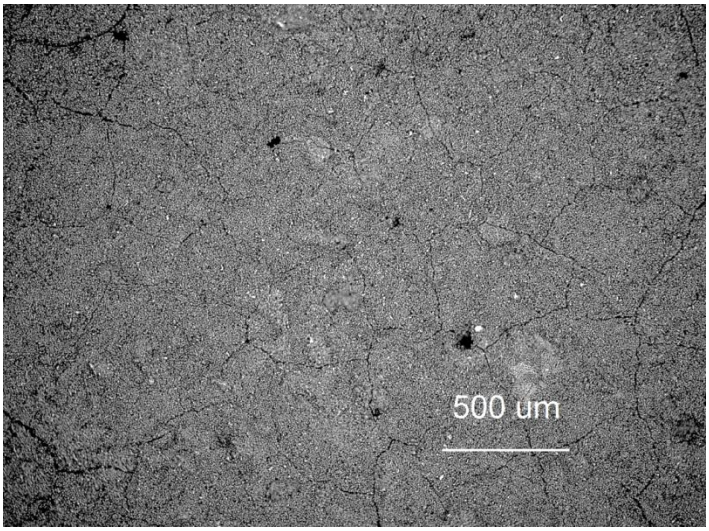
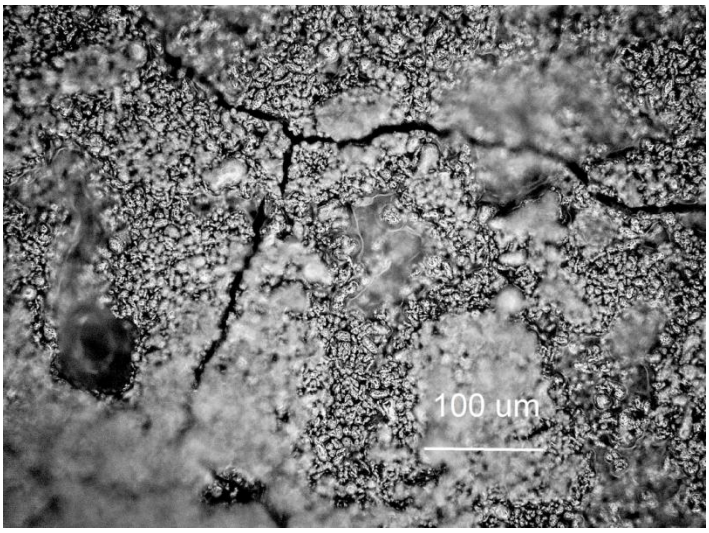


FIGURA 40- Barras de SiC sem recobrimento (a) e recoberta (b), antes do tratamento térmico a 1580°C.

São apresentadas na FIG. 41, imagens da superfície do recobrimento aplicado sobre o refratário, na condição de somente reticulado. Em 41a é mostrado aspecto geral do recobrimento, onde é possível observar a presença de fissuras, possivelmente formadas durante a reticulação, pela retração volumétrica, do polímero. Em detalhe ampliado (41b), são observadas as partículas de alumínio, de aspecto brilhante, envolvidas pela fase polimérica, de aparência vítrea.



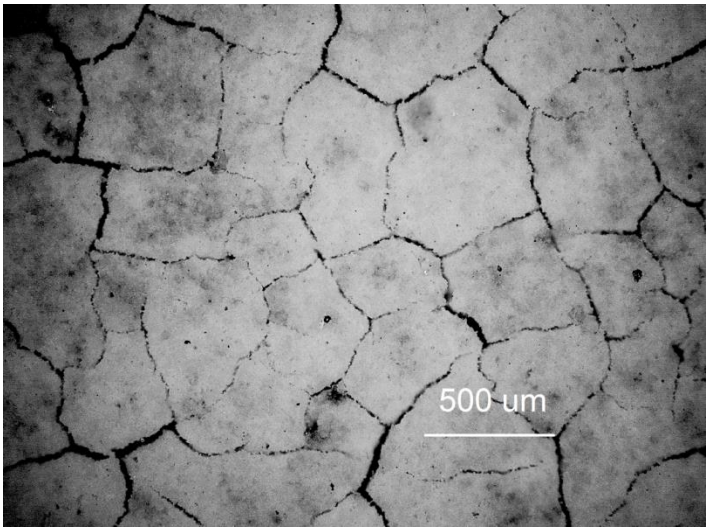
(a)



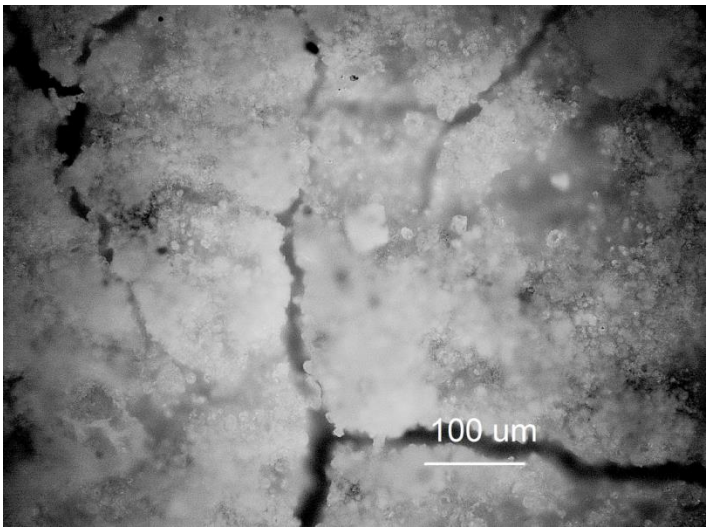
(b)

FIGURA 41- Micrografias de microscopia óptica da superfície do recobrimento na condição somente reticulado: (a) aspecto geral e (b) detalhe.

Na FIG.42 são apresentadas micrografias da superfície do recobrimento após o tratamento térmico a 1580°C. O aspecto geral é mostrado na FIG.42a, onde são observadas fissuras homogeneamente distribuídas na superfície, possivelmente as mesmas originadas durante processo de reticulação. Em detalhe da FIG.42b são observadas partículas arredondadas e de coloração branca, que podem ser mulita ou alumina, imersas em uma fase de aspecto vítreo, possivelmente sílica amorfa.



