

MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
SECRETARIA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Cap EDUARDO DE SOUSA LIMA

CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DO COMPÓSITO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$
PRODUZIDOS POR SHS

Rio de Janeiro
2000

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Cap EDUARDO DE SOUSA LIMA

**CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DO COMPÓSITO Al_2O_3 -TiC PRODUZIDOS
POR SHS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais

Orientador: Prof Luis Henrique Leme Louro – Ph. D.

Rio de Janeiro
2000

c2000

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

L732 Lima, Eduardo de Sousa
Caracterização de pós do compósito Al_2O_3 -TiC produzidos por SHS
Eduardo de Sousa Lima – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2000
160 f. : il., graf., tab.

Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, 2000

1. SHS, compósito, cerâmica

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Cap EDUARDO DE SOUSA LIMA

**CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DO COMPÓSITO Al_2O_3 -TiC PRODUZIDOS
POR SHS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof Luis Henrique Leme Louro – Ph.D.

Aprovada em 28 de dezembro de 2000 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Luis Henrique Leme Louro - Ph. D. do IME - Presidente

Prof. Clelio Thaumaturgo - D. C. do IME

Prof. João Carlos Miguez Suarez - D. C. do IME

Prof. Pedro Luiz Schneider - D. C. do IME

José Carlos da Rocha - D. C. do INT

Rio de Janeiro
2000

À Deus e à minha família, pelo apoio e conforto em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao orientador desta dissertação, professor Luís Henrique Leme Louro, pelo incentivo, compreensão e, principalmente, pela confiança depositada neste trabalho.

Aos professores Pedro Luiz Schneider e Clélio Thaumaturgo pelas sugestões, discussões e incentivo.

Ao Engenheiro Carlos Roberto Correia da Costa, pela participação ativa em todas as etapas deste trabalho.

Ao doutor Roberto Ribeiro de Avillez, da PUC, pelo auxílio no uso do Thermo-Calc e pelas sugestões e discussões.

À Aluna Andreia Leite dos Santos, do 3º Ano do Curso de Metalurgia do IME, pela realização do projeto de iniciação científica na área de SHS, que muito contribuiu para a elaboração desta dissertação.

Ao engenheiro Irani G. Mattoso, pela participação na elaboração da parte experimental da reação de combustão.

Aos doutores José Carlos da Rocha e Jamil Duailibi Filho pela cessão do equipamento de prensagem a quente do INT.

Ao engenheiro, M.C., Antônio José, do INT, pelas análises de tamanho de partícula, difração de raios-X e pelos testes de prensagem a quente.

Ao Professor Giulio Massarani, da COPPE, pela análise de tamanho de partícula.

Ao Pesquisador Ronaldo, da PUC, pela análise de difração de raios-X.

Ao Cap Cano, do DE/5, pelo apoio nas análises de DTA.

Ao engenheiro Dagmilson Tonasse Gomes, pela colaboração nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura, realizados no IME.

À GE do Brasil pelo fornecimento dos filamentos de tungstênio.

Ao Sub-Tenente Bonfim, do DE/3, pela filmagem das reações de combustão e ao sargento Mozeika, do DE/2, por sua digitalização.

Ao Cap R/1 Veltri, que ao longo de muitos anos tem sido um grande colaborador de todos aqueles que trabalham no Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais.

À professora Leila Rosa de Oliveira Cruz, que exerceu a coordenação do programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais durante a realização desta dissertação, pelo apoio e incentivo.

A todos os colegas de pós-graduação com os quais tive o prazer de conviver durante o período de dissertação.

A todo o corpo técnico e administrativo do Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas correções e pelas primordiais elucidaciones e esclarecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10	
LISTA DE TABELAS.....	14	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	15	
LISTA DE SIGLAS	18	
1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Objetivo	21
1.2	Generalidades.....	21
1.3	Histórico do SHS.....	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1	A Síntese Química.....	28
2.1.1	Síntese de Elementos.....	28
2.1.2	Síntese Metalotérmica	29
2.1.3	Síntese de Óxidos Complexos	29
2.2	Características do SHS	31
2.3	Tecnologias SHS e sua Eficiência.....	33
2.4	Fundamentos do SHS	38
2.4.1	Temperatura de Ignição	38
2.4.2	Temperatura Adiabática	39
2.4.3	Características da Onda de Combustão	44
2.4.4	Estabilidade da Onda e Modos de Combustão	51
2.4.5	Cinética das Reações de Combustão	56
2.4.6	Mecanismos de Reação	58
2.4.7	Parâmetros de Influência	64
2.5	Sinterabilidade dos Pós Produzidos por SHS	67
2.6	O Compósito Al ₂ O ₃ - TiC.....	68
2.6.1	Generalidades.....	68
2.6.2	Procedimentos Experimentais.....	68
2.6.2.1	Estequiometria da Reação.....	68
2.6.2.2	Efeito dos Precursores	71
2.6.2.3	Preparação da Mistura Reagente.....	73

2.6.2.4	Medida da Velocidade de Combustão	73
2.6.2.5	Preparação dos Pós do Compósito	74
2.6.2.6	Sinterabilidade	75
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	79
3.1	Produção da Mistura Reagente	79
3.1.1	Preparação dos Pós Precursores	79
3.1.2	Caracterização	80
3.2	Levantamento dos Parâmetros para a Formação do Compósito	80
3.2.1	Análise Térmica Diferencial (DTA)	80
3.2.2	Cálculos Termodinâmicos - Thermo-Calc	81
3.3	Reação de Combustão	81
3.4	Sinterização do Compósito Al_2O_3 -TiC	84
3.4.1	Preparação dos Pós do Compósito	84
3.4.2	Preparação dos Corpos Verdes	85
3.4.3	Sinterização	85
3.4.3.1	Identificação da Temperatura de Sinterização	85
3.4.3.2	Sinterização Encapsulada	85
3.4.3.3	Prensagem a Quente	86
3.5	Caracterização	86
3.5.1	Medida da Densidade e Porosidade	87
3.5.2	Medida de Microdureza	87
3.5.3	Medida de Tenacidade à Fratura	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.1	Caracterização da Mistura Reagente	89
4.2	Parâmetros da Reação para a Formação do Compósito Al_2O_3 -TiC	89
4.2.1	Mecanismo de Reação	89
4.2.2	Cálculo da Temperatura Adiabática	103
4.3	Densidade Teórica Máxima da Mistura e do Compósito	105
4.4	Reação de Combustão	105
4.4.1	Temperatura de Ignição e de Combustão no Modo Propagação	105
4.4.2	Velocidade da Onda de Combustão	112
4.4.3	Produto Obtido	115

4.5	Sinterização do Compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$	130
4.5.1	Preparação dos Pós do Compósito	130
4.5.2	Preparação dos Corpos Verdes	134
4.5.3	Sinterização.....	135
4.5.3.1	Identificação da Temperatura de Sinterização.....	135
4.5.3.2	Sinterização Encapsulada	138
4.5.3.3	Prensagem a Quente	141
5	CONCLUSÕES	142
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
7	APÊNDICES	150
7.1	APÊNDICE 1: METODOLOGIA DE BUSCA DOS ARTIGOS	150
7.1.1	Introdução	150
7.1.2	Procedimentos de Localização.....	150
7.1.2.1	Artigos sobre SHS.....	153
7.1.2.2	Artigos sobre o Compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$	154
7.1.2.3	Artigos sobre o Compósito Produzido por SHS	154
7.2	APÊNDICE 2: CÁLCULOS TERMODINÂMICOS – THERMO-CALC	154
7.2.1	Introdução	154
7.2.2	Inicialização e Carregamento do Banco de Dados.....	155
7.2.3	Gráfico Energia Livre-Temperatura.....	156
7.2.4	Gráfico Entalpia-Temperatura	157
7.2.4.1	Entalpia dos Reagentes.....	158
7.2.4.2	Entalpia dos Produtos.....	159
7.2.5	Gráfico da Temperatura Adiabática	159

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1: Representação esquemática do SHS.....	23
FIG. 1.2: Curva temperatura–tempo durante uma reação SHS.....	23
FIG. 1.3: Trabalhos publicados sobre o SHS.....	27
FIG. 2.1: Representação esquemática do fluxo de calor na T_{ig}	38
FIG. 2.2: Representação esquemática do cálculo da T_{ad}	40
FIG. 2.3: A relação entre $\Delta H_{f,298}^0 / C_{p,298}$ e a T_{ad}	43
FIG. 2.4: (a): Áreas onde o SHS ocorre ou não; (b) reações plotadas no gráfico.....	45
FIG. 2.5: Representação esquemática da propagação da onda; (a) estável; (b) instável.....	47
FIG. 2.6: Grau de conversão (η) numa amostra de Ti + C, durante uma reação SHS.....	48
FIG. 2.7 (a) e (b): Perfis de temperatura da reação SHS.	49
FIG. 2.8 (a) e (b): Perfis de temperatura da onda de combustão.	50
FIG. 2.9: Padrões dinâmicos de difração da combustão do Ti ao ar.....	52
FIG. 2.10: Modos de combustão: (a) estável, (b) oscilatória, (c) e (d) spin.	53
FIG. 2.11: Evidência da combustão em spin na superfície de uma amostra de NiSi.....	54
FIG. 2.12: Regimes de combustão: (I) estável, (II) instável oscilatório, (III) onda degenerada e (IV) fisicamente impossível.	55
FIG. 2.13: Gráfico de Arrhenius do sistema Ti+C.....	57
FIG. 2.14: Representação do mecanismo de reação do Al_2O_3 -TiC.....	60
FIG. 2.15: Dependência do grau de conversão, η , com a pressão de N_2 para alguns nitretos..	62
FIG. 2.16 (a) e (b): Efeito da densidade relativa na conversão do produto.....	63
FIG. 2.17: Dependência de U e T_c com diversos parâmetros.....	65
FIG. 2.18: (a) Trabalhos publicados sobre o Al_2O_3 -TiC; (b) trabalhos sobre o compósito, produzido por SHS.....	69
FIG. 2.19: Temperatura adiabática para a reação da EQ. 2.28.	71
FIG. 2.20: Variação da velocidade média de combustão.	72
FIG. 2.21: Representação esquemática de dispositivos de reação.	74

FIG. 3.1: Representação esquemática do dispositivo de reação	82
FIG. 3.2: Representação esquemática do posicionamento do filamento.....	83
FIG. 3.3: Representação esquemática das amostras S1E e S2E.....	86
FIG. 3.4: Representação das fraturas produzidas nas pontas da impressão Vickers.....	88
FIG. 4.1: (a) a (c) Partículas de Al, TiO ₂ e C, respectivamente; (d) partículas de TiO ₂ inseridas nas irregularidades superficiais de uma partícula de C.....	90
FIG. 4.2 (a) a (c): Distribuição das partículas da mistura reagente, onde C é o carbono, T, o TiO ₂ e A, o Al.....	91
FIG. 4.3: (a) Mistura reagente; (b) a (d) mapeamento de EDS mostrando as regiões ocupadas, respectivamente, pelas partículas de Al, C e Ti.....	92
FIG. 4.4: Difratoograma de raios-X da mistura reagente.....	93
FIG. 4.5: Difratoograma da mistura com 72 horas de homogeneização.....	93
FIG. 4.6: Curva de DTA realizado em atmosfera de ar sintético.....	94
FIG. 4.7: Difração de raios-X do produto obtido por DTA: (a) em 800; (b) em 1400 °C.....	95
FIG. 4.8 (a) e (b): Evolução térmica de compactos durante o seu aquecimento para a produção de Al ₂ O ₃ -TiC por SHS.....	97
FIG. 4.9 (a) a (c): Curvas de DTA realizado em atmosfera de ar sintético.....	98
FIG. 4.10: Gráfico energia livre-temperatura, obtido com o Thermo-Calc.....	99
FIG. 4.11: Curvas de DTA realizado na mistura 4Al + 3TiO ₂ + 3C em diferentes taxas de aquecimento e quantidade de massa.....	101
FIG. 4.12: Difratoograma do produto obtido por SHS.....	102
FIG. 4.13: Gráfico entalpia-temperatura dos reagentes e produtos da reação da EQ. 2.28....	104
FIG. 4.14: Dependência da temperatura adiabática com a temperatura de pré aquecimento.	105
FIG. 4.15: Gráfico com as medidas de calibração do filamento.....	106
FIG. 4.16: Variação do tempo necessário para a ignição com a temperatura.....	107
FIG. 4.17: Molhamento do Al pelo restante das partículas devido às forças capilares.....	108
FIG. 4.18: Representação esquemática da distribuição de temperaturas ao longo de uma amostra: (a) e (c) modo propagação; (b) modo explosão térmica.....	110
FIG. 4.19 (a) a (d): Seqüência da reação de combustão.....	112

FIG. 4.20: Variação da velocidade da onda e do tempo de ignição com a temperatura.	113
FIG. 4.21: Resultados obtidos por Zhou e os obtidos na mistura reagente deste trabalho.....	115
FIG. 4.22: Arranjo das partículas e condução de calor de acordo com a densidade a verde..	116
FIG. 4.23 (a) e (b): Produto em camadas; a seta indica a direção da onda.....	118
FIG. 4.24 (a) a (c): Mecanismo proposto para a formação da estrutura em camadas.....	119
FIG. 4.25: Difratoograma de raios-X do pó da região próxima às paredes da base de grafite.	120
FIG. 4.26: Estrutura em camadas; a seta indica a direção de propagação da onda.....	121
FIG. 4.27 (a) e (b): Estrutura dendrítica, indicativa de rápida solidificação	122
FIG. 4.28: EDS da estrutura dendrítica, evidenciando a formação de Al_2O_3	123
FIG. 4.29 (a) a (e): Estruturas alongadas superficiais de Al_2O_3	124
FIG. 4.30 (a) a (e): Porosidades associadas a estruturas do tipo whiskers.	126
FIG. 4.31: Microanálise por EDS da estrutura do tipo whisker.....	127
FIG. 4.32: (a) Grãos irregulares com sinterização parcial; (b) EDS da região.....	128
FIG. 4.33: (a) Grãos claros espaçados; (b) EDS da região.....	129
FIG. 4.34: Tamanho de partícula para diferentes tempos de moagem e ultra-som.....	130
FIG. 4.35: (a) Agregados do compósito antes da moagem; (b) após 72 h de moagem.....	132
FIG. 4.36: (a) Partículas de Al_2O_3 e de TiC; (b) foto reduzida; (c), (d) e (e) mapeamento por EDS de Al, C e Ti, respectivamente.	133
FIG. 4.37: Partículas aglomeradas de Al_2O_3 e TiC (menores e mais claras).....	134
FIG. 4.38: Curva de compactação do corpo verde.	135
FIG. 4.39: (a) Corpo verde original; (b) amostra S1 com patamar de 1000 °C.	136
FIG. 4.40: Difratoograma de raios-X da amostra S1.	136
FIG. 4.41: Amostra S1E: (a) antes da reação; (b) sem reagir; (c) após a reação.	138
FIG. 4.42: (a) Seção da amostra S1E; (b) região central; (c) região superficial.....	139
FIG. 4.43: (a) Amostra S1E com relação mássica 8:1; (b) amostra S2E.	141
FIG. 7.1: (a) Home-page da WoS; (b) Opções de busca de artigos.	151
FIG. 7.2 (a), (b) e (c): Procedimentos de localização de artigos.....	152

FIG. 7.3: Inicialização do Thermo-Calc.	155
FIG. 7.4: Saída de tela do Thermo-Calc.	157
FIG. 7.5 (a) e (b): Gráfico entalpia-temperatura do Al e dos produtos.	160

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1: Exemplos de materiais produzidos por SHS	30
TAB. 2.2: Impurezas de reagentes e produtos de diversos sistemas e suas T_{ad}	32
TAB. 2.3: Variação volumétrica e de densidade na formação de produtos por SHS	34
TAB. 2.4: Tipos de tecnologias SHS.....	35
TAB. 2.5: Parâmetros industriais dos processos SHS, FS e PCS para a produção de AlN	36
TAB. 2.6: Custos de produção de TiC e Ferrita Zn-Mn; adaptado de Merzhanov	37
TAB. 2.7: Eficiência econômica da produção SHS	37
TAB. 2.8: Temperatura adiabática de alguns compostos	41
TAB. 2.9: Parâmetros de SHS para diversos sistemas.	46
TAB. 2.10: Principais propriedades dos reagentes e produtos relativos à EQ. 2.28.....	70
TAB. 2.11: Conversão das misturas reagentes em produtos com base no Al_2O_3	73
TAB. 3.1: Características dos reagentes utilizados	79
TAB. 3.2: Proporção mássica estequiométrica dos reagentes da EQ. 2.2	79
TAB. 4.1: Resumo dos produtos obtidos nas análises de DTA em diferentes misturas	99
TAB. 4.2: Produtos obtidos nas análises de DTA na mistura $4Al + 3C + 3TiO_2$	101
TAB. 4.3: Cálculo da densidade teórica máxima da mistura e do compósito	106
TAB. 4.4: Temperaturas de ignição, combustão e adiabática (em °C) nos modos explosão térmica (E) e propagação (P).	111
TAB. 7.1: Resultado da pesquisa na WoS.....	154

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

SHS - Self-Propagating High-Temperature Synthesis (Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura)

FGM – Functionally-Graded Materials

SMA – Shape-Memory Alloys (ligas com memória de forma)

HTCS – High-Temperature Super Conductors (cerâmicas supercondutoras de alta temperatura)

FS – Furnace Synthesis (síntese em forno)

PCS – Plasma Chemical Synthesis (síntese plasmquímica)

TPA – Temperature Profile Analysis (análise de perfil de temperatura)

DTM – Densidade Teórica Máxima

EDS – Electron Diffraction Scattering

VLS – Processo Vapor-Líquido-Sólido

VS - Processo Vapor-Sólido

T_{ig} - Temperatura de ignição

T_c - Temperatura de combustão

T_0 - Temperatura inicial, ou de pré aquecimento

T_m – Temperatura de fusão

V_m - Velocidade na qual o processo de combustão está no limite de ser extinto

V_{ad} - Velocidade estável de combustão obtida sob condições adiabáticas

U - Velocidade da onda de combustão

T – Temperatura

T_p - Temperatura de transformação

R – Constante universal dos gases

E_a - energia de ativação

T_{BB} - temperatura de corpo negro

T_{NBB} - temperatura do corpo

X - Distância axial de propagação da onda

n - Ordem da reação

S - Razão estequiométrica do nitreto (moles de N por mol do metal na reação)

h - Constante de Planck ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s)

c - Velocidade da luz (3×10^8 m/s)

k - Constante de Boltzmann ($1,38054 \times 10^{-23}$ J.K)

H - Microdureza Vickers

a - Comprimento da diagonal da indentação,

c - Comprimento da trinca

SÍMBOLOS

ΔH_T^0 - entalpia de formação do produto a uma temperatura T

$\Delta H_{f,298}^0$ - entalpia de formação do produto a 298 K

ΔC_p - variação da capacidade calorífica entre o produto e o reagente

$C_p(\text{produto})$ - capacidade calorífica do produto no estado sólido

ν - fração do produto na fase líquida, neste caso, $0 < \nu < 1$

ΔH_m - calor de fusão do produto

$C_{p,l}(\text{produto})$ - capacidade calorífica do produto no estado líquido

$C_p(\text{reagente})$ - capacidade calorífica do reagente

\bar{C}_p - capacidade calorífica média nas respectivas faixas de temperaturas

\emptyset - taxa de geração de calor

η - grau de conversão dos reagentes em produtos

δ_w - espessura da frente da onda de combustão

α_c - parâmetro de transição entre os regimes instável e estável

C_p - capacidade calorífica

ΔH - calor da reação

β - energia de ativação adimensional

γ - calor de reação adimensional

ρ - densidade

κ - condutividade térmica

κ_0 - constante pré - exponencial

f (n) - função dependente da ordem da reação

P_{N_2} - pressão do gás de nitrogênio

π - porosidade inicial da amostra

V_m - volume molar do metal

$\epsilon_T(\lambda)$ - emissividade espectral do corpo num comprimento de onda λ

λ - comprimento de onda efetivo (0,653 μm)

ΔH_b – entalpia de vaporização

LISTA DE SIGLAS

INT - Instituto Nacional de Tecnologia

PUC - Pontifícia Universidade Católica

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ISI - Institute for Scientific Information

WoS – Web of Science

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

RESUMO

A Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura (SHS – “Self-Propagating High-Temperature Synthesis”) é um processo que utiliza reações altamente exotérmicas para produzir materiais inorgânicos. Uma vez iniciada a reação numa área da mistura reagente, o calor gerado é suficiente para tornar a combustão auto-sustentável, na forma de uma onda que se propaga convertendo a mistura reagente no produto de interesse.

Foram analisados os aspectos termodinâmicos da formação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ por SHS e os pós obtidos, caracterizados.

A análise termodinâmica consistiu na determinação dos parâmetros da reação para a formação do compósito, como a temperatura de ignição e os mecanismos de reação, e no cálculo da temperatura adiabática. Esta análise foi realizada pelo Thermo-Calc TC4A, por análises de DTA (análise térmica diferencial) e de raios-X.

A produção do compósito por SHS foi realizada ao ar, medindo-se a velocidade de propagação da onda e a temperatura de combustão. O produto foi obtido na forma de camadas regulares e alternadas de porosidades e cerâmica constituída por agregados de Al_2O_3 e TiC, que foram moídos para a obtenção do produto na forma de pós.

O produto foi caracterizado através de microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios-X. A prensagem a quente do pó obtido resultou numa densidade de 95% da densidade teórica máxima e numa microdureza Vickers de $16,3 \pm 0,6$ GPa.

ABSTRACT

The Self-Propagating High-Temperature Synthesis – SHS is a process which employs highly exothermic reactions to produce inorganic materials. Once initiated the reaction in a region of the reactant mixture, the released heat is sufficient to the reaction becomes self-sustaining, in the form of a combustion wave that propagates converting the reactant mixture in the desired product.

The thermodynamics features of the formed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ composite were analyzed and the obtained powders were characterized.

A thermodynamic analysis was performed by determining the reaction parameters for the composite formation, such as the ignition temperature, the reaction mechanism, and the adiabatic temperature calculation. This analysis was conducted by using the Thermo-Calc TC4A program, DTA (differential thermo-analysis), and X-ray diffraction.

The SHS composite production was carried out in air, by measuring the wave propagation velocity and the combustion temperature. The product was obtained in a regular and alternate layer form of porosity and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ ceramic aggregates. It was milled in order to obtain the powder condition.

The product was characterized by scattering electron microscopy and X-ray diffraction. The hot-pressing of the obtained powder resulted in a density of 95% of the theoretical density and its Vickers microhardness was $16,3 \pm 0,6$ GPa.

1 INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVO

São 3 os principais objetivos deste trabalho:

(a) Analisar os aspectos termodinâmicos da formação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ através da reação SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis - Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura).

(b) Produzir pós deste compósito por SHS.

(c) Caracterizar os pós produzidos.

1.2 GENERALIDADES

As diferentes etapas dos modernos processos de produção de materiais cerâmicos, tais como síntese plasmouímica, sinterização, prensagem uniaxial e isostática a quente, deposição de fase gasosa (PVD e CVD) (MERZHANOV, 1992, p. 294-5; MERZHANOV, 1995, p. 371-9), dentre outros, necessitam de uma considerável quantidade de energia de fontes externas e muitas vezes envolvem o uso de equipamentos sofisticados (MERZHANOV, 1992, p. 294-5), elevando bastante o custo de produção.

Durante os últimos anos, um método alternativo tornou-se conhecido (MERZHANOV, 1992, p. 294-5), no qual materiais inorgânicos, incluindo os cerâmicos, podem ser produzidos. Este processo, chamado SHS, é caracterizado por uma frente de combustão que se propaga através dos reagentes e os converte no produto final.

A base do SHS (MUNIR, 1989, p. 277-365) é a capacidade de reações altamente exotérmicas se tornarem auto sustentadas na forma de uma onda de combustão, podendo atingir temperaturas de até 5000 K e taxas de propagação extremamente rápidas, tais como 250 mm/s. Este processo oferece ainda a oportunidade de investigar reações submetidas a gradientes térmicos extremos, da ordem de 10^5 K/cm e sob condições tais que considerações adiabáticas são comumente adotadas na análise teórica (MUNIR, 1989, p. 277-365). Com isto, o SHS torna-se um método atrativo e energeticamente eficiente, de baixo consumo de energia, na síntese de materiais complexos e simples, incluindo soluções sólidas, compósitos

e fases metaestáveis (MUNIR, 1989, p. 277-365), com novas e, provavelmente, únicas propriedades (YI, 1990, p. 1159-68).

Na síntese por combustão, uma mistura de pós reagentes é normalmente prensada para a produção de um corpo verde e subsequente reagentemente, conforme representado na FIG. 1.1, pelo aquecimento até a temperatura de ignição, T_{ig} , na qual uma reação exotérmica é iniciada. Esta reação gera calor que é manifestado pela temperatura de combustão, T_c , capaz de volatilizar impurezas de baixo ponto de ebulição e portanto resultar em produtos mais puros do que aqueles produzidos pelas técnicas convencionais (MOORE, 1995, p. 243-73; MERZANOV, 1997, p. 1-27; YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p. 342-49). A FIG. 1.2 mostra esquematicamente a curva temperatura-tempo durante uma reação SHS (MOORE, 1995, p. 243-73; YI, 1990, p. 1159-68), na qual T_0 é a temperatura inicial, ou de pré aquecimento, dos reagentes.

Existem dois modos básicos de reações de combustão, que variam conforme o método de ignição empregado: *por propagação* e *por explosão térmica* (YI, 1990, p. 1159-68). Na reação por propagação, o compacto formado pela mistura dos pós reagentes é aquecido localmente. Este ponto reage e o calor liberado provoca a reação da área vizinha, gerando a propagação da reação na forma de uma onda de combustão. Na reação por explosão térmica, o compacto é aquecido uniformemente, até atingir a temperatura de ignição, quando então a reação ocorre simultaneamente em toda a amostra. Os produtos resultantes dos dois modos são os mesmos, exceto pela porosidade, que no modo propagação é substancialmente superior. Este é mais utilizado para sintetizar materiais refratários, enquanto que o modo explosão térmica, é normalmente usado para sintetizar reações fracamente exotérmicas, como as que formam intermetálicos ou ligas metálicas (MERZANOV, 1997, p. 1-27).

O SHS, como um tipo de combustão, é um fenômeno químico não linear (MERZHANOV, 1995, p. 371-9; MERZANOV, 1997, p. 1-27), com diversos graus de retroalimentação. Com isto, o produto final representa não apenas uma consequência da reação, mas também contribui para ela. A tecnologia envolvida neste processo é classificada como intensiva (MERZHANOV, 1995, p. 371-9) e seu uso prático requer um profundo conhecimento de seus mecanismos, caso contrário, torna-se quase impossível controlar o processo e garantir as melhores condições e uma alta qualidade dos produtos.

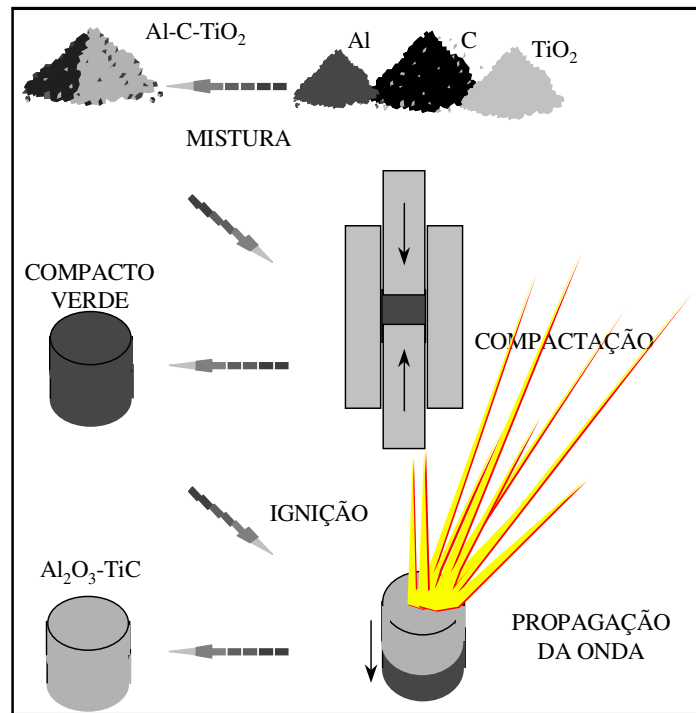


FIG. 1.1: Representação esquemática do SHS.

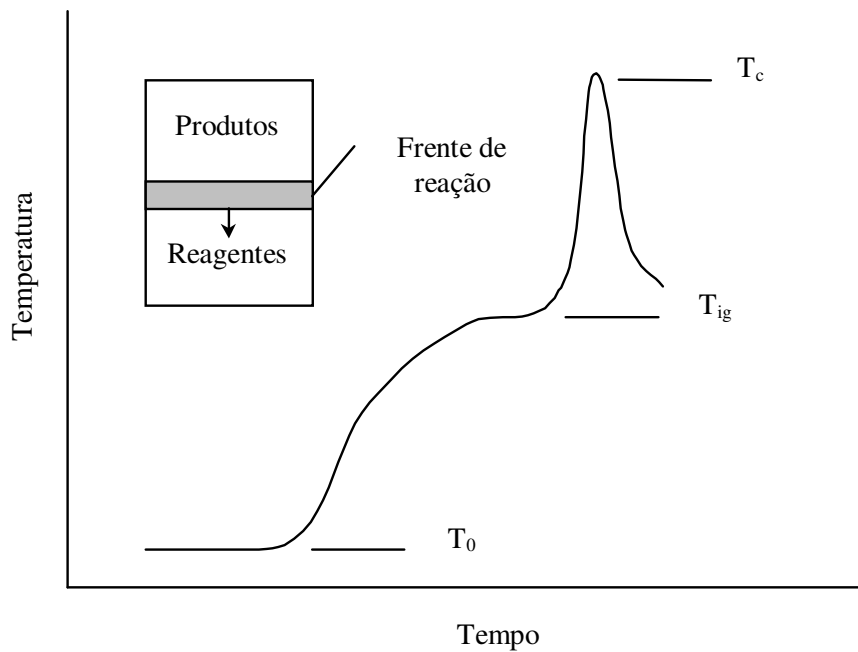


FIG. 1.2: Curva temperatura-tempo durante uma reação SHS.

1.3 HISTÓRICO DO SHS

Provavelmente, o mais antigo registro na literatura do uso da síntese de combustão de um material cerâmico é a produção, em 1825, por Berzelius, do óxido de zircônio pelo aquecimento do zircônio metálico e sua reação a partir da ignição em baixas temperaturas (MOORE, 1995, p. 243-73).

As reações termíticas, definidas como reações exotérmicas que envolvem a reação de um metal com um óxido, metálico ou não, formando um óxido mais estável e o correspondente metal ou não metal do óxido reagente (WANG, 1993, p. 3693-3708), foram descobertas inicialmente por Beketov (MERZHANOV, 1995, p. 371-9) em 1865 e posteriormente consolidadas e designadas como tal em 1908 por Goldschmidt (WANG, 1993, p. 3693-3708). Na década de 50, cientistas americanos, em particular White (1953, p. 23), observaram o princípio da auto-propagação e descobriram o seu potencial para a produção de compósitos cerâmico-metal. Em 1964, Krap (1964, p. 18) combinou as reações exotérmicas com uma subsequente pressão, resultando em materiais densos.

Entretanto, pouca atenção foi dada a este processo (MUNIR, 1988, p. 342-49) até 1965, quando estudos sobre o mecanismo de combustão em sistemas condensados gasificantes como explosivos, propelentes sólidos e pólvoras foram realizados em Chernogolovka, no Centro de Pesquisas da Academia de Ciências da União Soviética (agora Rússia) (MERZHANOV, 1995, p. 371-9). Em 1967, Borovinskaya, Shkiro e Merzhanov, ao estudarem modelos experimentais de combustão nestes sistemas (MOORE, 1995, p. 243-73), descobriram um fenômeno, posteriormente chamado de chama (ou combustão) sólida, durante o qual todas as substâncias (inicial e final) existiam em estado sólido mesmo em temperaturas muito altas (MERZHANOV, 1995, p. 371-9; MERZHANOV, 1997, p. 1-27). A combustão sólida foi observada inicialmente na violenta reação $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$ (MERZHANOV, 1995, p. 371-9; MOORE, 1995, p. 243-73) e posteriormente em outros sistemas (MERZHANOV, 1995, p. 371-9; MERZHANOV, 1997, p. 1-27). Logo tornou-se claro que a combustão sólida era eficiente para obter materiais refratários e este método foi chamado de Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS).

O interesse despertado favoreceu o rápido desenvolvimento dos fundamentos do SHS (MERZHANOV, 1997, p. 1-27) e em 1972 houve a primeira produção piloto de pós de compostos refratários, de 10 a 20 ton/ano (MOORE, 1995, p. 243-73; MUNIR, 1988, p. 342-49). Em 1976, duzentos materiais já haviam sido sintetizados por este método e mais de trinta

organizações soviéticas já estavam envolvidas em sua pesquisa e desenvolvimento (MOORE, 1995, p. 243-73; MUNIR, 1988, p. 342-49). Em 1979 foi criado o Instituto de Macrocínética Estrutural da Academia de Ciências da União Soviética (MOORE, 1995, p. 243-73; MERZANOV, 1997, p. 1-27; MUNIR, 1988, p. 342-49), principal organização de pesquisas em SHS, responsável por diversos estudos e criação de novos processos tecnológicos. Os resultados destas realizações foram indicados por mais de 500 materiais obtidos (MOORE, 1995, p. 243-73) e pela vasta literatura produzida (MUNIR, 1988, p. 342-49) até o início dos anos 80, o que despertou o interesse de outros países, principalmente após o registro de patente do SHS em 1984 na antiga URSS (MUNIR, 1988, p. 342-49).

Nos EUA, a pesquisa com o SHS foi iniciada primeiramente com o DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency), um programa de 2 anos (MOORE, 1995, p. 243-73; MUNIR, 1988, p. 342-49), de 1984 a 1986, que foi realizado com a colaboração de diversos centros de pesquisa e pesquisadores, como McCauley, Holt, Logan e Cutler (MERZANOV, 1997, p. 1-27; MUNIR, 1988, p. 342-49). Isto permitiu o estudo, dentre outros, da fundamentação teórica da reação, da densificação simultânea, das reações sólido-gás, da formação de FGM (Functionally-Graded Materials) e das ligas com memória de forma (SMA – Shape-Memory Alloys) Ni-Ti (MOORE, 1995, p. 243-73). O término deste programa aumentou marcadamente o número das organizações envolvidas e a extensão das pesquisas realizadas nesta área (MUNIR, 1988, p. 342-49).

Atualmente (MERZANOV, 1997, p. 1-27), os EUA é o segundo país, após a Rússia, em volume de investigações nesta área. Entretanto, apesar de aceitarem o pioneirismo e o papel de liderança da escola Russa, para atribuir um caráter mais engenhoso aos seus estudos geralmente usam o nome “Síntese por Combustão” ao invés de SHS (MERZANOV, 1997, p. 1-27). Além disto, a escola Russa não considera os trabalhos realizados pelos americanos na década de 50 como precursores diretos do SHS, por julgarem estes eventos independentes e sem influência nas descobertas seguintes (MERZANOV, 1995, p. 371-9).

No Japão, a exemplo dos EUA, as pesquisas, iniciadas em 1984, por Koizumi e Miyamoto, resultaram no desenvolvimento de FGM para aplicações aeroespaciais, de métodos para a simultânea síntese e densificação, produziram ligas com memória de forma e processos de união cerâmico-metal (MOORE, 1995, p. 243-73; MERZANOV, 1997, p. 1-27; MUNIR, 1988, p. 342-49).

Recentemente, diversos países começaram a desenvolver atividades nesta área, como por exemplo: Itália, Índia, Finlândia, Polônia e China, onde há um grande interesse na produção de novos materiais (MERZANOV, 1997, p. 1-27; MUNIR, 1988, p. 342-49).

No Brasil, vários trabalhos têm sido desenvolvidos. Na Universidade Federal de São Carlos, os compósitos cerâmico-metal, como o cermet $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$ (ANCHIETA, 1990, p. 51; BOTTA, 1992, p. 297; MARTINS, 1996) vêm sendo pesquisados desde 1990. Na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, desde 1993 estão em andamento estudos para a produção de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ (MABILDE, 1993) e o uso de excesso de fase metálica, como Al (KUNRATH, 1996, p. 188-94) e Ti (KUNRATH, 1994; KUNRATH, 1996, p. 183-88) em compósitos obtidos por SHS. O estudo da compactação dinâmica de materiais sintetizados por SHS no Brasil foi iniciado por Borges (1993), no Instituto Militar de Engenharia, em 1993, onde, no momento, há um grupo empenhado em sua continuação, com uma tese de doutorado em curso além de trabalhos de iniciação científica e diversos outros já realizados (LIMA, 1995; LIMA, 1996; CASTRO, 1996; CASTRO, 1996; SCHNEIDER, 2000).

Desde 1991, o desenvolvimento mundial do SHS é acompanhado através de simpósios internacionais bianuais específicos. Além disto, é publicado, desde 1992, o *International Journal on Self-Propagating High-Temperature Synthesis* (MOORE, 1995, p. 243-73).

A cooperação entre cientistas de diferentes países foi iniciada recentemente e a mais significativa é o projeto hispano - russo - americano Prometheus (MOORE, 1995, p. 243-73), de 1995, cujo objetivo é a criação de tecnologia industrial de alguns pós produzidos por SHS.

O crescente interesse que o SHS vem despertando pode ser averiguado pela FIG. 1.3, que mostra o número de trabalhos publicados desde 1980 agrupados por períodos de 5 anos, exceto pela última coluna, que apresenta o número de trabalhos em 2000, num total de 1263. O APÊNDICE 1 descreve a metodologia utilizada na busca dos artigos.

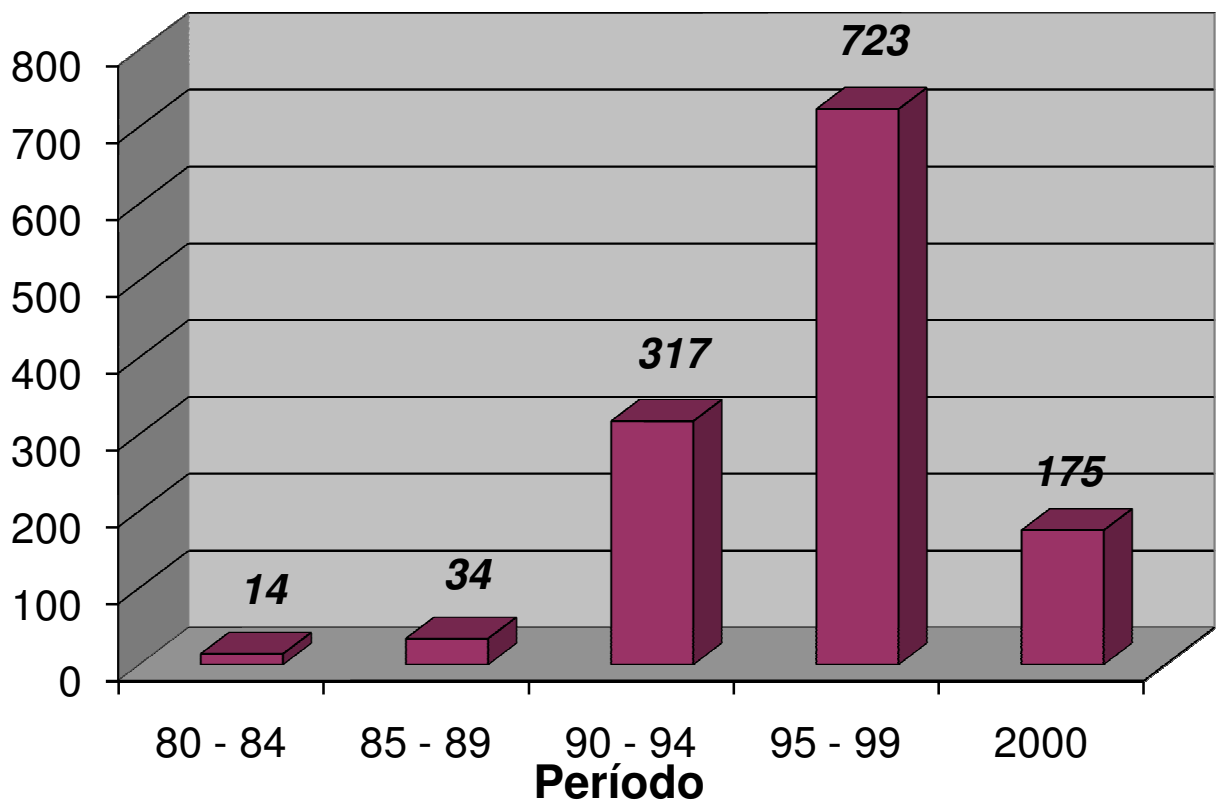


FIG. 1.3: Trabalhos publicados sobre o SHS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A SÍNTESE QUÍMICA

Os estudos em SHS deram origem a um novo ramo da pesquisa fundamental: a macrocinética estrutural (MERZHANOV, 1995, p. 371-79). Esta disciplina trata da ocorrência conjunta de transições de fase e estruturais, reações químicas e trocas de massa e calor. Neste aspecto, a síntese química é a principal designação (MERZHANOV, 1995, p. 371-79) e também o principal objetivo (MERZHANOV, 1997, p. 1-27) do SHS. A combustão é conduzida de maneira que seja garantida, no produto final, a obtenção da composição química e de fase desejadas.

