

OXIDAÇÃO DE REFROTÁRIO SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅

Makuntuala, K.; Ueno, O.K.; Bressiani, A.H.A.; Izhevskiy, V. e Bressiani, J.C.
Instituto de Pesquisa Energética Nuclear (IPEN)
Departamento de Materiais
Travessa R, 400
CEP : 05508-900
Cidade Universitária- São Paulo - SP
e-mail : kmakuntu@net.ipen.br ;

RESUMO

Dentre os vários problemas que envolvem os refratários à base de carbeto de silício (SiC), destaca-se o fenômeno de oxidação que reduz o tempo de vida útil destes materiais quando submetidos à temperaturas elevadas. Combinando-se SiC com SiAlON, pode-se obter materiais refratários com maior resistência a oxidação. Neste trabalho, estudou-se a oxidação do refratário SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅. Os corpos de prova foram conformados a partir da mistura de pós de carbeto de silício (SiC) com diversas granulometrias e pó de Al-50%Si (em peso) na proporção 3:1. A mistura compactada foi nitretada em forno de resistência de grafite na temperatura de 1400°C por 8 horas. O estudo de oxidação foi realizado nas temperaturas de 1300°C e 1400°C até 32 horas, ao ar. As amostras oxidadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX). Os produtos de oxidação foram identificados como cristobalita, alumina e mulita.

Palavras chaves: refratários, oxidação, fases cristalinas

INTRODUÇÃO

A oxidação é um processo que pode ocorrer na maioria dos materiais utilizados em engenharia, mas seu comportamento difere de um material para outro. O material em estudo, SiC/ β -SiAlON, pode ser comparado, para efeito de oxidação, ao SiC/ β -Si₃N₄ obtido por sinterização reativa, pois a matriz do β -SiAlON é obtida pelo mesmo processo. Em materiais porosos, o estudo de oxidação é mais complexo, pois o processo ocorre na superfície e no interior dos poros [1], passando ser dependente da quantidade e estrutura dos poros [2, 3]. Para amostras com microporos, após formação de pequena quantidade de produtos de oxidação, os mesmos são fechados diminuindo a superfície de reação e dificultando a continuidade do processo, enquanto que para amostras com macroporos, os produtos de oxidação continuam a ser formados por muito mais tempo [3, 4].

Além das estruturas dos poros, o tipo e o grau de oxidação são determinados pela temperatura. Para temperaturas elevadas, acima de 1200 °C, os poros abertos são rapidamente fechados pelos produtos de oxidação, dificultando futuras reações de oxidação, que ocorrem mais lentamente por difusão. Para temperaturas inferiores a 1100 °C, a oxidação ocorre lentamente e os poros ficam abertos por tempos muito longos resultando em ganho de peso maior [5-7]. Outro fator importante na oxidação destes materiais é a presença de impurezas, que podem levar a diminuição da temperatura de formação de fase líquida, aumentando a difusão ou induzindo a formação de fases cristalinas que podem levar a formação de trincas [3, 8, 9].

O presente trabalho analisa o comportamento de oxidação do refratário SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅ nas temperaturas de 1300 °C e 1400 °C.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pó comercial do carbetto de silício (CASIL S.A.) com distribuição do tamanho de partícula da ordem de 21-3360 μ m, foi misturado com pó de alumínio-silício (Al-50%Si) em peso) previamente processado por “mechanical alloying” [10]. A composição da

mistura do material de partida foi formulada em 75% SiC e 25% (Al-50%Si) em peso. A mistura da composição estudada foi homogeneizada na presença de resina fenólica em moinho de bolas por 30 minutos. Após homogeneização, corpos de prova na forma cilíndrica, 25 mm de diâmetro e 10 mm de altura, foram conformados por prensagem uniaxial e isostática à frio, utilizando-se pressões de 100 MPa e 200 Mpa, respectivamente. A obtenção do compósito refratário foi realizada em forno de resistência de grafite, sob atmosfera controlada de nitrogênio, com velocidade de aquecimento de 20 °C/min até 1400 °C, permanecendo nesta temperatura por 8 horas.