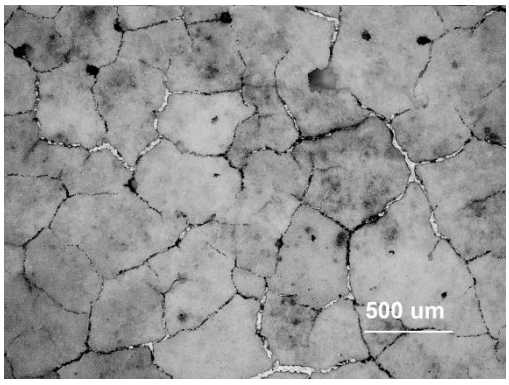
(a)



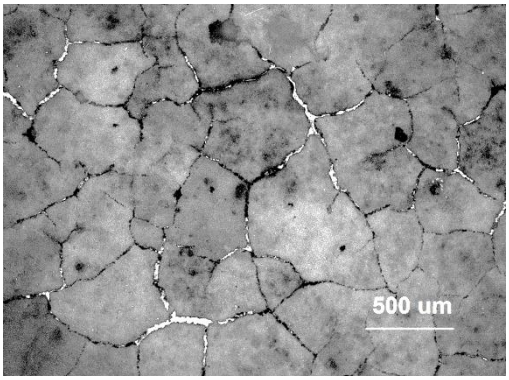
(b)

FIGURA 42- Micrografias de microscopia óptica da superfície do recobrimento após tratamento térmico a 1580°C: (a) aspecto geral e (b) detalhe.

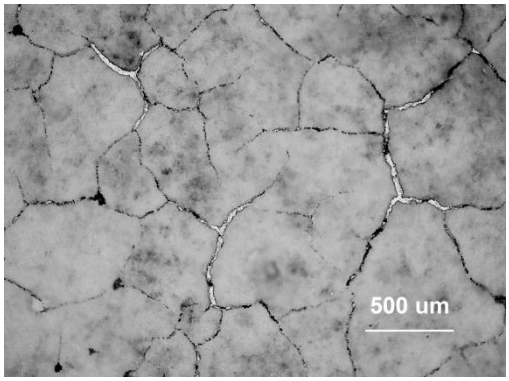
Na FIG 43 são apresentadas micrografias de microscopia óptica da superfície das amostras recobertas, tratadas a 1580°C, após 2, 10, 12, 15, 20 e 24 ciclos de choque térmico.



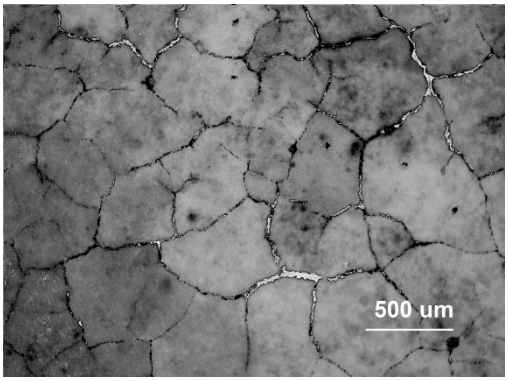
2 choques



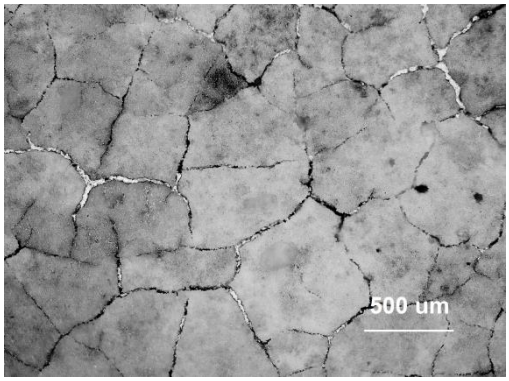
10 choques



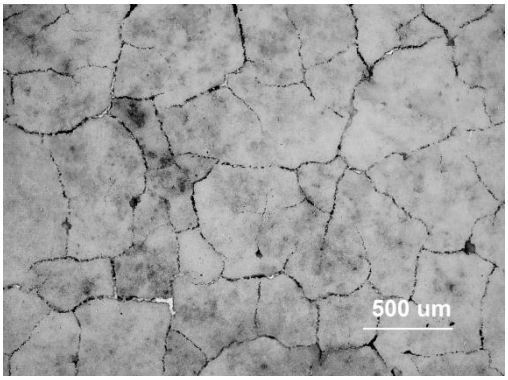
12 choques



15 choques



20 choques

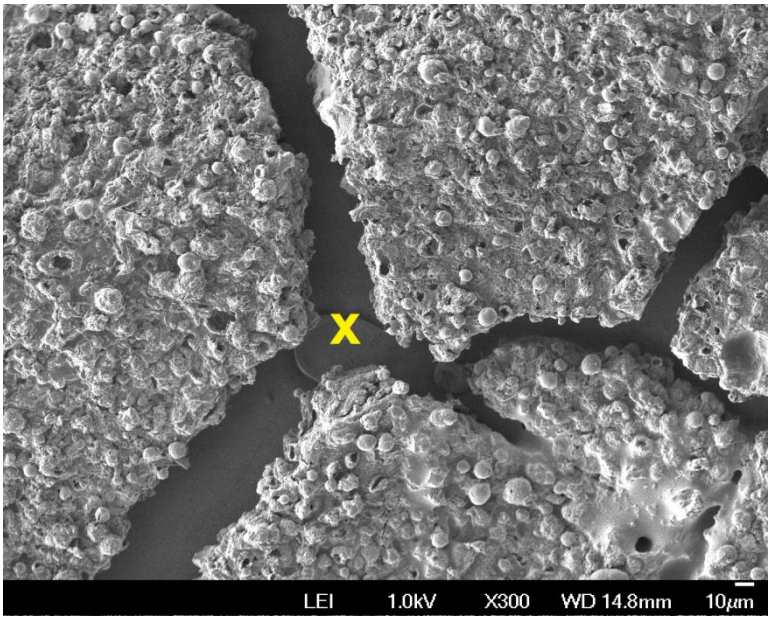


24choques

FIGURA 43- Micrografias da superfície das amostras com recobrimento após 2, 10, 12, 15, 20 e 24 ciclos de choque térmico.

Não são observadas alterações significativas no aspecto do recobrimento, ou seja, não houve aumento das trincas e não se observa destacamento. Em todas as micrografias são observadas regiões de maior brilho acompanhando as trincas. Foi feita analise da composição da região por EDS; na

FIG.44 é mostrada micrografia de MEV da área analisada e respectiva composição (% atômica). A análise mostra composição próxima à da sílica (66%O: 33% Si), contendo alumínio. O material nesta região pode ter sido originado a partir da fusão do Si que foi segregado durante a formação de alumina. Este, possivelmente, sofreu oxidação e reação com a alumina, resultando na composição encontrada na região. Note-se que a presença de silício livre é detectada nas análises por DRX



Composição da fase assinalada

Elemento	***O***	***Al***	***Si***
Porcentagem atômica	**66**	**6,2**	**27,9**

FIGURA 44- Micrografia de região entre as trincas do recobrimento e respectiva composição.

Na FIG. 45, de (a) até (j), são apresentadas micrografias de superfície polida da seção longitudinal das barras de refratário de SiC recobertas, após 26 ciclos de choque térmico. As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A espessura média dos recobrimentos foi de 94 µm.

São observadas nas micrografias: na região superior, o recobrimento, caracterizado pela presença de porosidade e logo abaixo deste o substrato de

refratário de SiC, onde são observadas partículas de SiC, de tonalidade cinza mais claro em relação ao recobrimento e de aspecto liso.