Atualmente, mais de 500 reações e produtos têm sido estudados. Os principais tipos de reações são apresentados a seguir (MERZHANOV, 1997, p. 1-27; WANG, 1993, p. 3693-3708; SUBRAHMANYAM, 1992, p. 6249-58):

2.1.1 SÍNTESE DE ELEMENTOS

São as reações menos complexas, pois envolvem apenas a interação entre elementos. Por isto, as pesquisas e modelagens iniciais em SHS foram realizadas na síntese direta de compostos refratários, como nitretos, boretos, intermetálicos e carbetos, dos quais o TiC é o mais estudado. Exemplos desta síntese são apresentados (MERZHANOV, 1997, p. 1-27) nas EQ. 2.1 a 2.4:

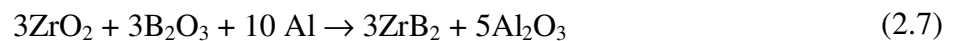
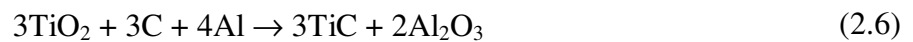


2.1.2 SÍNTESE METALOTÉRMICA

Existem 2 tipos: uma envolve a redução de um óxido para a formação do elemento, enquanto a outra, a redução de um óxido para a formação do elemento que subsequenteemente reage com outro elemento para formar um composto refratário. O primeiro tipo é a reação termítica, que tem sido usada em soldagens especiais e em aplicações para fundições, como a reação apresentada na EQ. 2.5:



O segundo tipo vem despertando o interesse na síntese de cerâmicas avançadas e compósitos devido às vantagens econômicas em usar reagentes óxidos, mais baratos do que os elementos reagentes correspondentes. Exemplos deste tipo estão mostrados nas EQ. 2.6 e 2.7:



Nestas reações, há duas etapas seqüenciais: a primeira é a redução metalotérmica do óxido, como por exemplo $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}$, na qual geralmente ocorre a maior geração de calor e a segunda é a formação do composto desejado, por exemplo $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$. Exemplos de compósitos cerâmicos produzidos por este tipo de reação incluem também: $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiC-Y}_2\text{O}_3$, TiC-ZrO_2 , dentre outros.

2.1.3 SÍNTESE DE ÓXIDOS COMPLEXOS

Este tipo de reação é utilizada para a produção de cerâmicas supercondutoras de alta temperatura (HTCS), como por exemplo o Y123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), de acordo com a EQ. 2.8:



Os produtos mais conhecidos (MERZHANOV, 1995, p. 371-79; MOORE, 1995, p. 243-73; MERZANOV, 1997, p. 1-27; YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p. 342-49) produzidos

por SHS encontram-se na TAB. 2.1 e têm sido usados em diferentes aplicações, algumas das quais são listadas a seguir:

- ◆ Eletrodos para eletrólise em meios corrosivos: TiN, TiB₂
- ◆ Ligas com memória de forma: TiNi, TiN-Co e CuAl
- ◆ Atenuadores de nêutrons: hidretos de metais refratários
- ◆ Lubrificantes de alta temperatura: calcogenetos de Mo
- ◆ Elementos para resistência de aquecimento de fornos: MoSi₂
- ◆ Abrasivos, ferramentas de corte e pós para polimento: TiC, carbetos cementados e carbonitretos
- ◆ Ligas estruturais de alta temperatura: NiAl
- ◆ Recobrimentos e filmes finos: MoSi₂, TiB₂
- ◆ Materiais com propriedades elétricas, magnéticas ou físicas especiais: BaTiO₃, YBa₂Cu₃O_{7-x}

TAB. 2.1: Exemplos de materiais produzidos por SHS

Boretos	CrB, HfB ₂ , NbB ₂ , TaB ₂ , TiB ₂ , LaB ₆ , MoB ₂
Carbetos	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC
Carbonitretos	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
Carbetos cementados	TiC-Ni, TiC-(Ni,Mo), WC-Co, Cr ₃ C ₂ -(Ni,Mo)
Calcogenetos	MoS ₂ , TaSe ₂ , NbSe ₂ , WSe ₂
Compósitos	TiC-TiB ₂ , TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , B ₄ C-Al ₂ O ₃ , TiN-Al ₂ O ₃
Hidretos	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂
Intermetálicos	NiAl, FeAl, NbGe, TiNi, CoTi, CuAl
Nitretos	TiN, ZrN, BN, Si ₃ N ₄ , TaN
Silicetos	MoSi ₂ , TaSi ₂ , TiSi ₃ , ZrSi
Aluminetos	NiAl, CoAl, NbAl ₃
Compostos binários	TiB ₂ -MoB ₂ , TiC-WC, TiN-ZrN

MERZHANOV, 1995, p. 371-79

2.2 CARACTERÍSTICAS DO SHS

São inúmeras as vantagens do SHS como método de preparação de materiais, que, como regra, são caracterizados por terem uma alta percentagem da fase principal e baixa concentração de reagentes e oxigênio impuro (MERZHANOV, 1997, p. 1-27). A geração de altas temperaturas durante a reação pode volatilizar impurezas de baixo ponto de ebulição (MOORE, 1995, p. 243-73) e contaminantes voláteis (YI, 1990, p. 1159-68), resultando em produtos de alta pureza (MOORE, 1995, p. 243-73; MERZHANOV, 1997, p. 1-27; YI, 1990, p. 1159-68). A TAB. 2.2 apresenta (SUBRAHMANYAM, 1992, p. 6249-58) as impurezas dos reagentes e dos produtos em sistemas com diferentes temperaturas adiabáticas. O MoSi_2 , que possui a menor T_{ad} , 1920 K, não apresentou purificação, que só começa a ser observada com o aumento da T_{ad} , nos demais sistemas.

A natureza exotérmica simples (MOORE, 1995, p. 243-73) das reações SHS evita o uso de equipamentos caros e sofisticados que atinjam altas temperaturas (YI, 1990, p. 1159-68) e resulta num processamento da ordem de segundos (MOORE, 1995, p. 243-73; YI, 1990, p. 1159-68) o que proporciona economia de custo e tempo.

Os altos gradientes térmicos e as rápidas taxas de resfriamento podem resultar em novas fases metaestáveis (MOORE, 1995, p. 243-73), estruturas fora de equilíbrio (MOORE, 1995, p. 243-73; YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p. 342-49) e altas concentrações de defeitos (MOORE, 1995, p. 243-73; MUNIR, 1988, p. 342-49). Este último, em princípio, proporciona um aumento de reatividade e sinterabilidade de pós produzidos por SHS, embora aparentemente não seja regra geral para todos os sistemas (YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p. 342-49).

A aplicação simultânea de pressão externa permite a obtenção de produtos densificados utilizando a energia química dos reagentes (YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p. 342-49; MOORE, 1995, p. 275-316). Entretanto, a maior limitação do processo é a alta porosidade dos materiais produzidos, tipicamente da ordem (MOORE, 1995, p. 275-316) de 50%. Esta é produzida por duas fontes principais: extrínseca e intrínseca (MOORE, 1995, p. 275-316).

A porosidade extrínseca pode ser causada pela porosidade do próprio compacto verde, evasão de gases, volatilização de impurezas, reagentes ou produtos durante a reação. Altas taxas de evolução gasosa conduzem a uma maior formação de porosidades.

TAB. 2.2: Impurezas de reagentes e produtos de diversos sistemas e suas T_{ad}

(a) Silicetos									
Compostos		Impurezas (% em peso)						$T_{ad}(K)$	
		Mg	Ca	Mn	Sb	B	Cu		
MoSi ₂	reagente	0.004	0.012	0.0042	-	0.0056	0.0056	1920	
	produto	0.0038	0.012	0.0042	-	0.0056	0.0056		
ZrSi ₂	reagente	0.025	0.04	0.002	-	0.016	0.03	2100	
	produto	0.0007	0.02	0.001	-	0.004	0.018		
Ti ₅ Si ₃	reagente	0.05	0.15	0.0028	0.13	0.018	0.05	2500	
	produto	0.0009	0.028	0.0007	0.07	0.0002	0.0008		

(b) Carbetos									
Compostos		Impurezas (% em peso)						$T_{ad}(K)$	
		Mg	Ca	Cu	B	Mn	Pb		Sn
Ta ₂ C	reagente	0.014	0.031	0.0017	0.016	0.0086	0.0015	0.0028	2600
	produto	0.011	0.022	0.001	0.0011	0.006	0.0009	0.0018	
TaC	reagente	0.01	0.03	0.0012	0.016	0.008	0.001	0.002	2700
	produto	0.0084	0.0022	0.0009	0.0012	0.006	0.0008	0.0017	
TiC	reagente	0.0220	0.046	0.0012	0.065	0.0032	-	-	3210
	produto	0.021	0.042	-	0.016	0.0028	-	-	
ZrC	reagente	0.008	0.055	0.003	0.0028	0.0028	-	-	3400
	produto	0.003	0.034	0.002	-	0.001	-	-	

(c) Boretos									
Compostos		Impurezas (% em peso)						$T_{ad}(K)$	
		Mg	Ca	Mn	Sb	Cu	Pb		Sn
NbB ₂	reagente	0.02	0.008	0.004	-	0.0013	-	-	2400
	produto	0.0058	0.001	-	-	-	-	-	
TaB ₂	reagente	0.01	0.008	0.006	-	0.012	0.008	0.005	2700
	produto	0.006	-	0.001	-	-	0.0001	-	
TiB ₂	reagente	0.0056	0.09	0.0028	0.007	0.012	-	-	3190
	produto	0.001	0.04	0.0004	-	-	-	-	
ZrB ₂	reagente	0.003	0.06	0.0038	-	0.003	-	-	3310
	produto	0.0002	0.028	0.011	-	-	-	-	
TiB	reagente	0.003	0.0056	0.0035	0.1	0.01	-	-	3350
	produto	0.0006	0.025	0.0012	0.02	-	-	-	
HfB ₂	reagente	0.004	0.06	0.004	-	-	-	-	3520
	produto	0.0001	0.015	0.004	-	-	-	-	

SUBRAHMANYAM, 1992, p. 6249-58

A porosidade intrínseca deve-se ao fato dos produtos apresentarem estrutura mais compacta que os reagentes, provocando uma mudança de volume pela diferença de densidade entre ambos.

Geralmente, quanto maior a entalpia de formação do produto, menor o seu volume molar (BOWEN, 1994). A TAB. 2.3 mostra (RICE, 1991, p. 6533-41) a variação volumétrica percentual e a relação entre as densidades teóricas dos produtos e dos reagentes.

2.3 TECNOLOGIAS SHS E SUA EFICIÊNCIA

Além da síntese de produtos com as composições químicas desejadas, o SHS pode promover a síntese de materiais com determinadas formas, tamanhos e propriedades (MERZHANOV, 1997, p. 1-27). Para isto, foram desenvolvidas mais de 30 variedades de processos SHS (MERZHANOV, 1995, p. 371-9; MERZHANOV, 1997, p. 1-27), que podem ser classificados em 6 tipos de tecnologias (TT), resumidas na TAB. 2.4.

Na síntese SHS, TT-1, o processo é realizado em reatores selados ou ao ar, normalmente produzindo aglomerados que posteriormente são reprocessados em pós usando métodos químicos ou mecânicos, sendo o procedimento mais usual em SHS (MERZHANOV, 1997, p. 1-27). Mais de 50 itens (MUNIR, 1988, p. 342-49; MOORE, 1995, p. 275-316) são produzidos desta forma, para sinterização, deposição gasotérmica e para uso como abrasivo e recobrimentos, como carbetos, nitretos e boretos.

A sinterização SHS, TT-2, consiste em conformar a mistura reagente num formato específico e conduzir o processo de maneira a manter a forma e o tamanho original (MERZHANOV, 1997, p. 1-27). Estes produtos são normalmente porosos mas altamente estáveis, como filtros para purificação de gases e líquidos, isolantes térmicos de alta temperatura e cerâmicas negras.

A TT-3, compactação SHS forçada, é realizada em moldes especiais, onde o produto ainda em combustão é compactado. A compactação uniaxial é a mais comum (MERZHANOV, 1997, p. 1-27; DUNMEAD, 1989, p. 2318), mas outras variantes também são usadas, como pressão isostática (ADACHI, 1990, p. 1451-2), forjamento (LASALVIA, 1992, p. 5592), extrusão, laminação, e explosão (MERZHANOV, 1997, p. 1-27; KUNRATH, 1996, p. 188-94; RABIN, 1990, p. 2156-7; MERZHANOV, 1990; KECSKES, 1990, p. 1274; GREBE, 1992, p. 2365).

TAB. 2.3: Variação volumétrica e de densidade na formação de produtos por SHS

Produto	$\Delta V\%$	ρ_p/ρ_r
Produtos cerâmicos obtidos a partir de reações elementares		
MoSi ₂	-40.6	1.39
SiC	-28.4	1.39
TiSi ₂	-27.5	-
TiC	-24.4	1.32
WC	-23.8	1.31
TiB ₂	-23.3	1.29
TiSi	-22.9	-
BC	-21.0	1.27
ZrSi ₂	-20.9	1.26
ZrB ₂	-20.4	-
VB ₂	-19.2	1.24
NbB ₂	-19.1	1.24
NbC	-17.4	-
ZrC	-17.0	-
Cr ₃ C ₂	-16.9	-
TaC	-15.1	1.18
CaB ₆	-14.8	1.17
W ₂ C	-9.7	1.11
B ₄ C	-8.3	1.09
AlB ₁₂	-6.3	1.07
BaB ₁₂	-4.2	-
Al ₄ C ₃	-1.7	1.02
Produtos intermetálicos obtidos a partir de reações elementares		
MnBi ₂	-78.1	-
NiAl	-12.6	-
TiAl	-5.3	-
Ni ₃ Al	-5.2	-
Re ₂ Hf	-2.2	-
Zr ₂ Be ₁₇	-1.8	-
Compósitos e produtos múltiplos		
3TiC + Al ₂ O ₃	-22 / -28	1.28 - 1.39
3TiB ₂ + 5Al ₂ O ₃	-27 / -28	1.37 - 1.39
9Fe + 4Al ₂ O ₃	-22	1.28
3Fe + Al ₂ O ₃	-19	1.23
ρ_p = densidade teórica dos produtos, ρ_r = densidade teórica dos reagentes		

RICE, 1991, p. 6533-41

TAB. 2.4: Tipos de tecnologias SHS

Tipo de tecnologia	Idéia básica	Produto final
TT-1 Síntese SHS	Reação da mistura reagente em reatores ou ao ar	Aglomerados, pós
TT-2 Sinterização SHS	Reação de uma mistura conformada e manutenção de seu formato	Artigos porosos
TT-3 Compactação SHS forçada	Reação da mistura reagente seguida por consolidação do produto	Compactos não porosos
TT-4 Metalurgia SHS	Queima de misturas aluminotérmicas que fundem o produto	Lingotes, artigos fundidos
TT-5 Soldagem SHS	Reação da mistura entre peças a serem unidas	Peças soldadas
TT-6 Transporte de gases SHS	Reação da mistura contendo agentes de transporte de gases	Pós, peças recobertas

MERZHANOV, 1995, p. 371-9; MERZHANOV, 1997, p. 1-27

Além de refratários, novos tipos de materiais foram obtidos, como macrocompósitos (MERZHANOV, 1997, p. 1-27) e FGM (MERZHANOV, 1997, p. 1-27; MOORE, 1995, p. 275-316).

Na metalurgia SHS, TT-4, são usadas misturas aluminotérmicas e as altíssimas temperaturas desenvolvidas, da ordem de 3000 a 3500 °C, fundem os produtos, aos quais são aplicados os processos metalúrgicos convencionais (MERZHANOV, 1997, p. 1-27; SUBRAHMANYAM, 1992, p. 6249-58). Podem ser produzidos, inclusive, tubos com duas camadas, cerâmica e metálica (DIETER, 1988, p. 363-73), como por exemplo aqueles em que a interna é de alumina e a externa, ferro.

Na soldagem SHS, TT-5, o produto SHS é usado como material de soldagem e o processo é conduzido num espaço entre os materiais a serem permanentemente unidos, normalmente metais refratários, como Ta, W, Nb e Mo (MERZHANOV, 1997, p. 1-27).

O TT-6, transporte de gases SHS, é baseado na introdução de aditivos especiais de transporte de gases e devido a sua presença na onda de combustão, compostos gasosos inicialmente surgem e em seguida se decompõem. Esta tecnologia é eficaz na deposição de coberturas de cromo e boreto de cromo de espessuras entre 10 e 100 µm em objetos de aço, como mancais, facas e brocas (MERZHANOV, 1997, p. 1-27).

Estas tecnologias não produzem apenas materiais conhecidos, mas também oferecem a possibilidade de criar novos tipos de materiais (MERZHANOV, 1995, p. 371-9; MERZHANOV, 1997, p. 1-27; MOORE, 1995, p. 275-316). Entretanto, apesar de seu

considerável progresso, os materiais produzidos com aplicações industriais, na Rússia, EUA e Japão, ainda estão em nível de produção piloto. Como exemplo pode-se obter pós de compostos inorgânicos, isolantes cerâmicos e bits para ferramentas de corte, dentre outros (MERZHANOV, 1995, p. 371-9). A única exceção é a produção de pós de ferritas, com 1,5 ton/ano (MERZHANOV, 1997, p. 1-27).

Um importante problema na introdução de novas tecnologias é a sua eficiência. Neste aspecto, a alta temperatura e taxa do processo SHS, o uso da energia química e a simplicidade dos equipamentos necessários predeterminam a eficiência técnica e econômica do SHS (MERZHANOV, 1997, p. 1-27). Esta é evidente, por exemplo, na produção de hidretos ou nitretos (MERZHANOV, 1997, p. 1-27). Os parâmetros tecnológicos são comparados na TAB. 2.5 para os 3 tipos de produção de pós de AlN: síntese SHS, síntese em forno (FS) e síntese plasmocímica (PCS). Os pós SHS são duas vezes mais baratos do que os produzidos em fornos e 4 vezes mais baratos do que os plasmocímicos. A TAB. 2.6 mostra (MERZHANOV, 1997, p. 1-27) os custos da produção de TiC e da ferrita Mn-Zn pelos métodos do forno e SHS. No uso do SHS, um possível aumento no custo da matéria prima é compensada pelo baixo consumo de energia de produção. A TAB. 2.7 apresenta (MERZHANOV, 1995, p. 371-9; MERZHANOV, 1997, p. 1-27) a razão entre o custo líquido da produção de alguns pós SHS em diferentes países e os preços mundiais de mercado destes produtos. Os resultados indicam a alta lucratividade da produção SHS.

TAB. 2.5: Parâmetros industriais dos processos SHS, FS e PCS para a produção de AlN

Parâmetro	SHS	FS	PCS
Consumo de matéria prima			
Al (Kg/Kg)	0,7	0,9	1,5
N ₂ (m ³ /Kg)	0,9	1,65	12,3
Consumo de energia elétrica (kWh/Kg)	0,5	31	150
Consumo de mão-de-obra (relação unitária)	1	1,4	3,5
Número de etapas tecnológicas	8	18	5
Eficiência (Kg/h)	4	1	0,75
Duração da etapa tecnológica (h)	0,6	2,5	0,5
Custo líquido do pó (relação unitária)	1	2	4

MERZHANOV, 1997, p. 1-27

TAB. 2.6: Custos de produção de TiC e Ferrita Zn-Mn; adaptado de Merzhanov

Material	Método		
	Forno	SHS	SHS
TiC *			
Preparação dos pós (Ti / Mg) (kWh/Kg)	-	11	16
Consumo de energia elétrica (kWh/Kg)	35	2	3
Custo líquido do pó (relação unitária)	2,7	1	1,23
Ferrita Zn-Mn **	Forno	SHS	
Produção do pó (Fe) (kWh/Kg)	-	1	
Consumo de energia elétrica (Kwh/Kg)	12	0,04	
Reprocessamento do pó (kWh/Kg)	1	1,2	
Custo líquido do pó (relação unitária)	5,8	1	

* Forno: $TiO_2+3C \rightarrow TiC+2CO$
* SHS: $Ti+C \rightarrow TiC$ e $TiO_2+2Mg+C \rightarrow TiC+2MgO$
** Forno: $Fe_2O_3+0,73MnO+0,27ZnO \rightarrow Mn_{0,73}Zn_{0,27}Fe_2O_4$
** SHS: $0,8Fe+0,6Fe_2O_3+0,73MnO+0,27ZnO \rightarrow Mn_{0,73}Zn_{0,27}Fe_2O_4$

MERZHANOV, 1997, p. 1-27

TAB. 2.7: Eficiência econômica da produção SHS

Materiais	Razão entre o custo do produto e o preço mundial de mercado				
	Rússia	EUA	Coréia	China	Índia
AlN (pó)	0,10-0,12	0,16-0,20	0,13-0,15	0,10-0,13	0,10-0,12
WC(pó)	0,15-0,18	0,27-0,30	-	-	-
WC (lingotes)	0,15-0,22	-	-	0,25-0,29	-
Ti-WC	0,10-0,12	-	-	-	-
TiB ₂ (pó)	0,20-0,25	-	-	0,39-0,41	-
BN (pó)	0,20-0,25	0,75-0,80	-	0,28-0,31	0,31-0,33
Ferritas	0,25-0,30	-	-	0,45-0,47	-

MERZHANOV, 1995, p. 371-9; MERZANOV, 1997, p. 1-27

2.4 FUNDAMENTOS DO SHS

2.4.1 TEMPERATURA DE IGNIÇÃO

Se um compacto de uma mistura reagente for aquecido lentamente, os produtos se formam em taxas muito baixas, e o calor da reação exotérmica é dissipado devido às perdas para as vizinhanças. Entretanto, se a taxa de aquecimento for suficientemente alta para permitir que uma camada reagente atinja rapidamente a temperatura para que a reação química possa ocorrer, então o calor liberado pela reação pode aumentar a temperatura, facilitando ainda mais a reação. Este processo está esquematicamente representado (DARREN, 1991) na FIG. 2.1.

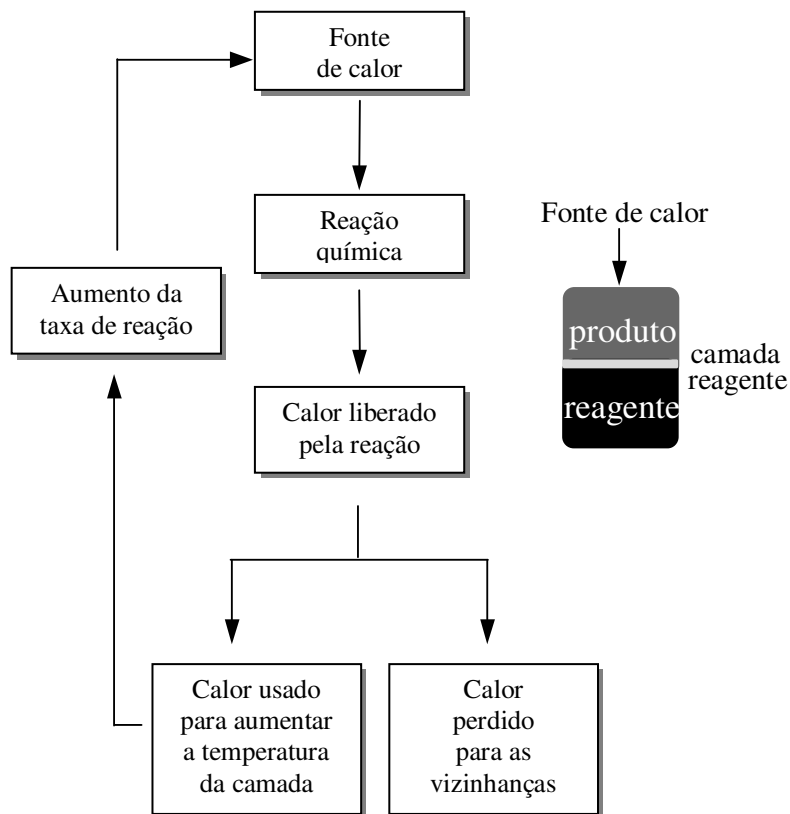


FIG. 2.1: Representação esquemática do fluxo de calor na T_{ig} .

Portanto, tão logo a taxa da reação química e consequentemente, a taxa de geração de calor exceda a taxa de perda de calor para a vizinhança, a reação torna-se auto sustentada. A temperatura na qual esta transição ocorre é a temperatura de ignição (T_{ig}). Em alguns sistemas, a reação acontece uma vez que um dos reagentes esteja na fase líquida, embora esta não seja uma condição necessária (DARREN, 1991). Em contrapartida, existe um valor máximo de energia utilizada para a ignição, acima da qual os reagentes vaporizam (DARREN, 1991), sem reagir.

2.4.2 TEMPERATURA ADIABÁTICA

Devido à natureza altamente exotérmica das reações SHS, temperaturas muito altas podem ser atingidas em tempos muito curtos, de 2 a 3 s. Com isto, é razoável admitir que estas reações formem um sistema isolado termicamente porque há pouco tempo para o calor se dispersar para as vizinhanças e desta forma a máxima temperatura que o sistema pode atingir é a temperatura adiabática, T_{ad} (MOORE, 1995, p. 243-73; YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p. 342-9).

O calor gerado por uma reação a uma temperatura T é dado pela EQ. 2.9:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.9)$$

Onde: ΔH_T^0 é a entalpia de formação do produto a uma temperatura T

$\Delta H_{f,298}^0$, a entalpia de formação do produto a 298 K

ΔC_p , a variação da capacidade calorífica entre o produto e o reagente

Para um sistema adiabático, $\Delta H_T^0 = 0$ e, assim, rearranjando a EQ. 2.9, obtém-se a EQ. 2.10, utilizada para calcular a T_{ad} :

$$-\Delta H_{f,298}^0 = \int_{298}^{T_{ad}} C_p(\text{produto})dT \quad (2.10)$$

Onde $C_p(\text{produto})$ é capacidade calorífica do produto no estado sólido.

A FIG. 2.2 mostra uma representação esquemática do cálculo da temperatura adiabática (MUNIR, 1989, p. 277-365; MUNIR, 1988, p. 342-9), na qual o calor envolvido na reação aquece o produto até a T_{ad} , ao longo da curva entalpia - temperatura do produto até o ponto onde a entalpia deste iguala-se à entalpia dos reagentes à T_0 (temperatura inicial, ou de pré aquecimento). A sua medida é realizada tomando-se uma vertical da T_0 até a entalpia dos reagentes (a→b), uma linha horizontal até a entalpia dos produtos (b→c) e os valores de T_{ad} podem ser lidos de uma linha vertical até o eixo da temperatura (c→d). Normalmente, as temperaturas adiabáticas são calculadas em função de $T_0 = 298$ K. A TAB. 2.8 apresenta os valores das T_{ad} de diversos compostos (MUNIR, 1989, p. 277-365, MUNIR, 1988, p. 342-9).

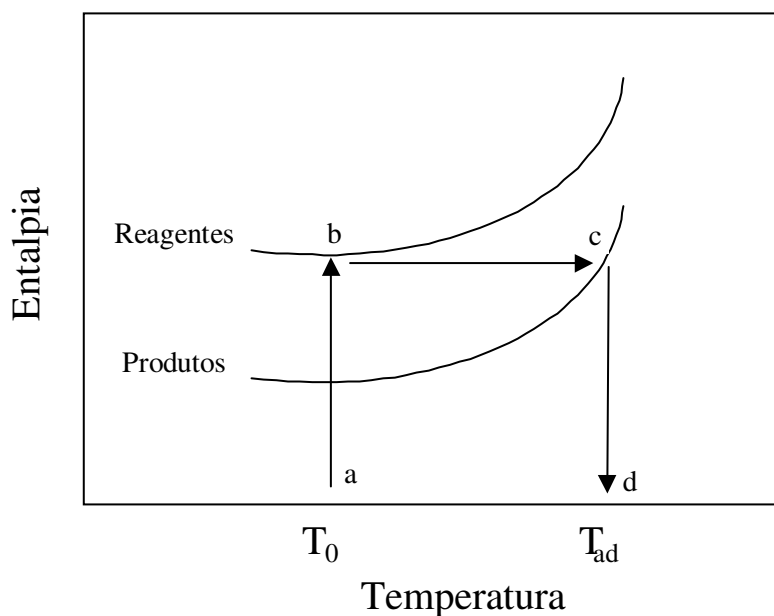


FIG. 2.2: Representação esquemática do cálculo da T_{ad} .

TAB. 2.8: Temperatura adiabática de alguns compostos

Composto	T _{ad} (K)	Composto	T _{ad} (K)
WC	1000	MoSi ₂	1900
SiC	1800	NbSi ₂	1900
HfC	3900	Ti ₅ Si ₃	2500
TaC	2700	AlN	2900
Al ₄ C ₃	1200	Be ₃ N ₂	3200
TiC	3210	TaN	3360
MoB	1800	NbN	3500
TaB ₂	3370	BN	3700
B ₄ C	1000	Si ₃ N ₄	4300
LaB ₆	2800	TiN	4900
TiB ₂	3190	ZrN	4900
ZrB ₂	3310	HfN	5100
NbB ₂	2400		

MUNIR, 1989, p. 277-365; MUNIR, 1988, p. 342-9

Os cálculos da T_{ad} dependem dos seguintes critérios (MUNIR, 1988, p. 342-9):

(a) T_m > T_{ad}. Se a temperatura de fusão (T_m) do produto for maior que sua T_{ad}, então a EQ. 2.10 é válida.

(b) T_m = T_{ad}. Uma fração do produto deverá estar na fase líquida e o cálculo deverá ser realizado pela EQ. 2.11:

$$-\Delta H_{f,298}^0 = \int_{298}^{T_{ad}} C_p(\text{produto})dT + v\Delta H_m \quad (2.11)$$

Onde: v é a fração do produto na fase líquida, neste caso, $0 < v < 1$

ΔH_m , o calor de fusão do produto

(c) T_{ad} > T_m. O cálculo deverá ser realizado pela EQ. 2.12:

$$-\Delta H_{f,298}^0 = \int_{298}^{T_m} C_p(\text{produto})dT + v\Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_{p,l}(\text{produto})dT \quad (2.12)$$

Onde $C_{p,l}(produto)$ é a capacidade calorífica do produto no estado líquido.

As aproximações acima mencionadas podem ser estendidas para outras transformações de fase, como sólido-sólido e sólido-gás. O primeiro caso pode ser facilmente ajustado incorporando-se o termo referente à entalpia de transformação, mas o último não, pois a massa reagente não é constante durante o processo e portanto, o cálculo da T_{ad} , neste caso, não é exato (MUNIR, 1988, p 342-9).

Os cálculos da T_{ad} normalmente são feitos à temperatura ambiente e pressão atmosférica (298 K e 1 atm). Porém, em algumas reações fracamente exotérmicas (NiTi, CuAl e SiC por exemplo), a ignição só poderá ocorrer quando a temperatura inicial dos reagentes for elevada acima de 298 K. Neste caso, a EQ. 2.10 deve ser modificada na forma da EQ. 2.13:

$$-\Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^{T_0} C_p(reagente)dT = \int_{298}^{T_{ad}} C_p(produto)dT \quad (2.13)$$

Onde $C_p(reagente)$ é a capacidade calorífica do reagente.

Da mesma forma que na EQ. 2.10, devem ser incorporados, quando necessário, os termos referentes às entalpias de transformação.

Apesar da T_{ad} ser raramente atingida devido às perdas de calor, esta pode ser utilizada como uma indicação usual da temperatura da frente de combustão. Serve, também, para averiguar se a síntese de um dado material pode ser realizada de forma auto-propagada. A partir de dados experimentais, Merzhanov (1975) sugeriu que uma reação de combustão só será auto-sustentada se $T_{ad} \geq 1800$ K. Ao analisar este problema, Munir (1988, p. 342-9) descobriu que, especialmente para materiais com pontos de fusão muito altos, ou seja, para os casos em que a T_{ad} é menor que a temperatura de fusão do produto, a relação entre a razão do calor de formação do produto e sua capacidade calorífica a 298 K, ou seja, $\Delta H_{f,298}^0 / C_{p,298}$ e a T_{ad} resultava numa relação linear (FIG. 2.3), indicando que nestes compostos, a capacidade calorífica apresenta relativa insensibilidade à temperatura. Utilizando o critério de Merzhanov, observa-se que nos sistemas onde $\Delta H_{f,298}^0 / C_{p,298} < 2000$ K, verifica-se que não ocorrerá uma reação auto-sustentada. Isto foi confirmado por observações experimentais (MUNIR, 1989, p. 277-365; MUNIR, 1988, p. 342-9), que descobriram que os materiais que satisfazem à esta condição, não formavam frentes de combustão auto-sustentadas sem o

auxílio de uma fonte de energia externa, confirmando, desta forma, o critério de Merzhanov. Portanto, esta relação pode ser usada como uma regra aproximada para a previsão de uma reação por SHS.

Bowen (1995, p. 3903-13), utilizando modelagem da reação SHS por propagação através de diferenças finitas, determinou um parâmetro que prediz se a formação do produto ocorrerá ou não por SHS, conforme a EQ. 2.14:

$$\frac{(T_{ad} - T_{ig})}{(T_{ig} - T_0)} \geq \frac{\bar{C}_p(\text{reagentes})}{\bar{C}_p(\text{produtos})} \quad (2.14)$$

Onde \bar{C}_p é a capacidade calorífica média nas respectivas faixas de temperaturas.

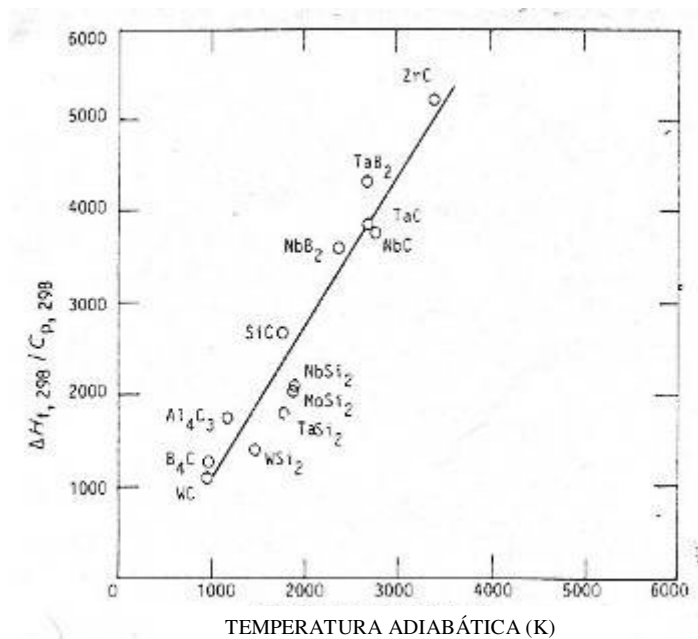


FIG. 2.3: A relação entre $\Delta H_{f,298}^0 / C_{p,298}$ e a T_{ad} .

Uma ampla faixa de valores de T_{ad} , T_{ig} , T_0 e \bar{C}_p foram utilizadas na modelagem e plotadas no gráfico de $(T_{ad} - T_{ig}) / (T_{ig} - T_0)$ vs \bar{C}_p (reagentes) / \bar{C}_p (produtos), conforme mostrado na FIG. 2.4 (a). A linha diagonal é o resultado da EQ. 2.14 e divide a região mapeada numa área onde o SHS é possível (SHS) e numa outra, onde o SHS não é possível (não-SHS). De forma a validar o modelo, foi necessário compará-lo aos resultados da literatura (BOWEN, 1995, p. 3903-13), listados na TAB. 2.9. Estes dados são apresentados graficamente na FIG. 2.4 (b), onde a ocorrência ou não do SHS foi prevista corretamente, exceto para a reação $Mo+2Si \rightarrow MoSi_2$, que é fracamente exotérmica. A reação $Si+C \rightarrow SiC$, que também é fracamente exotérmica, situa-se na área não-SHS e o método por explosão térmica tem de ser usado para promover a reação. A condição cinética da EQ. 2.14 para o SHS, possui uma fundamentação teórica mais válida do que as relações empíricas citadas anteriormente, além de incluir a influência do pré-aquecimento. Neste aspecto, a T_0 deve ser maior que 1000 °C, conforme a EQ. 2.14 e utilizando-se os dados da TAB. 2.9.

2.4.3 CARACTERÍSTICAS DA ONDA DE COMBUSTÃO

Na FIG. 2.5 (a) e (b) está representada esquematicamente a onda de combustão considerando-se a sua passagem por um ponto fixo numa reação sólida, propagando-se da direita para a esquerda, com velocidade U e associada a três parâmetros: temperatura T , taxa de geração de calor \dot{Q} e grau de conversão dos reagentes em produtos η , onde δ_w representa a espessura da frente da onda de combustão (MUNIR, 1989, p. 277-365; MOORE, 1995, p. 243-73; DUNMEAD, 1992, p. 175-9). Três áreas principais são destacadas: I) Zona de aquecimento, II) Zona de combustão e III) Produtos finais. As características e larguras das mesmas dependem fortemente da barreira de energia de ativação do sistema.

A FIG. 2.5 (a) apresenta a estrutura de uma onda estável, que ocorre em sistemas com baixa barreira de energia de ativação. A temperatura sobe de T_0 até T_{ig} , dando início à reação e aumenta drasticamente até T_c , usualmente menor que a T_{ad} . Ao mesmo tempo, a taxa de geração de calor, \dot{Q} , assim como o grau de conversão dos reagentes em produtos, η , ocorrem dentro dos limites da frente de combustão, δ_w , evidenciando que a reação está completa logo após a passagem da frente de onda. Este tipo de síntese ocorre tipicamente numa zona de combustão relativamente estreita.

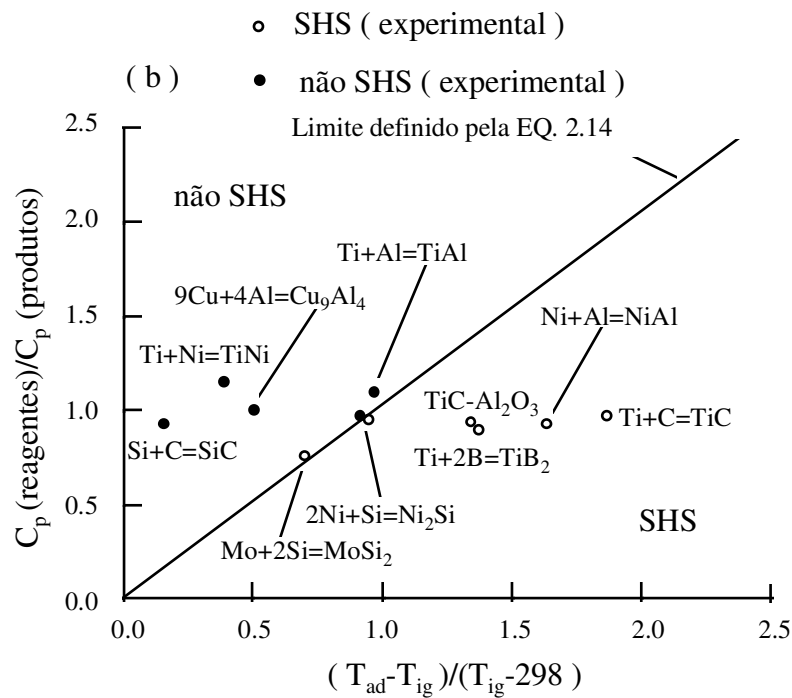
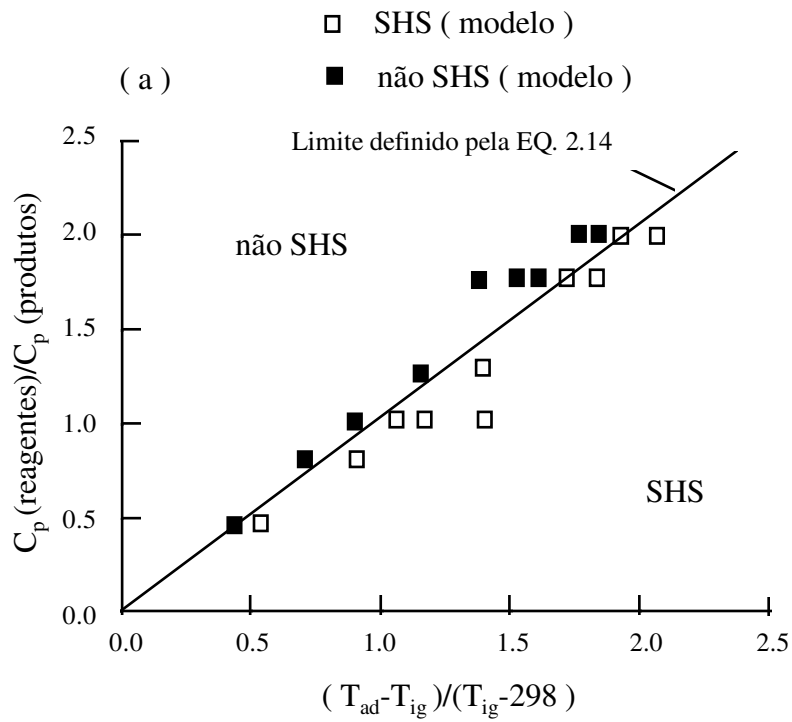


FIG. 2.4: (a): Áreas onde o SHS ocorre ou não; (b) reações plotadas no gráfico.