Após o processamento do SiC/ β -SiAlON, determinou-se a densidade e a porosidade aparente as amostras foram cortadas em forma retangular e polidas. O comportamento a oxidação foi analisado em condições isotérmicas até 32 horas, a temperatura de 1300 °C e 1400 °C em forno tubular ao ar. O ganho de massa de cada amostra foi medido, após 1, 2, 4, 8, 16 e 32 horas para as duas temperaturas. A caracterização das amostras oxidadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se elétrons secundários, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX). A composição da fase β -SiAlON foi previamente determinada no trabalho [10].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade aparente do material obtido foi de 2,68 g/cm³ e a porosidade 15,47 %. A figura 1 apresenta uma micrografia da superfície polida do compósito SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅. A microestrutura observada por microscopia eletrônica de varredura, a partir de elétrons secundários, apresenta grãos escuros de carbeto de silício de diferentes tamanhos e formas irregulares, sendo a maioria menor do que 200 μ m. As regiões claras foram identificadas como fase ligante do β -Si₃Al₃O₃N₅.

A figura 2 apresenta o espectro de energia dispersiva obtido em microscópio eletrônico de varredura, na região mais clara da amostra e revelando a presença do alumínio e silício que são elementos constituintes do β -SiAlON. A presença do ouro é devido ao recobrimento feito na amostra.