Em (a), nota-se o recobrimento contínuo, poroso e com boa adesão. Regiões de tonalidade cinza claro são observadas no recobrimento, relacionadas à segregação de Si. A região assinalada pelas setas, em (b), indicam a presença de trincas superficiais que não chegaram a alcançar o substrato. Na micrografia (c), nota-se que a trinca alcançou o substrato, onde também se observa o destacamento do recobrimento. As micrografias (d) e (e) também mostram regiões do recobrimento com boa adesão devido a ancoragem no substrato de SiC; embora estejam presentes trincas superficiais, estas não ocasionam o destacamento do recobrimento. Note-se que na região assinalada pela seta na micrografia (f), o recobrimento apresenta boa aderência, justamente onde penetrou entre as partículas do substrato. Por outro lado, esta micrografia também mostra outro aspecto: nota-se que há destacamento do recobrimento e presença de trincas pincipalmente sobre partículas de SiC de maior dimensão e que dispõem uma superfície paralela à direção do recobrimento.

Diante do que foi apresentado, pode-se afirmar que, de modo geral, o recobrimento apresenta boa adesão após os ciclos de choque térmico. Outro aspecto que pode ser notado é que a rugosidade da superfície do refratário pode ser um fator de melhora da adesão, ou seja, uma superfície mais rugosa permitiria uma melhor ancoragem do recobrimento.

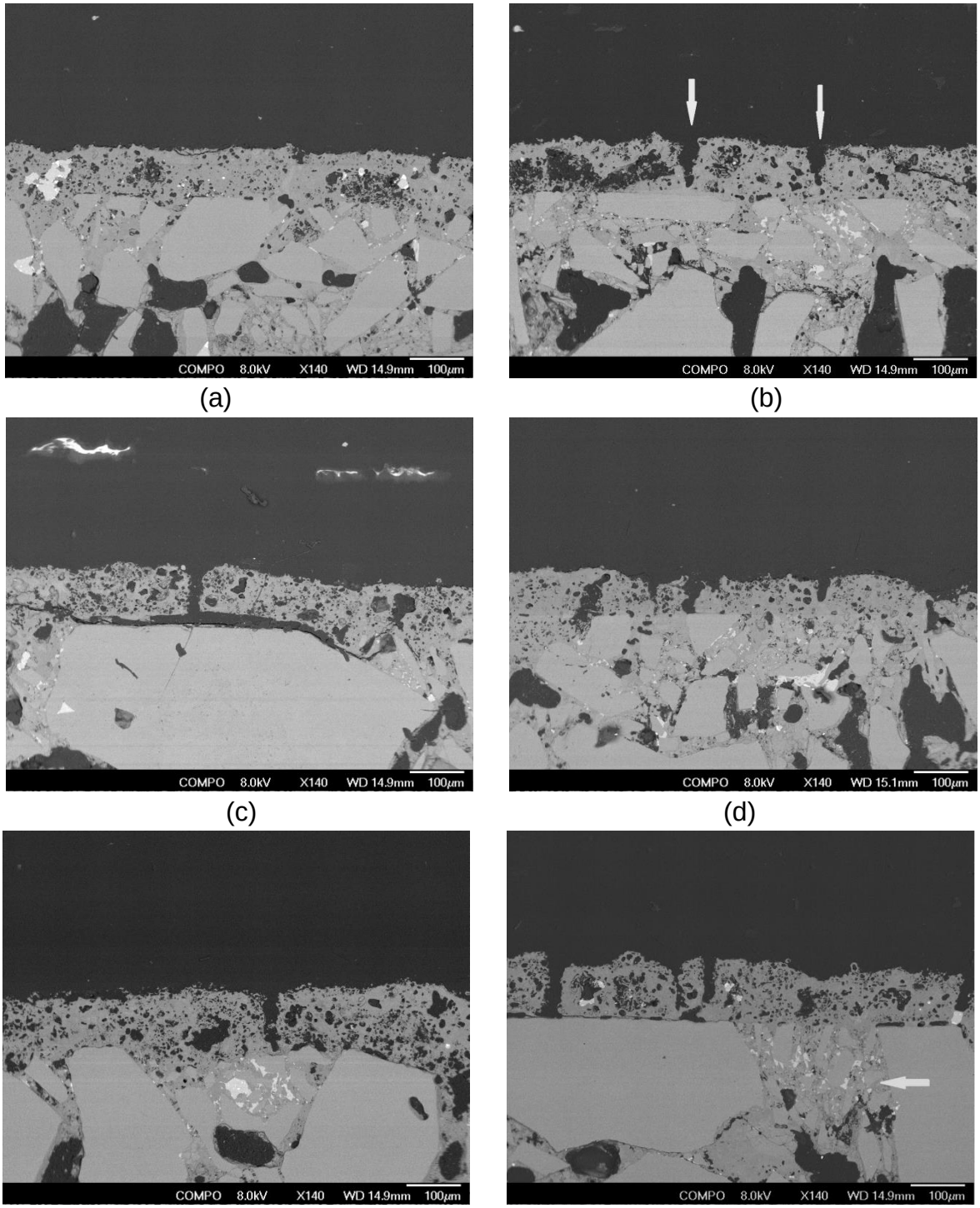


FIGURA 45- Micrografias de MEV de superfície polida de seção longitudinal do recobrimento sobre SiC, mostrando região de boa adesão (a), regiões de trincas (b), (d), (e) e regiões de trincas e destacamento do recobrimento (c) e (f).

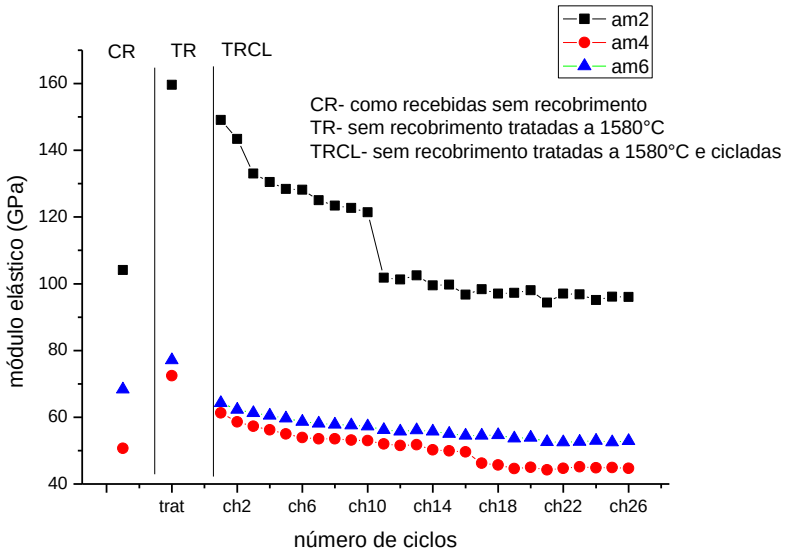
5.4.2. Avaliação da variação do módulo de elasticidade

A análise do módulo de elasticidade de amostras do refratário de SiC, com e sem recobrimento, foi empregada com o objetivo de se avaliar a possibilidade de se detectar possíveis danos causados ao recobrimento pelos sucessivos choques térmicos. Amostras sem recobrimento foram também tratadas a 1580°C/3h e submetidas ao mesmo número de ciclos de choque térmico que as recobertas, sendo assim utilizadas como parâmetro de comparação.