TAB. 2.9: Parâmetros de SHS para diversos sistemas.

Reação	T_{ad} (K)	T_{ig} (K)	$\frac{(T_{ad} - T_{ig})}{(T_{ig} - 298)}$	$\frac{C_p(\text{reagentes})}{C_p(\text{produtos})}$	SHS
$\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$	1800	1573	0.20	0.89	NÃO
$\text{Ti} + \text{Ni} \rightarrow \text{TiNi}$	1552	1183	0.42	1.14	NÃO
$9\text{Cu} + 4\text{Al} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Al}_4$	1103	821	0.54	0.93	NÃO
$3\text{ZrO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow 3\text{ZrC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	2000	1193	0.90	0.93	NÃO
$\text{Ti} + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}$	1518	913	0.98	1.05	NÃO
			1.12, $T_0 = 373$	1.05	SIM
$\text{Mo} + 2\text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2$	1913	1217	0.76	0.82	SIM
$2\text{Ni} + \text{Si} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Si}$	1600	965	0.95	0.91	SIM
$\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$	1911	900	1.68	0.85	SIM
$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	3210	1300	1.91	0.89	SIM
$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	3200	1573	1.29	0.81	SIM
$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	2390	1173	1.39	0.89	SIM

BOWEN, 1995, p. 3903-13

A FIG. 2.5 (b) descreve o caso de sistemas com alta barreira de energia de ativação, com onda de propagação instável. Nestes, a reação é apenas parcialmente completa nos limites da frente de onda, δ_w . Na zona de combustão, a taxa de geração de calor, \dot{Q} , possui duas componentes. A primeira é idêntica ao caso anterior, onde \dot{Q} aumenta até um valor máximo e a segunda, é uma função de decaimento exponencial, que tende lentamente a zero após a passagem da onda de combustão. Tanto T quanto η continuam a aumentar fora dos limites da mesma, ou seja, a reação continua ocorrendo, mesmo após a passagem da frente de onda. A conversão total dos reagentes ($\eta = 1$) só ocorre numa região chamada de pós-queima, pois as amostras que reagem sob este mecanismo continuam a brilhar após a passagem da frente de reação.

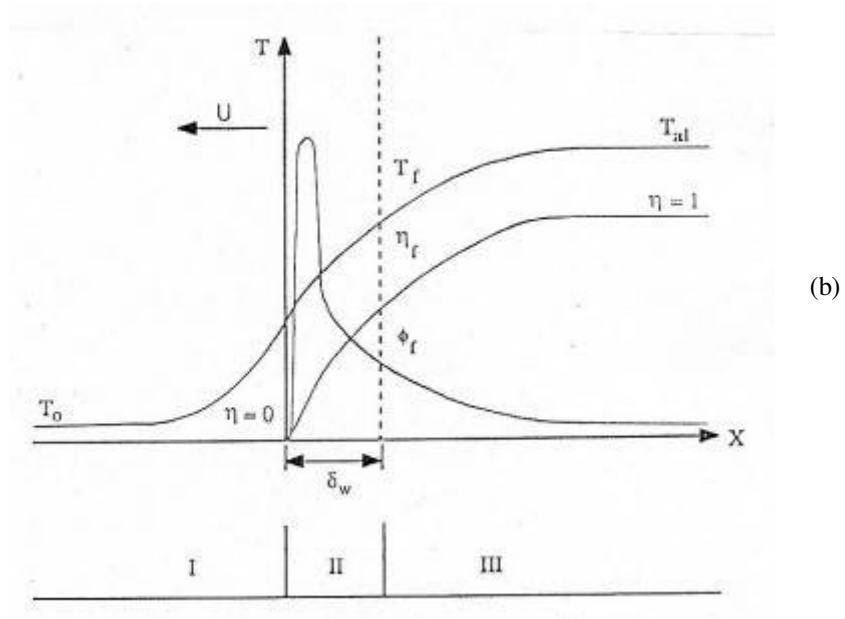
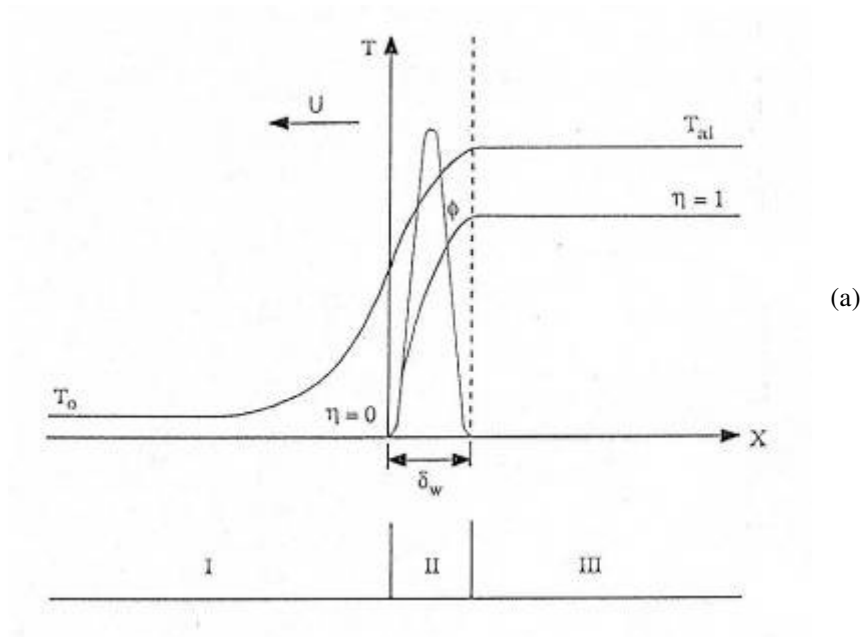


FIG. 2.5: Representação esquemática da propagação da onda; (a) estável; (b) instável.

Alguns exemplos de parâmetros que afetam a barreira de energia de ativação aparente e induzem um efeito de pós-queima são: densidade do compacto verde, temperatura inicial e granulometria (MUNIR, 1989, p. 277-365; DUNMEAD, 1992, p. 175-9), sendo o efeito provocado por este último, mostrado na FIG. 2.6. Quando este é de 45 μm , percebe-se uma estreita zona de combustão com alto grau de conversão. Enquanto o tamanho de partícula aumenta, a zona de combustão torna-se mais larga e a conversão na região de pós-queima torna-se significativa.

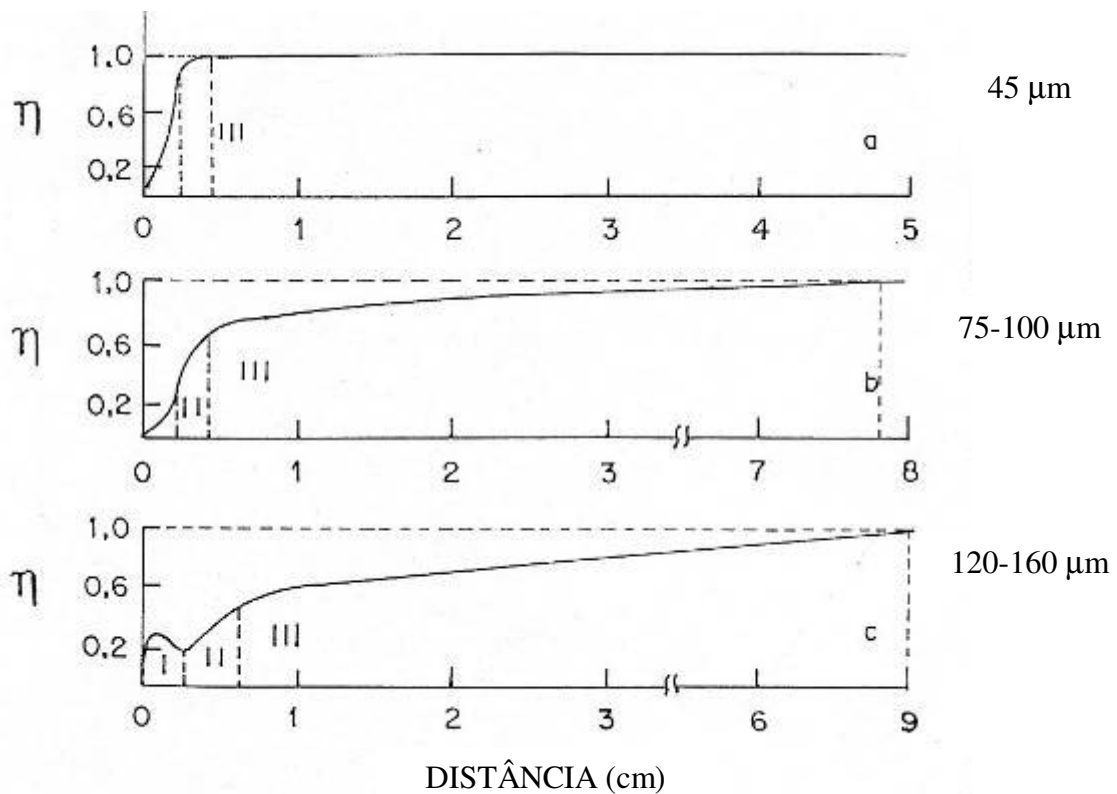


FIG. 2.6: Grau de conversão (η) numa amostra de Ti + C, durante uma reação SHS.

Estes dois modelos de síntese por combustão têm sido confirmados por resultados de perfis de temperatura (TPA – Temperature Profile Analysis) e de análises de grau de conversão. A FIG. 2.7 (a) e (b) mostra os perfis de temperaturas para a síntese de TiC e TiN, respectivamente (DUNMEAD, 1992, p. 175-9). Enquanto a primeira apresenta um rápido decréscimo de temperatura após a passagem da frente da onda de combustão, a última apresenta um comportamento diferente. Observações visuais (MUNIR, 1988, p. 342-9) e simultâneas análises termogravimétrica e por microsonda (DUNMEAD, 1992, p. 175-9) mostraram que a reação continua mesmo após a passagem da frente da onda.

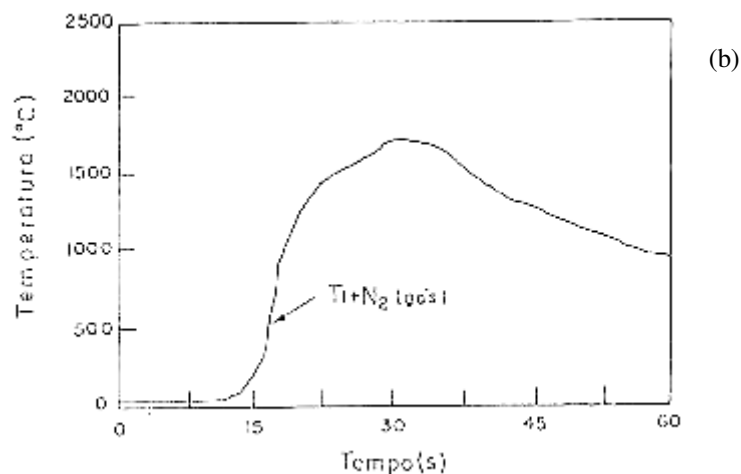
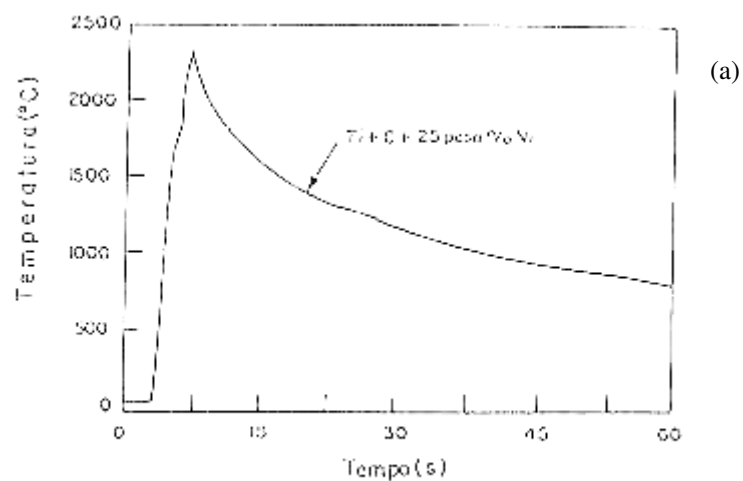


FIG. 2.7 (a) e (b): Perfis de temperatura da reação SHS.

Além de ser influenciado pelo controle cinético (associado com reações incompletas), o perfil de temperatura também pode ser afetado por transformações de fase (MUNIR, 1989, p. 277-365; MERZANOV, 1997, p. 1-27), que podem levar à chamada combustão em degrau (MUNIR, 1989, p. 277-365).

Dois perfis básicos de temperaturas (MUNIR, 1989, p. 277-365, MERZANOV, 1997, p. 1-27) são apresentados na FIG. 2.8 (a) e (b), onde T_p é a temperatura de transformação. O primeiro tipo (a) representa as reações onde a transformação ocorre abaixo da T_{ig} (ou seja, à frente da onda de combustão) enquanto o segundo (b), reações onde a transformação ocorre em função da reação de combustão, fazendo surgir um platô no perfil de temperatura. Um exemplo do tipo (a) é a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ do Ti, que pouco altera o perfil de temperatura (MUNIR, 1989, p. 277-365). Um exemplo do tipo (b) é a fusão do Ti e do B que ocorre no sistema Ti + B ou mesmo a formação de fases intermediárias (MUNIR, 1989, p. 277-365), como o TaB_2 e o NbB_2 durante a formação, respectivamente, do TaB_2 e do NbB_2 .

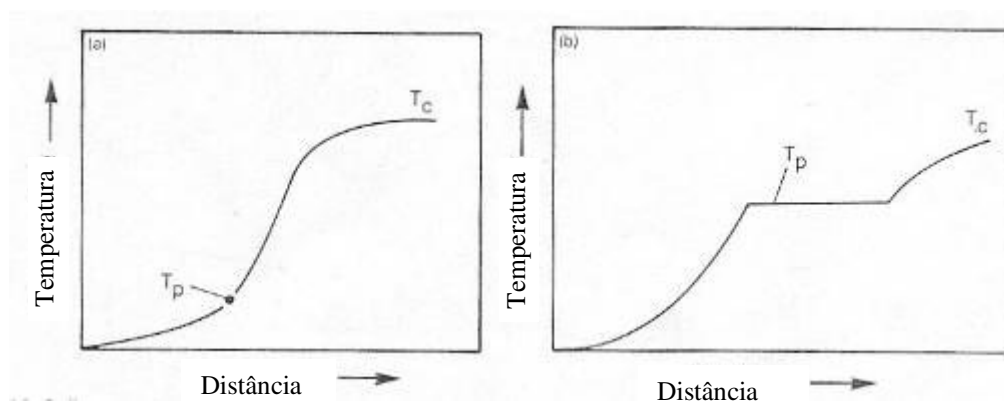


FIG. 2.8 (a) e (b): Perfis de temperatura da onda de combustão.

A difração de raios-X por radiação síncrotron (MUNIR, 1989, p. 277-365; MERZANOV, 1997, p. 1-27), durante o progresso da reação de combustão, também permite identificar a formação de fases intermediárias. Esta técnica consiste em focalizar o feixe em algum ponto da amostra durante o deslocamento da onda, com uma resolução temporal da ordem (MUNIR, 1989, p. 277-365) de 1 ms. O processo é caracterizado por uma família de padrões dinâmicos de difração detectados de diferentes pontos da onda, mas do mesmo ponto da amostra. Desta forma, é possível identificar a formação de fases intermediárias e estudar a cinética de transformação de fases durante o SHS. A FIG. 2.9 apresenta os padrões de difração obtidos da combustão do Ti ao ar (MERZANOV, 1997, p. 1-27). Nesta, a formação do produto final (TiO₂ rutilo), é antecedida pela formação de diversas fases intermediárias de oxinitretos de Ti.

2.4.4 ESTABILIDADE DA ONDA E MODOS DE COMBUSTÃO

Existem razões termodinâmicas e cinéticas que levam um sistema a ser ou a se tornar instável (MUNIR, 1989, p. 277-365). Termodinamicamente, as observações de Merzanov (1975) e Munir (1988, p. 342-9), conforme visto no item 2.4.2, limitaram às reações altamente exotérmicas a condição de auto-sustentação. As condições cinéticas podem ser, por exemplo, uma reatividade incompleta causada pela adição de diluentes, normalmente o próprio produto da combustão. O limite de propagação da onda (MUNIR, 1989, p. 277-365; MOORE, 1995, p. 243-73) é dado pela EQ. 2.15:

$$V_m \cong V_{ad} / 1,65 \quad (2.15)$$

Onde: V_m é a velocidade na qual o processo de combustão está no limite de ser extinto
 V_{ad} , a velocidade estável de combustão obtida sob condições adiabáticas

Entre os limites V_{ad} , onde a velocidade é constante e V_m , abaixo do qual a reação se extingue, a combustão sofre uma transição, que corresponde aos 2 modos de combustão das reações SHS: do estado estacionário (estável) para o não estacionário (instável) (MUNIR, 1989, p. 277-365; MOORE, 1995, p. 243-73; MUNIR, 1988, p. 342-9).

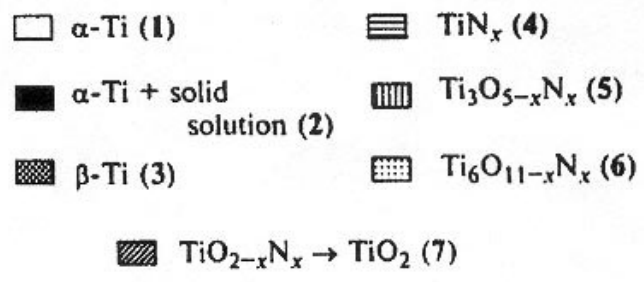
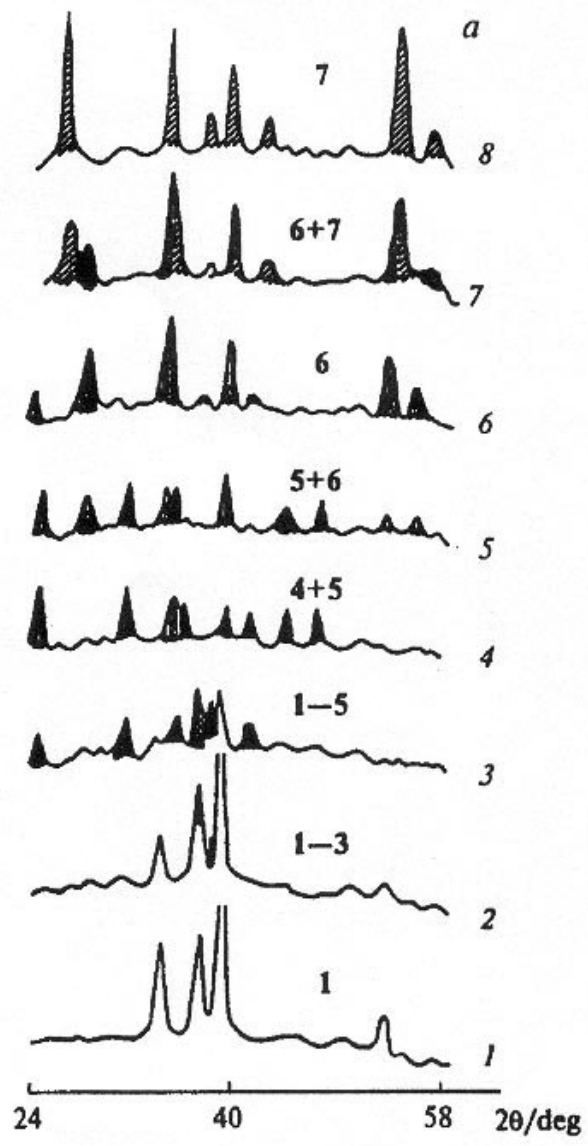


FIG. 2.9: Padrões dinâmicos de difração da combustão do Ti ao ar.

No primeiro caso, a onda propaga-se pelos reagentes com velocidade uniforme, numa faixa entre 0,1 e 20 cm/s, conforme as FIG. 2.10 (a) e 2.5 (a). No segundo caso, já mostrado na FIG. 2.5 (b), o deslocamento da onda não é uniforme com o tempo, podendo assumir uma das duas principais formas: oscilatória ou spin. A combustão oscilatória caracteriza-se por uma sucessão de extinções e ignições, com uma frequência menor que 10/s e uma velocidade média menor que 1 cm/s, sendo representada na FIG. 2.10 (b). O produto resultante apresenta uma estrutura com camadas planares. A combustão em spin, esquematizada na FIG. 2.10 (c) e (d), ocorre mais comumente em combustões gasosas, embora também ocorra em reações sólidas. A onda propaga-se num movimento espiralado a partir do ponto de ignição, numa velocidade aproximada de 1 cm/s, até o final da amostra. A evidência da combustão pode ser vista na superfície reagida, conforme a FIG. 2.11, que apresenta uma amostra de NiSi (MUNIR, 1989, p. 277-365).

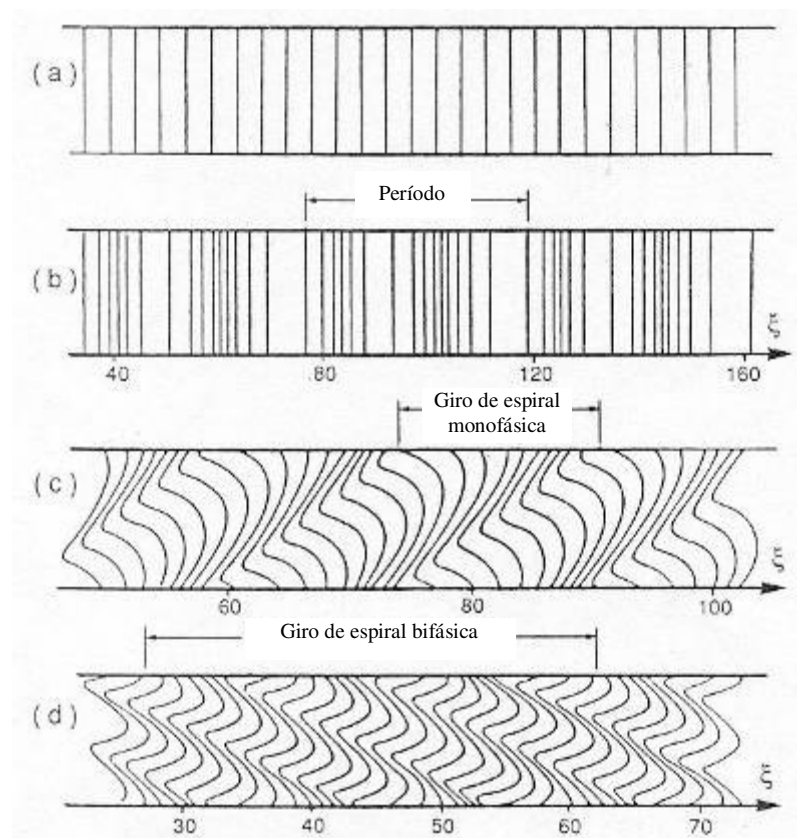


FIG. 2.10: Modos de combustão: (a) estável, (b) oscilatória, (c) e (d) spin.

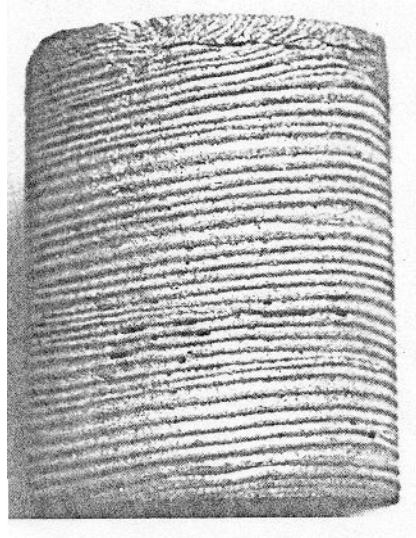


FIG. 2.11: Evidência da combustão em spin na superfície de uma amostra de NiSi.

Um parâmetro teórico, α_c , que determina a transição entre os regimes instável e estável a 298 K, para sistemas homogêneos, é definido como (YI, 1990, p. 1159-68; DARREN, 1991):

$$\alpha_c = \frac{R T_{ad}}{E_a} \left[9.1 \frac{C_p T_{ad}}{\Delta H} - 2.5 \right] \quad (2.16)$$

Sendo: R a constante universal dos gases

E_a a energia de ativação

C_p a capacidade calorífica

ΔH o calor da reação

Para $\alpha_c > 1$, a reação ocorre no modo estável, enquanto que para $\alpha_c < 1$, a combustão torna-se instável. A EQ. 2.16 foi confirmada experimentalmente, no estudo da combustão do NiAl (DARREN, 1991). A combustão é estável para $\alpha_c = 1,77$, mas torna-se oscilatória quando $\alpha_c < 1$. Usando-se a energia de ativação adimensional (β) e o calor de reação adimensional (γ), a EQ. 2.16 torna-se:

$$\alpha_c = 9,1 \gamma - 2,5 \beta \quad (2.17)$$

$$\text{Sendo: } \beta = \frac{C_p T_{ad}}{E_a}$$

$$\gamma = \frac{C_p R T_{ad}^2}{\Delta H E_a}$$

Os diferentes regimes de combustão dependem dos valores da energia de ativação e do calor da reação, conforme pode ser visto esquematicamente (DARREN, 1991) na FIG. 2.12. Para valores correspondentes à região I, o modo de combustão é estável e a velocidade da frente de propagação é constante. Na região II, a combustão ocorre no modo oscilatório, resultando em variações da frente de temperatura e na velocidade. A característica das oscilações na região III é muito complexa, resultando numa onda degenerada, levando à sua auto-extinção. A região IV corresponde à uma situação irrealística, na qual uma temperatura menor que o zero absoluto seria necessária para satisfazer à estas condições.

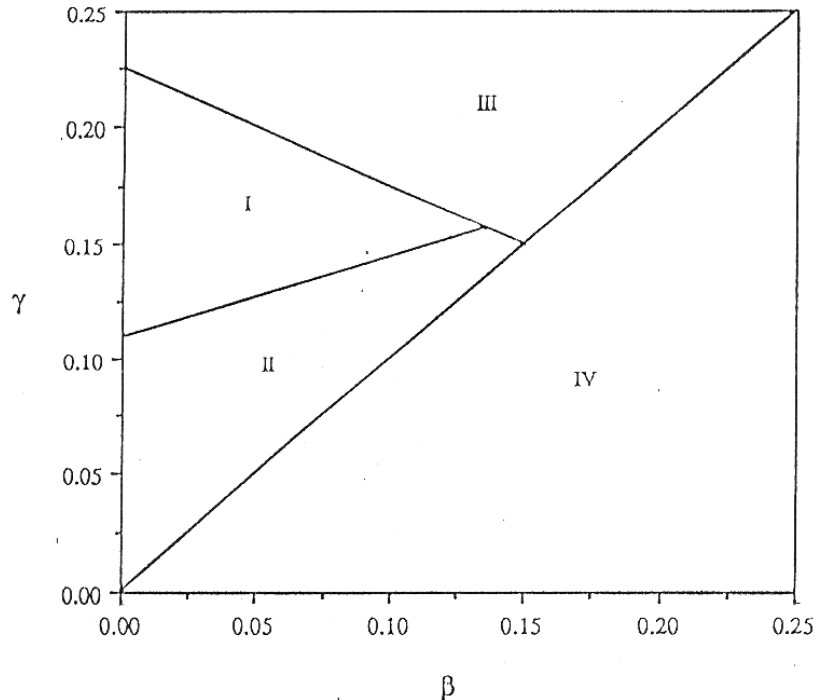


FIG. 2.12: Regimes de combustão: (I) estável, (II) instável oscilatório, (III) onda degenerada e (IV) fisicamente impossível.

2.4.5 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE COMBUSTÃO

A taxa de propagação da onda de combustão depende de critérios termofísicos e da transferência de calor. Considerando-se que as propriedades termofísicas dos reagentes sejam independentes da temperatura e que a perda de calor por convecção e radiação seja desprezível, a EQ. 2.18 foi desenvolvida para as reações de combustão auto-sustentadas (YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p 342-9; MOORE, 1995, p. 243-73), a partir da forma geral da equação de Fourier para a condução unidimensional de calor:

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Delta H \rho \kappa_0 (1 - \eta)^n \exp(-E_a/RT) \quad (2.18)$$

Onde: ρ é a densidade

κ , a condutividade térmica

κ_0 , uma constante pré - exponencial

T , a temperatura

x , a distância axial de propagação da onda

n , a ordem da reação

A EQ. 2.18 representa um balanço energético de calor, onde o lado esquerdo é um termo de acúmulo de calor, enquanto que o lado direito consiste nos termos de difusão e geração de calor. Como solução, apresentada na EQ. 2.19, chega-se à expressão da velocidade da onda, considerando-se que a largura da zona de combustão seja bem estreita em relação à zona de aquecimento (YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p. 342-9).

$$U^2 = f(n) \frac{C_p \kappa}{\Delta H} \frac{RT_c^2}{E_a} \kappa_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT_c}\right) \quad (2.19)$$

Onde: U é a velocidade da frente de combustão

$f(n)$, uma função dependente da ordem da reação (por exemplo, para $n = 0$, $f(n) = 2$, para $n = 1$, $f(n) \cong 1$, para $n = 2$, $f(n) \cong 0,73$)

A EQ. 2.19 mostra a forte dependência da velocidade com T_c . Portanto, a partir dos valores experimentais de U e T_c , E_a pode ser calculada, sendo possível tirar conclusões importantes sobre o mecanismo de reação predominante nas transformações de fase e em que faixa de temperaturas ocorre. Isto pode ser feito traçando-se um gráfico de Arrhenius $\ln(U/T_c)$ versus $1/T_c$, conforme ilustrado na FIG. 2.13, para o sistema Ti + C (DUNMEAD, 1989, p. 2318-24). O valor E_{a1} (124 ± 31 kJ/mol) indica o mecanismo de reação por solução-precipitação e o valor E_{a2} (364 ± 25 kJ/mol) indica o mecanismo por reação-difusão.

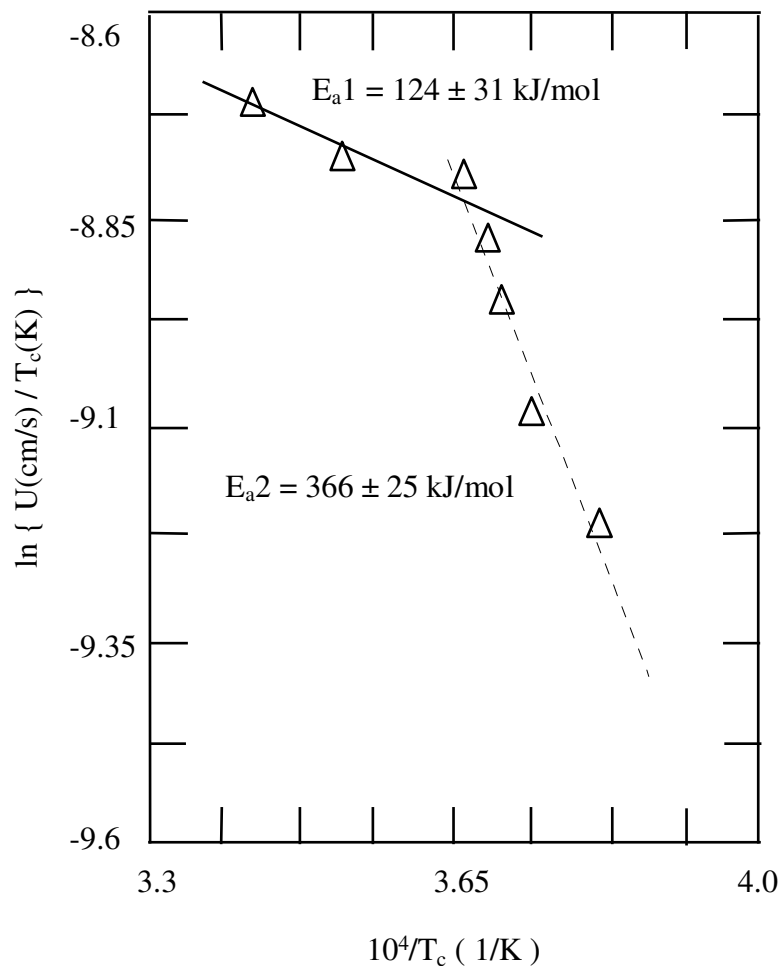


FIG. 2.13: Gráfico de Arrhenius do sistema Ti+C.

No entanto, a medida da velocidade da onda de combustão não é o único método de se determinar a energia de ativação do sistema e mesmo outros parâmetros cinéticos, como a difusividade térmica dos reagentes. Outro método é a análise dos perfis de temperatura (TPA). Nesta, podem ser utilizadas duas aproximações matemáticas, feitas respectivamente por Zenin (1981, p. 370-3) e Boddington (1986, p. 359-68). Esta última foi utilizada no sistema $Zr + 1,5B + \lambda TiB_2$ (onde λ representa valores entre 15 e 22 por cento em peso), com resultados compatíveis com o método anterior. Porém, os valores calculados para a energia de ativação, por ambos os métodos, só convergem quando a reação está confinada na zona de combustão, ou seja, quando não existe uma região de pós - queima, situação em que a TPA fornece um valor três vezes menor, em consequência da reação incompleta da onda de combustão.

A velocidade da onda de combustão varia de 0,6 (Mo, Nb ou Ta com B ou C) a 250 mm/s (Ti ou Zr com B ou C) (MUNIR, 1988, p. 342-9).

2.4.6 MECANISMOS DE REAÇÃO

O processo SHS freqüentemente apresenta reações não uniformes, ocorrendo sob condições de taxas extremamente altas de aquecimento e grandes gradientes de temperatura. Estas características, aliadas à complexidade da cinética da combustão, tornam o estudo dos mecanismos de reação sólida muito complexo, necessitando ainda de equipamentos dotados de tecnologia de ponta (YI, 1990, p. 1159-68; DUNMEAD, 1992, p. 175-9).

A maioria dos métodos de investigação existentes são baseados na medida da dependência da distribuição de temperatura e velocidade de queima nos parâmetros do processo ou no efeito dos aspectos físicos na combustão. Porém, estes métodos fornecem apenas informações indiretas sobre a reação, como por exemplo a determinação da energia de ativação (E_a) usando-se uma curva $\ln(U/T_c)$ versus $1/T_c$ para estimar os mecanismos da mesma, conforme mostrado na FIG. 2.13.

Outras técnicas têm sido desenvolvidas, baseadas em observações diretas da reação, como a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), o método eletrotermográfico, a análise de difração de raios-X por radiação síncrotron ou a extinção dos estágios intermediários da reação (DUNMEAD, 1992, p. 175-9).

Dependendo do estado físico dos reagentes na T_{ad} , as reações SHS podem ser classificadas nas seguintes formas (SUBRAHMANYAM, 1992, p. 6249-58):

(a) Reação sólido-sólido

Somente o mecanismo de difusão é possível nestas reações, exemplificadas pela EQ.2.20:



Uma vez que uma camada do produto tenha se formado entre os reagentes, a reação continua por difusão do(s) átomo(s) reagentes(s) através desta camada, levando a vagarosas cinéticas de reação. Por isto, dentre as reações SHS, este tipo é a que possui as mais baixas taxas de combustão e portanto as menores velocidades de propagação. No NbB₂ (sólido-sólido) esta é de 3,2-6,2 mm/s, enquanto no TiB₂ (sólido-líquido), é de 20-180 mm/s.

(b) Reação sólido-líquido

Estas reações são comuns em SHS de vários silicetos, carbetos e boretos produzidos por SHS, de acordo com a EQ. 2.21:



No caso dos 2 últimos, o elemento metálico está no estado líquido na T_{ad}, enquanto que em alguns silicetos o silício também está no estado líquido. Para estes sistemas, existem três mecanismos de reação teoricamente possíveis, sugeridos por Aleksandrov (1987, p. 557): reação-difusão, dissolução-precipitação e um modo misto, envolvendo os dois anteriores.

O mecanismo geralmente aceito (ADACHI, 1990, p. 1451-2; XIA, 2000, p. 507-12) de reação do sistema TiO₂-Al-C para a formação de TiC-Al₂O₃ e outros similares (XIA, 2000, p. 507-12) é composto de duas etapas. Inicialmente, conforme mostrado na EQ. 2.22, ocorre a reação termítica entre o Al líquido e o TiO₂ formando Al₂O₃ e Ti, ambos em fase líquida na T_{ad}. Em seguida, de acordo com a EQ. 2.23, procede-se a reação entre o C e o Ti líquido formando TiC sólido na presença de oxigênio. Posteriormente, o Al₂O₃ solidifica-se nos espaços existentes entre os grãos de TiC durante o resfriamento. Este mecanismo se identifica mais com o modelo reação-difusão e encontra-se representado (BORGES, 1993) na FIG. 2.14.



(c) Reação líquido-líquido

Muitos intermetálicos, em particular aluminetos de níquel, cobre e zircônio e alguns silicetos têm sido produzidos por estas reações (MUNIR, 1989, p. 277-365), conforme a EQ. 2.24:

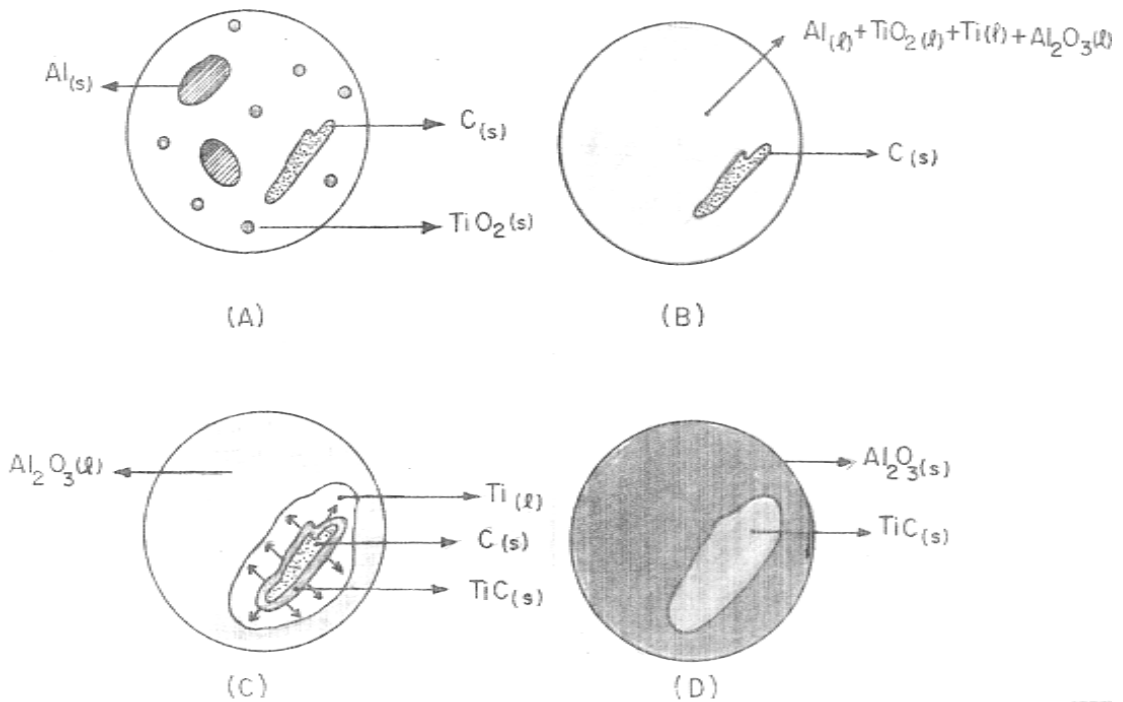


FIG. 2.14: Representação do mecanismo de reação do Al_2O_3 -TiC.