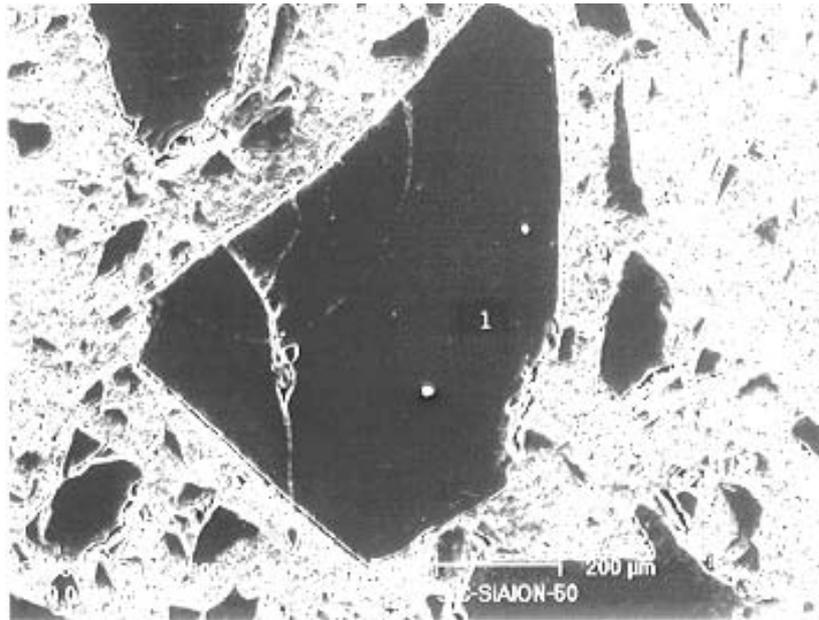


Figura 1- Micrografia por MEV do SiC/β-Si₃Al₃O₃N₅ antes da oxidação

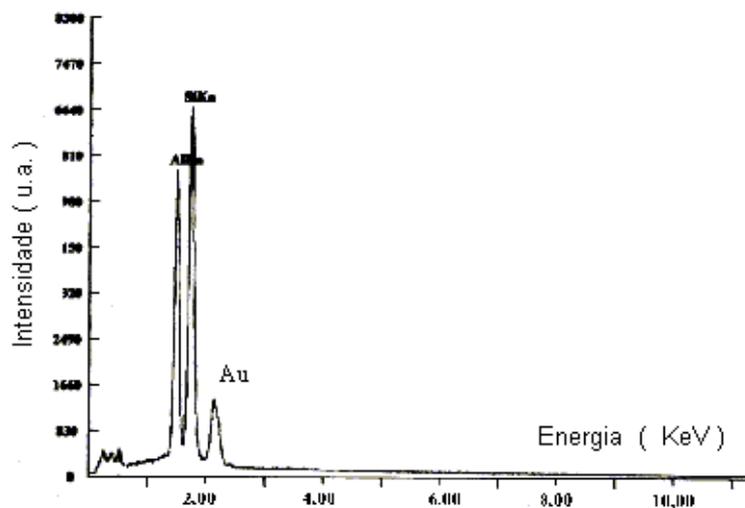


Figura 2 – Espectro de EDS do SiC/β-Si₃Al₃O₃N₅ antes da oxidação

A figura 3 mostra os resultados de análise por difração de raios X do compósito SiC/β-Si₃Al₃O₃N₅, podendo ser observadas as principais fases cristalinas : carbeto de silício (α-SiC) e a fase β-Si₃Al₃O₃N₅.

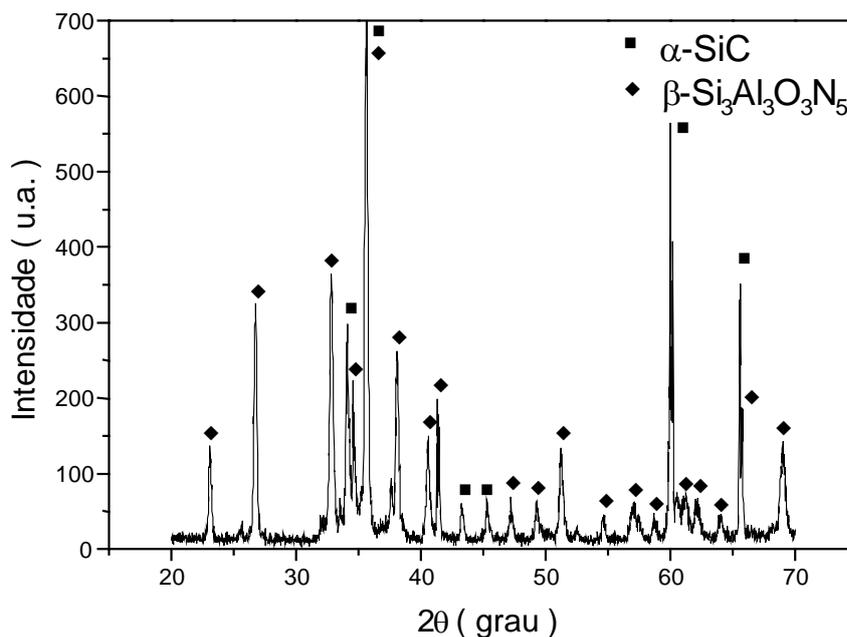


Figura 3 - Difratoograma de raios X do SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅

Após oxidação, as superfícies das amostras tratadas à 1300 °C e 1400 °C por 32 horas, foram observadas, figura 4 e figura 6. Os correspondentes resultados de espectroscopia de energia dispersiva podem ser vistos na figura 5 e figura 7. As micrografias das amostras oxidadas, revelam regiões de contraste mais claro mostrando os produtos de oxidação formados. As regiões de grãos escuros, com forma e tamanho diferentes, correspondem aos de SiC. As áreas de cor cinza clara referem-se a matriz de β -SiAlON, envolvidas por regiões oxidadas, figura 4. Na amostra da figura 6, oxidada a 1400 °C por 32 horas, nota-se a presença dos poros com o aspecto arredondado devido a formação de produtos de oxidação.

Os espectros de EDS (figura 5 e figura 7) correspondentes à região mais clara em ambas as amostras, revelam a presença do oxigênio, alumínio e silício que são elementos constituintes dos produtos de oxidação do SiC/ β -SiAlON. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por análise por difração de raios X.