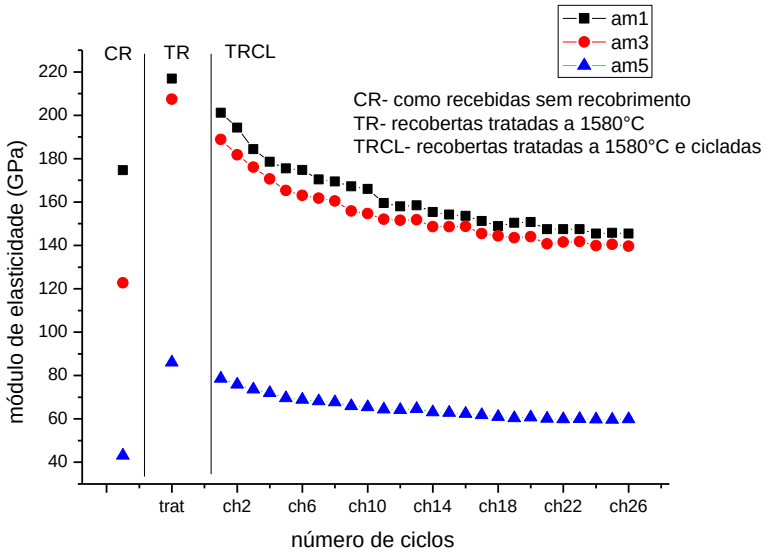
Na FIG. 46 são apresentados os valores de módulo elástico dinâmico de dois diferentes grupos de amostras do refratário de SiC. Em 43(a) é mostrada a variação do módulo do grupo de amostras de SiC que não foram recobertas e em 43(b) do grupo das amostras que receberam recobrimento. As amostras foram analisadas em diferentes condições: como recebidas e sem recobrimento, designadas por CR; após tratamento a 1580°C (designação TR) e após os ciclos de choque térmico (designação TRCL).

Observa-se que a variação do módulo de elasticidade das amostras, tanto recobertas quanto não recobertas, apresenta comportamento semelhante. Ou seja, aumento inicial do módulo com o tratamento a 1580°C e diminuição com o aumento do número de choques térmicos, tendendo à estabilização a partir do 15° choque térmico. A análise da variação do módulo de elasticidade, tanto das amostras recobertas quanto não recobertas, não permite atribuir esta variação à presença do recobrimento. É possível que esta seja decorrente de anisotropia no refratário de SiC do qual as amostras foram retiradas.

Análises por microscopia eletrônica (MEV) e EDS foram realizadas a fim de avaliar possíveis causas do aumento do módulo elástico após o tratamento a 1580°C/3h. São mostradas na FIG. 47, micrografias de amostras do refratário sem recobrimento, na condição como recebido (a) e após tratamento a 1580°C (b). Em (a), são observadas partículas de SiC com aspecto rugoso e porosidade em torno das partículas. Na micrografia (b), nota-se que as partículas de SiC apresentam superfície lisa e são permeadas por uma fase de aspecto vítreo. É possível que o tratamento térmico a 1580°C realizado ao ar, tenha causado a oxidação parcial das partículas de SiC, com formação de camada superficial de sílica.



(a)

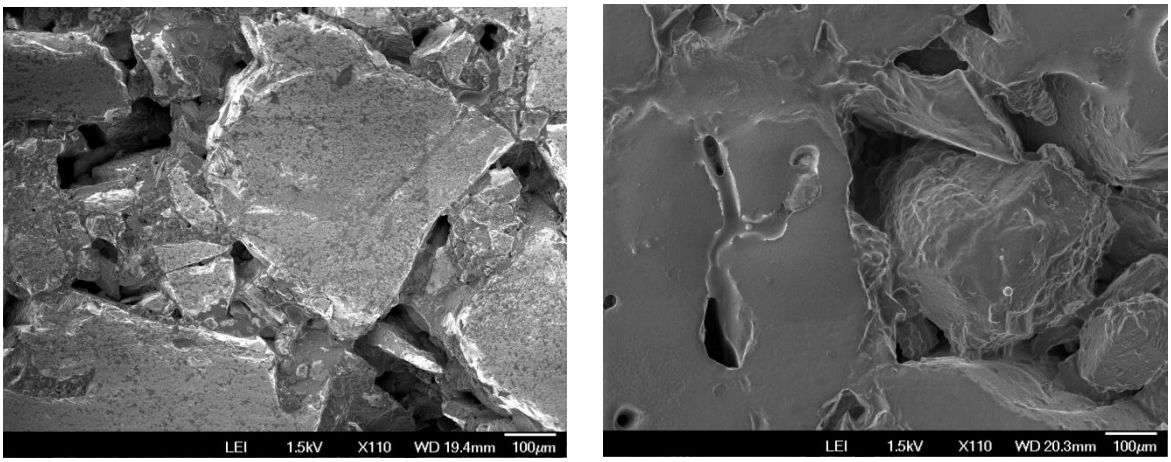


(b)

FIGURA 46- Valores de módulo elástico dinâmico de amostras de SiC como recebidas, após tratamento térmico, com e sem recobrimento, e após ciclos de choque térmico.

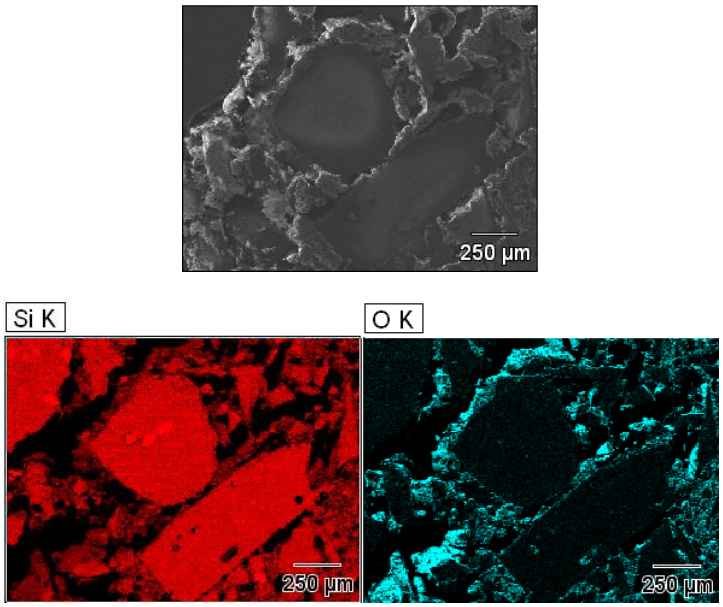
A fim de avaliar esta hipótese, foram analisadas por EDS (mapeamento de elementos) amostras do refratário de SiC, antes e depois do tratamento térmico. Na FIG. 48a é mostrada micrografia do refratário de SiC como recebido e abaixo as intensidades dos elementos Si e O. As regiões onde as intensidades destes elementos coincidem indica a presença de sílica. No caso desta amostra,

a sílica ocorre em regiões restritas. Por outro lado, na FIG.48b (SiC tratado a 1580°C), o que se observa é que as intensidades do Si e O coincidem em toda área analisada, o que indica maior intensidade de formação de sílica. É possível que esta sílica, em alta temperatura, apresente viscosidade suficiente para permear as partículas de SiC, como observado na FIG.44b, diminuindo a interconectividade dos poros. O efeito disto pode ser a diminuição das descontinuidades ocasionadas pela porosidade, causando um aumento do módulo de elasticidade[113].