O mecanismo de reação do NiAl e do TiNi tem sido estudado em detalhes por diversos pesquisadores (MOORE, 1995, p. 243-73). O primeiro pela alta estabilidade térmica, resistência à corrosão e oxidação (MUNIR, 1989, p. 277-365) e o último pelas suas propriedades de memória de forma (SMA). Este tipo de liga altera a sua forma e propriedade devido a mudanças cristalográficas associadas a variações de temperatura, criando considerável potencial de uso em aplicações comerciais e militares (YI, 1990, p. 1159-68).

(d) Reação sólido (líquido)-gás

As mais numerosas pesquisas nestas reações são desenvolvidas na síntese de metais e nitrogênio (MOORE, 1995, p. 243-73), além de hidrogênio e deutério (MUNIR, 1989, p. 277-365), exemplificadas na EQ. 2.25:



Estas são altamente exotérmicas, como por exemplo a formação do TiN, com T_{ad} de 4900 K. Porém as altas temperaturas não são atingidas na prática devido à falta de adiabaticidade e à tendência dos nitretos e hidretos se dissociarem bem abaixo destas temperaturas à pressão atmosférica (MUNIR, 1989, p. 277-365; MOORE, 1995, p. 243-73).

Munir e Holt (1989, p. 277-365) mostraram que pressões acima de 2.000 atm são necessárias para uma completa conversão de muitos metais em nitretos, usando a relação da EQ. 2.26:

$$\eta = \left(\frac{1}{S}\right) P_{N/2} \left[\frac{\pi}{(1-\pi)} \right] \frac{V_m}{RT} \quad (2.26)$$

Onde: $P_{N/2}$ é a pressão do gás de nitrogênio

π , a porosidade inicial da amostra

V_m , o volume molar do metal

S, a razão estequiométrica do nitreto (moles de N por mol do metal na reação)

A FIG. 2.15 mostra o gráfico resultante da EQ. 2.26 para alguns nitretos. Outro importante parâmetro destas reações é a permeabilidade gasosa em função da porosidade da amostra, que é afetada diretamente pela fusão do metal (MUNIR, 1989, p. 277-365; MOORE, 1995, p. 243-73). Quando a T_{ad} é maior que a T_m do metal, como mostrado na FIG. 2.16 (a), que apresenta a variação do grau de conversão (η) de Ti em TiN com a densidade relativa dos compactos de Ti, apenas em densidades intermediárias de 58%, a máxima conversão é atingida. A densidades baixas, a fusão do Ti reduz a permeabilidade do gás, levando a um baixo grau de conversão, ocorrendo o mesmo a altas densidades, pelo grande empacotamento das partículas que dificulta o acesso do N_2 às regiões internas da amostra. Apenas este segundo efeito ocorre na ausência de fusão, como no caso do NbN, mostrado na FIG. 2.16 (b).

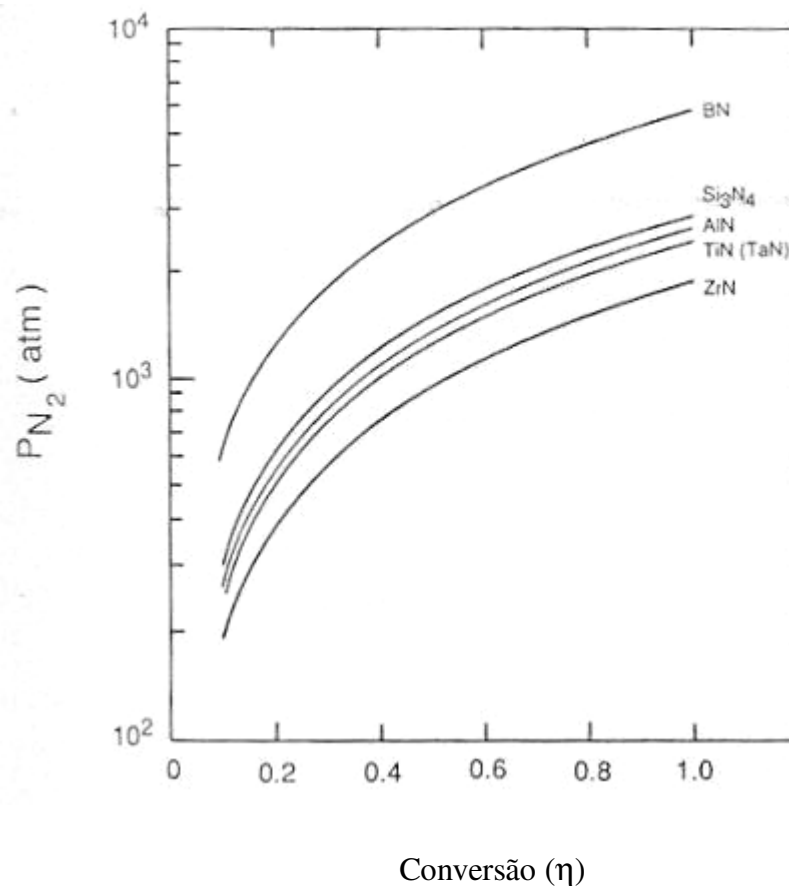


FIG. 2.15: Dependência do grau de conversão, η , com a pressão de N_2 para alguns nitretos.

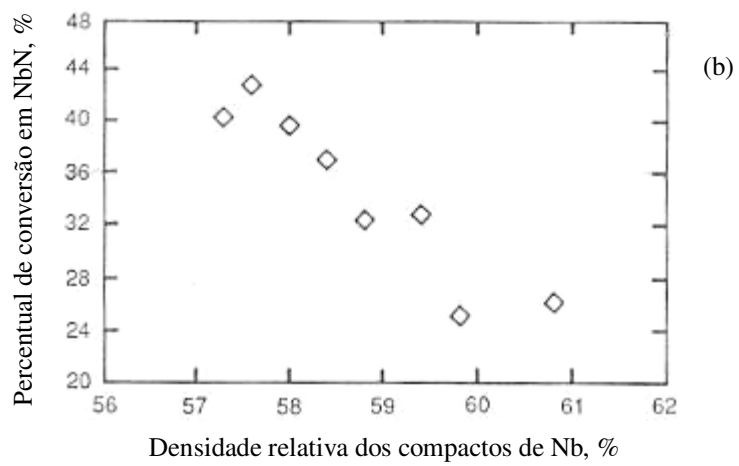
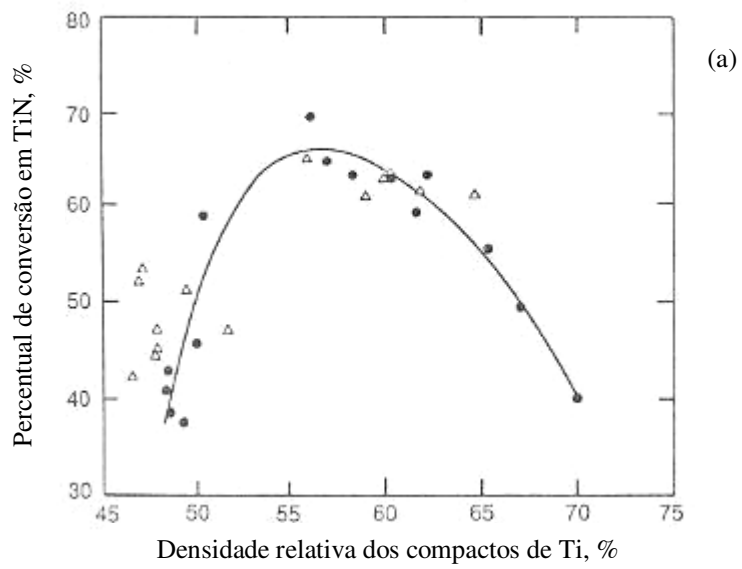


FIG. 2.16 (a) e (b): Efeito da densidade relativa na conversão do produto.

2.4.7 PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA

A FIG. 2.17 mostra, de uma maneira esquemática, a variação da velocidade de propagação da onda de combustão (U) e da temperatura de combustão (T_c) com as variáveis que influenciam o processo SHS (MUNIR, 1989, p. 277-365; MOORE, 1995, p. 243-73; YI, 1990, p. 1159-68; RICE, 1991, p. 6533-41). Tanto no eixo dos x quanto no eixo dos y , 0 e 1 indicam, respectivamente, ausência e uma grande quantidade da variável em questão.

(a) Razão estequiométrica.

Geralmente, qualquer desvio da razão estequiométrica reduz a T_{ad} . Estas misturas são usadas para completar a falta de reagentes devido à volatilização durante a combustão. Para compostos binários, como por exemplo o intermetálico NiAl (YI, 1990, p. 1159-68), a taxa máxima de combustão é atingida na composição estequiométrica, NiAl, enquanto que para o Ni_3Al ou o $NiAl_3$, a reação é incompleta.

(b) Diâmetro da amostra.

Tanto T_c quanto U aumentam com o diâmetro e permanecem constantes após um valor limite. Este valor depende do sistema de combustão. Baixas taxas de combustão em diâmetros menores são consequência das altas perdas radiais de calor (MUNIR, 1989, p. 277-365).

(c) Densidade do compacto.

O efeito da densidade é atribuído ao balanço entre as partículas possuírem contato suficiente para facilitar a reação mas nem tanto para levar a uma perda excessiva de calor da zona de combustão (RICE, 1991, p. 6533-41). Com isto, ocorre uma mudança da condutividade térmica do compacto verde com sua densidade (MOORE, 1995, p. 243-73) e conseqüentemente, a transferência de calor na zona de combustão. A baixas densidades, o calor da frente de combustão não é efetivamente transferido à zona de aquecimento e isto pode levar a uma combustão instável e à sua extinção. Resultados similares são obtidos a altas densidades devido à rápida transferência de calor da zona de combustão. Uma densidade intermediária é necessária para obter uma combustão estável (MOORE, 1995, p. 243-73; RICE, 1991, p. 6533-41).

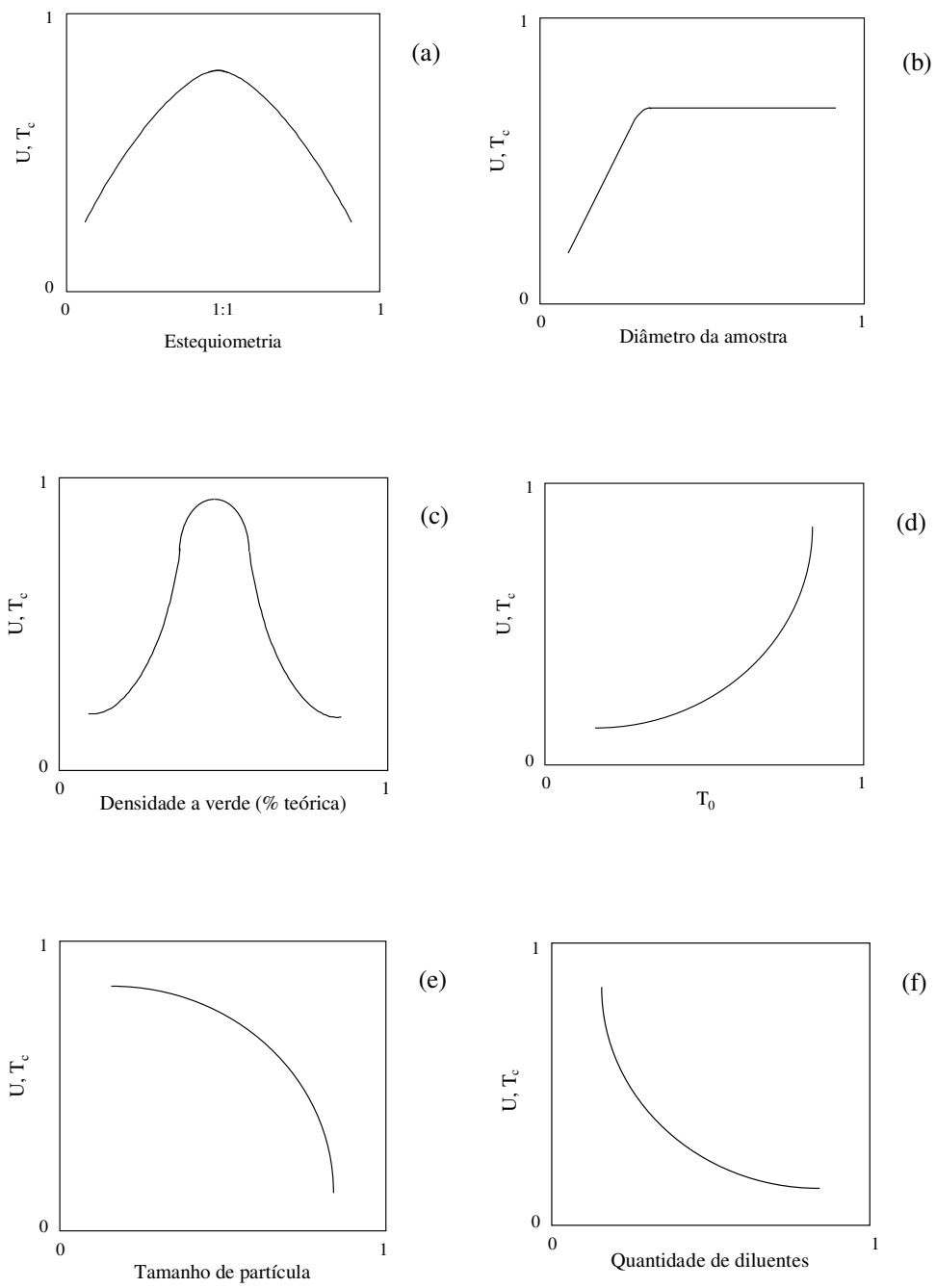


FIG. 2.17: Dependência de U e T_c com diversos parâmetros.

(d) Temperatura inicial (T_0).

Um aumento da T_0 levará a um aumento de energia do sistema e da estabilidade do processo, possibilitando maiores T_{ad} e U (MUNIR, 1989, p. 277-365; YI, 1990, p. 1159-68). Isto é especialmente importante para a síntese de reações fracamente exotérmicas ou quando altas T_c são desejadas. Este aumento da T_0 é um procedimento comum, sendo denominado pré-aquecimento do compacto (YI, 1990, p. 1159-68).

(e) Tamanho da partícula.

Mudanças no tamanho inicial de partícula resultam não apenas na variação na taxa de combustão e temperatura, mas também nas fases resultantes, tamanho de partícula final e estabilidade no processo de combustão, como resultado da mudança da condutividade térmica. Conforme o tamanho da partícula aumenta, o calor da reação pode não ser suficiente para levá-la à fusão e apenas parte desta irá fundir (RICE, 1991, p. 6533-41). Este fenômeno resultará na diminuição da temperatura de combustão, redução da velocidade da onda e redução do material reagido (MOORE, 1995, p. 243-73; RICE, 1991, p. 6533-41).

(f) Quantidade de diluentes.

A adição de reagente ou produtos em excesso como diluente é usado para controlar o processo de reação, como por exemplo diminuir a velocidade de propagação da onda, a temperatura de combustão para tornar a reação menos violenta e alterar a eficiência de conversão (MOORE, 1995, p. 243-73). A quantidade de diluente, normalmente, varia de 10 a 60% (YI, 1990, p. 1159-68).

2.5 SINTERABILIDADE DOS PÓS PRODUZIDOS POR SHS

A importância do SHS na tecnologia de materiais cerâmicos depende, em grande parte, da possibilidade de produzir pós que possuam um comportamento de densificação comparável ou superior aos obtidos pelos processos convencionais. Das características gerais do SHS, duas ressaltam a sua vantagem nesta aplicação:

(a) Simplicidade das instalações levando a um baixo investimento e reduzido custo operacional (YI, 1990, p. 1159-68).

(b) Pureza dos pós em comparação com os materiais iniciais (YI, 1990, p. 1159-68; SUBRAHMANYAM, 1992, p. 6249-58) e com outros métodos (YI, 1990, p. 1159-68).

O pó produzido por SHS usualmente é obtido na forma de aglomerados macios que podem ser facilmente pulverizados, resultando numa estreita distribuição de tamanho de partículas e num tamanho médio que não é nem muito pequeno nem tampouco grosseiro (PAMPUCH, 1993, p. 1277-85). Estas características conferem aos pós SHS excelente compressibilidade a frio. Estas vantagens são muito importantes porque elevados custos de pulverização aliados a um alto preço dos reagentes iniciais poderiam praticamente anular os ganhos de consumo de energia externa do processo em si. A sua composição, mais homogênea, leva a uma microestrutura mais homogênea dos produtos sinterizados, assim como densidades finais e propriedades superiores em relação aos obtidos por sinterização dos pós convencionais (MOORE, 1995, p. 275-316; PAMPUCH, 1993, p. 1277-85).

O SHS permite ainda a produção *in situ* de misturas de constituintes com aditivos de sinterização (DARREN, 1991). A sinterabilidade de pós é ainda melhorada quando o SHS é utilizado em sistemas onde ocorra solução sólida, como nos SiAlON's (LIS, 1991, p. 1658-64).

As melhores propriedades dos produtos sinterizados a partir de pós SHS conjuntamente com a economia de energia e a simplicidade de instalações para a produção dos pós tornam este método muito atrativo para a indústria cerâmica.

2.6 O COMPÓSITO Al₂O₃ - TiC

2.6.1 GENERALIDADES

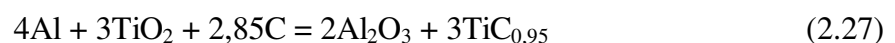
O compósito Al₂O₃-TiC consiste de grãos de carbetos finamente dispersos numa matriz de alumina (KIM, 1989, p. 1333-7), que exibe boa condutividade elétrica, alta dureza, alta resistência e tenacidade à fratura (ADACHI, 1990, p. 1451-2; RABIN, 1990, p. 2156-7; KIM, 1989, p. 1333-7; KORTH, 1992, p. 283-91) e alta resistência à abrasão (XIA, 2000, p. 507-12). Estas propriedades habilitam este compósito para o uso como cabeça de gravação na indústria eletrônica (XIA, 2000, p. 507-12; CHOI, 1994, p. 1761-6) e como ferramenta de corte (ADACHI, 1990, p. 1451-2; RABIN, 1990, p. 2156-7; XIA, 2000, p. 507-12; KIM, 1989, p. 1333-7; CHOI, 1994, p. 1761-6) em aplicações tais como usinagem final de superligas e torneamento de ferros fundidos e aços de alta dureza (LEE, 1988, p. 38-44).

O interesse crescente que este compósito vem despertando pode ser averiguado pela FIG. 2.18 (a), que mostra o número de trabalhos publicados desde 1975 agrupados por períodos de 5 anos, exceto pela última coluna, que apresenta o número de trabalhos em 2000, num total de 395. A sua produção por SHS também tem sido objeto crescente de estudo, conforme a FIG. 2.18 (b), que apresenta 28 publicações desde 1990 agrupadas por períodos de 5 anos, exceto pela última coluna, que apresenta o número de trabalhos em 2000. O APÊNDICE 1 descreve a metodologia utilizada na busca dos artigos.

2.6.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.6.2.1 ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO

Para a combinação dos pós precursores, Borges (1993) investigou os resultados de literatura da composição ideal para a produção do cerâmico TiC_x, em função do diagrama de fases, da difração de raios-X, densidade final do produto e dureza, adotando a razão C/Ti de 0,95, o que resultou na reação apresentada na EQ. 2.27:



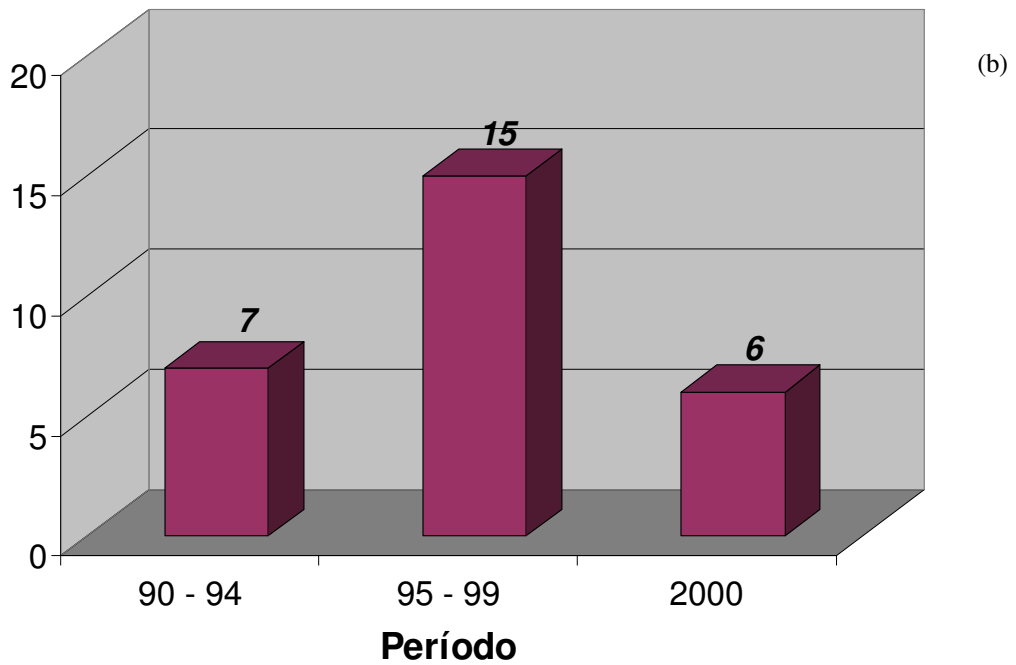
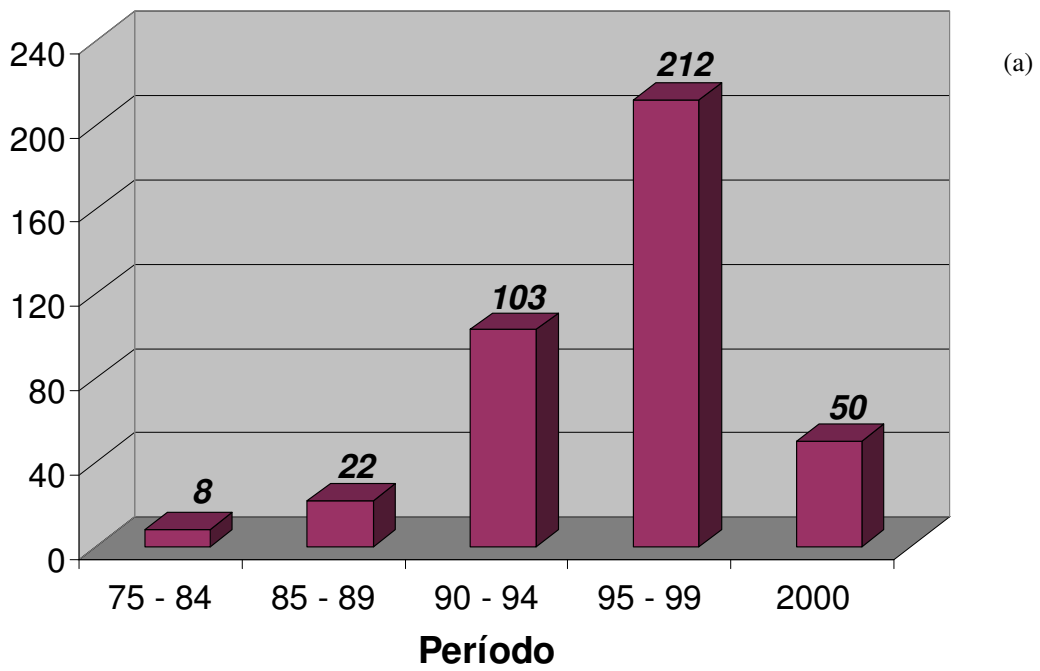


FIG. 2.18: (a) Trabalhos publicados sobre o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$; (b) trabalhos sobre o compósito, produzido por SHS.

Esta reação também foi utilizada em outros trabalhos (CASTRO, 1996; SCHNEIDER, 2000). Entretanto, a estequiometria normalmente empregada (XIA, 2000, p. 507-12; CHOI, 1994, p. 1761-6; BOWEN, 1996, p. 3791-3803; ZHOU, 1999, p. 4469-73; CUTLER, 1985, p. 712-28; LIANG, 1995, p. 233-9), tem sido a fornecida pela EQ. 2.28:



Nenhum destes trabalhos levou em consideração os resultados anteriores da produção do TiC_x . Provavelmente porque, na prática, considerando o percentual em volume do TiC no compósito (41,71%), as pequenas variações obtidas (BORGES, 1993) teriam pouco peso nas suas propriedades finais.

A TAB. 2.10 apresenta (BORGES, 1993; SCHNEIDER, 2000; KUBASCHEWSKI; 1967) um resumo das principais propriedades dos reagentes e produtos relativos à EQ. 2.28.

TAB. 2.10: Principais propriedades dos reagentes e produtos relativos à EQ. 2.28.

Reagentes	Al	TiO₂	C
T _m (°C)	659	1855	3550
Estrutura cristalina	CFC	Tetragonal	Amorfo
Densidade (g/cm ³)	2,70	3,84	1,95
Produtos	Al₂O₃	TiC	Al₂O₃ - TiC
T _m (°C)	2027	3150	-
Estrutura cristalina	Hexagonal	NaCl	-
Densidade (g/cm ³)	3,99	4,92	4,38
Tensão fratura (MPa)	345	400	680
Dureza Vickers (GPa)	20	15-22	19-22
Módulo Young (GPa)	414	414	414
Coef. exp. térm. (°C ⁻¹)	95.10 ⁻⁶	90.10 ⁻⁶	9,3.10 ⁻⁶

BORGES, 1993; SCHNEIDER, 2000; KUBASCHEWSKI; 1967

2.6.2.2 EFEITO DOS PRECURSORES

O efeito dos tipos de precursores na combustão deste compósito foi estudado por Choi e Rhee (1994, p. 1761-6), que usaram TiO_2 rutilo e anatase e carbono amorfo e grafite como fontes de TiO_2 e C, respectivamente. A FIG. 2.19 apresenta a temperatura adiabática para a reação, calculada em função (a) da quantidade de alumina diluente e (b) da temperatura inicial para uma diluição de 36% em peso de alumina, com TiO_2 anatase e rutilo. Os resultados indicam que a exotermicidade da amostra contendo anatase é ligeiramente superior àquela contendo rutilo, cerca de 25 K, exceto na região de fusão da alumina, 2327 K.

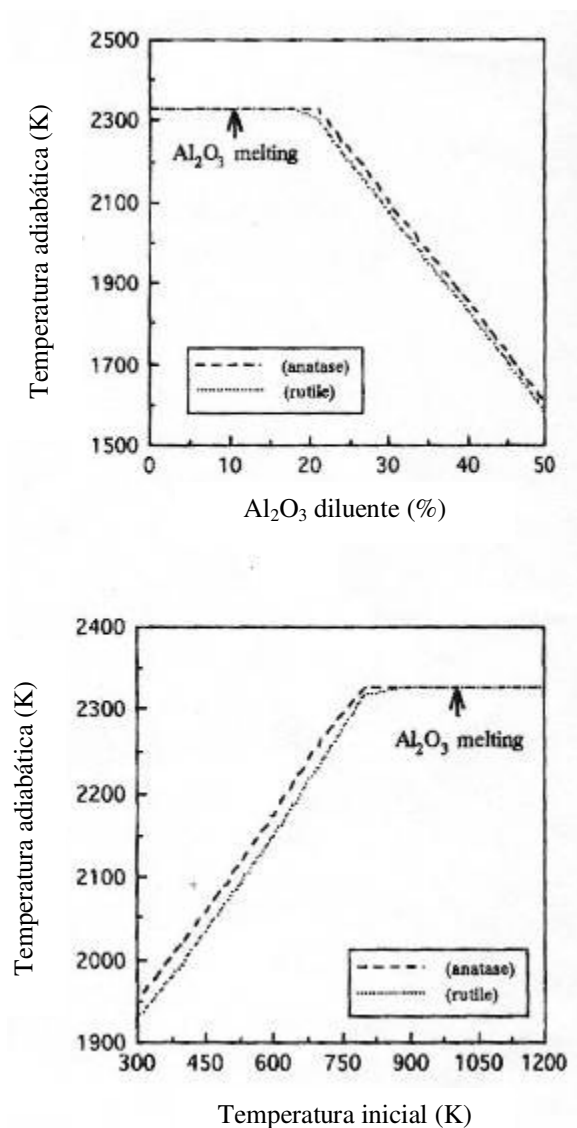


FIG. 2.19: Temperatura adiabática para a reação da EQ. 2.28.

A FIG. 2.20 mostra as velocidades médias de combustão de 0,7 (rutilo e carbono), 2,2 (anatase e carbono), 4,0 (rutilo e grafite) e 4,6 mm/s (anatase e grafite). Esta diferença ocorre pelo fato da velocidade ser função da temperatura de combustão, maior no caso do anatase, que possui energia de ligação entre o Ti e o O de aproximadamente 6 kJ/mol menor do que o TiO₂ do tipo rutilo e com isto sofrer redução aluminotérmica mais facilmente, o que aumenta a reatividade da amostra e conseqüentemente a velocidade e a temperatura de combustão. Além disto, a difusividade térmica no grafite é aproximadamente 7 vezes maior do que no carbono amorfo. A conversão dos produtos, realizada através de análise química via úmida, também seguiu a mesma ordem, conforme apresentada na TAB. 2.11.

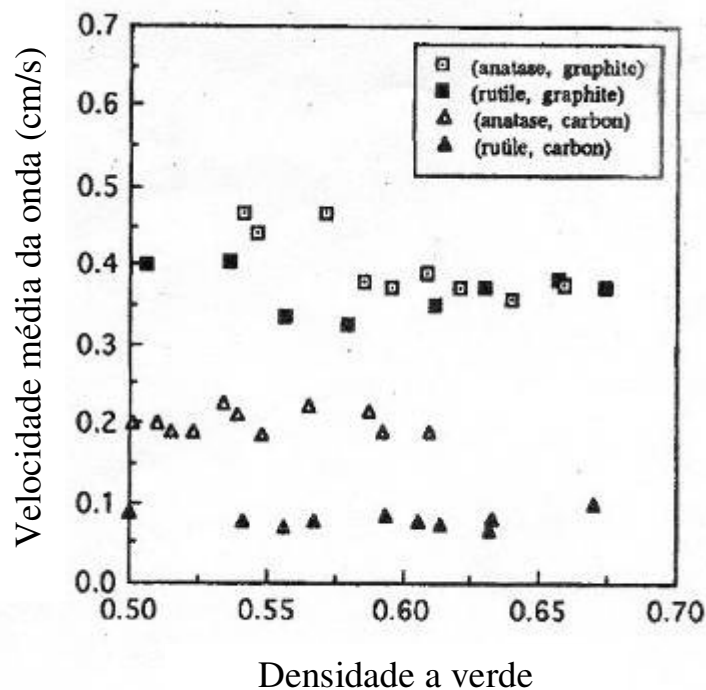


FIG. 2.20: Variação da velocidade média de combustão.

TAB. 2.11: Conversão das misturas reagentes em produtos com base no Al_2O_3

Mistura reagente	Al_2O_3 (% em peso)	Conversão (%)
4Al+3TiO ₂ (anatase)+3C(grafite)	52,92	98,93
4Al+3TiO ₂ (rutilo)+3C(grafite)	52,32	97,81
4Al+3TiO ₂ (anatase)+3C(amorfo)	50,37	94,17
4Al+3TiO ₂ (rutilo)+3C(amorfo)	46,29	86,54

CHOI e RHEE, 1994, p. 1761-6

2.6.2.3 PREPARAÇÃO DA MISTURA REAGENTE

Para a sua mistura, de um modo geral, tem sido utilizado o moinho de bolas de alumina em etanol, por 24 horas (RABIN, 1990, p. 2156-7; CHOI, 1994, p. 1761-6; ZHOU, 1999, p. 4469-73) por tempos maiores (BORGES, 1993; SCHNEIDER, 2000) e menores (KIM, 1989, p. 1333-7). O moinho de bolas de alumina também foi utilizado em moagem a seco (BOWEN, 1995, p. 3903-13; LIANG, 1995, p. 233-9). Ainda, há registros do uso de moinho de aço inoxidável com bolas de WC-Co em hexano (CUTLER, 1992, p. 36-43).

2.6.2.4 MEDIDA DA VELOCIDADE DE COMBUSTÃO

Para medi-la de maneira mais precisa, é importante produzir uma onda planar. Bowen (1996, p. 3791-3803) recorreu a arranjos experimentais simples para a sua obtenção. A FIG. 2.21 (a) e (b) mostra, respectivamente, a onda de combustão curva resultante da ignição pontual provocada por um fio de tungstênio e o arranjo experimental, no qual a fonte reage uma amostra iniciadora, A, que por sua vez provoca a ignição da amostra de interesse, B, simultaneamente por toda a sua largura, resultando numa onda aproximadamente planar.

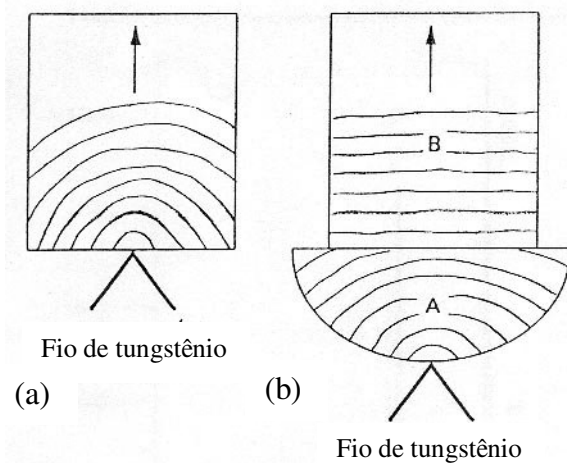


FIG. 2.21: Representação esquemática de dispositivos de reação.

Esta configuração mostrou ser preferível em relação àquelas iniciadas por fontes de aquecimento que não estão em contato com a amostra e utilizam o aquecimento por radiação (BOWEN, 1996, p. 3791-3803), que proporciona uma taxa menor de aquecimento e aumenta a chance de pré-aquecimento. Outros autores utilizaram grandes fontes de aquecimento em pequenas amostras, como Wrzesinski e Rawers (1990, p. 432), que iniciaram a reação em compactos de 19 mm de diâmetro e 20 mm de altura com uma chama oxi-acetilênica. Neste caso, novamente ocorre um pré-aquecimento do pó antes da ignição da reação, resultando na variação da temperatura de combustão.

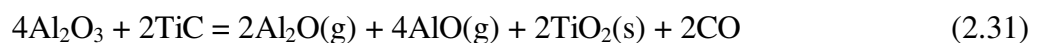
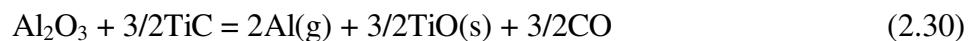
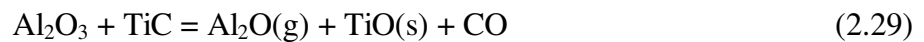
2.6.2.5 PREPARAÇÃO DOS PÓS DO COMPÓSITO

A mistura dos pós comerciais de alumina e carbetto de titânio para a produção do compósito tem sido realizada por via úmida em moinho de bolas, em etanol (ISHIGAKI, 1989, p. 678-80), acetona (KIM, 1989, p. 1333-7) e hexano (CUTLER, 1988, p. 183-92). Pós produzidos por SHS, em outros sistemas (LIS, 1991, p. 1658-64; BERMUDO, 1999, p. 607-12), foram desaglomerados e moídos em álcool isopropílico, com bons resultados.

A compactação de corpos verdes para a sinterização do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, de uma maneira geral, é realizada inicialmente com uma pressão uniaxial seguida por pressão isostática numa faixa de 100 a 330 MPa (KIM, 1989, p. 1333-7; LEE, 1988, p. 38-44; CHAE e KIM, 1995, p. 257-9; BURDEN, 1984, p. 1003-5). Ishigaki (1989, p. 678-80) utilizou pressão isostática de 200 MPa, resultando em compactos com densidades teóricas entre 60 – 65%.

2.6.2.6 SINTERABILIDADE

O principal obstáculo para a sua densificação são as reações entre a alumina e o carvão a elevadas temperaturas (KIM, 1989, p. 1333-7; LEE, 1988, p. 38-44). Estas, além de gerarem produtos gasosos que reduzem grandemente a sua sinterabilidade (principalmente Al, Al_2O , CO e TiO), tornam o TiC deficiente em C, o que diminui a sua dureza (RABIN, 1990, p. 2156-7). Além disto (KIM, 1989, p. 1333-7), ocorre uma lenta reação difusional de estado sólido que forma produtos sólidos como TiO, TiO_2 , $\text{TiO}_x\text{C}_{(1-x)}$ e $\text{Al}_l\text{O}_m\text{C}_n$. As EQ. 2.29 a 2.31 mostram 3 das diversas (KIM, 1989, p. 1333-7; LEE, 1988, p. 38-44; CHAE e KIM, 1995, p. 257-9) reações possíveis:



Este problema é minimizado com o uso de prensagem a quente (RABIN, 1990, p. 2156-7; KIM, 1989, p. 1333-7; LEE, 1988, p. 38-44), que aumenta a força motriz para a densificação e reduz a reação entre os dois constituintes, pois a densificação ocorre por tempos menores e a temperaturas mais baixas. Entretanto, a prensagem a quente aumenta significativamente os custos de produção e limita a forma das peças produzidas (LEE, 1988, p. 38-44). A sinterização seguida pela prensagem isostática a quente é um método mais desejável de fabricação, pois formas complexas podem ser obtidas, produzindo materiais próximos à sua forma final (KIM, 1989, p. 1333-7). Contudo, apesar das propriedades obtidas serem comparáveis aos materiais prensados a quente (RABIN, 1990, p. 2156-7), estes custos são ainda mais elevados, pelo uso da prensagem isostática a quente (RABIN, 1990, p. 2156-7).

Diversas tentativas de densificação sem pressão foram realizadas. Yamamoto (1979) utilizou Ti(CO) ao invés de TiC e Kanemitsu (1982) adicionou óxidos metálicos como aditivos de sinterização. Entretanto, o uso de Ti(CO) e a adição de óxidos metálicos leva a uma redução das propriedades mecânicas do material sinterizado (KIM, 1989, p. 1333-7).

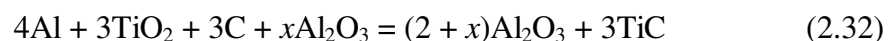
Lee e Borom (1986, p. 335-40) demonstraram que o início da sinterização ocorre a aproximadamente 1000 °C e que a densificação em função da temperatura é independente da taxa de aquecimento até 1500 °C. Ainda, sugeriram que a principal barreira para a sinterização são as interações que ocorrem a altas temperaturas entre a alumina e o carbetto (KIM, 1989, p. 1333-7; LEE e BOROM, 1986, p. 335-40) e que materiais com alta densidade podem ser produzidos se acima de aproximadamente 1550 °C, a taxa de aquecimento for rápida e o tempo total de exposição for pequeno. Contudo, a alta taxa de aquecimento também gera grandes tensões térmicas que resultam em fraturas, especialmente aquelas necessárias para produzir densidades maiores que 95% da teórica. Posteriormente esta pesquisa foi aperfeiçoada (LEE e BOROM, 1988, p. 38-44), com a utilização de um processo de taxa controlada de sinterização, que consiste num aquecimento rápido (de 20 a 40 °C/min) até uma temperatura intermediária (1120 °C) seguida por um aquecimento extremamente rápido (400 °C/min) para evitar as reações químicas entre a alumina e o carbetto, até a temperatura de sinterização desejada (1935 °C) por 2 min, atingindo uma densidade de até 98,5% da densidade teórica. A densificação final foi obtida com o uso de pressão isostática a quente, a 1650 °C por 15 min sob 150 MPa de argônio, resultando em densidades acima de 99,5 %. Ainda assim, a sinterização rápida resulta num aquecimento não uniforme quando se trata de quantidades maiores de material (YI, 1990, p. 1159-68).

Kim e Lee (1989, p. 1333-7) utilizaram pós de alumina, carbetto de titânio e carbono para envolver os corpos verdes durante a sinterização. Estes pós reagem e emitem os mesmos gases que seriam produzidos pelo compacto, em pressões parciais suficientes para suprimir as reações entre a alumina e o carbetto. A sinterização foi realizada com a adição de 1000 ppm de MgO à alumina para inibir o crescimento de grãos, numa taxa de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de He, com patamar de 10 min a 1870° C. Densidades de até 96,7% foram atingidas. A densificação final, de até 99,8%, foi obtida com pressão isostática a quente a 1550 °C durante 30 min sob 150 MPa de argônio. As amostras sinterizadas sem os pós envolventes apresentaram baixa densidade, principalmente pela presença de uma fina camada superficial degradada, com a presença de porosidades abertas. Esta também foi observada por Lee e Borom (1988, p. 38-44).