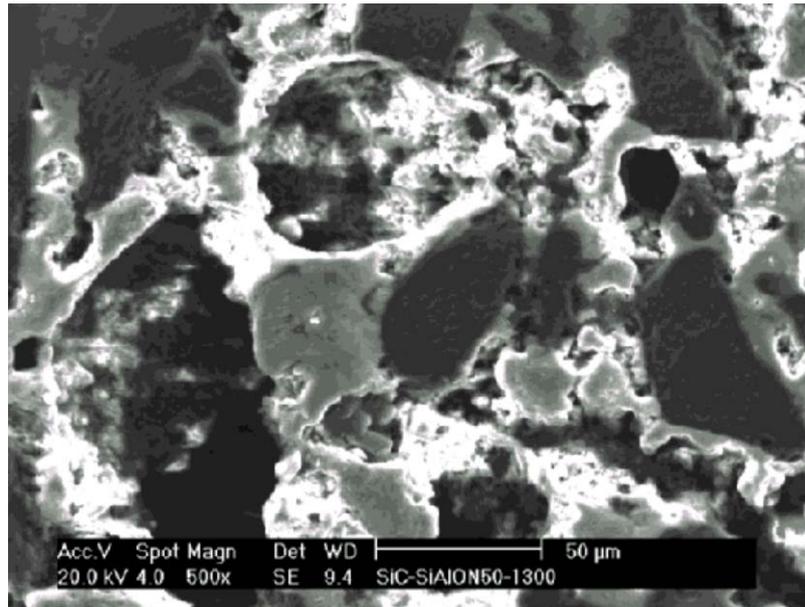


Figura 4 - Micrografia por MEV do SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅ oxidado à 1300 °C

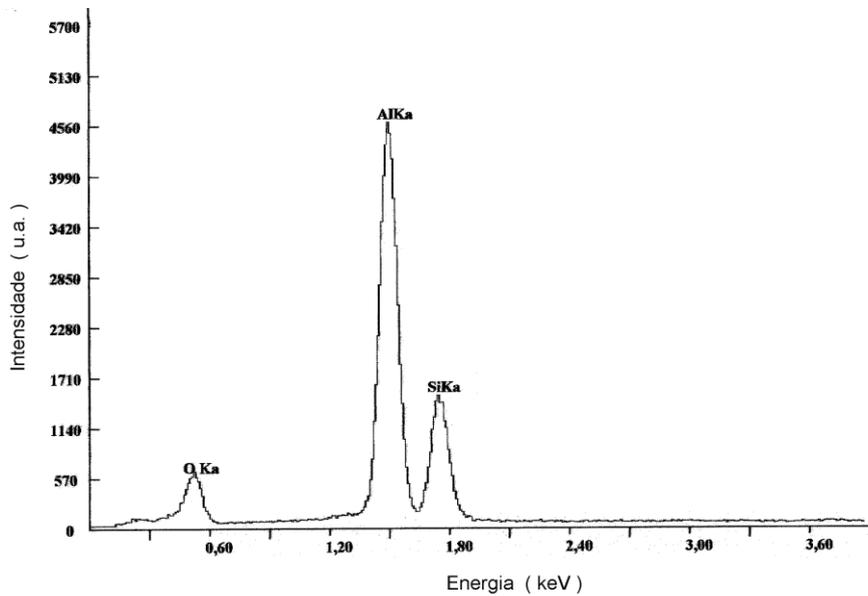


Figura 5 - Espectro de energia dispersiva do SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅ oxidado à 1300 °C