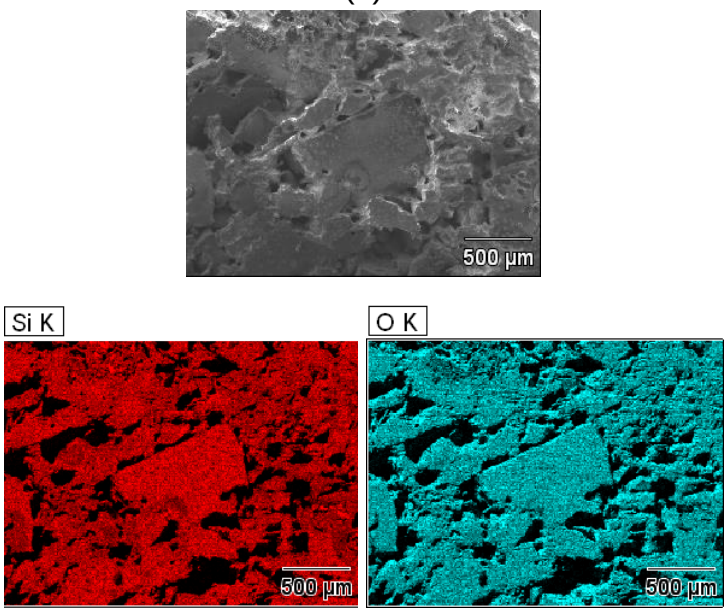


(a) (b)

FIGURA 47- Micrografias do refratário de SiC como recebido (a) e após tratamento térmico a 1580°C (b).



(a)



(b)

FIG.48- Micrografias e mapeamento de Si e O nas amostras de SiC como recebidas (a) e após tratamento a 1580°C (b).

6. CONCLUSÕES

Os resultados possibilitaram as seguintes conclusões:

- O processo AFCOP foi efetivo na obtenção de recobrimento à base de mulita, utilizando carga de alumínio e polissiloxano.
- O processo de obtenção do recobrimento foi apropriado à aplicação sobre refratário de SiC.
- As composições contendo 30 e 50% (vol.) de Al não resultaram em mulita quando tratadas a 1500°C/3h.
- A quantidade de Si segregado é menor nas composições contendo 10 e 20% de Al.
- A utilização de Al de menor tamanho de partículas favoreceu a formação de mulita.
- A composição contendo 20% (vol.) do pó de alumínio de granulação mais fina, tratado a 1580°C, possibilitou a obtenção de mulita sem a presença de cristobalita.
- O recobrimento não apresentou danos consideráveis após 26 ciclos de choque térmico, com $\Delta T \sim 577°C$.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 Submeter o refratário de SiC recoberto à condição de trabalho ou simulação desta, a fim de se avaliar a efetividade do recobrimento como proteção.

2 Avaliar o comportamento da adesão do recobrimento em refratários de SiC de granulação fina e grosseira.

3 Avaliar se uma pré-oxidação do substrato de SiC, em torno de 1580°C, pode favorecer uma melhor adesão do recobrimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 CARDARELLI, F. ***Materials Handbook a concise desktop reference***. 2.ed. Londres: Springer-Verlag, 2008.

2 Norton , F. H. ***Refractories***. 4 ed. New York, NY- McGraw-Hill, 1968.

3 SANTANDER, N. ***Fundamentos físico-químicos de materiais refratários***. São Paulo, Associação Brasileira de Cerâmica, 1990.

4 COJOCAR, C. V.; LEVESQUE, D.; MOREAU, C.; LIMA, R. S. Performance of thermally sprayed Si/ mullite/BSAS environmental barrier coating exposed to thermal cycling in water vapor environment. ***Surf. Coat. Technol.*** v.216, p. 215-223, 2013.

5 ROY, J.; CHANDRA, S.; DAS, S.; MAITRA, S. Oxidation behavior of silicon carbide- A review. ***Rev. Adv. Mat. Sci.*** v.38,p. 29-39, 2014.

6 MESQUITA-GUIMARAES, J.; GARCIA, E.; MIRANZO, P. OSENDI, M. I.; COJOCARU, C. V.; LIMA, R. S. Mullite-YSZ multilayered environmental barrier coating tested in cycling conditions under water vapor atmosphere. ***Surf. Coat. Technol.*** v.209, p.103-108, 2012.

7 CERNUSCHI, F.; BIANCHI, P.; LEONI, M.; SCRDI, P. Thermal diffusivity/microstructure relation in Y-PSZ thermal barrier coatings. J. Therm. Spray Technol., v.8, n. 1, p. 102–109, 1999.

8 STERN, K.H. In: STERN, K. H. (Ed.) Metallurgical and ceramic protective. London: Chapman & Hall,1996.

9 BUTT, D. P.; MECHOLSKY, J.; ROOD, M.; PROCE, J. R. Effect of plasma spray coating on the strength distribution of silicon carbide. J. Am. Cer. Soc. v. 76, p. 2690-96, 1990.

10 MULPURI, R. C.; SARIN, V. K. Synthesis of mullite coating by chemical vapor deposition. J. Mat. Res. v. 11 [6], p. 1315-24, 1996.

11 SCHMUCKER, M.; HOFFBAUER, W.; SCHNEIDER, H. Constituition and crystallization behavior of ultrathin physical vapor deposited Al2O3/SiO2 laminates. J. Eur. Cer. Soc. v. 21, p. 2503-2507, 2001.

12 GREIL, P. Active filler controlled pyrolysis of preceramic polymers. J. Am. Cer. Soc., v.78, p.835, 1995.

13 RICE, W. R. Ceramic from polymer pyrolisys, Opportunities and needs- A material perspective. Am. Cer. Soc. Bull., v.62, n.8, p. 889-892, 1983.

14 JONES, R. G.; ANDO, W.; CHOJNOWSKI, J. Silicon-containing polymers: The science and technology of their synthesis and applications. Dordrecht, the Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000.