Chae e Kim (1995, p. 257-9) utilizaram Y_2O_3 como aditivo de sinterização numa faixa de temperaturas entre 1650 e 1800 °C, por 5 min em vácuo e argônio com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 15 °C/min, envolvendo os corpos verdes com pós da mesma composição. A maior densidade, 98%, foi atingida pela sinterização a 1800 °C sob vácuo, mesmo sendo esta atmosfera degradante para a densificação (KIM, 1989, p. 1333-7; CHAE e KIM, 1995, p. 257-9), pois aumenta as reações entre a alumina e o carbetto, geradoras de gases (KIM, 1989, p. 1333-7; LEE e BOROM, 1988, p. 38-44). Entretanto, as reações são suficientemente suprimidas pelo aditivo de sinterização, cuja reação eutética com a alumina ocorre a 1760 °C e desta forma a sinterização a altas temperaturas ocorre em presença de fase líquida, que se recristaliza completamente durante o resfriamento em YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). Além disto, quando o argônio é aprisionado no poro, a sua eliminação é muito lenta, pois a sua solubilidade e difusividade no líquido e no sólido é muito baixa (CHAE e KIM, 1995, p. 257-9).

Observou-se ainda que um tempo de sinterização de 15 min a 1800 °C resultou em um aumento da densidade para 99%. Contudo, a 30 min, ocorreu uma diminuição da densidade e o aparecimento de uma superfície degradada, provavelmente (DUNMEAD, 1989, p. 2318-24) pela evaporação da fase líquida ou a emissão gasosa resultante das várias reações possíveis entre a alumina e o carbetto (KIM e LEE, 1989, p. 1333-7). Consequentemente, existe um tempo ótimo de sinterização no qual a máxima densificação é atingida (DUNMEAD, 1992, p. 175-9).

Cutler (1988, p. 183-92; 1992, p. 36-43) utilizou adições de alumina para produzir o compósito, por SHS, através da reação dada pela EQ. 2.32.



Para $x = 0, 0,65$ e $2,11$, resulta, respectivamente, em 46,9, 40 e 30% em peso de carbetto de titânio. O pó do compósito resultante foi moído e prensado a quente com 35 MPa de argônio a 1650 °C por 10 min. As propriedades atingidas foram comparáveis às obtidas pelas ferramentas de corte convencionais prensadas a quente (CUTLER, 1992, p. 36-43). A sua sinterabilidade foi atribuída a 3 fatores (CUTLER, 1992, p. 36-43): o pequeno tamanho de partícula, 0,1 a 0,5 μm e a relativa facilidade de redução de aglomerados durante a moagem, o titânio livre (abaixo do limite de detecção por raios-X) que atua como uma fase líquida transiente acima de 1650 °C e o carbono livre, que reduz uma pequena quantidade de alumina

para formar um líquido transiente (eutético entre Al_2O_3 e $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$) acima de $1850\text{ }^\circ\text{C}$. Na sinterização sem pressão, numa faixa entre 1875 e $1950\text{ }^\circ\text{C}$, as densidades atingidas situaram-se entre 94 e 99% . Seguida por prensagem isostática a quente, a densidade chegou próxima à teórica (CUTLER, 1992, p. 36-43). As propriedades mecânicas atingidas foram comparáveis ou melhores que a dos compósitos sinterizados utilizando pós comerciais.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 PRODUÇÃO DA MISTURA REAGENTE

3.1.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES

A mistura dos pós reagentes, cujas características encontram-se na TAB. 3.1, foi preparada na proporção mássica estequiométrica apresentada na TAB. 3.2.

A mistura foi homogeneizada à úmido em um moinho de bolas de alumina, em etanol absoluto P.A., na razão de 2,0 ml e 1 g de bolas por grama da mistura reagentes, por 24 horas. Em seguida, a mistura foi seca em estufa a 80 °C por 48 horas e posteriormente desaglomerada e peneirada (peneira de 150 mesh). A mistura reagentes foi então armazenada em estufa a 80 °C.

TAB. 3.1: Características dos reagentes utilizados

Reagente	Fabricante	Tipo	Pureza (%)	Tamanho de partícula (μm)	Área superficial (m^2/g)
Al	Alcoa	104	99,70	29,58	4,12
TiO ₂ *	Vetec	PA	99,80	1,01	9,27
C **	Estrela	Molulo	95,00	16,39	68,38

* Anatase
** Amorfo

TAB. 3.2: Proporção mássica estequiométrica dos reagentes da EQ. 2.2

Reagente	Peso molecular (g/mol)	Massa total (g)	Razão mássica	(%)
Al	26,9800	107,9200	2,9950	28,1298
TiO ₂	79,8988	239,6964	6,6521	62,4780
C	12,0110	36,0330	1,0000	9,3922
Total		383,6494		100,0000

3.1.2 CARACTERIZAÇÃO

Os pós reagentes, assim como a mistura, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A mistura foi ainda analisada por difração de raios-X.

A preparação das amostras do pó para a observação no MEV consistiu inicialmente na deposição de uma pequena quantidade de pó (aproximadamente 0,1 a 1 mg) dentro de uma seringa descartável de 20 ml com o seu orifício anterior lacrado. O êmbolo era levado totalmente à frente e rapidamente retirado, o que criava uma dispersão dentro do corpo da seringa. A sua abertura era repousada sobre uma fita condutora de grafite de dupla face fixada numa base cilíndrica de latão, de modo que o pó lentamente se depositava na fita. Este procedimento repetiu-se para cada pó reagente, separadamente, e para a mistura. Posteriormente, cada amostra foi recoberta com Au.

A difração de raios-X foi realizada com a utilização de radiação monocromática Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com um tempo de contagem de 1 s a cada passo, de $0,02^\circ$, num difratômetro Philips PW3710, do Instituto Nacional de Tecnologia, INT e num difratômetro Siemens modelo 5000, da PUC (Pontifícia Universidade Católica), ambos sediados na cidade do Rio de Janeiro.

3.2 LEVANTAMENTO DOS PARÂMETROS PARA A FORMAÇÃO DO COMPÓSITO

3.2.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma ferramenta que tem sido utilizada para fornecer informações termo-químicas em um grande número de reações SHS (BOWEN, 1994; XIA, 2000, p. 507-12; SUNDARAM, 1997, p. 1681-4; WELHAM, 1998, p. 81-9; FENG, 2000, p. 385-90), principalmente com relação à identificação da temperatura de ignição e dos mecanismos de reação.

Seu princípio de funcionamento consiste em aquecer o material de interesse junto com uma amostra inerte de referência nas mesmas condições de aquecimento, medindo-se então a diferença de temperatura entre ambas (ΔT). Normalmente, o resultado é apresentado na forma de um gráfico ΔT vs. T e qualquer variação de ΔT é atribuída às transições exo ou endotérmicas que ocorrem no material, como as decorrentes de mudanças de fase e reações químicas (SPEYER, 1994).

Neste trabalho, as análises com DTA foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTA-50, na mistura dos 3 reagentes ($4\text{Al} + 3\text{C} + 3\text{TiO}_2$) e nas misturas entre cada par dos 3 reagentes ($3\text{TiO}_2 + 4\text{Al}$, $3\text{TiO}_2 + 3\text{C}$ e $4\text{Al} + 3\text{C}$), utilizando amostras de $15,0 \pm 0,6$ mg em um cadinho de platina com pó de alumina de mesma massa como referência inerte padrão. As amostras foram mantidas na temperatura ambiente por aproximadamente 20 minutos (para permitir que o aparelho atingisse a condição de equilíbrio para a seu perfeito funcionamento) e posteriormente submetidas a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ numa faixa de 600 a $1400\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de ar sintético seco. Os produtos resultantes do DTA foram analisados por difração de raios-X nas mesmas condições anteriores.

3.2.2 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS - THERMO-CALC

O Thermo-Calc é um programa que possui uma extensa base de dados termodinâmicos de elementos e compostos. A versão utilizada foi a TC4A 2.0, uma versão limitada e destinada apenas a uso universitário. Através deste programa foram obtidos o gráfico entalpia-temperatura para a reação da EQ. 2.28, a T_{ad} do composto em função da temperatura inicial e o gráfico energia livre-temperatura para algumas reações possíveis entre os 3 reagentes desta mesma equação. O APÊNDICE 2 mostra as linhas de programação e os procedimentos utilizados.

3.3 REAÇÃO DE COMBUSTÃO

O método de ignição utilizado foi o de propagação. A FIG. 3.1 mostra uma representação esquemática do dispositivo empregado, constituído por uma base retangular de grafite contendo uma cavidade interna de $10 \times 30 \times 120$ mm, apoiada sobre um suporte de mármore. Aproximadamente 18 g da mistura reagente foram depositadas dentro da base, sem o uso de pressão externa. Um dispositivo de tensão variável (variac), ligado a dois eletrodos fixados ao suporte, forneceu energia a um filamento de lâmpada de tungstênio, de 100 W e 127 V, cuja corrente era medida por um amperímetro, e que, uma vez aquecido, provocava a ignição do processo, transformando os reagentes no produto final.

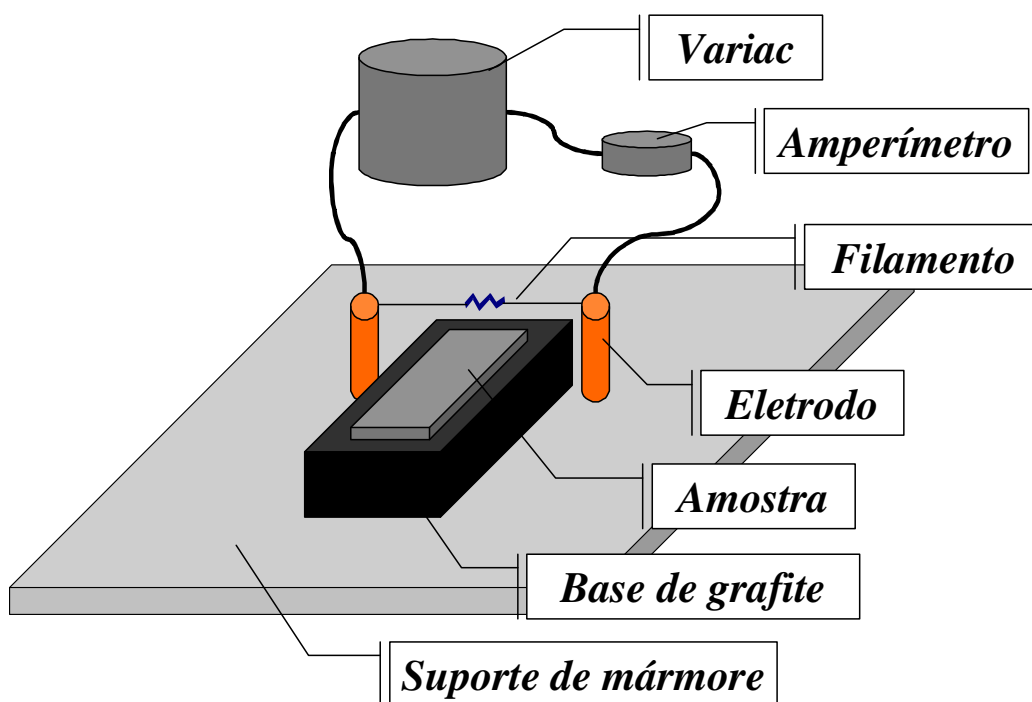


FIG. 3.1: Representação esquemática do dispositivo de reação

O filamento foi calibrado em função da corrente medida, para se determinar a temperatura de ignição. A temperatura foi medida com um pirômetro ótico infravermelho de um filamento Leeds & Northrup 8634. O valor obtido foi ajustado pela correção da temperatura de brilho (SPEYER, 1994), dada pela EQ. 3.1:

$$\ln \varepsilon_T(\lambda) = \frac{hc}{\lambda k} \left(\frac{1}{T_{BB}} - \frac{1}{T_{NBB}} \right) \quad (3.1)$$

Onde: $\varepsilon_T(\lambda)$ é a emissividade espectral do corpo num comprimento de onda λ

h , a constante de Planck ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s)

λ , o comprimento de onda efetivo ($0,653 \mu\text{m}$)

c , a velocidade da luz (3×10^8 m/s)

k , a constante de Boltzmann ($1,38054 \times 10^{-23}$ J.K)

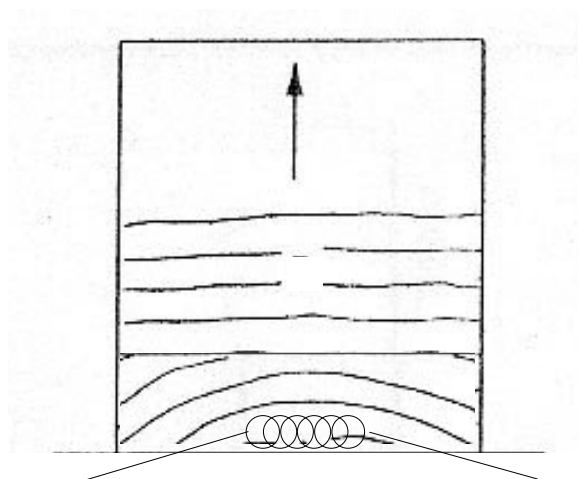
T_{BB} , a temperatura de corpo negro

T_{NBB} , a temperatura do corpo

O erro experimental foi determinado através da soma do próprio erro do ajuste com a incerteza do pirômetro nas respectivas faixas de temperatura, de acordo com o manual do equipamento.

A reação foi iniciada com o pó em contato com o filamento, o que permitiu um rápido aquecimento e início da reação, diminuindo o pré-aquecimento do pó em pontos mais afastados da fonte e com isto uma variação da temperatura de combustão ao longo da amostra.

Nesta pesquisa, a largura da fonte (16 mm) em relação à largura da base foi suficiente para assegurar uma ignição praticamente simultânea por toda a largura em uma das extremidades, e, conseqüentemente, uma onda aproximadamente planar foi propagada, conforme representado esquematicamente na FIG. 3.2.



Filamento

FIG. 3.2: Representação esquemática do posicionamento do filamento.

A temperatura de combustão foi avaliada com o uso do pirômetro. O filamento do pirômetro foi posicionado perpendicularmente à frente de propagação da onda, de modo que esta estivesse permanentemente focada. Esta configuração apresenta uma solução mais precisa do que a adotada por Feng (1992, p. 2373-9), em que a temperatura da onda era medida apenas no instante de sua passagem pelo filamento, posicionado paralelamente à direção de propagação, resultando num valor um pouco menor que o verdadeiro (FENG, 1992, p. 2373-9). O valor medido também foi ajustado pela correção da temperatura de brilho. O erro experimental foi determinado através da soma do desvio padrão das medidas realizadas com a incerteza do pirômetro nas respectivas faixas de temperatura.

A velocidade média de combustão, assim como a sua estabilidade, foram analisadas através da filmagem e da observação visual das reações. O erro experimental foi determinado através da soma do desvio padrão das medidas realizadas. O produto obtido após a reação foi analisado por difração de raios-X e MEV utilizando as mesmas condições anteriormente citadas.

3.4 SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -TiC

A etapa de sinterização consistiu, inicialmente, na preparação do pó do compósito e na produção dos corpos verdes. Posteriormente, a sinterização propriamente dita foi dividida em 3 etapas. A primeira foi realizada para se determinar a temperatura de início de sinterização. A segunda (sinterização encapsulada) e a terceira, consistiram, respectivamente, na utilização de uma rápida taxa de aquecimento e no uso de prensagem a quente.

3.4.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS DO COMPÓSITO

Uma vez sintetizado, o compósito obtido apresentou-se na forma de aglomerados porosos e friáveis. O produto foi desaglomerado e posteriormente moído em um moinho de bolas de alumina com diâmetro médio de 20 mm, em álcool isopropílico absoluto P.A., na razão de 1,5 ml de álcool e 1 g de bolas por grama de massa, por 72 horas. Em seguida, a mistura foi secada em estufa a 80 °C por 48 horas e posteriormente desaglomerada e peneirada (peneira de 150 mesh). Amostras do pó foram coletadas ao fim de tempos programados de moagem de 2, 6, 24, 48 e 72 horas. O tamanho de partícula foi medido por um analisador Mastersizer, da Malvern Instruments Ltd da COPPE (Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em

Engenharia) da UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro e por um analisador Cilas 1064 N. 170, do INT. A análise do pó no MEV foi realizada nas condições citadas anteriormente.

3.4.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS VERDES

Para a obtenção de uma curva de compactação, foram produzidos corpos verdes por compactação uniaxial a frio, utilizando uma máquina universal de ensaios Instron, com 1,5 g do compósito, submetidos a pressões de compactação que variaram de 50 a 400 MPa.

3.4.3 SINTERIZAÇÃO

3.4.3.1 IDENTIFICAÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Para a identificação do início da sinterização do pó produzido, as experiências foram realizadas ao ar e em atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 40 °C/min com patamares de 1000, 1200, 1400 e 1600 °C por 30 min. Estas amostras foram identificadas, respectivamente, por S1 e S2.

As sinterizações ao ar foram realizadas num forno Netzsche modelo 417/1, da Netzsche Geratebau-GmbH e em atmosfera de argônio, num forno Astro modelo 1000A-2560, da Astro Industries, Inc.

3.4.3.2 SINTERIZAÇÃO ENCAPSULADA

Com o objetivo de obter uma rápida taxa de aquecimento e promover a sinterização com o auxílio do calor gerado pela reação SHS no modo explosão térmica, as amostras foram encapsuladas pela mistura reagente. O encapsulamento consistiu no uso de 6 g da mistura reagente prensada uniaxialmente a frio envolvendo o corpo verde do compósito, com uma pressão de compactação de 0,5 MPa. Este encapsulamento proporcionou, ao atingir a temperatura de ignição, uma taxa extremamente elevada, da ordem (CHOI, 1995, p. 986-92) de 10^3 a 10^4 °C/s, pois a mistura imediatamente atingia a temperatura de combustão.

As sinterizações encapsuladas ao ar (S1E) e em atmosfera de argônio (S2E), foram realizadas nos mesmos fornos do item anterior. Em ambos os casos, as amostras encapsuladas, mostradas esquematicamente na FIG 3.3, foram submetidas a um patamar de 1000 °C por 5 min para garantir a ignição da mistura reagente, ou seja, do encapsulamento.

3.4.3.3 PRENSAGEM A QUENTE

A prensagem a quente foi realizada num equipamento da Thermal Technology Inc., do INT, a 1650 °C por 10 min em argônio com 25 MPa de pressão uniaxial e taxa média de aquecimento de 30 °C/min. A camisa interna da matriz (com 19 mm de diâmetro interno e 2 mm de espessura) e o punção, confeccionados em grafite, foram envolvidas internamente por uma solução de nitreto de boro e álcool etílico para facilitar a retirada da amostra sinterizada e evitar a sua contaminação pelo grafite. Foi utilizado aproximadamente 6 g de pó.

3.5 CARACTERIZAÇÃO

Após a reação de combustão e a sinterização, foram realizadas análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), massa específica, porosidade, microdureza e tenacidade à fratura.

A análise de raios-X foi feita nas condições anteriores e o MEV, pela deposição de Au nos planos de corte das amostras.

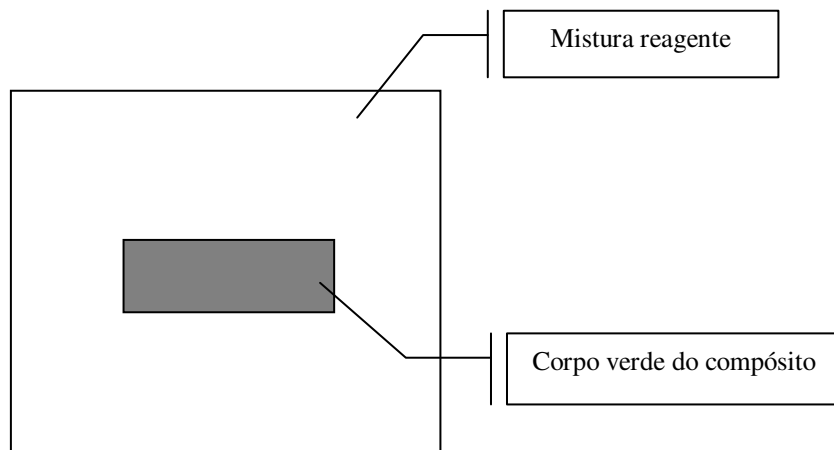


FIG. 3.3: Representação esquemática das amostras S1E e S2E.

3.5.1 MEDIDA DA DENSIDADE E POROSIDADE

A massa específica foi calculada de acordo com o procedimento descrito na Norma Técnica NBR 6220 ABNT, com o uso das EQ. 3.2 e 3.3:

$$Meas = \frac{m_s}{Vas} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (3.2)$$

$$Vas = \frac{m_s - m_i}{m_{\text{e líquido}}} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (3.3)$$

Onde: Meas é a massa específica aparente da parte sólida

m_s , a massa seca

Vas , o volume aparente da parte sólida

m_i , a massa imersa

$m_{\text{e líquido}}$, a massa específica da água

A porosidade percentual foi determinada, indiretamente, pela EQ. 3.4:

$$P = \frac{\rho_T - \rho}{\rho_T} \cdot 100(\%) \quad (3.4)$$

Onde: ρ é a densidade teórica calculada pela EQ. 3.2

ρ_T , a densidade teórica máxima dos produtos

3.5.2 MEDIDA DE MICRODUREZA

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas superfícies polidas das amostras com pasta de diamante de 9, 6 e 3 μm . O equipamento utilizado foi de marca Buehler modelo 2003, com carga-teste de 1 kgf durante 30 s.

3.5.3 MEDIDA DE TENACIDADE À FRATURA

A tenacidade à fratura foi medida utilizando a técnica de fratura por indentação (MADRUGA, 1986, p. 105-8) e calculada pela equação de Evans, mostrada na EQ. 3.5:

$$K_c = 0,13H\sqrt{a}\left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (3.5)$$

Onde: H é a microdureza Vickers,
a, o comprimento da diagonal da impressão,
c, o comprimento da trinca

O esquema das fraturas propagando-se a partir das pontas da impressão Vickers é mostrado (FURUKAWA, 1985, p. 16-22) na FIG. 3.4.

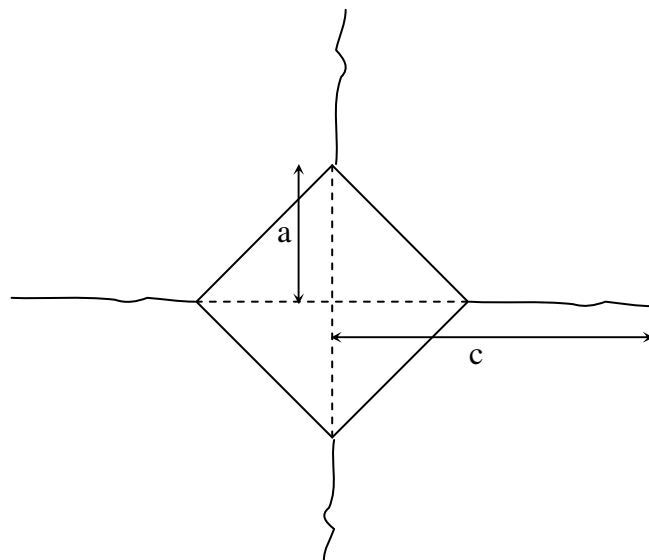


FIG. 3.4: Representação das fraturas produzidas nas pontas da impressão Vickers.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA REAGENTE

A FIG. 4.1 (a) a (c) mostra, respectivamente, as partículas de Al, TiO₂ e C. As partículas de Al apresentam um formato arredondado, assim como as de TiO₂ e superfície regular, enquanto que as de C, um formato afilado e superfície irregular. A FIG. 4.1 (d) apresenta um detalhe da mistura reagente, com partículas de TiO₂ inseridas nas irregularidades superficiais de uma partícula de C.

A FIG. 4.2 (a) a (c) apresenta a distribuição das partículas da mistura reagente observada no MEV, onde as partículas de TiO₂ formam a fase contínua.

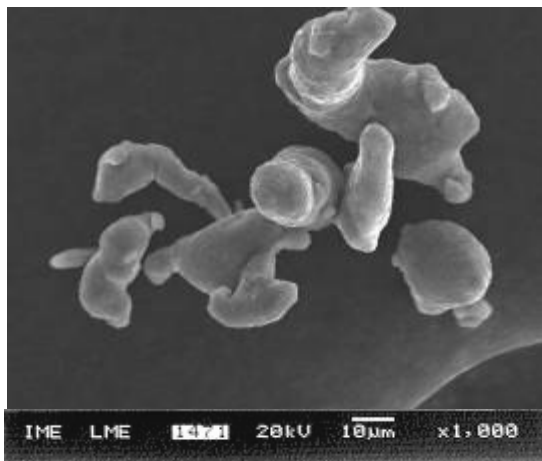
A FIG. 4.3 (a) a (d) apresenta, respectivamente, a mistura reagente observada no MEV e o mapeamento de EDS de Al, Ti e C. O mapeamento ressalta a distribuição uniforme das partículas.

A FIG. 4.4 mostra o difratograma de raios-X da mistura reagente, com picos de Al (L) e TiO₂ anatase (N) apenas, pois o C utilizado é amorfo. A FIG. 4.5 apresenta o difratograma da mesma mistura, com 72 horas de homogeneização. O tempo de homogeneização foi posteriormente reduzido para 24 horas, em virtude da mistura apresentar contaminação proveniente do meio de moagem resultante do maior tempo no moinho de bolas, conforme indicado pela existência de picos de Al₂O₃ (A).

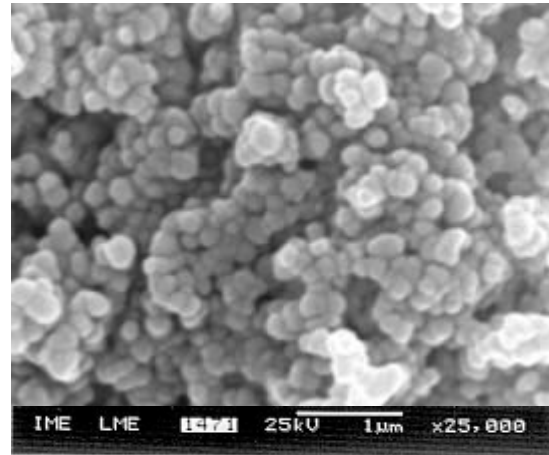
4.2 PARÂMETROS DA REAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DO COMPÓSITO Al₂O₃-TiC

4.2.1 MECANISMO DE REAÇÃO

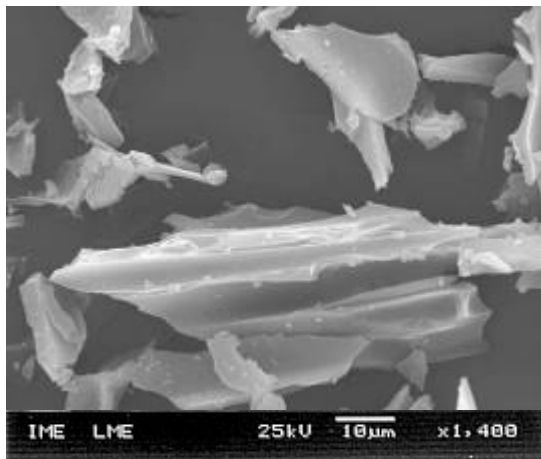
A FIG. 4.6 representa a curva de DTA realizado em atmosfera de ar sintético para a mistura dos 3 elementos, na relação estequiométrica da EQ. 2.28. Notam-se 2 picos, um endotérmico e outro exotérmico com temperaturas de início em 660 e 900 °C, respectivamente.



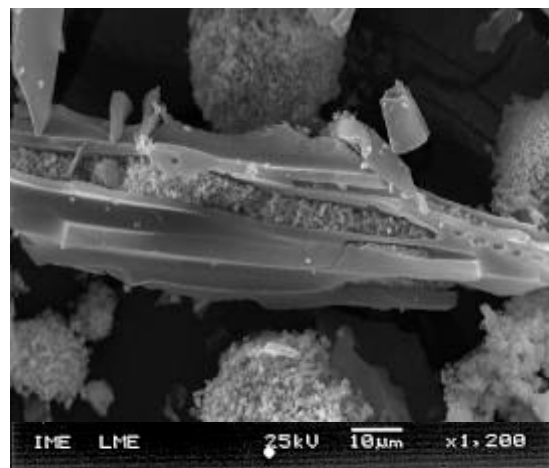
(a)



(b)

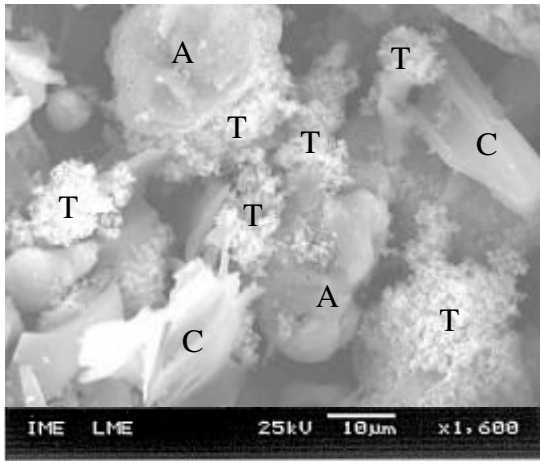


(c)

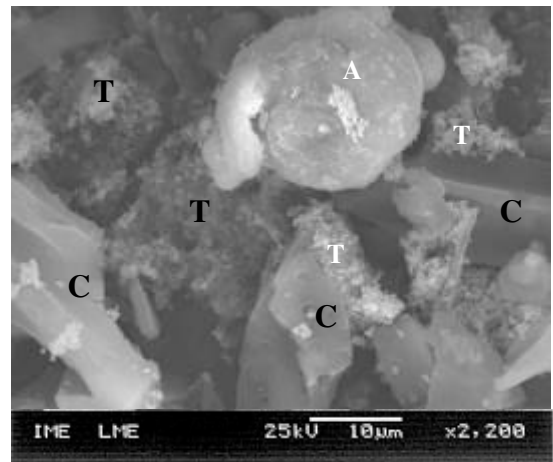


(d)

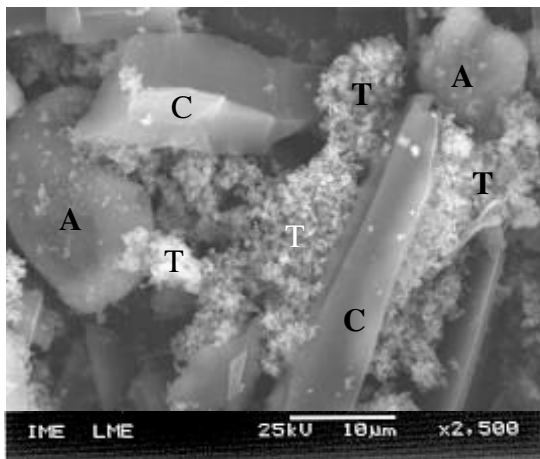
FIG. 4.1: (a) a (c) Partículas de Al, TiO₂ e C, respectivamente; (d) partículas de TiO₂ inseridas nas irregularidades superficiais de uma partícula de C.



(a)



(b)



(c)

FIG. 4.2 (a) a (c): Distribuição das partículas da mistura reagente, onde C é o carbono, T, o TiO_2 e A, o Al.

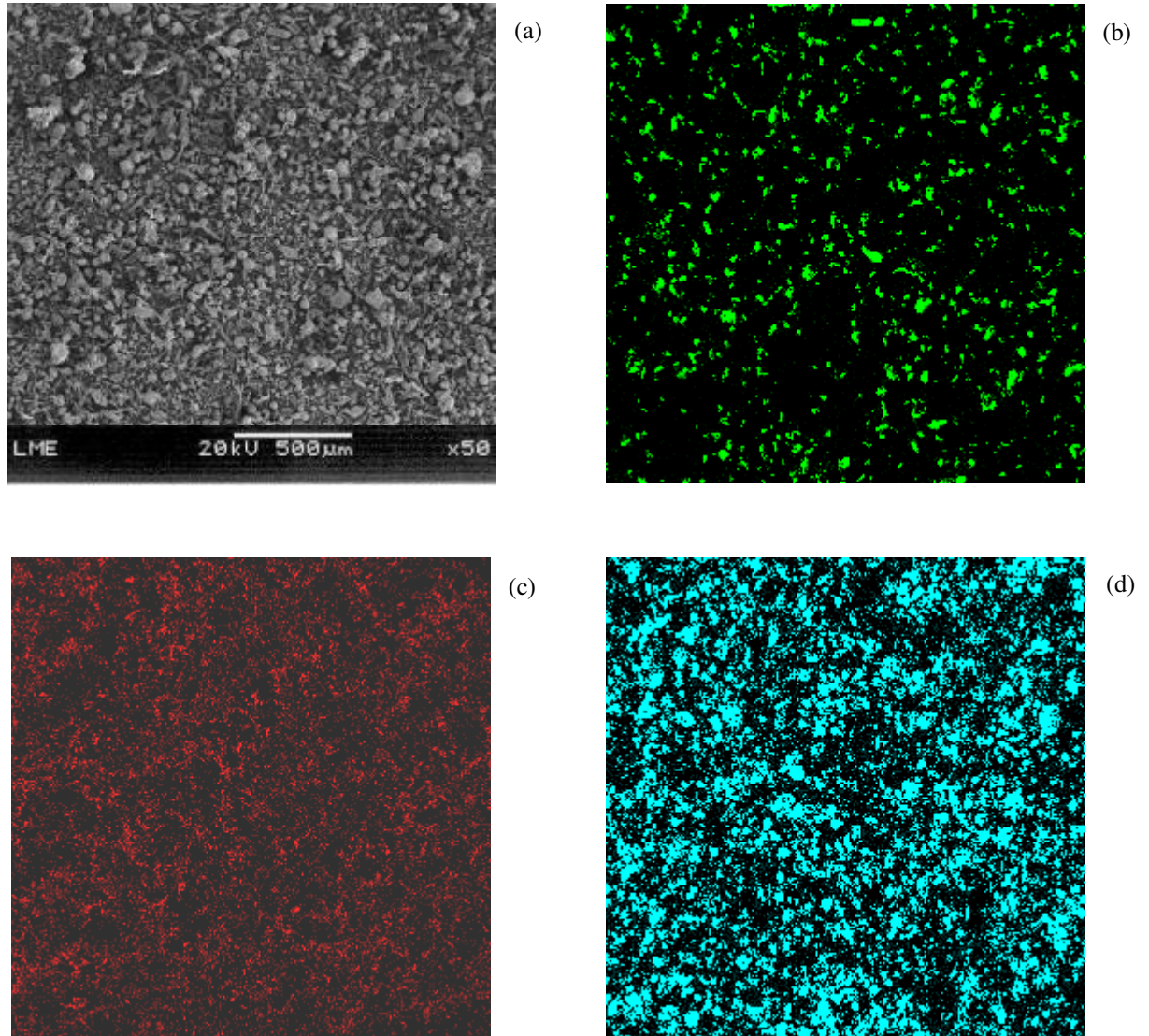


FIG. 4.3: (a) Mistura reagente; (b) a (d) mapeamento de EDS mostrando as regiões ocupadas, respectivamente, pelas partículas de Al, C e Ti.

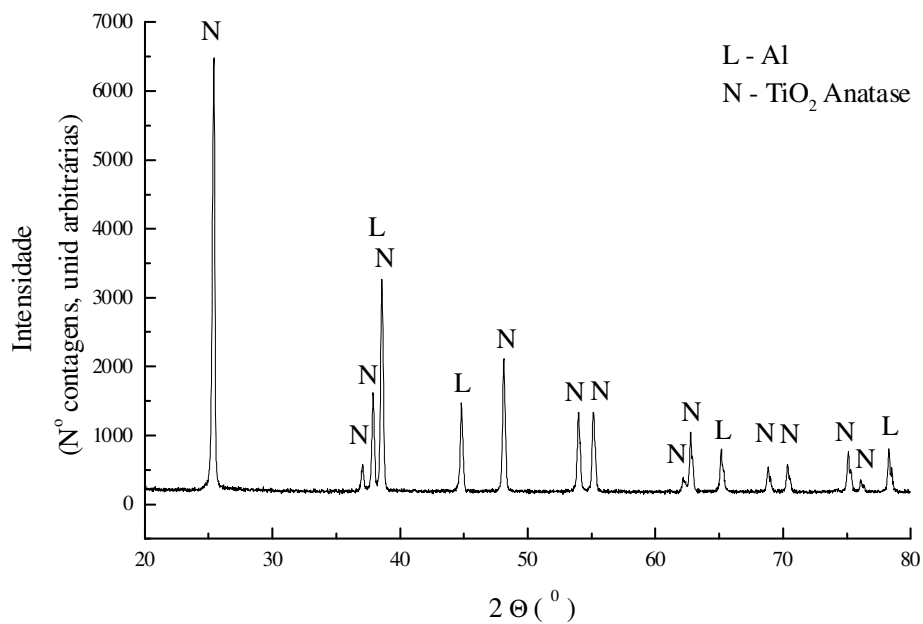


FIG. 4.4: Difratoograma de raios-X da mistura reagente.

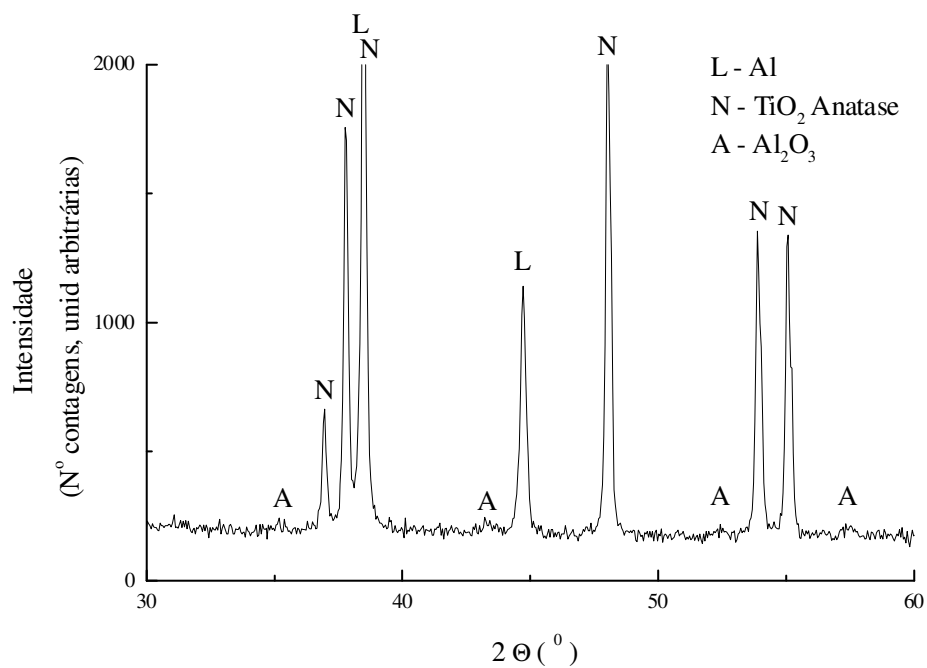


FIG. 4.5: Difratoograma da mistura com 72 horas de homogeneização.

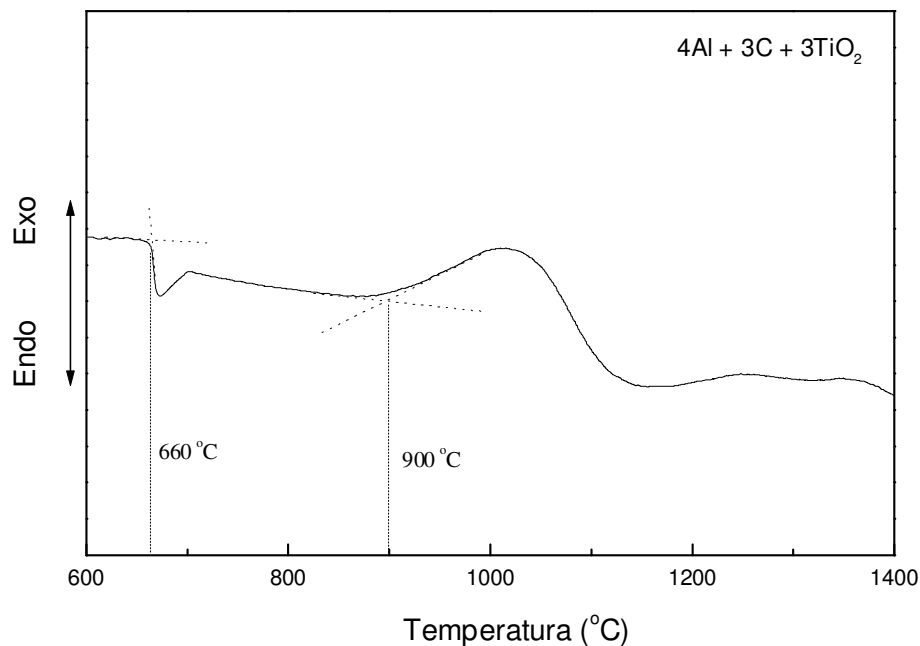


FIG. 4.6: Curva de DTA realizado em atmosfera de ar sintético.