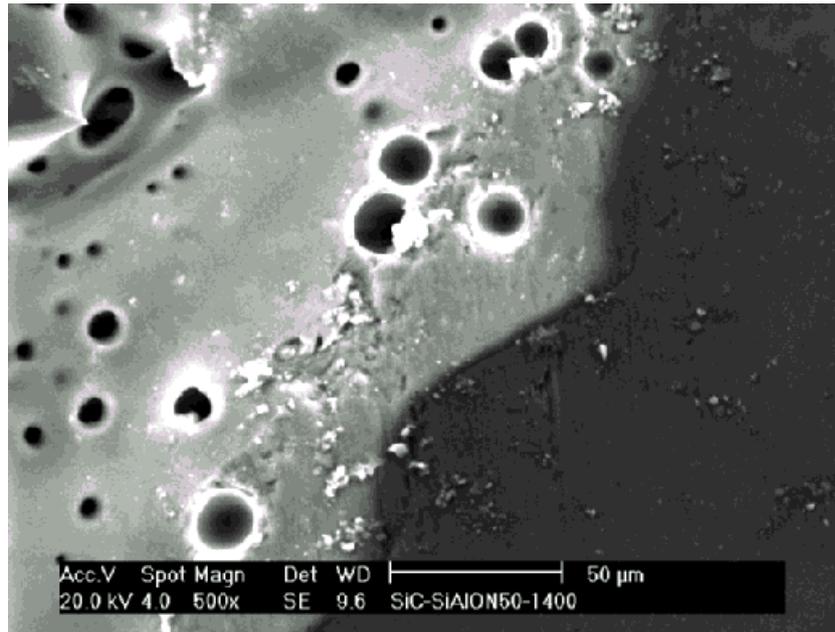


Figura 6 - Micrografia por MEV do SiC/β-Si₃Al₃O₃N₅ oxidado à 1400 °C.

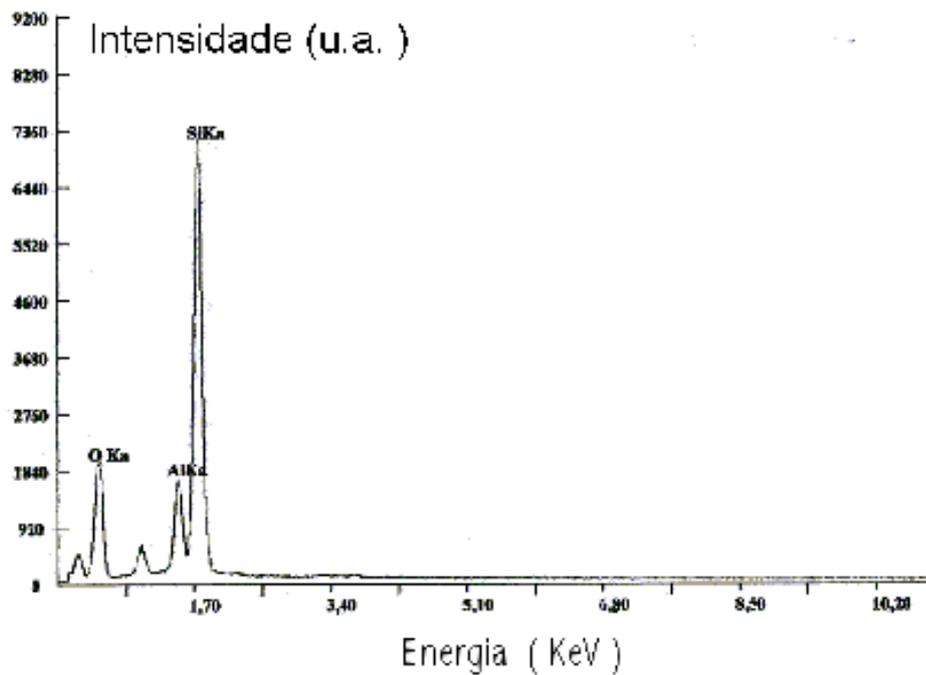
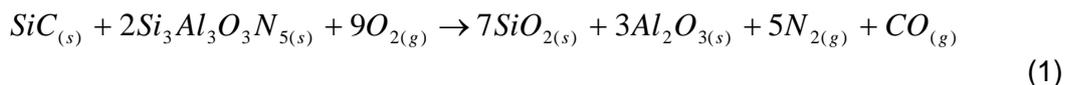