15 GREIL, P. Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics. J. Eur. Cer. Soc., v.18, p. 1905-1914, 1998.

16 COAN, T.; BARROSO, R.; MACHADO,R.; SOUZA, F. S.; SPINELLI, A.; MOTZ, G. A novel organic-inorganic PMMA/ polysilazane hybrid polymer for corrosion protection. ***Prog. Org. Coat.*** v. 89, p. 220-30, 2015.

17 GÜNTHNER, M.; SCHÜTZ, A.; GLATZEL, U.; WANG, K.; BORDIA, R. K.; GRIEβL, O.; KRENKEL, W.; MOTZ, G. High performance barrier coatings: Part I, passive filler-loaded SiCN system for steel. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.31, n.15, p. 3003-10, 2011.

18 CHOYKE, W. J.; MATSUNAMI, H.; PENSL, G. ***Silicon carbide: Recent major advances.*** Pittsburg, PA: Springer, 2004

19 BUDNIKOV, P. P. ***The technology of ceramics and refractories.*** Cambrigde, MA: The M.I.T. Press, 1964.

20 Silicon carbide manufacturing. Disponível em: http://materials.iisc.ernet.in/~goving/silicon_carbide_manufacturing.htm. Acesso em 30 mai. 2014.

21 COLOMBRINI, R.; MENDES, M. L. A. Carbeto de silício: Propriedades e aplicações. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 32, 24-27 abr., 1988, Natal. **Anais...**Natal: Associação Brasileira de Cerâmica, vol. 2.

22 ABDERRAZAK, H.; HMIDA, E. S. B. H. Silicon carbide: Synthesis and properties. In: GEHARDT, R. (Ed.). Properties and applications of silicon carbide. Rijeka, Intech, 2011.

23 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. ***Introduction to ceramics***. 2. ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1976.

24 IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Review article: Structure, properties and processing. ***Cerâmica***, v.46, n.297, p. 4-13, 2000.

25 YAMADA, K.; MOHRY, M. Properties of silicone carbide ceramics. In: SOMIYA, S.; INOMADA, Y. (Ed.). ***Silicon carbide ceramics***. New York, N.Y.: Elsivier Applied Science, 1991, v.1.

26 SARKAR, R. ***Refractory Technology- Fundamentals and applications.*** Boca Raton, FL, CRC Press, 2017.

27 AMERICAN FOUNDRYMEN´S SOCIETY. Refractories Manual. 2ed. Illinois, IL, Des Plaines, 1989.

28 ROY, J.; CHANDRA, S.; DAS, S.; MAITRA, S. Oxidation behavior of silicon carbide- A review. ***Rev. Adv. Mat. Sci.*** v. 38, p. 28-39, 2014.

29 JACOBSON, N. S. Corrosion of silicon based ceramics in combustion environment. ***J. Am. Cer. Soc.*** v. 76 n.1, p. 3-28, 1993.

30 VIROJANADARA, C.; JOHANSSON, L.I. Oxidation studies of 4H-SiC (0001) and (000-1) ***Surf. Sci***. v.519, p. 73, 2002.

31 KILDEMO, M.; GROSSNER, U.; JUEL, M.SVENSSO, B. G.; RAAEN, S. Oxidation of 4H-SiC covered with Sm-Si x surface alloy. ***Surf. Sci.*** v.600, p.1300, 2006.

32 KRNEL, K.; SCITI, D.; LANDI, E.; BELLOSI, A. Surface modification and oxidation kinetics of hot pressed AlN-SiC-$MoSi_2$ electroconductive ceramic composite. ***Appl. Surf. Sci.*** v.210, p. 274, 2003.

33 OPILA, E. J.; HANN JR., R. E., Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor. ***J. Am. Cer. Soc***.v.80, n1, p. 197–205, 1997.

34 OPILA, E. J.; FOX, D. S.; JACOBSON, N. S. Mass spectrometric identification of Si-O-OH(g) species from the reaction of sílica with water vapor at atmospheric pressure. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.80, n.4, p.1009–1012, 1997.

35 OPILA, E. J.; SMIALEK, J. L.; ROBINSON, R. C.; FOX, D. S.; JACOBSON, N. S. SiC recession caused by SiO_2 scale volatility under combustion conditions: II, thermodynamcis and gaseous diffusion model. ***J. Am. Ceram. Soc.*** 1999, v.82, n.7, p.1826–1834, 1999.

36 OPILA, E. J. Variation of the oxidation rate of silicone carbide with water-vapor pressure. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.82. n. 3, p. 625-636, 1999.

37 LI, S.W.; FENG, Z.D.; LIU, Y.S.; YANG, W.B.; ZHANG, W.H.; CHENG, L.F. ; ZHANG, L.T. Microstructural evolution of coating-modified 3D C/SiC composites

after annealing in wet oxygen at different temperatures. ***Corros. Sci***. v.52 p. 2837–2845, 2011.

38 YANG, X. ; HUANG, Q.; SU, Z.; CHANG, X.; CHAI, L.; LIU, C.; XUE, L.; HUANG, D. Resistance to oxidation and ablation of SiC coating on graphite prepared by chemical vapor reaction. ***Corros. Sci***. v.75, p.16–27, 2013.

39 NASLAIN,R.; Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, ***Compos. Sci. Technol***. v.64, p.155–170, 2004.

40 LEE, K.N.; MILLER, R.A.;Development and environmental durability of mullite and mulliter-YSZ dual layer coatings for SiC and Si3N4 ceramics. ***Surf. Coat. Technol.*** v. 86-87, p.142-148, 1996.

41 LEE, K. N.; MILLER, R. A.;JACOBSON, N. S. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon-carbide. ***J. Am. Ceram.Soc***., v. **78**, n.3, p.705–710, 1995.

42 LEE, K. N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics. ***Trans. ASME***. v.122, p.632–636, 2000.

43 LEE, K. N.; ELDRIDGE, J. I.; ROBINSON, R. C., Stress evolution and its effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics. ***J. Am. Ceram. Soc***. v.88, n. 12, p. 3483-88, 2005.

44 KLUGH, F. J.; PROCHASKA, S.;DOREMUS R. H. Alumina-silica phase diagram in the mullite region. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.70, p. 750-759, 1987.

45 SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMAN, B. Structure and properties of mullite-A review. ***J. Eur. Ceram. Soc.***, v.28, p. 329-341, 2008.

46 MAH, T.; MASDIYASNI, K. S. Mechanical properties of mullite. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 66, N.10, p. 669-703, 1983.

47 KANZAKI, S.; TABATA, H.; OHTA, S. Sintering and mechanical properties of stoichiometric mullite. . ***J. Am. Ceram. Soc.*** V. 68, N. 1, c6-c7, 1985.

48 ISMAEL, M. G. M. U.; NAKAI, Z.; SOMIYA, S; Microstructure and mechanical properties of mullite prepared by sol-gel method. . ***J. Am. Ceram. Soc.*** v. 70, n.1, c7-c8, 1987.

49 HYNES, A. P.; DOREMUS, R. H. High temperature compressive creep of polycrystalline mullite. . ***J. Am. Ceram. Soc.*** v. 74, n.10, p. 2469-75, 1991.