A FIG. 4.7 (a) e (b) mostra a análise de raios-X do produto obtido em análise de DTA realizada até 800 e 1400 °C, respectivamente. A FIG. 4.7 (a), com picos de Al e TiO_2 anatase, os mesmos da mistura reagente inicial, permite concluir que a 800 °C não houve produção de novas fases condensadas durante o aquecimento da amostra, pois a primeira transição é a fusão do Al, conforme a TAB. 2.10.

A FIG. 4.7 (b) apresenta picos de Al não reagido, TiO_2 rutilo e Al_2O_3 , indicando que não houve reação SHS, pois neste caso haveria também picos de TiC. Com isto, a transição com início a 900 °C parece tratar-se da pré-reação (LIMA, 1995; CASTRO, 1996; SCHNEIDER, 2000).

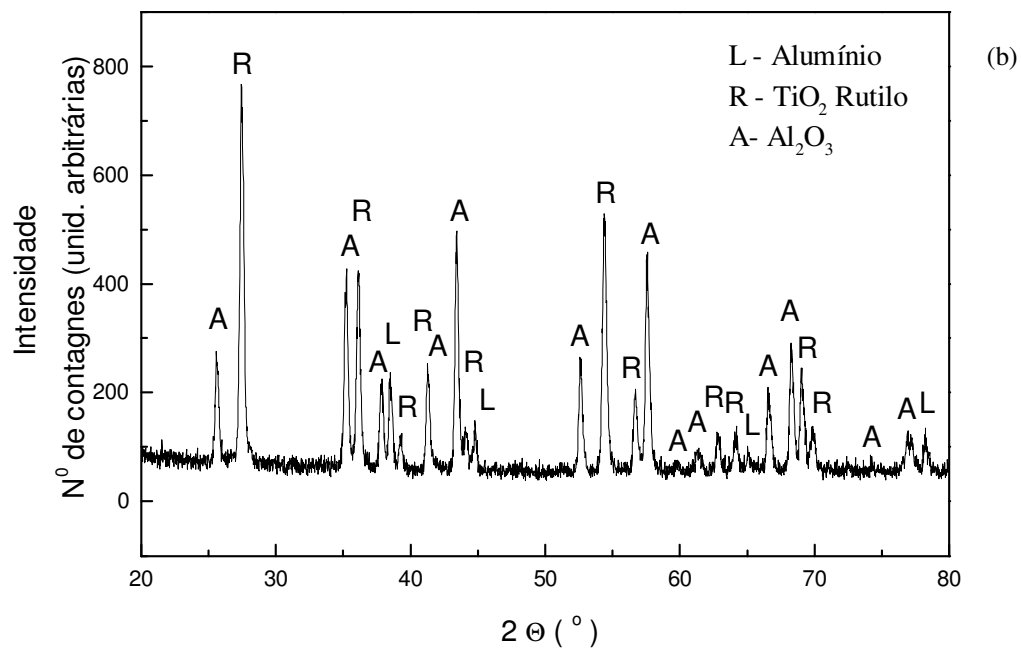
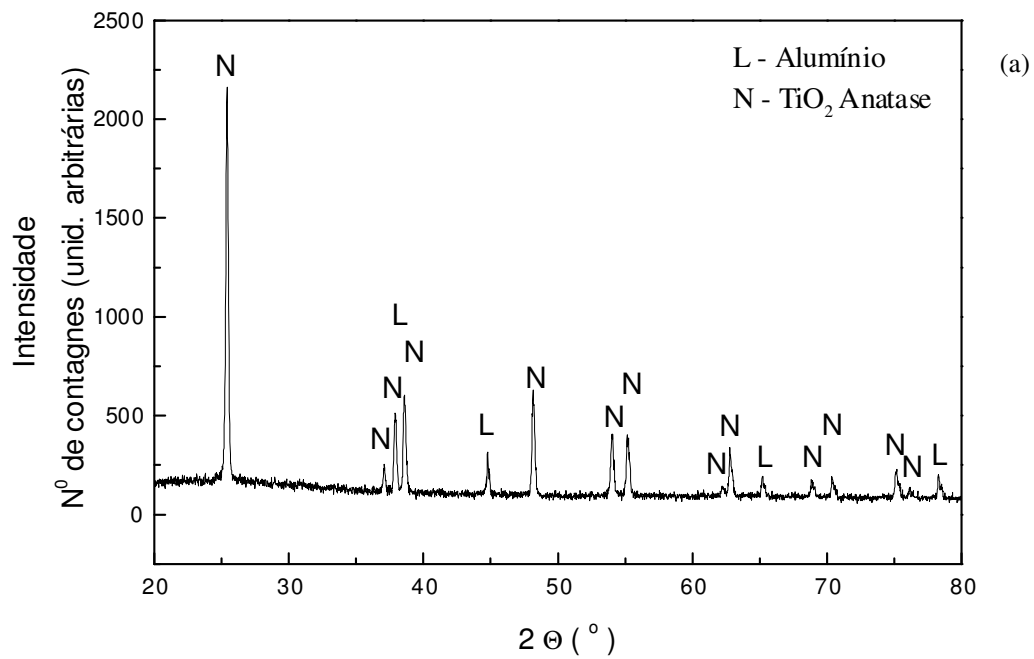


FIG. 4.7: Difração de raios-X do produto obtido por DTA: (a) em 800; (b) em 1400 °C.

Observações visuais em trabalho anterior (LIMA, 1995), durante o aquecimento das amostras para a produção deste compósito, permitiram identificar a propagação de uma onda de combustão, que era seguida ou não da reação SHS. A este fenômeno deu-se o nome de pré-reação, cujo produto, formado por Al, TiO₂ e Al₂O₃, se constitui, deste modo, na oxidação do alumínio através do oxigênio do ar (LIMA, 1995; SCHNEIDER, 2000), uma vez que não foi observada a presença de Ti ou de TiC. A FIG. 4.8 apresenta (CASTRO, 1996) a evolução térmica típica das amostras durante o seu aquecimento, com o seu monitoramento sendo realizado em intervalos de 2 s por um termopar ligado a um sistema de aquisição de dados. A FIG. 4.8 (a) e (b) mostra, respectivamente, as amostras que apresentaram apenas pré-reação e as que apresentaram pré-reação seguida de reação. A segunda condição só era atingida em amostras inseridas no forno pré-aquecido com temperaturas acima de 230 °C, ou seja, submetidas a uma rápida taxa de aquecimento.

A FIG. 4.9 mostra as curvas obtidas nos ensaios de DTA realizados em atmosfera de ar sintético, para os 3 reagentes anteriores, misturados 2 a 2, na proporção estequiométrica da EQ. 2.28. A TAB. 4.1 apresenta os produtos resultantes, revelados por difração de raios-X. A FIG. 4.9 (b), com a mistura 4Al + 3C, revela a fusão do Al e a formação do Al₂O₃, aparentemente a 980 °C. A FIG. 4.9 (c) mostra a fusão do Al e a formação do Al₂O₃, provavelmente a 950 °C. Estes resultados indicam que a reação do Al com o O₂ do ar é mais favorável do que as reações entre os elementos.

A FIG. 4.10 apresenta o gráfico energia livre-temperatura, obtido com o Thermo-Calc, para algumas das reações possíveis neste sistema. Na temperatura de 900 °C (temperatura de pré-reação), a formação do Al₂O₃ pela reação do Al com o O₂ do ar é a mais exotérmica e a mais provável de ocorrer, explicando, portanto, a formação do Al₂O₃ nas curvas de DTA das FIG. 4.6 e 4.9 (b) e (c). Observa-se ainda que na ausência de O₂ livre, ou seja, em atmosfera inerte, a reação mais exotérmica e portanto mais provável é entre o Al e o TiO₂, com a formação de Ti e Al₂O₃.

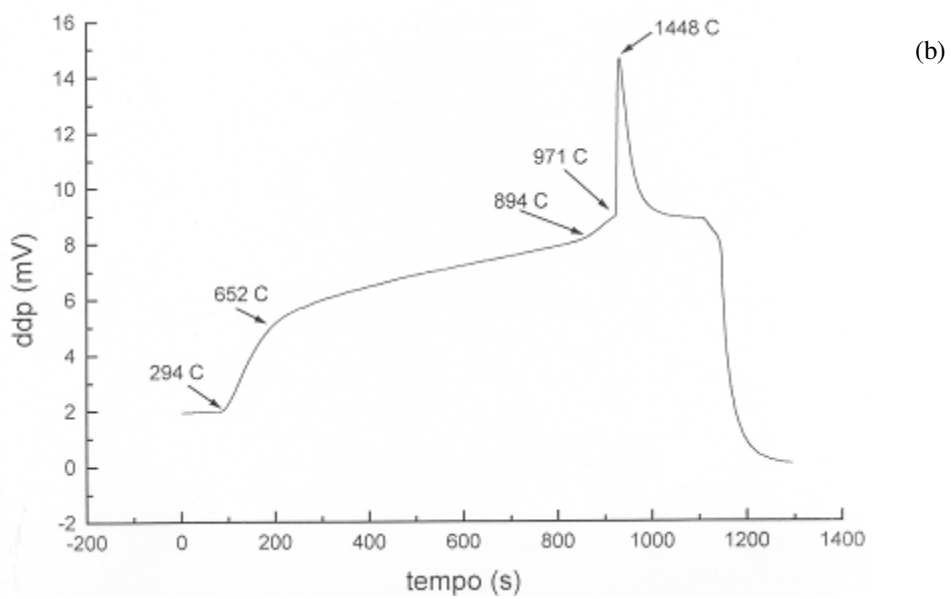
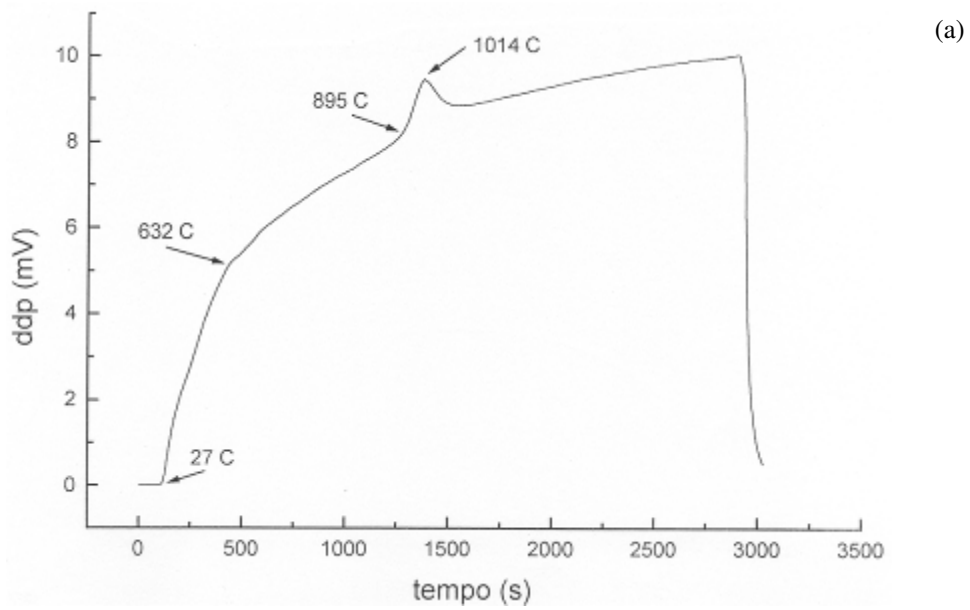


FIG. 4.8 (a) e (b): Evolução térmica de compactos durante o seu aquecimento para a produção de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ por SHS.

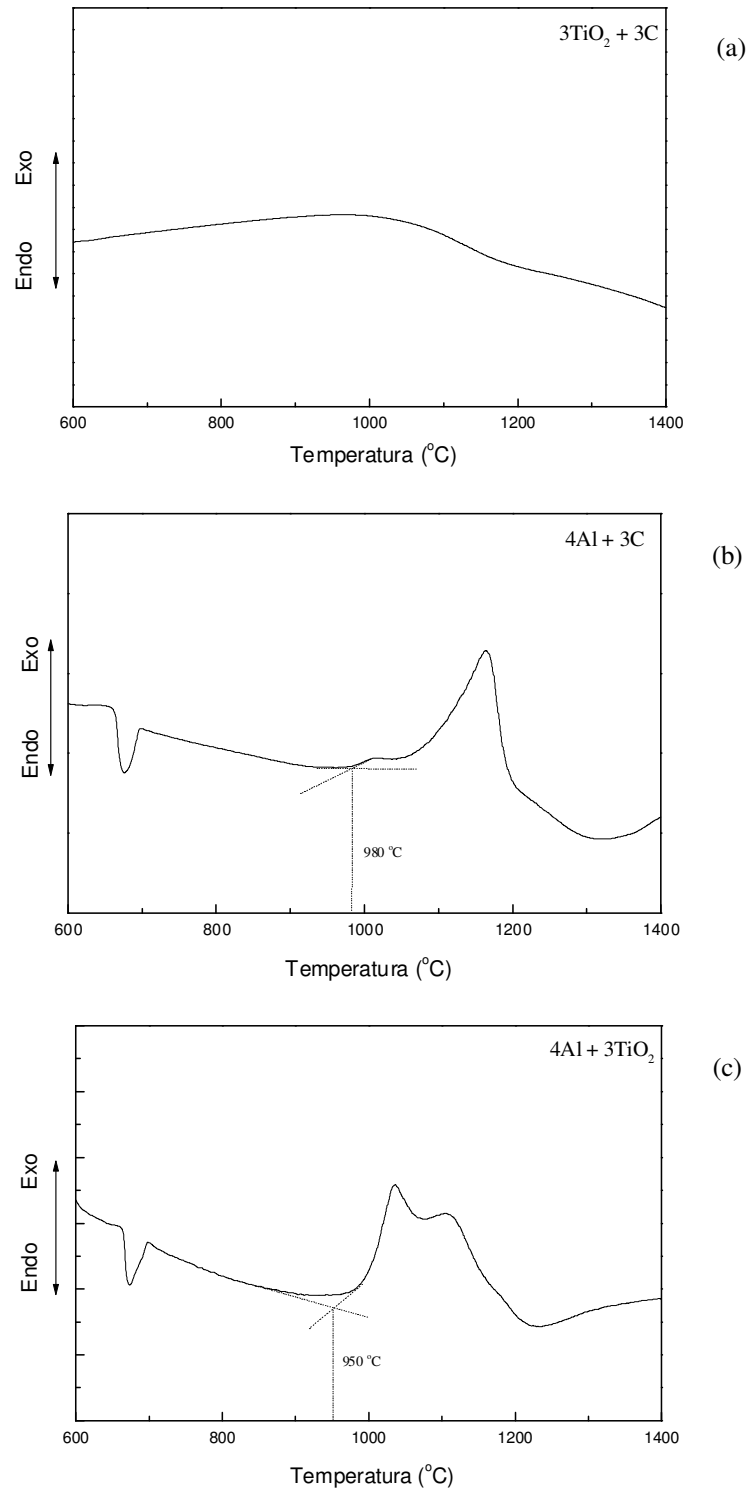


FIG. 4.9 (a) a (c): Curvas de DTA realizado em atmosfera de ar sintético.

TAB. 4.1: Resumo dos produtos obtidos nas análises de DTA em diferentes misturas

Mistura	Produto
$4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{C}$	L, R, A
$3\text{TiO}_2 + 3\text{C}$	R
$4\text{Al} + 3\text{C}$	L, A
$4\text{Al} + 3\text{TiO}_2$	L, N, R, A

A - Al_2O_3
L - Al
N - TiO_2 anatase
R - TiO_2 rutilo

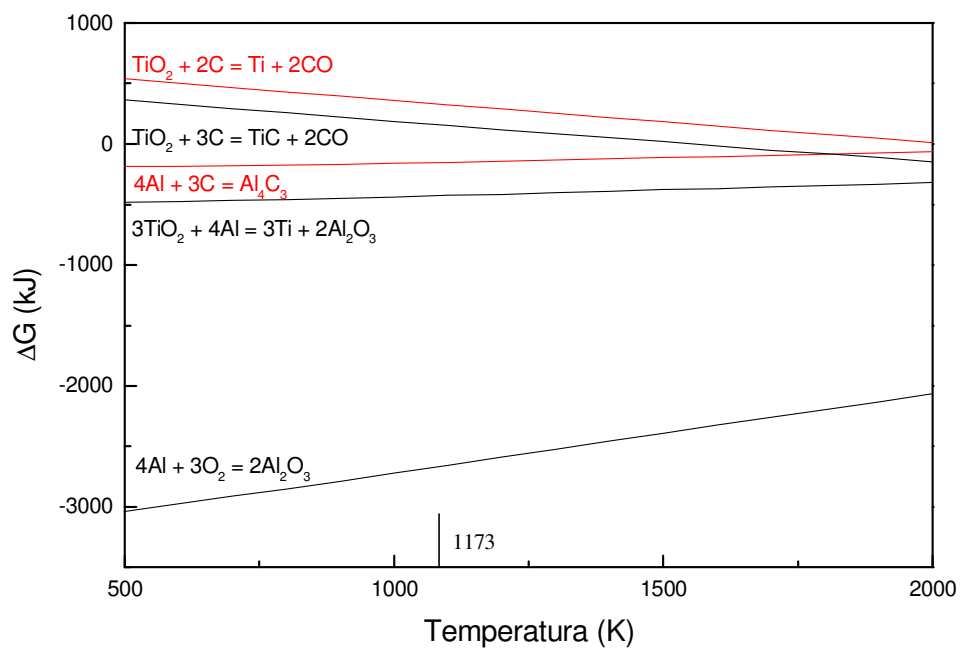


FIG. 4.10: Gráfico energia livre-temperatura, obtido com o Thermo-Calc.

A FIG. 4.11 apresenta os resultados das análises de DTA da mistura com maiores massas e taxas mais elevadas. A TAB. 4.2 revela os produtos resultantes, obtidos por difração de raios-X. Aumentando-se a taxa de aquecimento de 20 para 50 °C/min, observa-se um aumento da altura e da largura da transição relativa à formação do Al_2O_3 , sendo que não houve redução do TiO_2 , conforme visto na TAB. 4.2. De 50 °C/min com 15 mg para a mesma taxa com 40 mg, há um aumento no tamanho do pico relativo à formação do Al_2O_3 e surge um novo, provavelmente pela formação do Al_2TiO_5 .

Estes resultados indicam que a pré-reação é uma condição cinética intrínseca da reação da EQ. 2.28 ao ar e com isto, provavelmente, sempre irá ocorrer, o que comprova as observações anteriores (LIMA, 1995), conforme apresentado na FIG. 4.6.

A FIG. 4.12 mostra o difratograma de raios-X do produto obtido por SHS neste trabalho, onde observam-se picos majoritários de Al_2O_3 (A) e TiC (T) e TiO_2 rutilo residual (R). Conforme visto no item 2.4.6, o mecanismo normalmente aceito (ADACHI, 1990, p. 1451-2; XIA, 2000, p. 507-12) para esta reação consiste na redução aluminotérmica do TiO_2 pelo Al com a formação do Al_2O_3 seguida pela reação do Ti livre com o C para a formação do TiC. O TiO_2 residual identificado na FIG. 4.12 constitui-se em um indício a mais da pré-reação, pois indica que parte do TiO_2 não participou da reação, provavelmente pelo O_2 utilizado pelo Al na formação do Al_2O_3 ter sido inicialmente o do ar.

Com isto, verifica-se que a condição favorável para a formação deste compósito é sensível às condições de aquecimento da amostra. A pré-reação só fornecerá energia adicional ao processo de combustão se houver massa térmica suficiente e se a taxa for elevada, condição esta de melhor adiabaticidade, na qual a energia liberada, conforme visto na FIG. 4.11, aumenta e provoca a reação do Al com o TiO_2 , que é menos exotérmica, conforme a FIG. 4.10.

Como a pré-reação antecede à reação de combustão, o seu início, estimado através da FIG. 4.6 em 900 °C, pode ser considerado a temperatura de ignição no modo explosão térmica, que é similar ao experimento de DTA. Este valor é comparável aos valores encontrados na literatura (KUNRATH, 1996, p. 188-94; SCHNEIDER, 2000; BOWEN, 1994; CUTLER, 1992, p. 36-43), entre 660 e 1000 °C.

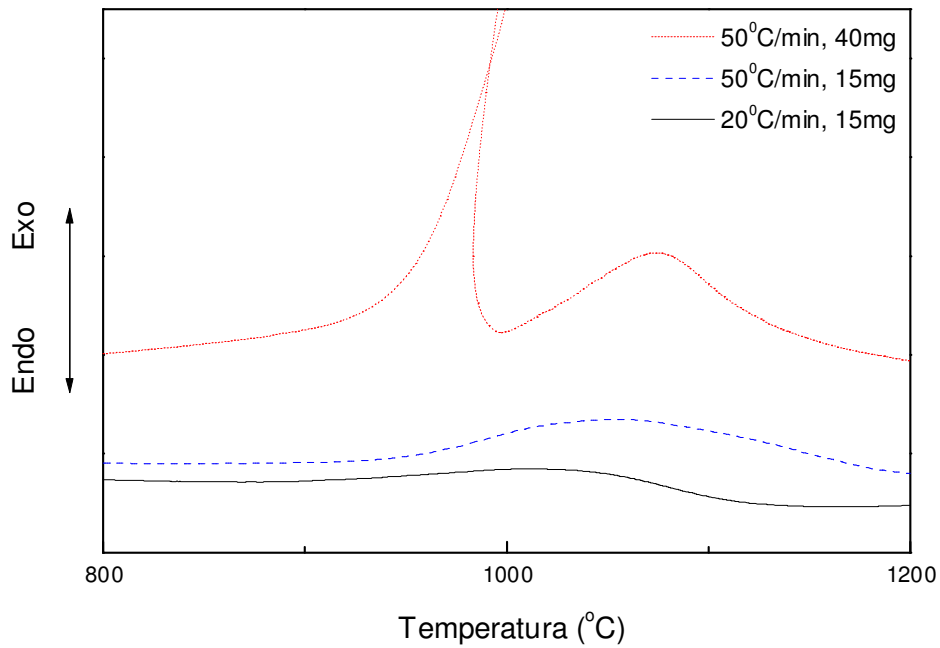


FIG. 4.11: Curvas de DTA realizado na mistura $4Al + 3TiO_2 + 3C$ em diferentes taxas de aquecimento e quantidade de massa.

TAB. 4.2: Produtos obtidos nas análises de DTA na mistura $4Al + 3C + 3TiO_2$

Condição	Produto
20 °C/min, 15 mg	L, R, A
50 °C/min, 15 mg	L, N, R, A
50 °C/min, 40 mg	L, R, A, O
A - Al_2O_3	
L - Al	
R - TiO_2 rutilo	
N - TiO_2 anatase	
O - Al_2TiO_5	

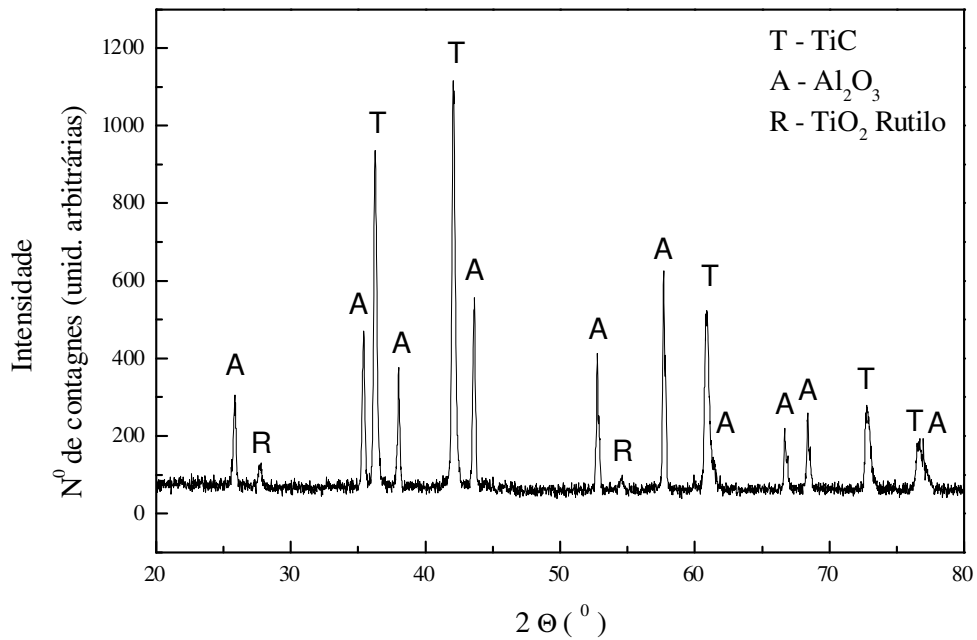


FIG. 4.12: Difratoograma do produto obtido por SHS.

Tendo em vista estes resultados, o mecanismo mais provável desta reação de combustão, ao ar, talvez seja constituído por 3 etapas:

(a) Reação do Al com o O_2 do ar, ou pré-reação, a $900\text{ }^\circ\text{C}$,



(b) Se a pré-reação liberar calor suficiente, condição garantida com alta taxa de aquecimento, ocorre a redução do TiO_2 pelo Al, reação menos exotérmica que a anterior,



(c) Reação do Ti com o C livre para a formação de TiC



4.2.2 CÁLCULO DA TEMPERATURA ADIABÁTICA

Conforme visto no item 2.4, a temperatura adiabática é calculada a partir da entalpia de formação do produto a 298 K e a capacidade calorífica do produto. Para a reação em estudo, deve-se utilizar a reação fornecida (BOWEN, 1994) pela EQ. 4.4:

$$-\Delta H_{f,298}^0 = \int_{298}^{2327} C_p (3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3) dT + \Delta H_m (2\text{Al}_2\text{O}_3) + \int_{2327}^{T_{ad}} C_p (3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_{3(l)}) dT \quad (4.4)$$

No caso de pré-aquecimento dos reagentes, a capacidade calorífica dos reagentes também deve ser levada em consideração e desta forma a EQ. 4.5 deve ser utilizada (BOWEN, 1994):

$$-\Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^{T_0} C_p (4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{C}) dT = \int_{298}^{T_{ad}} C_p (3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3) dT \quad (4.5)$$

A FIG. 4.13 mostra o gráfico entalpia-temperatura dos reagentes e produtos da reação da EQ. 2.28, obtido através do Thermo-Calc, onde ΔH_m representa a entalpia de fusão e ΔH_b , a de ebulição. A temperatura adiabática a partir de várias temperaturas de pré aquecimento pode ser medida tomando uma linha vertical da temperatura em questão até a entalpia dos reagentes (linha A→B, que representa o lado esquerdo da EQ. 4.5), uma linha horizontal até a entalpia dos produtos (linha B→C) e uma linha vertical até o eixo da temperatura (linha C→D, que é o lado direito da EQ. 4.5).

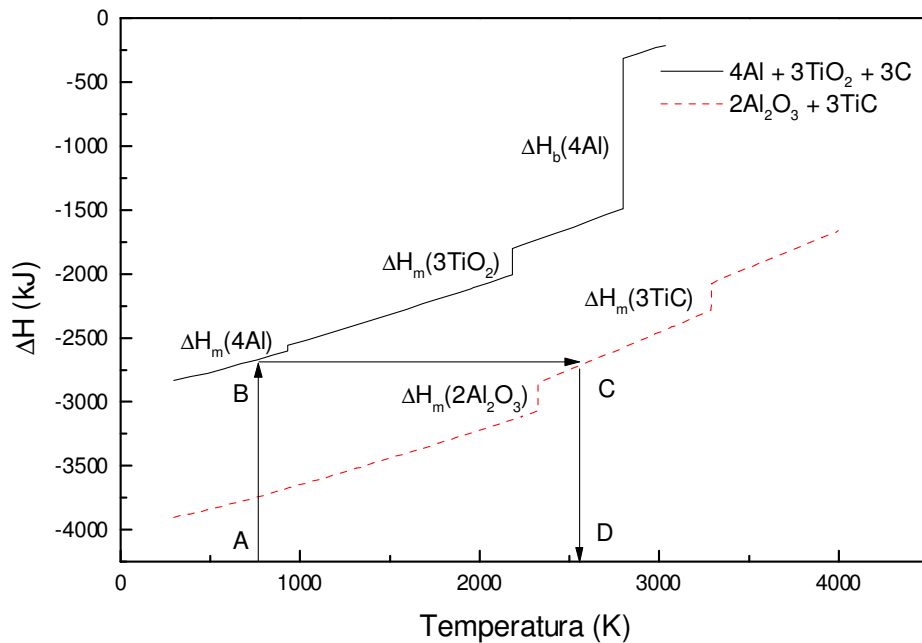


FIG. 4.13: Gráfico entalpia-temperatura dos reagentes e produtos da reação da EQ. 2.28.

O gráfico da dependência da temperatura adiabática com a temperatura de pré aquecimento, obtido pelo cálculo da EQ. 4.5 com o Thermo-Calc, é mostrado na FIG. 4.14. A temperatura adiabática para a reação a 298 K, ou seja, sem pré-aquecimento, é de 2358 K, ou 2085 °C. Para o modo explosão térmica, no qual a temperatura de pré aquecimento é igual ao da temperatura de ignição, 1173 K, a temperatura adiabática é de 2998 K, ou 2725 °C. Os valores obtidos nesta pesquisa estão de acordo com os da literatura (KUNRATH, 1996, p. 188-94; SCHNEIDER, 2000; BOWEN, 1994; ADACHI, 1990, p. 1451-2; XIA, 2000, p. 507-12; KORTH, 1992, p. 283-91; CHOI, 1994, p. 1761-6; CUTLER, 1992, p. 36-43; FENG, 1992, p. 2373-9; LIANG, 1995, p. 233-9; CHOI, 1995, p. 986-92), situados entre 2054 e 2509 °C para o modo propagação e entre 2786 e 3017 °C para o modo explosão térmica.

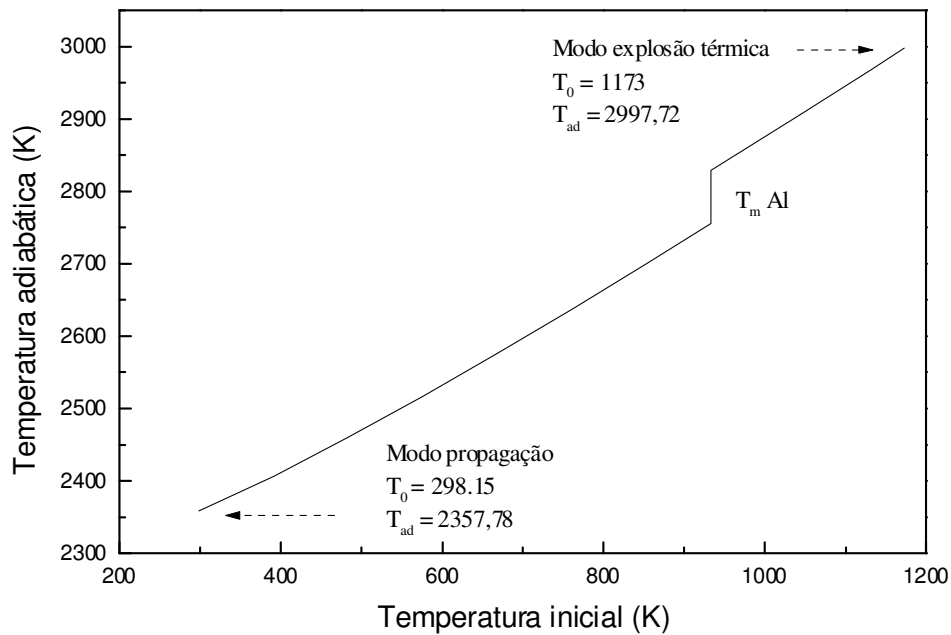


FIG. 4.14: Dependência da temperatura adiabática com a temperatura de pré aquecimento.

4.3 DENSIDADE TEÓRICA MÁXIMA DA MISTURA E DO COMPÓSITO

A densidade teórica máxima (DTM) da mistura e do compósito foi calculada a partir da regra das misturas em volume, conforme a TAB. 4.3, encontrando-se, respectivamente, 3,17 e 4,37 g/cm³.

4.4 REAÇÃO DE COMBUSTÃO

4.4.1 TEMPERATURA DE IGNIÇÃO E DE COMBUSTÃO NO MODO PROPAGAÇÃO

A FIG. 4.15 apresenta um gráfico com as medidas de calibração do filamento. A curva contínua foi obtida pelo ajuste das medidas realizadas diretamente e a pontilhada, pelo ajuste da correção da temperatura de brilho, considerando a emissividade do tungstênio (OZISIK, 1990) igual a 0,35, resultando num ajuste de regressão polinomial dado pela EQ. 4.6:

TAB. 4.3: Cálculo da densidade teórica máxima da mistura e do compósito

Reagente/ Composto	Densidade (g/cm ³)	Peso molecular (g/mol)	Massa total (g)	Volume (cm ³)	Volume (%)	Densidade na mistura (g/cm ³)
Al	2,6990	26,9800	107,9200	39,9852	33,0772	0,8928
TiO ₂	3,8400	79,8988	239,6964	62,4209	51,6368	1,9829
C	1,9500	12,0110	36,0330	18,4785	15,2860	0,2981
Total (Mistura reagente)			383,6494	120,8846	100,0000	3,1737
Al ₂ O ₃	3,9870	101,9582	203,9164	51,1453	58,2897	2,3240
TiC	4,9110	59,9110	179,7330	36,5980	41,7103	2,0484
Total (Compósito)			383,6494	87,7434	100,0000	4,3724

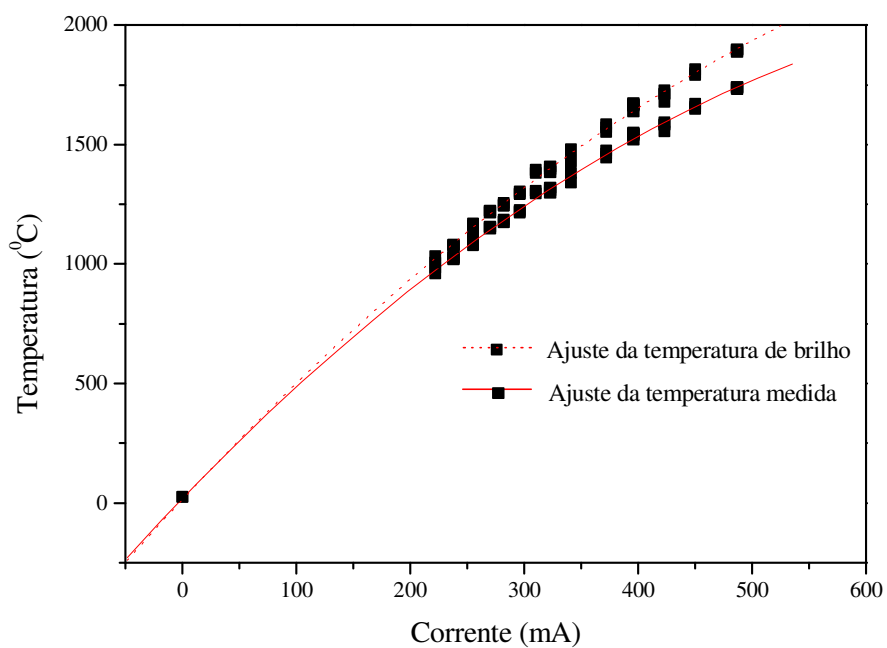


FIG. 4.15: Gráfico com as medidas de calibração do filamento.

$$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 \quad (4.6)$$

Onde: $A = 14,56 \pm 16,70$

$B_1 = 5,12 \pm 0,11$

$B_2 = -0,0026 \pm 1,70 \cdot 10^{-4}$

A temperatura de ignição situou-se numa faixa de valores entre 1193 ± 63 °C e 1534 ± 86 °C. Observou-se que nesta faixa o tempo necessário para a ignição variou, respectivamente, de 93 ± 5 a $3 \pm 0,6$ s. Abaixo desta não havia ignição e acima, o tempo para o início da reação permaneceu constante, conforme mostrado na FIG. 4.16, que apresenta os pontos obtidos durante a reação.

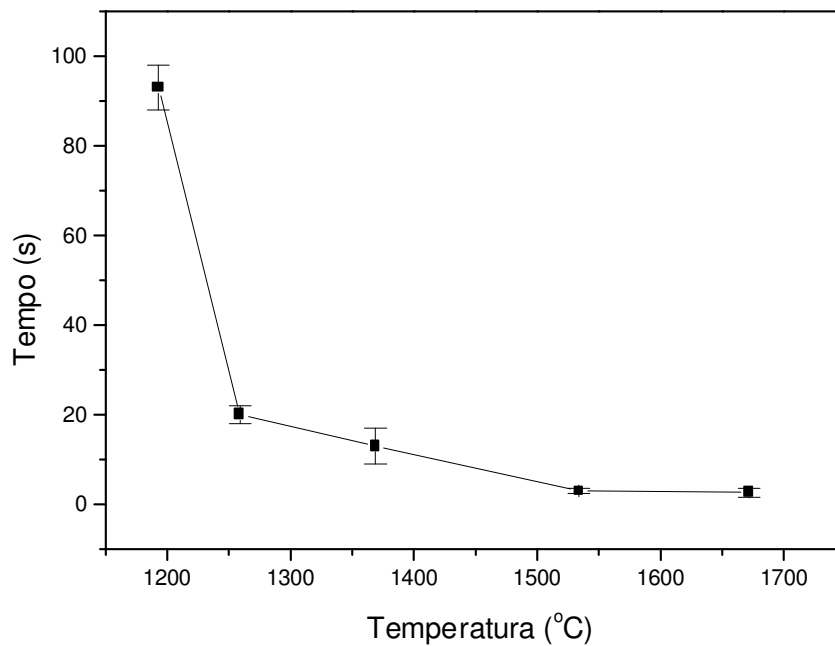


FIG. 4.16: Variação do tempo necessário para a ignição com a temperatura.

Feng (1992, p. 2373-9) obteve temperaturas numa faixa de 1300 a 1400 ± 150 °C no modo propagação, superiores à faixa obtida no modo explosão térmica (SCHNEIDER, 2000; BOWEN, 1994; CUTLER, 1992, p. 36-43), entre 660 e 1000 °C. Desta forma, os valores obtidos neste trabalho estão compatíveis com os resultados da literatura.

Esta diferença de temperatura entre ambos os modos pode ser explicada pelo comportamento do sistema perante o aporte térmico fornecido. Com o aquecimento dos pós reagentes, o Al funde, molhando o restante das partículas e espalhando-se pelas suas superfícies e através das porosidades devido às forças capilares (MOORE, 1995, p. 243-73; MERZANOV, 1997, p. 1-27; XIA, 2000, p. 507-12; LEE, 1997, p. 53-61).

A FIG. 4.17 mostra esquematicamente o molhamento das superfícies dos outros reagentes. Alguns autores sugerem também a formação de gotas de Al líquido (LEE, 1997, p. 53-61) durante a fusão, provavelmente devido ao seu filme óxido superficial (BOWEN, 1996, p. 3791-3803; SUNDARAM, 1997, p. 1681-4).

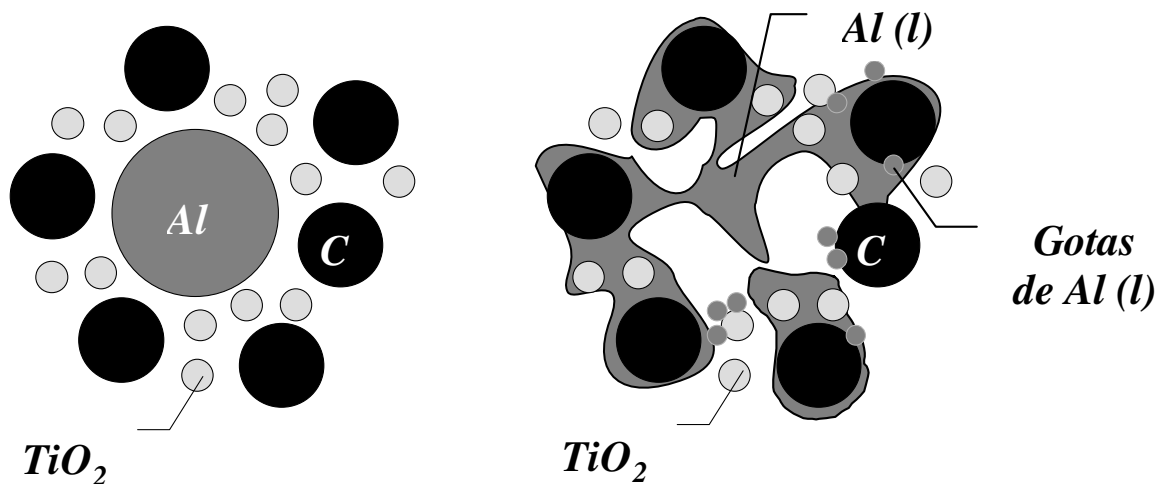


FIG. 4.17: Molhamento do Al pelo restante das partículas devido às forças capilares.