Figura 7 - Espectro de energia dispersiva do SiC/β-Si₃Al₃O₃N₅ oxidado à 1400 °C

Nos difratogramas, figura 8 e figura 9, pode-se observar as fases cristalinas resultantes do processo de oxidação do material após 32 horas, identificados como cristobalita, alumina e mulita, tanto para 1300 °C como para 1400 °C. A reação de formação simultânea de cristobalita e alumina na oxidação do SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅ é descrita como



para a formação simultânea de cristobalita e mulita pela oxidação do SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅ a reação que ocorre é :

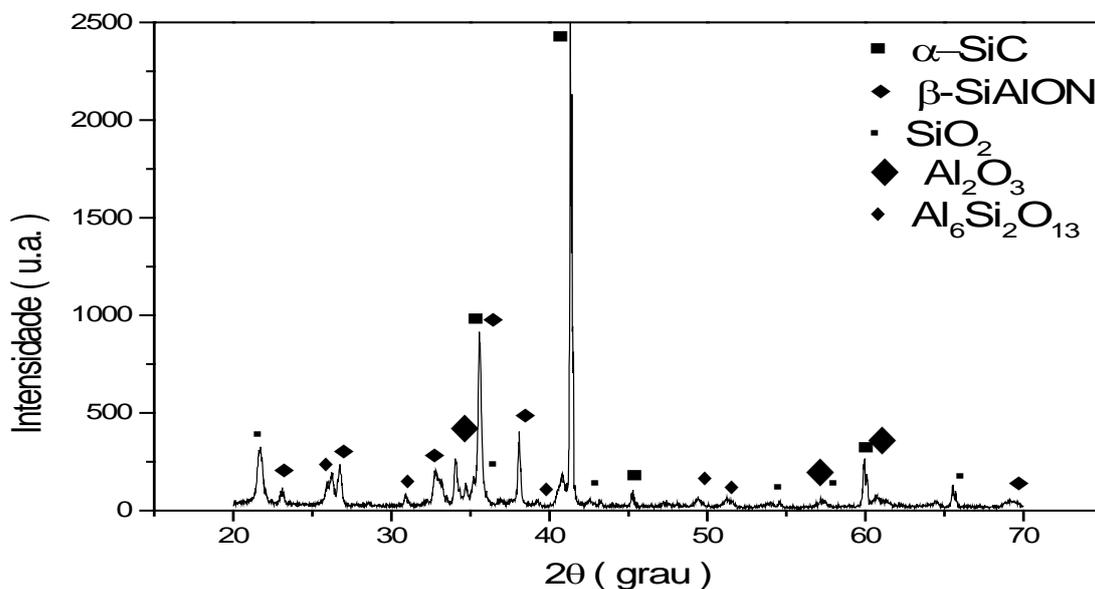
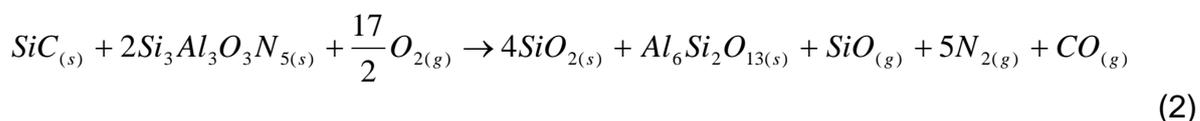


Figura 8 - Difratograma de raios X do SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅ oxidado a 1300°C