50 DOKKO, P. C.; PASK, J. A.; MASDIYASNI, K. S. Mechanical properties of mullite under compression. . ***J. Am. Ceram. Soc.*** v. 60, n. 3-4, p. 150-55, 1977.

51 NIXON, R. D.; CHEVACHAROENKUL, S.; DAVIS, R. F.; TIEGS, T. N. Creep of hot pressed SiC wiskers-reinforced mullite. In: SOMIYA, S.; DAVIS, R. J.; PASK, J.A. (Ed.) ***Ceramic Transactions***, Mullite and mullite matrix composites, v. 6, p.579-603. Westerville, OH.: American Ceramic Society, 1990.

52 TUMALA, R. R.; Ceramic and ceramic glass in 1990s. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v. 74 n.5, p. 895-908, 1991.

53 KANSAKI, S.; OHASHI, M.; KURIHARA, T.; IWAI, S.; WAKABAIASHI, S.I. Mullite-silica ceramics for insulating substrate material. In: SOMIYA, S.; DAVIS, R. J.; PASK, J.A. (Ed.) ***Ceramic Transactions***, Mullite and mullite matrix composites, v. 6, p.389-399. Westerville, OH.: American Ceramic Society, 1990.

54 PROCHASKA. S.; KLUG, F. J.; Infrared transparent mullite ceramics. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v. 66 [12], p. 874-80, 1983.

55 ANDREWS, L. J.; BEALL, L. H.; TEMPICKI, A. Luminescence of Cr^{+3} in mullite transparent glass ceramics. ***J. Lumin.*** v. 36, p. 65-74, 1986.

56 SCHNEIDER, H.; KOMARNENI, S. ***Mullite***. Weinhein: Wiley-VCH, 2005.

57 ANGGONO, J. Mullite ceramics: Properties, structure and synthesis. ***Jurnal Teknik Mesin***, v.7, n. 1, p. 1-10, 2005.

58 BOWEN, N. L.; GREIG, J.W. The system: Al_2O_3–SiO_2. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.7, p.238–254, 1924

59 ROY, R.; OSBORN, E. F.. The system Al_2O_3–SiO_2–H_2O. ***Amer. Min***. v.39, p. 853–885, 1954.

60 CHEN, C. Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. ***J. Eur. Ceram. Soc***. v.20, p. 2519–2525, 2000.

61 LIU, Y. F.; LIU, Q., TAO, S. W.; MENG, G. Y.;SORENSEN, O.T. Kinetics of reactive sintering of kaolinite-aluminum hydroxide extrudate. ***Ceram. Int.*** v. 28, p. 479-486, 2002.

62 YA-FEI, L.; XING-QING, L.; WAI, H.; MENG, G. Y. Porous mullite ceramic from national clay produced by gelcasting. ***Ceram. Int.*** v. 27, p. 1-7, 2001.

63 NURISHI, Y. and PASK, J. A. Sintering of a-Al_2O_3 amorphous silica compacts***.*** ***Ceramics Intern.*** v.8, p. 57–59, 1982.

64 RANA, A. P. S, AIKO, O.; PASK, J. A. Sintering of α-Al_2O_3/quartz and α-Al_2O_3/cristobalite related to mullite formation. ***Ceramics Intern.*** v. 8, p.151–153, 1982.

65 RODRIGO, P.D.D. and BOCH, P. High purity mullite ceramics by reaction sintering. ***Int***. ***J. High Techn. Ceramics***, v.1, p. 3–30, 1985.

66 PASK, J. A. Importance of starting materials on reaction and phase equilibrium in Al_2O_3 –SiO_2 system. ***J. Eur. Ceram. Soc.*** v.16, p. 101-108, 1996.

67 HAMANO, K.; SATO, T.; Nakagawa, Z., Properties of Mullite Prepared by Co-Precipitation and Microstructure of Fired Bodies, ***J. Ceram. Soc. Jpn.***, v.94, p. 818-822, 1986.

68 SACKS, M. D.; PASK, J. A., Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition, ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 65, n.2, p. 65-70, 1982.

69 ESHARGAWI, A.; PENOT, C.; NARDOU, F. contribuition to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders. ***J. Eur. Ceram. Soc.*** v.29,p. 31-38, 2009.

70 KOMARNENI, S.; SCHNEIDER, H.; OKADA, K. Mullite synthesis and processing. In: SCHNEIDER, H.; KOMARNENI, S. (Ed.). Mullite. Weinhein: Wiley-VCH, 2005.

71 GUSE, W.; MATEIKA, D. Growth of mullite single crystals ($2Al_2O_3SiO_2$) by the Czochralski method. ***J. Crystal Growth*** v.22, p. 237–240, 1974.

72 GHATE, B. B.; HASSELMA. D.P.; SPRIGGS, R. M. Spriggs. Synthesis and characterization of high purity fine grained mullite. ***Am. Ceram. Soc. Bull***., v. 52, n.9 ,p. 670-672, 1973.

73 OKADA, K.; OTSUKA, N.; SOMIYA, S. Recent Mullitization Studies in Japan: A Review, ***Am.Ceram. Soc. Bull.***, v. 70, n. 10, p. 2414-2418, 1991.

74 MASDIYASNI, K. S.; BROWN, L. M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate (Mullite). ***J. Am. Ceram. Soc.*** v. 55, p.548–552, 1972.

75 THIM, G. P.; BERTRAN, C. A.; BARLET, V. E.; MACEDO, M.I.F. ; OLIVEIRA, M.A.S. Experimental Monte Carlo simulation: the role of urea in mullite synthesis. ***J. Eur.Ceram. Soc***. v. 21, p. 759–763 ,2001.

76 EWELL, R. H.; INSLEY, H. Thermal behavior of the kaolin minerals. ***J. Res. Nat. Bur. Standards***, v. 14, p.615–627, 1935.

77 MCGEE, T. D.; WIRKUS, C. D. Mullitization of aluminium-silicate gels. ***Amer. Ceram. Soc. Bull.*** v. 51, p. 577–581,1972 .

78 WEST, R. R.; GRAY, T. J. Reactions in silica-alumina mixtures***, J. Am. Ceram.Soc***. v.41, p. 132–136, 1958.

79 YASUMORI, A.; ANMA, M.;YAMANE, M., Chemical Effects of Formamide and N-Dimethylformamide on the Formation of Alkoxy-Derived Silica Gel, ***Phys. Chem.Glasses****,* v. 30, n. 5, p. 193-201, 1999.*apud*. ANGGONO, J. Mullite ceramics: Properties, structure and synthesis. ***Jurnal Teknik Mesin***, v.7, n. 1, p. 1-10, 2005.

80 TREADWELL, D. R.; DABBS, B. M.; AKSAY, A. Mullite (3Al2O3.2SiO2) synthesis with aluminosiloxane. ***Chem. Mater.*** v.8, p. 2056-2060, 1996.