No modo propagação, devido às perdas de calor, a fusão do Al e seu espalhamento são limitados à região de aquecimento da fonte, que permanece contido nas suas vizinhanças mais próximas. Com isto, não há massa suficientemente aquecida (massa crítica) para a ignição e o gradiente de temperatura ao longo da amostra é muito alto, pois em regiões pouco afastadas da fonte os reagentes ainda estarão à temperatura ambiente, como indicado esquematicamente na FIG. 4.18 (a), na qual a fonte e as regiões com e sem fusão do Al estão indicadas na legenda e os gradientes de temperatura ao longo da amostra estão representados pelas temperaturas T_2 , T_1 e T_0 , onde $T_2 > T_1 > T_0$ (temperatura ambiente), assim como o perfil de temperatura. No modo explosão térmica, ao contrário, toda a amostra é submetida às mesmas condições de aquecimento (MOORE, 1995, p. 275-316; MERZANOV, 1997, p. 1-27; YI, 1990, p. 1159-68). Desta forma, a fonte e a amostra atingem, simultaneamente, a temperatura de ignição, T_{ig} , conforme indicado na FIG. 4.18 (b). Neste caso, a temperatura é constante ao longo da amostra.

Portanto, para compensar os efeitos provenientes do aquecimento localizado e garantir a obtenção de uma massa crítica necessária para a reação ocorrer, é preciso uma temperatura de ignição maior, representada por T_3 na FIG. 4.18 (c). Assim, o gradiente de temperatura é reduzido, pois $T_3 > T_{ig}$ e $T_2 > T_1 > T_0$ e o aporte térmico na amostra é maior, como pode ser observado ao comparar este perfil de temperatura com o do caso (a).

As perdas de calor explicariam também o aumento do tempo para a ignição em função da diminuição da temperatura, conforme observado na FIG. 4.16. Provavelmente, o menor valor encontrado, 1193 °C seja a verdadeira T_{ig} . Considerando que a taxa de geração de calor nesta temperatura seja apenas um pouco maior do que a de perda, pois abaixo desta não há reação, a massa mínima necessária para ignição leva um tempo muito lento, de 93 s, para ser formada. Estimando que a diferença entre a taxa de geração de calor e a de perda aumente com o aumento de temperatura, a formação de uma massa crítica para a ignição da reação levaria um tempo de cada vez menor. Desta forma, as maiores temperaturas apenas indicariam que a massa crítica foi atingida mais rapidamente e não que sejam necessariamente temperaturas de ignição.

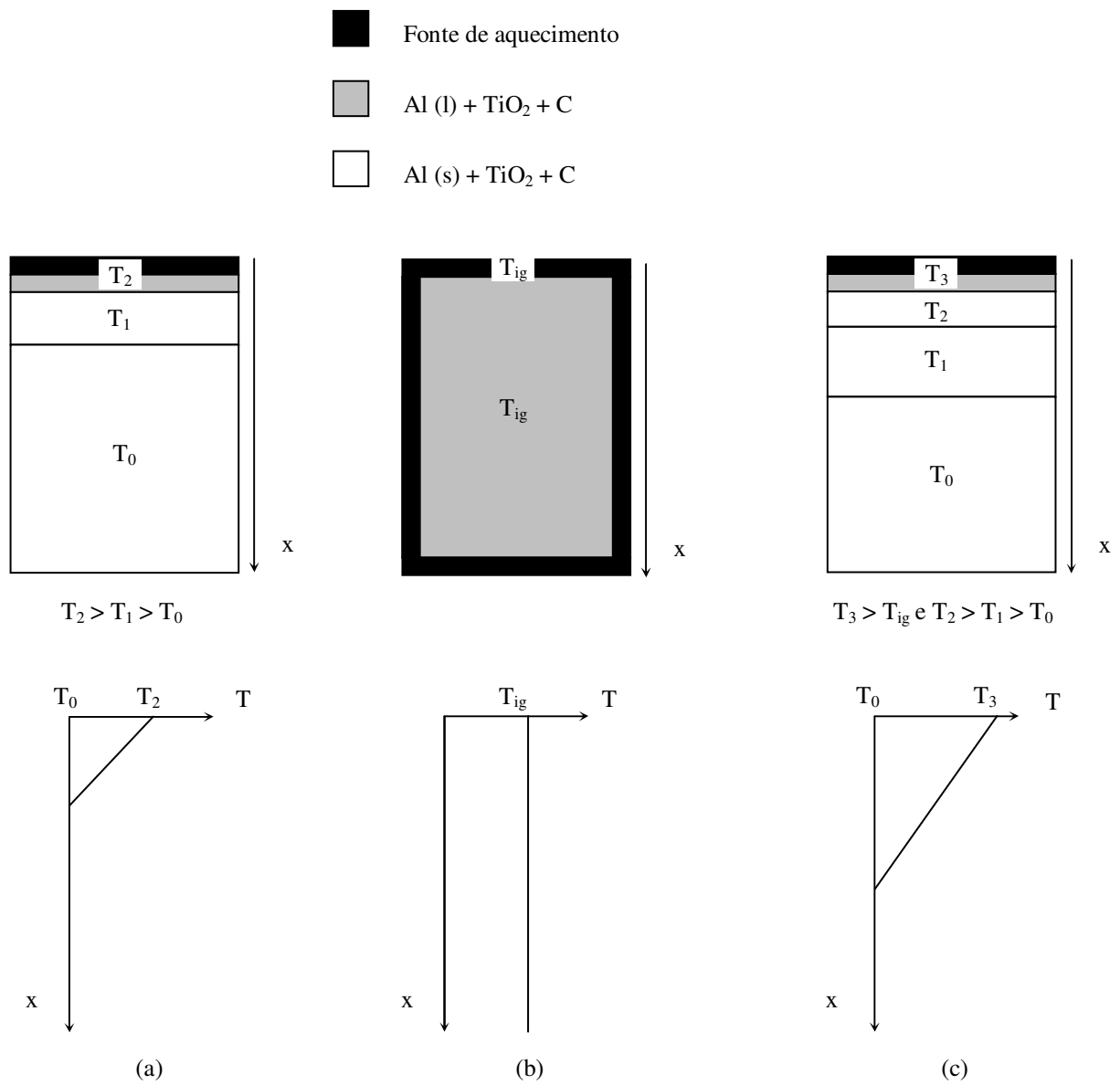


FIG. 4.18: Representação esquemática da distribuição de temperaturas ao longo de uma amostra: (a) e (c) modo propagação; (b) modo explosão térmica.

A temperatura de combustão medida, 1890 ± 100 °C foi ajustada para 1901 ± 100 °C após a correção da temperatura de brilho, considerando a emissividade do compósito igual (SPEYER, 1994; OZISIK, 1990) a 0,93. Esta temperatura permaneceu abaixo da adiabática, calculada numa faixa (BORGES, 1993; SCHNEIDER, 2000; BOWEN, 1994; ADACHI, 1990, p. 1451-2; KORTH, 1992, p. 283-91; CHOI e REE, 1994, p. 1761-6; CUTLER, 1992, p. 36-43; LIANG, 1995, p. 233-9; CHOI, 1995, p. 986-92) de 2054 a 2509 °C, situando-se entre os valores medidos de temperatura de combustão (SCHNEIDER, 2000; BOWEN, 1994; XIA, 2000, p. 507-12; FENG, 1992, p. 2373-9; CHOI, 1995, p. 986-92), de 1750 a 1980 °C. Assim, o valor obtido neste trabalho é consistente com os resultados da literatura.

A TAB. 4.4 apresenta um resumo das temperaturas de ignição, combustão e adiabática (em °C) nos modos explosão térmica (E) e propagação (P) obtidas nesta pesquisa e as encontradas na literatura (BORGES, 1993; SCHNEIDER, 2000; BOWEN, 1994; FENG, 1992, p. 2373-9; ADACHI, 1990, p. 1451-2; KORTH, 1992, p. 283-91; ABRAMOVICI, 1985, p. 313; XIA, 2000, p. 507-12; CHOI e REE, 1994, p. 1761-6; CHOI, 1995, p. 986-92; CUTLER, 1992, p. 36-43; LIANG, 1995, p. 233-9).

TAB. 4.4: Temperaturas de ignição, combustão e adiabática (em °C) nos modos explosão térmica (E) e propagação (P).

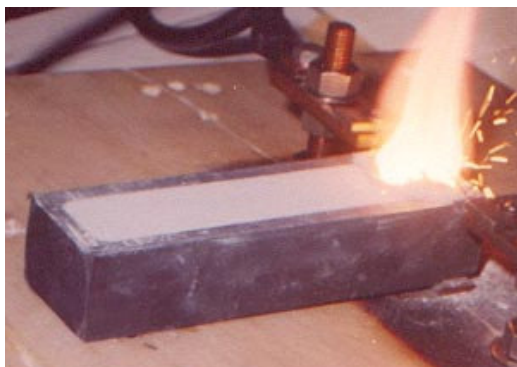
Referência	T_{ig} (E)	T_{ad} (E)	T_{ig} (P)	T_{ad} (P)	T_c (P)
Borges, 1993	-	-	-	2509*	1887*
Schneider, 2000	890- 1000	2786*	-	2054*	1980
Bowen, 1994	900	2927*	-	2117*	1927
Feng, 1992, p. 2373-9	-	3017*	1300 - 1400	-	1777-1918
Adach, 1990, p. 1451-2	-	-	-	2107*	-
Korth, 1992, p. 283-91	-	-	-	2100*	-
Abramovici, 1985, p. 313	890	-	-	-	-
Xia, 2000, p. 507-12	-	-	-	2056*	1714-1975
Choi e Ree, 1994, p. 1761-6	-	-	-	2054* [‡]	-
Choi, 1995, p. 986-92	-	-	-	2084*	1980
Cutler, 1992, p. 36-43	> 660	-	-	2055* [‡]	-
Liang, 1995, p. 233-9	-	-	-	2054* [‡]	-
Este trabalho	900	2725	1193-1534	2085	1901

Obs.: * Valores calculados
[‡] Temperatura de fusão da alumina, segundo o autor

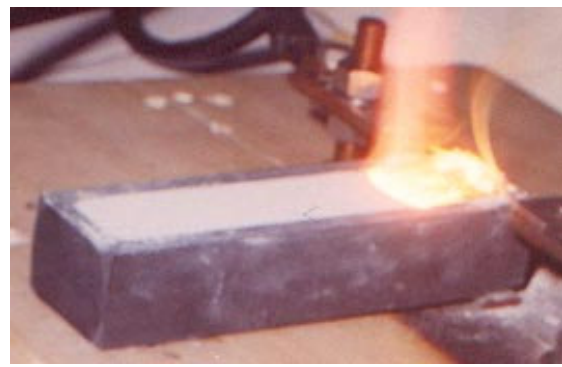
O fato da temperatura de combustão ser menor em relação à temperatura adiabática é devido às perdas de calor, por condução pelas paredes da base de grafite e por convecção e radiação para a atmosfera.

4.4.2 VELOCIDADE DA ONDA DE COMBUSTÃO

A FIG. 4.19 mostra, de (a) a (d), a seqüência da reação de combustão por propagação. Em (a), o filamento é aquecido e inicia a reação ao atingir a temperatura de ignição; em (b) e (c), a reação propaga-se na forma de uma onda de combustão estável, convertendo os reagentes no produto e em (d), ocorre o término da propagação e o resfriamento. A frente da onda, região mais estreita e de mais alta temperatura da combustão, foi estimada em 7 mm.



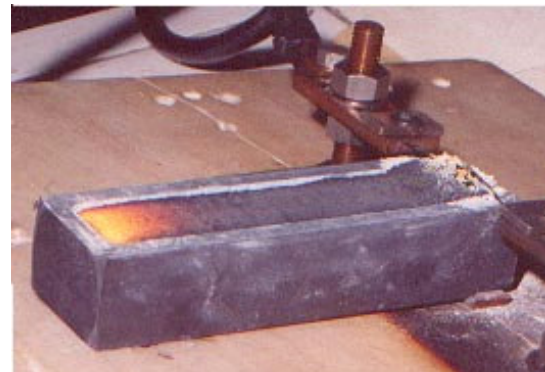
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 4.19 (a) a (d): Seqüência da reação de combustão.

A velocidade de propagação também variou, embora pouco, com a temperatura de ignição, de $3,03 \pm 0,5$ a $3,52 \pm 0,4$ mm/s, respectivamente, para as temperaturas de 1193 a 1534 °C. Abaixo desta primeira não havia propagação, já que também não havia ignição e acima da segunda, a velocidade permaneceu constante, conforme mostrado na FIG. 4.20. Estes resultados situam-se dentro da faixa de valores existentes na literatura (MUNIR, 1988, p. 342-9) para as reações SHS, que vai de 6×10^{-1} a $2,5 \times 10^2$ mm/s. Para este sistema, dependendo das condições experimentais, tais como dimensão do compacto, densidade a verde, tamanho e distribuição relativa de tamanho de partícula, a velocidade da onda para a obtenção deste compósito situa-se (XIA, 2000, p. 507-12; CHOI e REE, 1994, p. 1761-6; BOWEN, 1996, p. 3791-3803; FENG, 1992, p. 2373-9) numa faixa de valores de 1,2 a 7,2 mm/s.

Este aumento de velocidade em função da temperatura pode ser explicado pelo maior aporte térmico fornecido pelas maiores temperaturas (MUNIR, 1989, p. 277-365; YI, 1990, p. 1159-68), que proporciona maior estabilidade à reação e com isto maior velocidade de combustão.

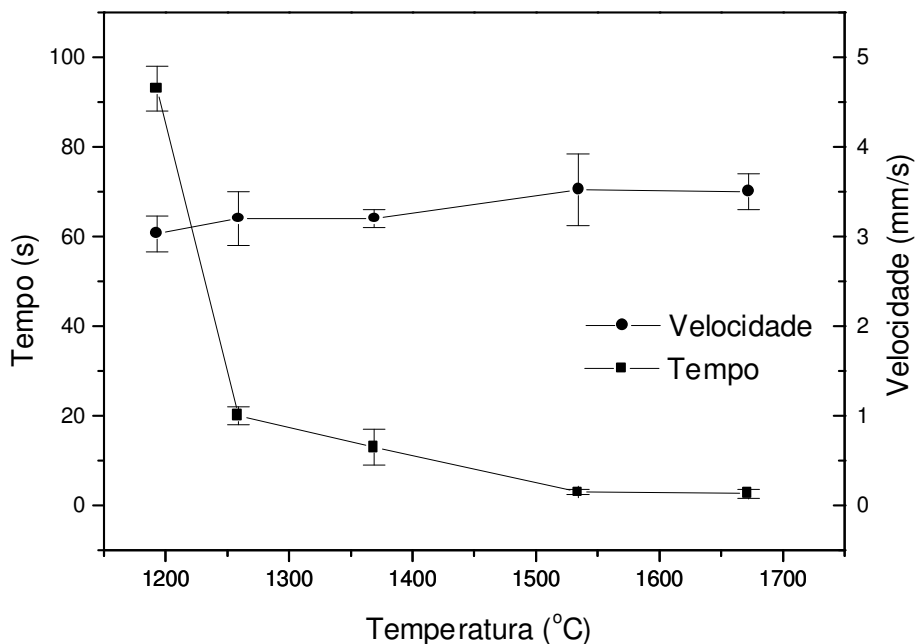


FIG. 4.20: Variação da velocidade da onda e do tempo de ignição com a temperatura.

A densidade a verde da mistura reagente pode ter uma grande influência na velocidade de propagação por afetar a sua condutividade térmica (MOORE, 1995, p. 243-73; RICE, 1991, p. 6533-41). Se a condutividade for muito baixa (baixas densidades), a transferência de calor é incipiente e o processo de combustão torna-se difícil de se propagar; se for muito alta (altas densidades), a perda de calor na frente de propagação da onda será grande, tornando a reação insustentável. Por isto, um contato suficiente entre as partículas, para facilitar a reação, mas não tão grande para levar a uma perda excessiva de calor, é importante para se atingir as maiores taxas de propagação, que deste forma são alcançadas geralmente entre 50 e 60 % da DTM (MUNIR, 1989, p. 277-365; ANCHIETA, 1990, p. 51; XIA, 2000, p. 507-12).

Uma tendência diferente foi observada na combustão estudada nesta pesquisa. A mistura reagente com densidade aproximada de 16% da DTM (obtida pela razão entre a quantidade de pó utilizado e a dimensão da cavidade interna da base de grafite), apresentou uma taxa maior do que com 54% da DTM (SCHNEIDER, 2000) na forma de compactos cilíndricos, cuja velocidade de combustão foi de 1,3 mm/s.

Este mesmo comportamento foi também foi verificado por Zhou (1999, p. 4469-73), ao produzir estruturas extremamente porosas do compósito a partir de corpos verdes com densidades muito baixas, numa faixa de 17 a 55 % da DTM.

Logan e Walton (1984, p.712) também observaram um aumento da velocidade da onda na reação por propagação de pós soltos (7,5 mm/s) em comparação com corpos consolidados (2,4 mm/s) no sistema $3 \text{TiO}_2 + 10 \text{Al} + 3 \text{B}_2\text{O}_3$.

A FIG. 4.21 apresenta um extrato dos resultados consolidados por Zhou (1999, p. 4469-73) e os obtidos para a mistura reagente utilizada neste projeto, com 16 % e 54 % da DTM. Em ambos os casos, ocorre um aumento da velocidade da onda com a diminuição da densidade, para densidades muito baixas (LOGAN e WALTON, 1984, p.712; ZHOU, 1999, p. 4469-73).

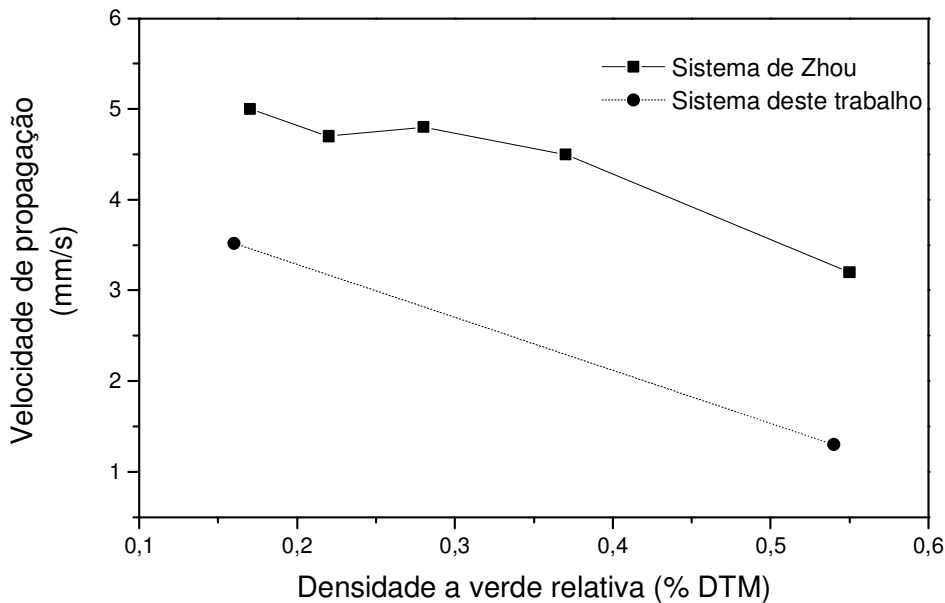


FIG. 4.21: Resultados obtidos por Zhou e os obtidos na mistura reagente deste trabalho.

A explicação para este comportamento está esquematicamente representada na FIG. 4.22 (a) a (c), que mostra o arranjo das partículas e a condução de calor de acordo com a densidade a verde. De (a) para (b), a densidade diminui, assim como a condutividade térmica oriunda do contato entre as partículas (representada pelas setas grossas) e aumentam as porosidades. Em densidades muito baixas, FIG. 4.22 (c), segundo Bhattachaya (1992, p. 3050), o surgimento de poros de tamanhos grandes pode aumentar localmente a condutividade térmica devido à contribuição da radiação através das superfícies porosas, representada pelas setas finas. Desta forma, o processo de combustão fica sujeito a uma maior condutividade térmica, levando a uma velocidade maior.

4.4.3 PRODUTO OBTIDO

A FIG. 4.23 (a) e (b) mostra o produto obtido, sendo a área mais escura a porosidade e a mais clara, o compósito. Conforme visto no item 2.2, as fontes de porosidade são:

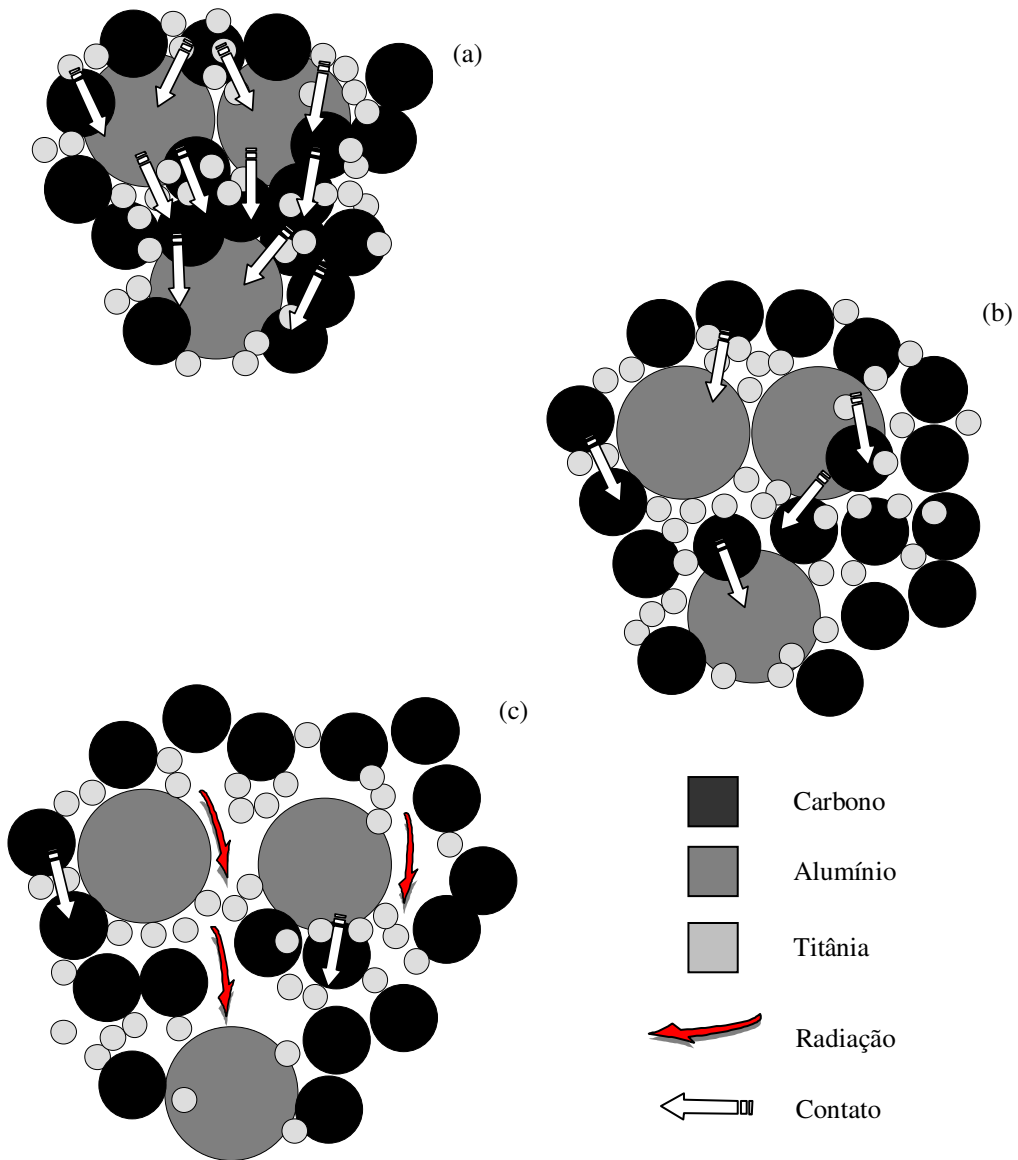


FIG. 4.22: Arranjo das partículas e condução de calor de acordo com a densidade a verde

(a) Porosidade do próprio corpo verde,

(b) Evasão de gases e volatilização de impurezas devido às altas temperaturas atingidas,

(c) A densidade teórica do produto, $4,37 \text{ g/cm}^3$, maior do que a densidade do reagente, $3,17 \text{ g/cm}^3$, gera uma estrutura mais compacta, provocando uma variação volumétrica da ordem de 22 a 28%.

O produto apresenta uma estrutura em camadas regulares, formada por camadas alternadas de porosidade e cerâmica, com um espaçamento de aproximadamente $500 \mu\text{m}$, sendo a direção de propagação indicada pela seta na FIG. 4.23 (a) e (b).

A estrutura em camadas é observada normalmente em reações que sofrem propagação instável, em spin (BOWEN, 1996, p. 3791-3803; SCHNEIDER, 2000). Entretanto, também foi observada em propagação estável na produção deste compósito (BOWEN, 1996, p. 3791-3803). Esta estrutura pode ser formada pelo mecanismo proposto, nesta pesquisa, conforme ilustrado na FIG. 4.24 (a) a (c):

(a) A frente da onda de combustão converte os reagentes no compósito, que sofre uma redução volumétrica e com isto gera porosidades, auxiliada pela evasão de gases e impurezas,

(b) O compósito e as porosidades formam-se simultaneamente, pelo rápido resfriamento, na forma de camadas com espaçamento médio de $500 \mu\text{m}$ entre si. Como a frente da onda propaga-se com uma velocidade aproximada de $3,52 \text{ mm/s}$, estima-se o tempo de formação de cada camada compósito/porosidade entre 0,25 e 0,3 s. Apesar da temperatura de combustão medida ($1901 \pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$) situar-se um pouco abaixo da temperatura de fusão do Al_2O_3 ($2054 \text{ }^\circ\text{C}$), estima-se que localmente, devido a heterogeneidades do material, a temperatura pode superar este valor e com isto permitir a sua fusão parcial, auxiliando na densificação e formação das camadas do compósito.

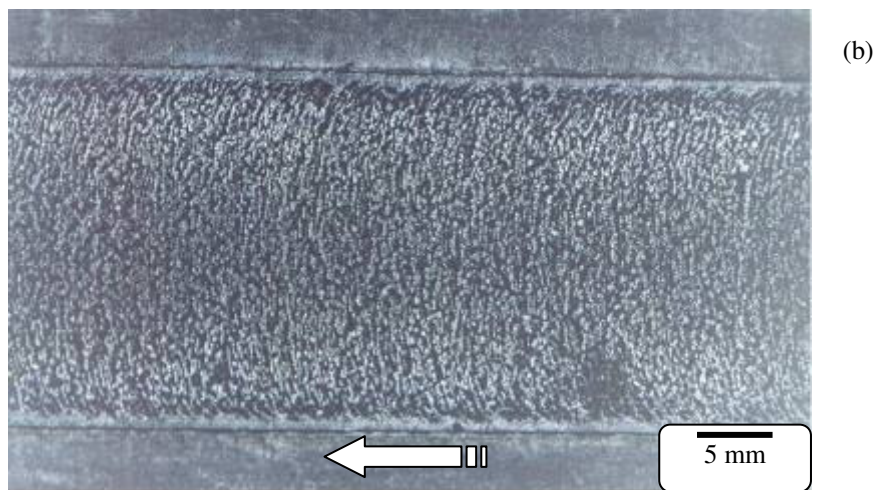
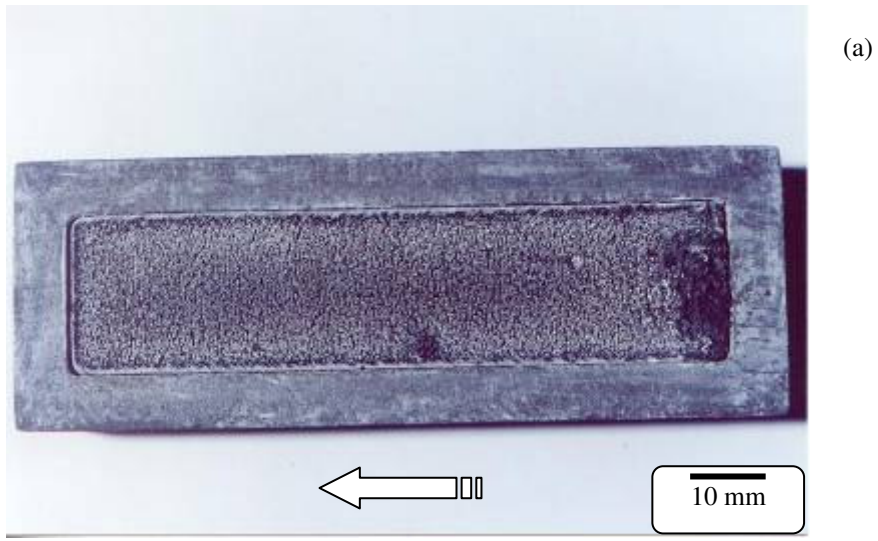


FIG. 4.23 (a) e (b): Produto em camadas; a seta indica a direção da onda.

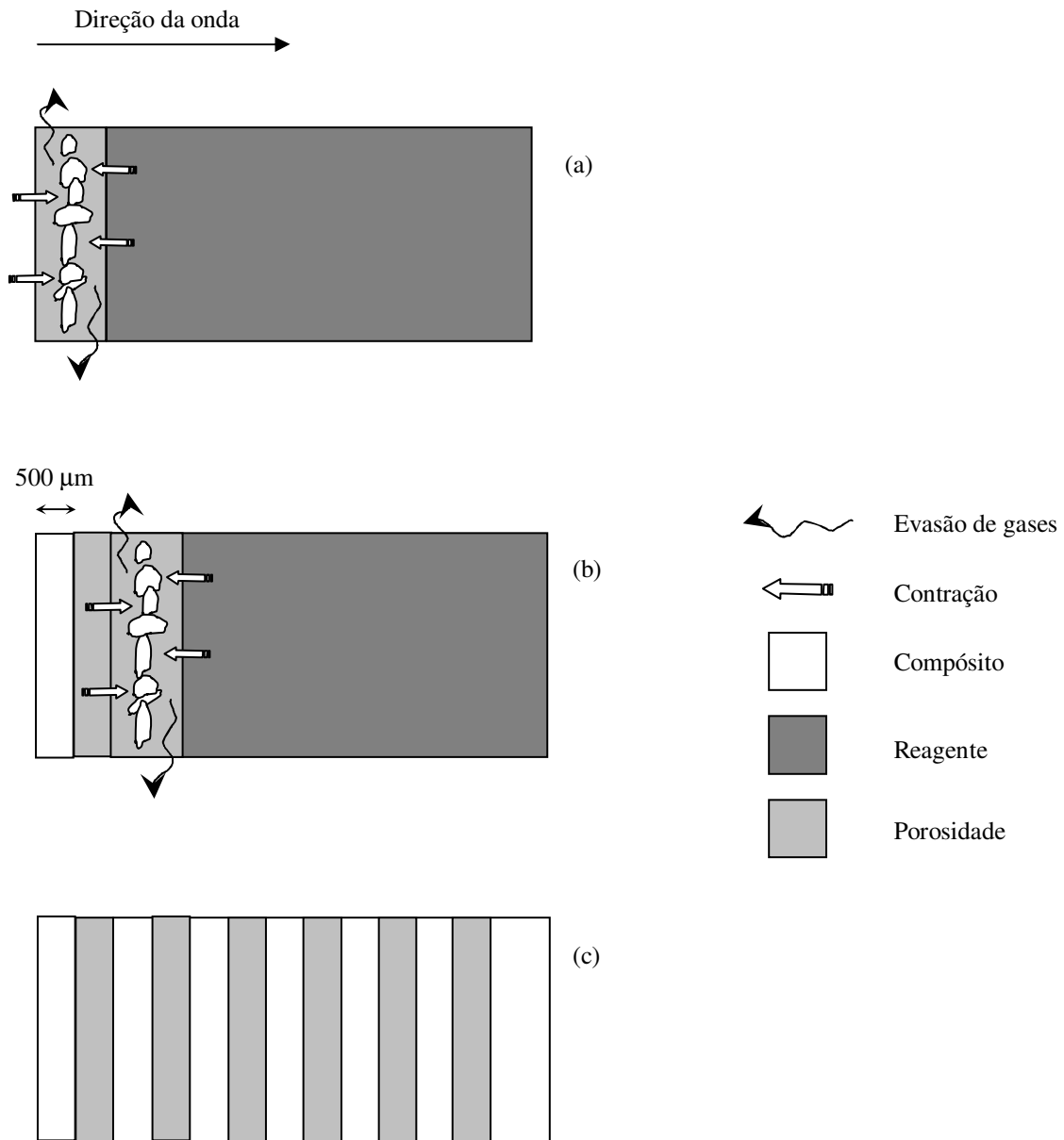


FIG. 4.24 (a) a (c): Mecanismo proposto para a formação da estrutura em camadas.

(c) Novas camadas são formadas à medida em que a onda avança.

A FIG. 4.25 apresenta o difratograma de raios-X do pó reagido e cuidadosamente retirado da região mais próxima às paredes da base de grafite. Este apresenta os picos da mistura reagente, Al (L) e TiO₂ anatase (N) e 3 pequenos picos de TiO₂ rutilo (R).

Isto deve-se ao fato de que a perda de calor da massa reagida se dá, preferencialmente, através das paredes da base de grafite. Assim, o pó mais próximo às paredes, que se encontram mais frias no momento da reação, não sofreu conversão. O calor dissipado foi suficiente apenas para a transformação, ainda que incipiente, de TiO₂ anatase para rutilo. A sua presença sugere que nesta região, em média, a temperatura manteve-se abaixo de 800 °C, pois o difratograma de raios-X realizado no produto obtido em análise por DTA até esta temperatura, FIG. 4.7 (b), não mostrou a presença de rutilo.

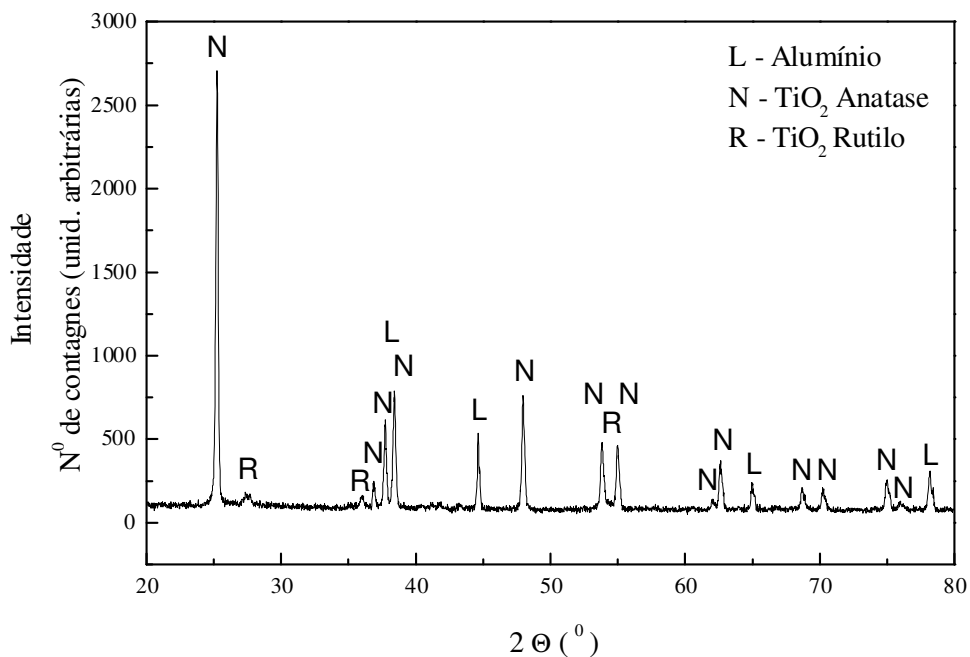


FIG. 4.25: Difratograma de raios-X do pó da região próxima às paredes da base de grafite.

Considerando a espessura da frente da onda e sua velocidade, como visto anteriormente, em 7 mm e 3,52 mm/s, respectivamente, um ponto qualquer na amostra fica sujeito a aproximadamente 2 s de aquecimento na temperatura de combustão, 1901 °C. Estimando que a temperatura das paredes da base de grafite durante a propagação da onda se situem entre 25 e 800 °C, a taxa de resfriamento da amostra nas regiões próximas à parede oscila entre 940 e 500 °C/s.

A FIG. 4.26 mostra a estrutura em camadas do produto obtido, com espaçamento de aproximadamente 500 µm. A seta indica a direção de propagação da onda.

O exame detalhado da superfície permite mostrar claramente a evidência de fusão durante a reação, vista pela formação de estruturas dendríticas na FIG. 4.27 (a) e (b). Esta estrutura, indicativa de rápida solidificação (RICE, 1987, p. 222-7), é provavelmente formada pelo Al_2O_3 , conforme evidenciado na análise por EDS (FIG. 4.28), que indica a presença de O e de Al.

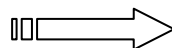
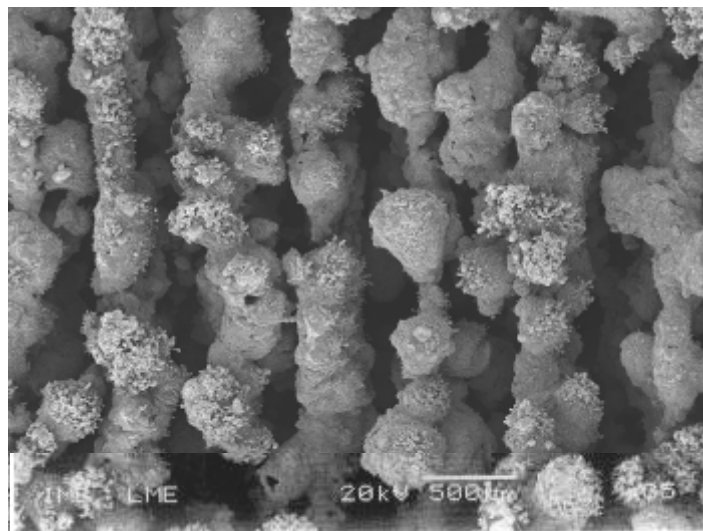
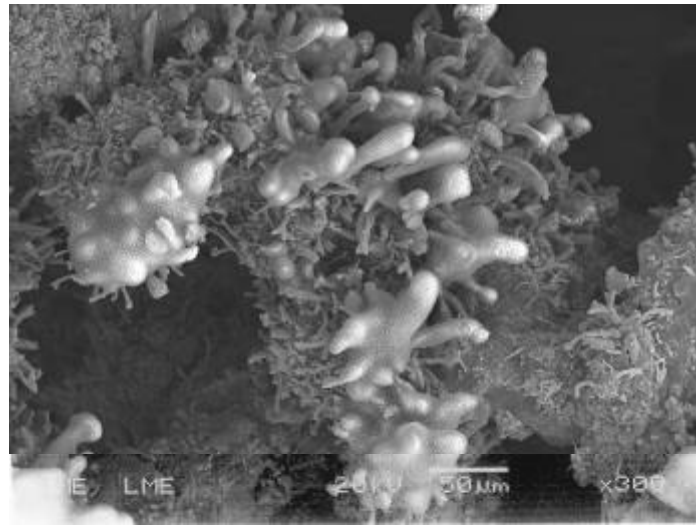


FIG. 4.26: Estrutura em camadas; a seta indica a direção de propagação da onda.



(a)



(b)

FIG. 4.27 (a) e (b): Estrutura dendrítica, indicativa de rápida solidificação

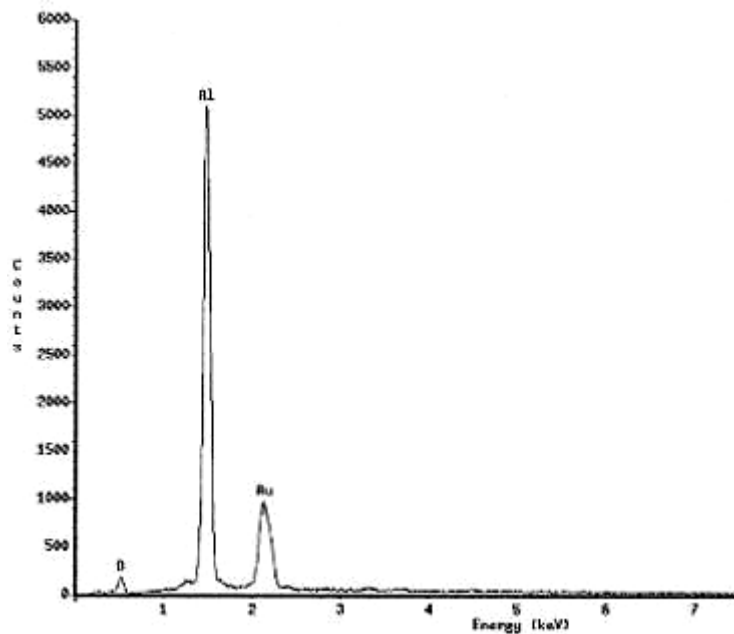
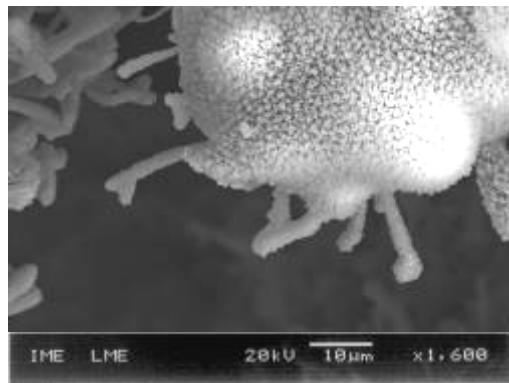


FIG. 4.28: EDS da estrutura dendrítica, evidenciando a formação de Al_2O_3 .