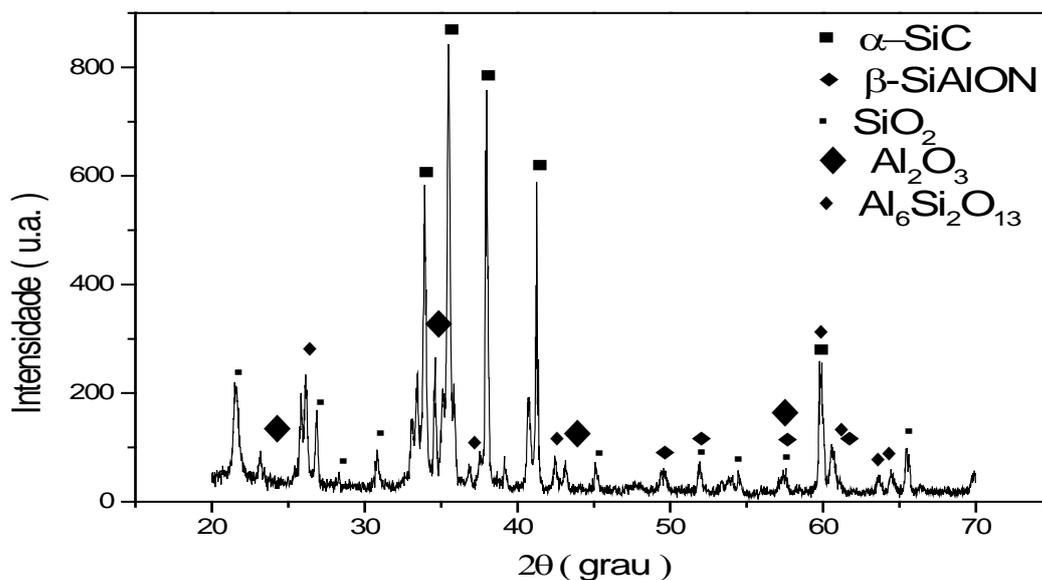


Figura 9 - Difratoograma de raios X do SiC/ β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ oxidado a 1400^oC

O ganho de massa em função do tempo de oxidação das amostras do SiC/ β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ tratadas ao ar à temperaturas de 1300 °C e 1400 °C, é apresentada na figura 10. É observado um ganho de massa para a temperatura mais elevada. O ganho de massa total, após 32 horas, para 1300 °C foi de 4,07% e para 1400 °C de 6,74%.

O comportamento das curvas de oxidação é típico de cinética controlada por difusão, provavelmente como consequência da formação de uma camada vítrea que restringe o acesso de oxigênio tanto na superfície externa da amostra como no interior dos poros [1].