81 YOGO, T.; AKSAY, I. A. Synthesis of mullite fibre from aluminosiloxane precursor ***J. Mater. Chem.***, v.4, p.353-359, 1994.

82 ANGGONO, J.; DERGY, B. Mullite formation from the pyrolysis of aluminium-loaded polymethylsiloxane: the influence of aluminium powder characteristics. ***J. Eur. Ceram. Soc.*** v.26, p. 1107-1119, 2006.

83 BERNARDO, E.; COLOMBO, P.PIPPEL, E.; WOLTERSDORF, J. Novel mullite synthesis based on alumina nanoparticles and preceramic polymer. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.89, n. 5, p. 1577-1583, 2006.

84 SORARÚ, G. D.; KLEEBE, H.; CECCATO, P.; PEDERIVA, L. Development of mullite-SiC nanocomposites by pyrolysisof filled polymethylsiloxane gels. . ***J. Eur. Ceram. Soc.*** v.20, p. 1577-2509-17, 2000.

85 MICHALET, T.; PARLIER, M.; BECLIN, F.; DUCLOS, R.; CRAMPON, J. Elaboration of low shrinkage mullite by active filler controlled pyrolysis of siloxane.***J. Eur. Ceram. Soc.***v.22, p. 143-152, 2002.

86 LEE, K. N. Contamination effects on interfacial porosity during cycling oxidation of mullite coated silicon carbide. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v. 81 [12], p. 3329-32, 1998.

87 STEINHAUSER, U.; BRAU, W.;GÖRING, J.; KANKA, B.; SCHNEIDER, H. A new concept for thermal protection of all mullite composites in combustion chambers. ***J. Eur. Ceram. Soc.*** v. 20, p. 651-58, 2000.

88 CHANTREL, P. G.; POPPER, P. Inorganic polymers and ceramics. In: POPPER, P. (Ed.) Special ceramics 1964. New York, NY: Academic Press, 1965, p. 87-103.

89 Polymer Science Learning Center. Mantido por The University of Southern Mississipi, E.U.A. Disponível em <pslc.ws/macrog/maindir.htm>.

90 VERBEECK, W. Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride. U.S. Pat. 3853567, December 10, 1974.

91 WINTER, G.; VERBEECK, W.; MANSMANN, M., U.S.Pat. 3892583, July, 1975.

92 YAJIMA, S. Special heat resistant material from organometallic polymers. ***Am. Ceram. Soc. Bull.***, v.62, n.8, p. 893-898, 1983.

93 RIEDEL, R.; DRESSLER, W. Chemical formation of ceramics. ***Ceramic International***, v.22, p. 233-239, 1996.

94 BILL, J.; FRIEβ, M.; ALDINGER, F.; RIEDEL, R***. Better ceramics through chemistry***. Pittsburg, PA: MRS Publications, 1994.

95 COLOMBO, P.; MERA, G.; RIEDEL, R.; SORARÚ, G. D. polymer derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.93, n. 7, p. 1805-1837, 2010.

96 RENLUNG, G. M.; PROCHAZKA, S. Silicon oxicarbide glass: Part I. Preparation and chemistry. ***J. Mat. Res.***, v.6, n.12, p. 2716-2722, 1991.

97 ROCHA, R.M.; SCHEFLER, M.; GREIL,P.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A. H. A. Obtenção de substratos cerâmicos no sistema Si-Al O-N-C empregando polissiloxanos e cargas de Si e Al_2O_3. ***Cerâmica*** v.51, p. 42-51, 2005.

98 NARIZAWA, M.; KADO, H.; MABUCHI, H.; KIM, Y. Accelerated ceramization of polymethylsilsesquioxane by aluminium-based filler reactant. ***Appl. Organomet. Chem.*** v. 24, p. 612-617, 2010.

99 XIAO, F.; ZHANG, Z.; ZENG, F.; TUO, Y, XU, C. Fabrication of ceramic coating from silazane/ aluminium: Effect of aluminium content on chemical composition, microstructure and mechanical properties. ***Ceram. Int.*** v. 40, p. 745-752, 2014.

100 ZHENFANG, X.; SHAORONG, W.; ZHAOHUI, C. Active filler (aluminium-aluminium nitride) controlled policarbossilane pyrolysis. ***J. Inorg. Organomet. Polim.*** v. 16, p. 69, 2006.

101 REHLUNG, G. M.; PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R. H. Silicon oxycarbide, Part II, Structure and properties. ***J. Mat. Res.*** v. 6, n. 12, p. 2723- 2734, 1991.

102 QING-SON, M.; ZHAO-HUI, C.; WEN-WEI, Z.; HAI-FENG, H. Processing and characterization of particles reinforced SiOC composites via pyrolysis of polysiloxane with SiC and/or Al fillers. ***Ceram. Int.*** v. 31, p. 1045-1051, 2005.

103 SUTTOR, D.; KLEEBE, H. J.; ZIEGLER, G. Formation of mullite from filled siloxane. . ***J. Eur. Ceram. Soc.*** v.80, p. 2541-2548, 1997.

104 ANGGONO, J.; DERBY, B. Intermediate phases in mullite synthesis via aluminium- and- alumina- filled polymethylsiloxanes. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.88, n. 8, p. 2085-2091, 2005.

105 EKSTRÖM, T.; NYGREN, M. Sialon ceramics. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v. 75, n. 2, p. 259-276, 1992.

106 ANYA, C. C.; HENDRY, A. Stoichiometry and Crystal structure of x-phase sialon. ***J. Eur. Ceram. Soc.*** v.10, p. 65-74, 1992.

107 MAZZONI, A. D.; ANGLITTI, E. F. Mechanism of carbonitring reactions of SiO_2-Al_2O_3 minerals in Si-Al-O-N system. ***App. Clay. Sci.*** v.12, p. 447-461, 1998.

108 ROCHA, R. M.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Ceramic substrates of β-SiC- SiAlON composites from preceramic polymers and Al-Si fillers. ***Cer. Int.*** v.40, p. 13929-13936, 2014.

109 BROWN, M. E. ***Introduction to thermal analysis: Technics and applications.*** Dordrecht, Kluwert Academic Publishers, 2001.

110 SARUHAN,B.; ALBERT, W.; SHNEIDER, H.; KAYSSER, W. A. reaction sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/α-Al_2O_3 and amorphous SiO_2/α-Al_2O_3

111 KLEEBE, H. J.; SIEGELIN, F. ATRAUBINGER, T.; ZIEGLER, G. Conversion of Al2O3-SiO2 powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. ***J. Eur. Ceram. Soc.*** v.21, p. 2521-2533, 2001.

112 FREDERIC, J. K.; PROCHASKA, S.; DOREMUS, R. H. Aluminas-Silica diagram in mullite region. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.70, p. 750-759, 1987.

113 KOVÁCIK, J. Correlation between young modulus and porosity in porous materials. ***J. Mat. Sci. Lett.*** v.18, n.13, p. 1007-1010, 1999.