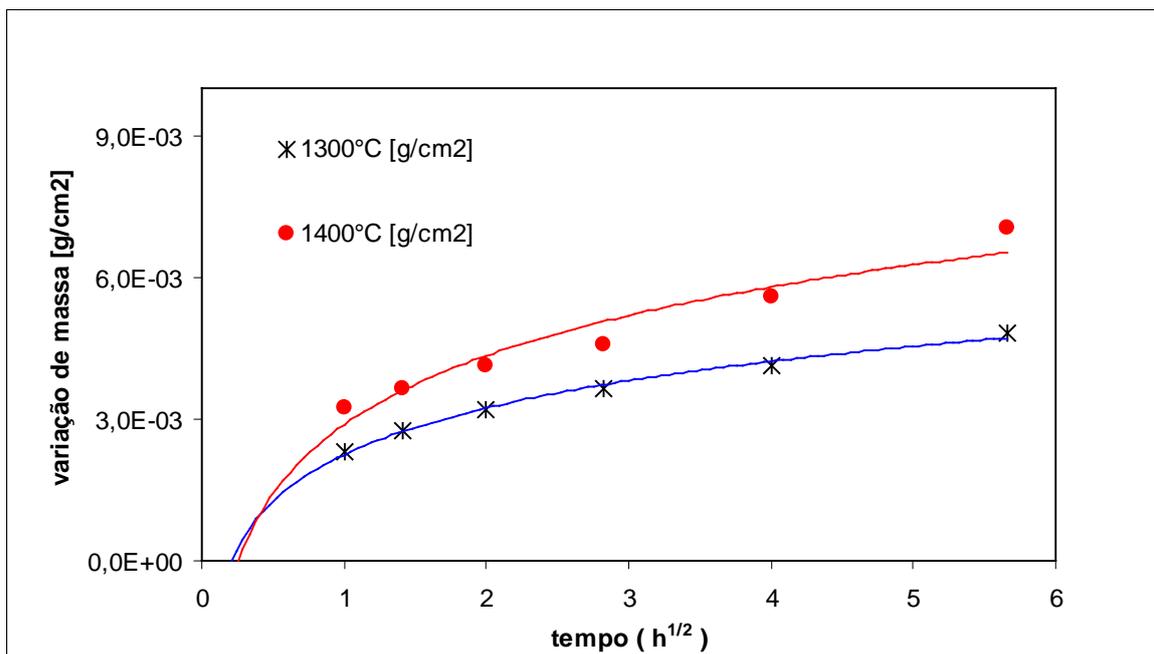


Figura 10- Curva de ganho de massa em função do tempo de oxidação

CONCLUSÃO

Por apresentar alto grau de porosidade da ordem de 15,47%, a oxidação do SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅ se manifesta tanto no interior dos poros quanto na superfície da amostra. Os produtos de oxidação foram identificados como cristobalita, alumina e mulita. A cinética de oxidação é controlada pela difusão do oxigênio através de uma fina camada vítrea formada durante o tratamento térmico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro e Combustol Indústria e Comércio Ltda, pelo fornecimento das matérias-primas

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Kishi and S. Umebayashi, "Oxidation behaviour of β -SiAlON fabricated from α -Si₃N₄ and aluminiu isso-propoxide", J. Mter. Sci., 27, 1992, 5008-5014
- [2] M. H. Lewis and P. Barnard, "Oxidation mechanism in Si-Al-O-N ceramics", J. Mter. Sci., 15, 1980, 443-448
- [3] G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wotting, "Review : Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride of dense and reaction-bonded silicon nitride", J. Mater. Sci., 22, 1987, 3041-3086
- [4] H. Nanri, M. Vakamatsu, S. Ishida and N. Takeuchi, "Oxidation of porous SiC at high temperatures", J. Mater. Sci. 19, 1984, 1283-1295
- [5] S. C. Singhal, "Oxidation of hot-pressed silicon carbide", J. Mater. Sci. , 11, 1976, 1246-1253
- [6] R. Ramesh, P. Byrne, S. Hampshire and M.J. Pomeroy, "Kinetics of weight changes and morphological development during oxidation of pressureless sintered β -SiAlONs ", J. Euro. Ceram. Soc. , 17, 1997, 1901-1909
- [7] M. Thorley and R. Banks, "Kinetics and mechanism of oxidation of silicon nitride bonded silicon carbide ceramic", J. Thermal Analysis, 42, 1994, 811-822
- [8] J. Person , P.O. Kall and M. Nygren , "Interpretation of the parabolic and nonparabolic oxidation behavior of silicon oxynitride", J.Am. Ceram. Soc., 75, 12, 1992, 3377-84
- [9] T. Ekström and M. Nygren, "SiAlON Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 75, 2, 1992, 259-276
- [10] K. Makuntuala, "Desenvolvimento de compósitos refratários SiC-AlN e SiC-SiAlON",
Tese, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000

ABSTRACT

Among other problems concerning silicon carbide (SiC) based refractories oxidation is the one that causes the shortening of the life time of these materials at high temperatures. Refractory materials based on SiC and SiAlON may result in improved oxidation resistance. Oxidation behavior of a SiC/ β -Si₃Al₃O₃N₅ refractory composite was studied in the present work. The samples for investigations were produced from a SiC powder with a broad particle size distribution and an Al-50wt%Si powder mixture, which in turn were mixed in a 3:1 ratio. After compacting, the mixture was nitridated in a graphite resistance furnace at 1400 °C for 8 hours. Oxidation resistance was studied under isothermal conditions at 1300 °C and 1400 °C in air, the dwelltime up to 32 hours. Oxidized samples were duly characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). Oxidation products were identified as cristobalite, alumina and mullite.

Key words : refractories, oxidation, crystalline phases