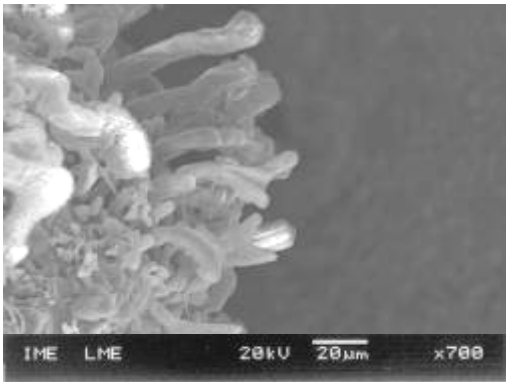
Mediu-se um tempo aproximado de 11 s para, num ponto fixo da amostra, a temperatura baixar de $1901\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de combustão) para cerca $900\text{ }^\circ\text{C}$. Com isto, a taxa de resfriamento na superfície pode ser estimada em $83\text{ }^\circ\text{C/s}$, compatível com os valores observados por Xia (2000, p. 507-12), acima de $50\text{ }^\circ\text{C/s}$. Aparentemente, esta taxa foi suficiente para a formação das dendritas.

As dendritas também foram observadas por Rice (1987, p. 222-7), na produção do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ a partir de pós reagentes de TiO_2 , Al e B_2O_3 e segundo o autor, a sua provável constituição também é de Al_2O_3 .

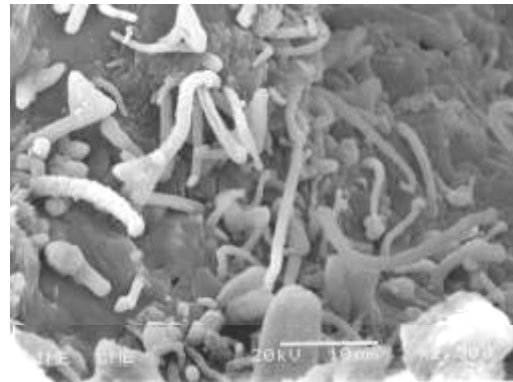
Associadas às dendritas, ocorre ainda a formação superficial de estruturas alongadas, conforme a FIG. 4.29 (a) a (e), cujo EDS apresentou os mesmos elementos que as dendritas. Enquanto as estruturas em (a), (b), (d) e (e) crescem a partir de um ponto, as formações em (c) apresentam-se como estruturas isoladas, curvadas e estendidas sobre a superfície. Em (e), as projeções são mais delgadas e retas, assemelhando-se a whiskers.



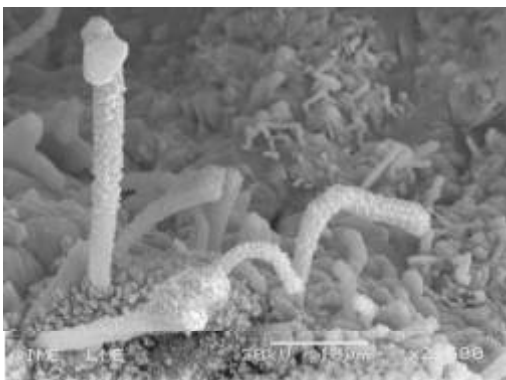
(a)



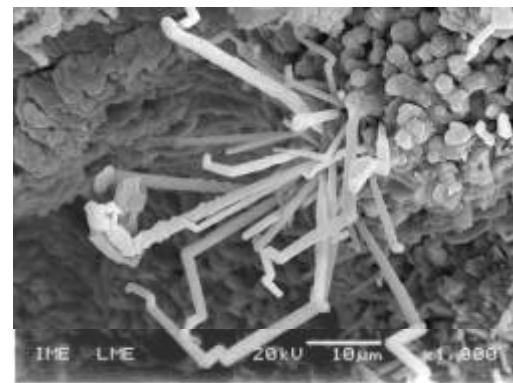
(b)



(c)



(d)



(e)

FIG. 4.29 (a) a (e): Estruturas alongadas superficiais de Al_2O_3 .

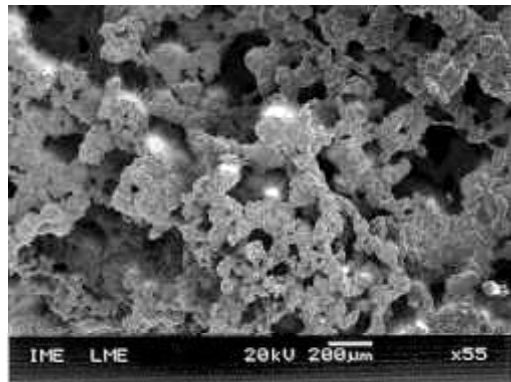
A formação de whiskers em reações SHS pode se originar devido às altas taxas de resfriamento após a reação (XIA, 2000, p. 507-12) ou pelo transporte de fases gasosas oriundas da intensa desgaseificação do produto pelas altas temperaturas desenvolvidas durante a combustão (MOORE, 1995, p. 275-316; RICE, 1991, p. 6533-41). A presença de uma pequena quantidade de gases, da ordem de 10^{-6} atm, é suficiente para garantir as condições de transporte de vapor (MOORE, 1995, p. 275-316).

No caso do transporte de vapor, o seu crescimento pode ocorrer pelo processo vapor-líquido-sólido (VLS) (MOORE, 1995, p. 275-316), como na formação de whiskers de Al_2O_3 no compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, ou pelo processo vapor-sólido (VS) (MOORE, 1995, p. 275-316), responsável pela formação de whiskers de Al_2O_3 no compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$. Estes processos consistem na condensação de fases a partir do estado gasoso, passando ou não pelo estado líquido, respectivamente (MOORE, 1995, p. 275-316; LI, 1998, p. 1689-91).

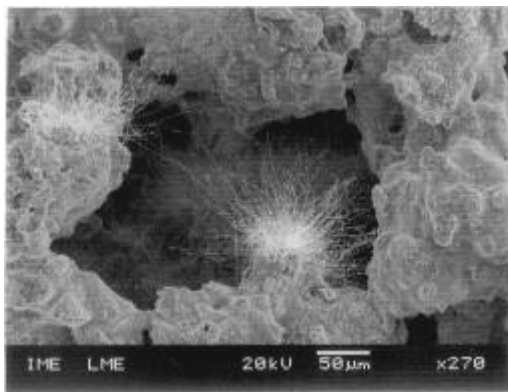
Em (e), o aspecto de sua ponta sugere o crescimento através do processo VS (LI, 1998, p. 1689-91), pois aparentemente não há formação de pequenas bolas de fusão, indicativas do processo VLS (LI, 1998, p. 1689-91). Pelo resultado da análise de EDS, aparentemente trata-se de whiskers de Al_2O_3 . As demais estruturas podem ser consideradas como crescimentos laterais por processo VS, principalmente pelo aspecto curvado e menos delgado, podendo-se considerar como falsos whiskers ou estruturas intermediárias, cujo processo de formação consiste de um caráter de transição (misto) envolvendo o resfriamento, responsável pela formação dendrítica e a deposição, geradora de whiskers.

A FIG. 4.30 (a) a (e) mostra porosidades existentes no interior da amostra, com aumentos sucessivamente maiores, associadas a estruturas do tipo whiskers, porém ainda mais delgadas. A sua provável identificação como Al_2O_3 é baseada no resultado de EDS (FIG.4.31), que indica a presença de O e Al.

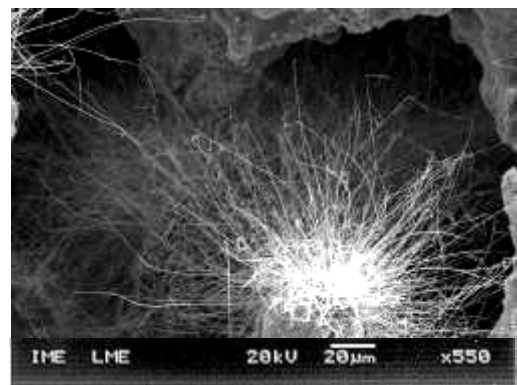
Ressaltam, em (e), pequenas gotas em suas pontas, provavelmente originadas por fusão (XIA, 2000, p. 507-12; LI, 1998, p. 1689-91). Assim, a sua formação pode ser devido às altas taxas de resfriamento, acima de $50\text{ }^\circ\text{C/s}$ segundo Xia (2000, p. 507-12), que fazem a alumina líquida se solidificar e crescer na forma de whiskers, como observado por este autor na formação deste mesmo compósito. Outro possível mecanismo de crescimento é através de processo VLS (MOORE, 1995, p. 275-316; LI, 1998, p. 1689-91).



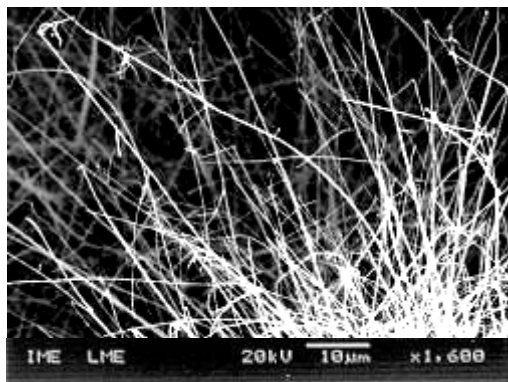
(a)



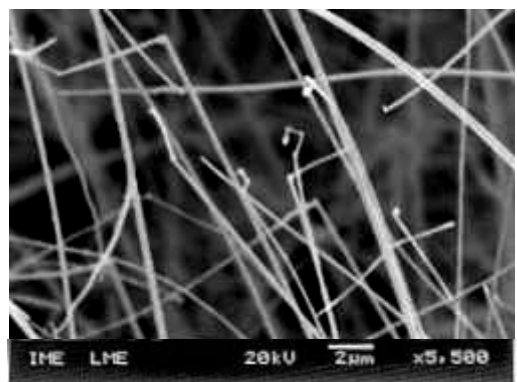
(b)



(c)



(d)



(e)

FIG. 4.30 (a) a (e): Porosidades associadas a estruturas do tipo whiskers.

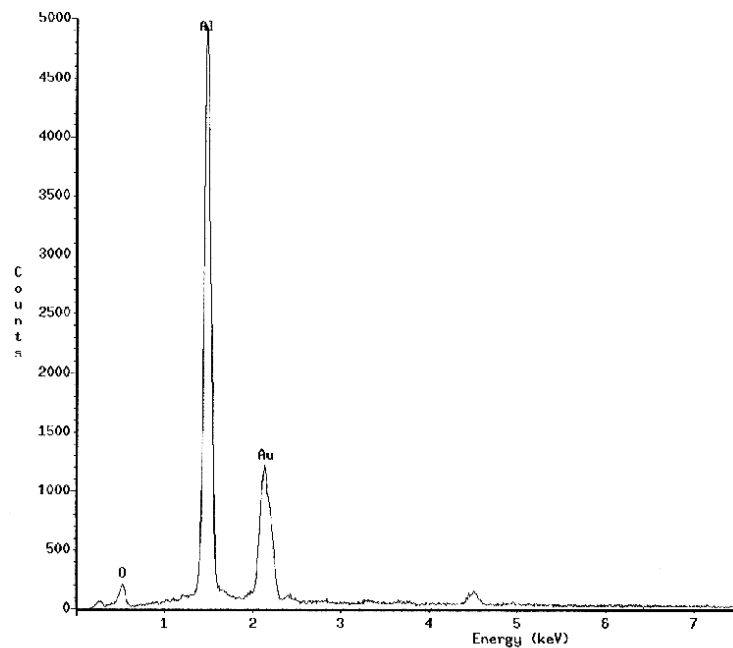
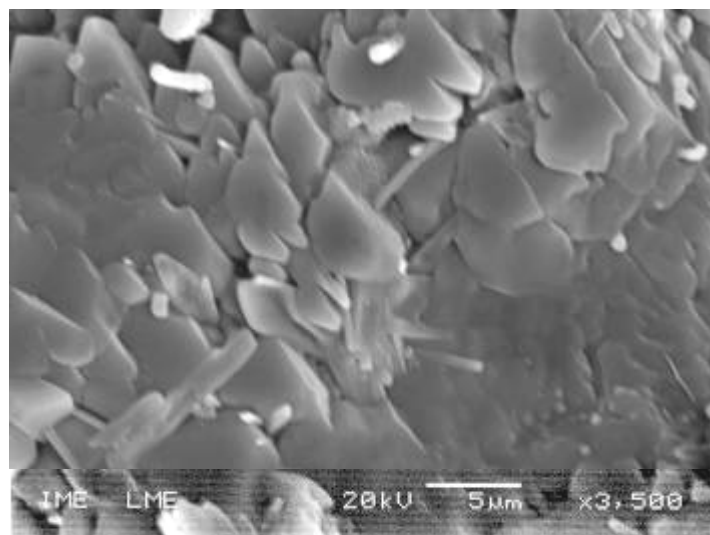


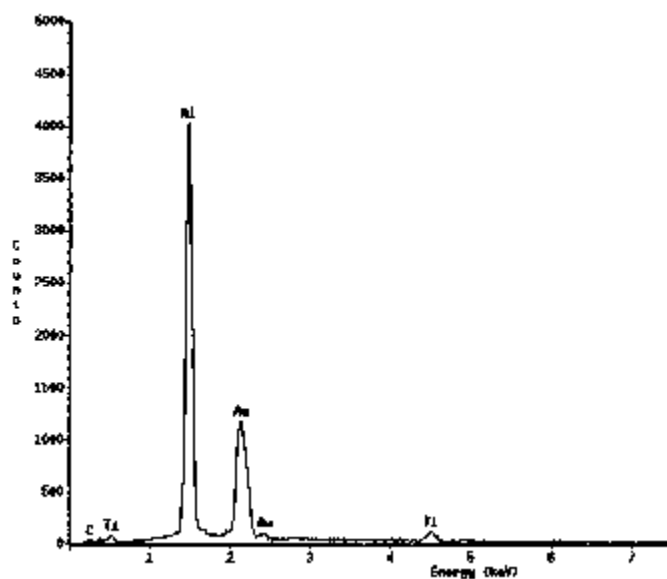
FIG. 4.31: Microanálise por EDS da estrutura do tipo whisker.

Foram ainda observados grãos escuros irregulares com união incipiente, apresentando desta forma aspectos de sinterização parcial, conforme a FIG. 4.32 (a). A FIG. 4.32 (b) apresenta a microanálise por EDS da região mostrando o Al como o elemento principal, confirmando, desta forma a fase escura como sendo o Al_2O_3 , como era esperado, de acordo com a literatura (BORGES, 1993; LIMA, 1995; SCHNEIDER, 2000; BOWEN, 1994; ADACHI, 1990, p. 1451-2; CUTLER, 1992, p. 36-43).

A FIG. 4.33 (a) apresenta grão claros espaçados, cujo EDS da FIG. 4.33 (b) confirmou a presença de Ti, C e Al, aparentemente mostrando molhamento das partículas de TiC, claras, conforme sugerido na literatura (BORGES, 1993; LIMA, 1995; SCHNEIDER, 2000; BOWEN, 1994; ADACHI, 1990, p. 1451-2; CUTLER, 1992, p. 36-43), por Al_2O_3 . Aparentemente, as partículas de TiC são menores do que as de Al_2O_3 .

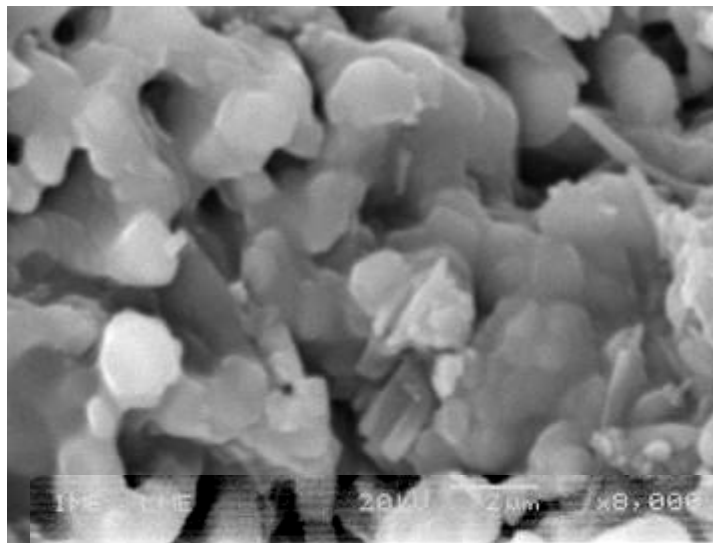


(a)

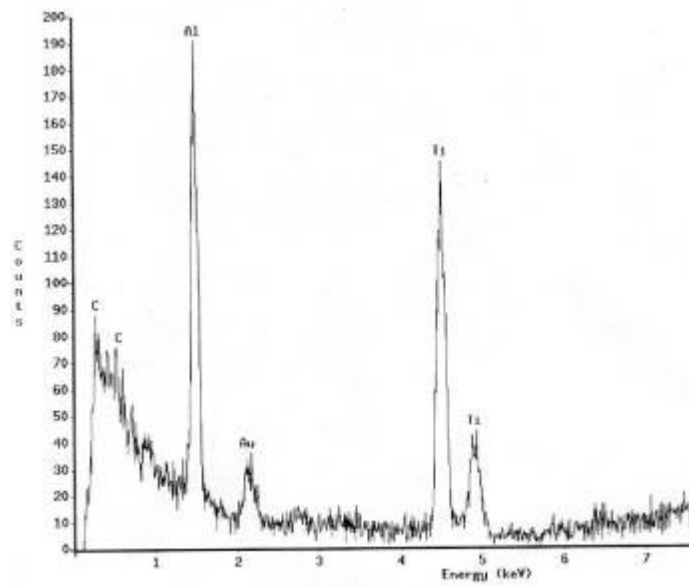


(b)

FIG. 4.32: (a) Grãos irregulares com sinterização parcial; (b) EDS da região.



(a)



(b)

FIG. 4.33: (a) Grãos claros espaçados; (b) EDS da região.

4.5 SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$

4.5.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS DO COMPÓSITO

A FIG. 4.34 apresenta a curva de tamanho médio de partícula para diferentes tempos de moagem. Foram utilizados intervalos de tempo de 4, 15 e 60 min para a desaglomeração das partículas por ultra-som. As curvas mostram que quanto menor o tamanho de partícula, maior a tendência para a formação de aglomerados, pois o aumento do tempo de ultra-som provocou progressivamente maiores reduções de tamanho de partícula para os maiores tempos de moagem. O menor valor obtido foi de $7,57 \mu\text{m}$, para um tempo de moagem de 72 h e 60 min de ultra-som. Tempos acima de 60 min não resultavam em diminuição do tamanho de partícula. A forma da curva permite estimar que, aparentemente, tempos maiores de moagem provocariam redução em seu tamanho.

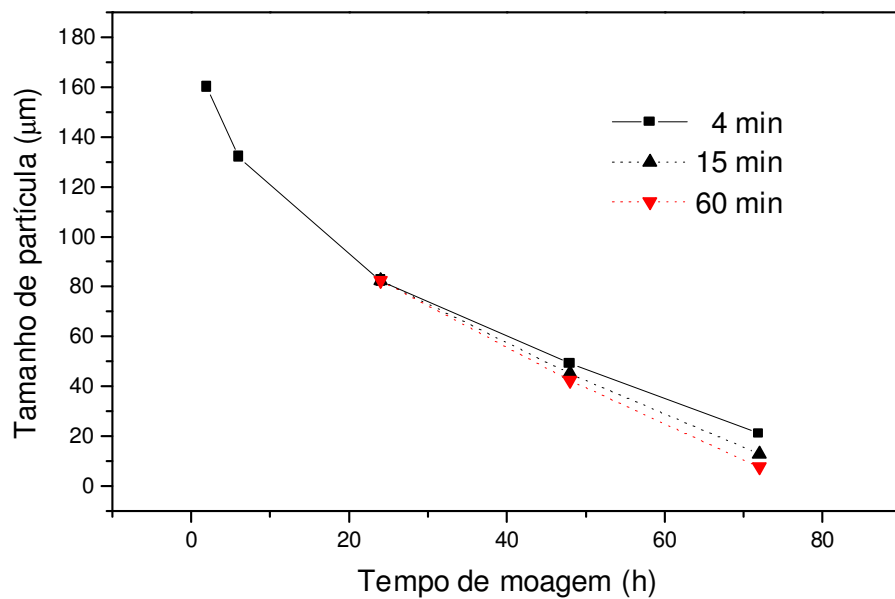


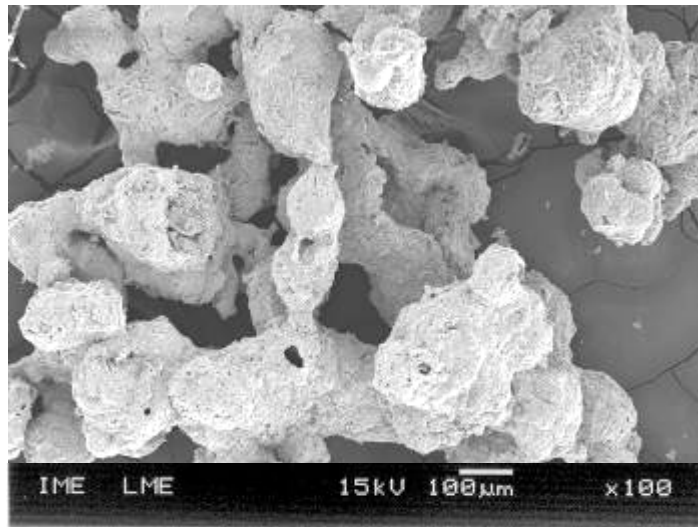
FIG. 4.34: Tamanho de partícula para diferentes tempos de moagem e ultra-som.

A FIG. 4.35 (a) mostra agregados do compósito antes da moagem, resultante da desaglomeração mecânica do produto obtido, com tamanho médio de 500 μm , mesma ordem de grandeza das camadas de cerâmica produzida. A FIG. 4.35 (b) apresenta o compósito na forma de pó, após 72 h de moagem, com 7,57 μm de tamanho médio de partícula.

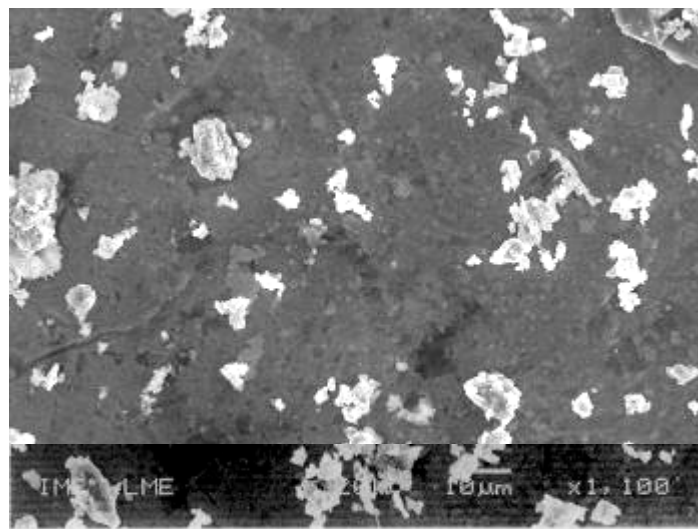
A FIG. 4.36 (a) mostra uma partícula de Al_2O_3 , escura e maior, próxima a partículas de TiC, menores e mais claras, conforme mostrado no mapeamento por EDS de (b) a (e), em que (b) é uma foto reduzida de (a) e (c), (d) e (e), mapeamentos de Al, C e Ti, respectivamente. Partículas aglomeradas de Al_2O_3 e TiC (menores e mais claras) são mostradas na FIG. 4.37.

Liang (1995, p. 233-9), ao produzir pós deste compósito por SHS, com adições de Al_2O_3 e TiC em excesso, numa faixa de 9,3 a 43,7% em volume, observou uma redução no grau de aglomeração das partículas e na resistência dos agregados formados com o aumento da concentração de diluentes. O aumento da diluição provoca a diminuição da temperatura de combustão e com isto a redução da quantidade de Al_2O_3 fundido durante a reação (CHOI, 1994, p. 1761-6; BOWEN, 1996, p. 3791-3803; LIANG, 1995, p. 233-9). Segundo o autor, uma menor fração fundida de Al_2O_3 resulta em menores interações entre as partículas e com isto em pouca aglomeração. O autor observou ainda uma relação entre o tamanho dos aglomerados com o tamanho inicial das partículas de Al, que diminui com a redução deste último e sugere o uso de pós reagentes ultrafinos de Al como outro modo de reduzir a formação de aglomerados. Em sua pesquisa, foram obtidos aglomerados de aproximadamente 15 μm a partir de reagentes de Al de 10 μm e partículas do compósito com tamanho médio entre 1 e 2 μm .

Neste trabalho, a reação não foi realizada com adição de diluentes e o tamanho de partícula do Al não foi alterado (embora fosse relativamente grosseiro, com aproximadamente 30 μm). Entretanto, observaram-se sinterizações parciais de grãos de Al_2O_3 e molhamento das partículas de TiC por Al_2O_3 . Assim, provavelmente, a fusão do Al_2O_3 e as altas temperaturas atingidas, responsáveis pela formação do produto em camadas, também resulte na aglomeração das partículas do compósito. Desta forma, supõe-se que a diminuição da temperatura de combustão pela adição de diluentes e o uso de Al com menor tamanho de partícula resulte em menor formação de agregados, menor resistência dos aglomerados e menor tamanho final das partículas do compósito.

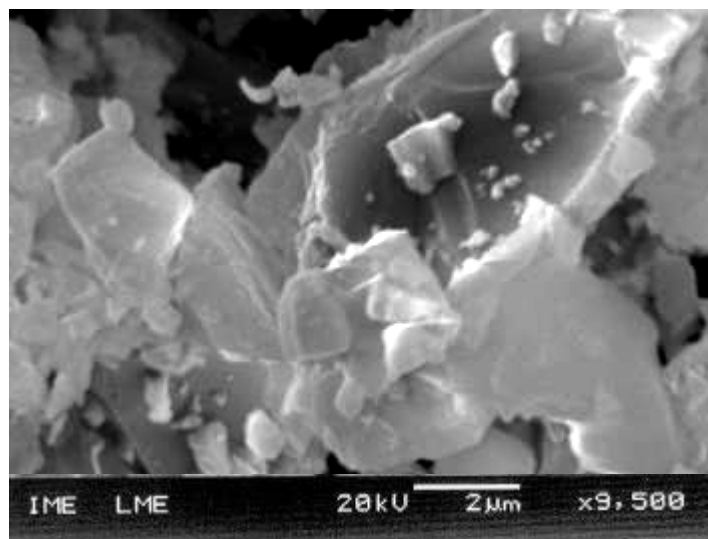


(a)

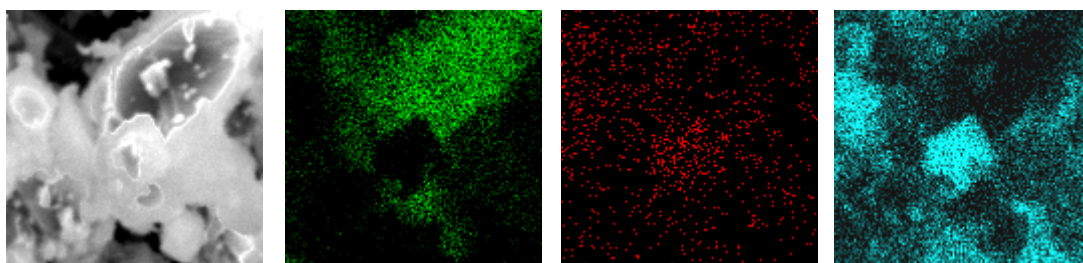


(b)

FIG. 4.35: (a) Agregados do compósito antes da moagem; (b) após 72 h de moagem.



(a)



(b)

(c)

(d)

(e)

FIG. 4.36: (a) Partículas de Al_2O_3 e de TiC ; (b) foto reduzida; (c), (d) e (e) mapeamento por EDS de Al, C e Ti, respectivamente.

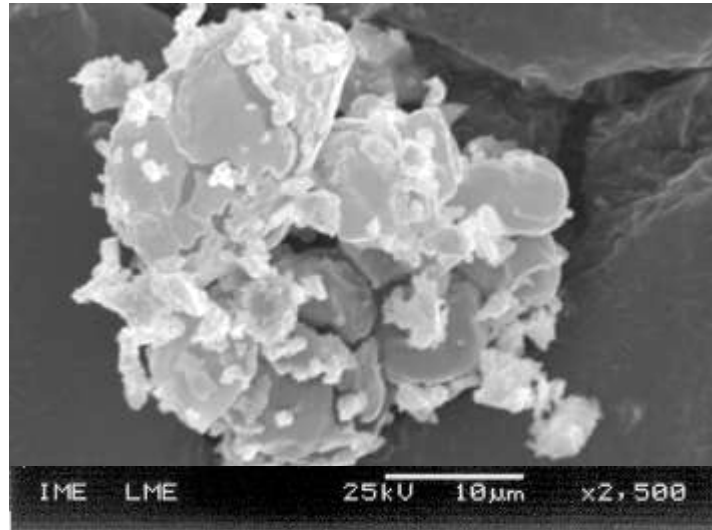


FIG. 4.37: Partículas aglomeradas de Al_2O_3 e TiC (menores e mais claras).

4.5.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS VERDES

A curva de compactação (FIG. 4.38) mostra que a partir de 350 MPa o aumento de densidade do corpo verde é muito pequeno. Por outro lado, pressões acima de 400 MPa provocavam delaminações na amostra, provavelmente por aplicação excessiva de carga. Com isto, escolheu-se o valor de 300 MPa para a pressão de compactação, por proporcionar a maior densidade sem provocar defeitos. Nesta pressão, o corpo verde possui uma densidade de $2,77 \text{ g/cm}^3$, correspondente a aproximadamente 63% da DTM do compósito.

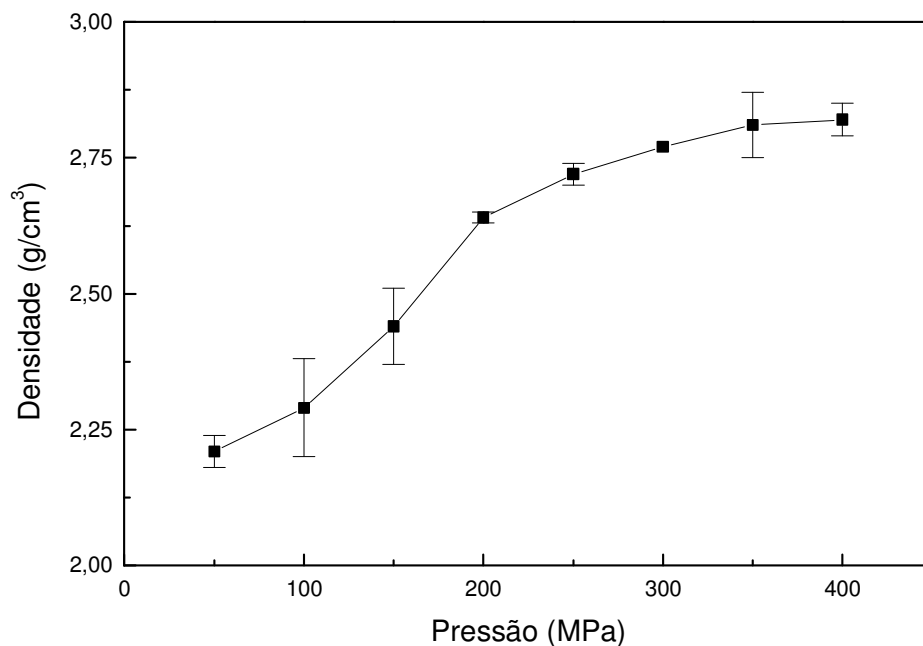


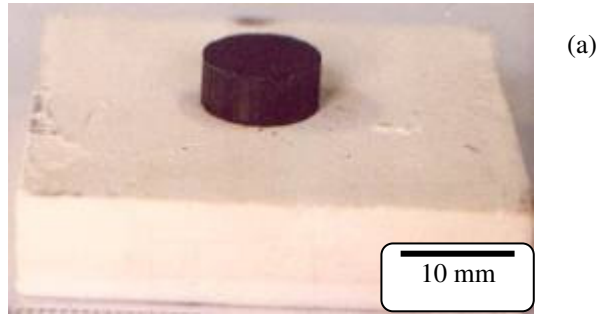
FIG. 4.38: Curva de compactação do corpo verde.

4.5.3 SINTERIZAÇÃO

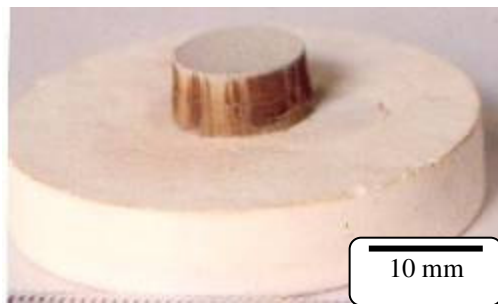
4.5.3.1 IDENTIFICAÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

A amostra S1 com patamar de 1000 °C, adquiriu uma tonalidade bem mais clara do que o corpo verde inicial, além de sofrer uma ligeira expansão dimensional conforme mostrado na FIG. 4.39, onde (a) é corpo verde inicial e (b), a amostra S1 sinterizada. Ao contrário do compacto original, a amostra S1 não possuía resistência à verde para ser manipulada manualmente.

A FIG. 4.40 apresenta o difratograma de raios-X da amostra S1, com picos de Al₂O₃ (A), TiO₂ rutilo (R) e TiO (O).



(a)



(b)

FIG. 4.39: (a) Corpo verde original; (b) amostra S1 com patamar de 1000 °C.

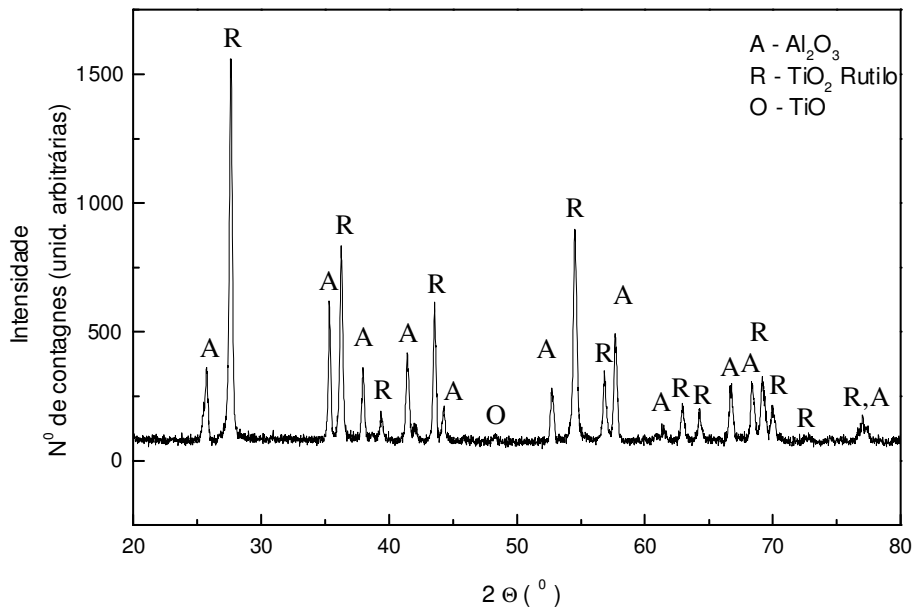


FIG. 4.40: Difratoograma de raios-X da amostra S1.

Conforme visto no item 2.6, a formação de $\text{TiO}_2(\text{s})$ e $\text{TiO}(\text{s})$ é possível devido às interações que ocorrem entre o Al_2O_3 e o TiC durante a sinterização. Além disto, como o CO é um dos produtos gasosos produzidos, a sua reação com o TiC é possível (KIM, 1989, p. 1333-7), segundo a EQ. 4.7:



Observações experimentais conduzidas por Kim (1989, p. 1333-7) e Lee (1988, p. 38-44) sugerem a decomposição do TiC pelo O_2 do ar ainda durante o estágio inicial de sinterização.

A expansão do corpo verde pode ser explicada pela menor densidade do TiO_2 ($3,84 \text{ g/cm}^3$) em relação ao TiC ($4,91 \text{ g/cm}^3$), que desta forma possui maior volume molar. Esta expansão também foi observada por Lee (1988, p. 38-44) durante a sinterização de pós comerciais deste compósito sob atmosfera de CO . As amostras S1 sinterizadas em maiores temperaturas de patamar apresentaram o mesmo comportamento.

As amostras S2 não apresentaram indícios de sinterização. Borom e Lee (1986, p. 335-40) identificaram o início da sinterização em $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e observaram que a densificação era independente da taxa de aquecimento e dependente apenas da temperatura, para sinterizações até $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Com isto, nas temperaturas utilizadas neste projeto, a princípio, o início da sinterização também deveria ser observado.

Segundo estes autores, a simples presença de carbono no forno como suporte ou elemento de aquecimento pode impedir a densificação da alumina, pela reação entre ambos. Neste caso, o Al_2O_3 pode ser carbotermicamente reduzido em Al_4C_3 , formando os oxicarbeto $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_2OC e produtos gasosos como o Al_2O e o CO . Por isto, não obtiveram sucesso na obtenção de altas densidades com o uso de forno de grafite, apenas quando utilizaram um forno com resistência de aquecimento de molibdênio.

O forno de grafite, utilizado nesta pesquisa, provavelmente teve efeito adverso na sinterização do compósito pela reação da alumina com o grafite do forno. Outro motivo para não ter havido densificação inicial pode ter sido o tamanho médio de partícula utilizado, de $7,57 \text{ }\mu\text{m}$, que provavelmente possui pouca área superficial e com isto pequena energia disponível para a sinterização, cuja força motriz é o excesso de energia livre superficial, menor quanto menor o tamanho de partícula utilizado.

4.5.3.2 SINTERIZAÇÃO ENCAPSULADA

A FIG. 4.41 (a), (b) e (c) apresenta, respectivamente, a amostra S1E antes da reação SHS por explosão térmica, sem reagir após uma taxa de aquecimento de 15 °C/min e após a reação, com uma taxa de aquecimento de 40 °C/min.

O compacto do compósito em seu interior, após a reação, apresentou sinais de densificação superficial. Este podia ser facilmente retirado do encapsulamento. A dureza medida da superfície foi de aproximadamente 7,06 GPa. A FIG. 4.42 (a) apresenta uma seção da amostra S1E após a reação, sendo a parte superior o compósito e a inferior, o encapsulamento. As regiões central e superficial do compósito, FIG. 4.42 (b) e (c), respectivamente, possuem características bem distintas. Enquanto a primeira apresenta grandes porosidades e ausência de sinais de densificação, a segunda apresenta grãos parcialmente sinterizados e menor porosidade.

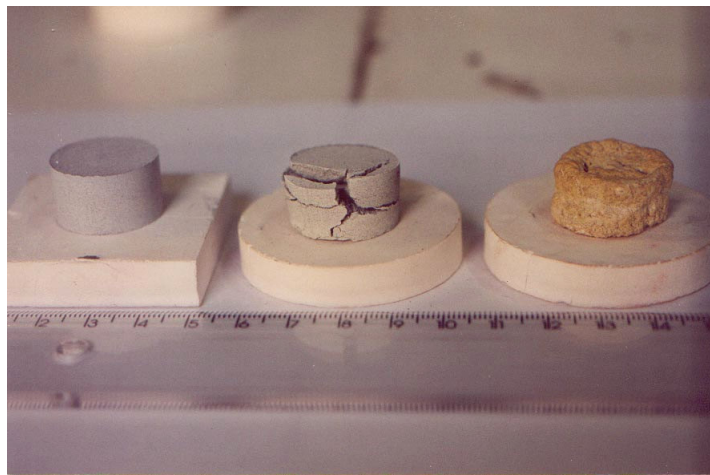


FIG. 4.41: Amostra S1E: (a) antes da reação; (b) sem reagir; (c) após a reação.

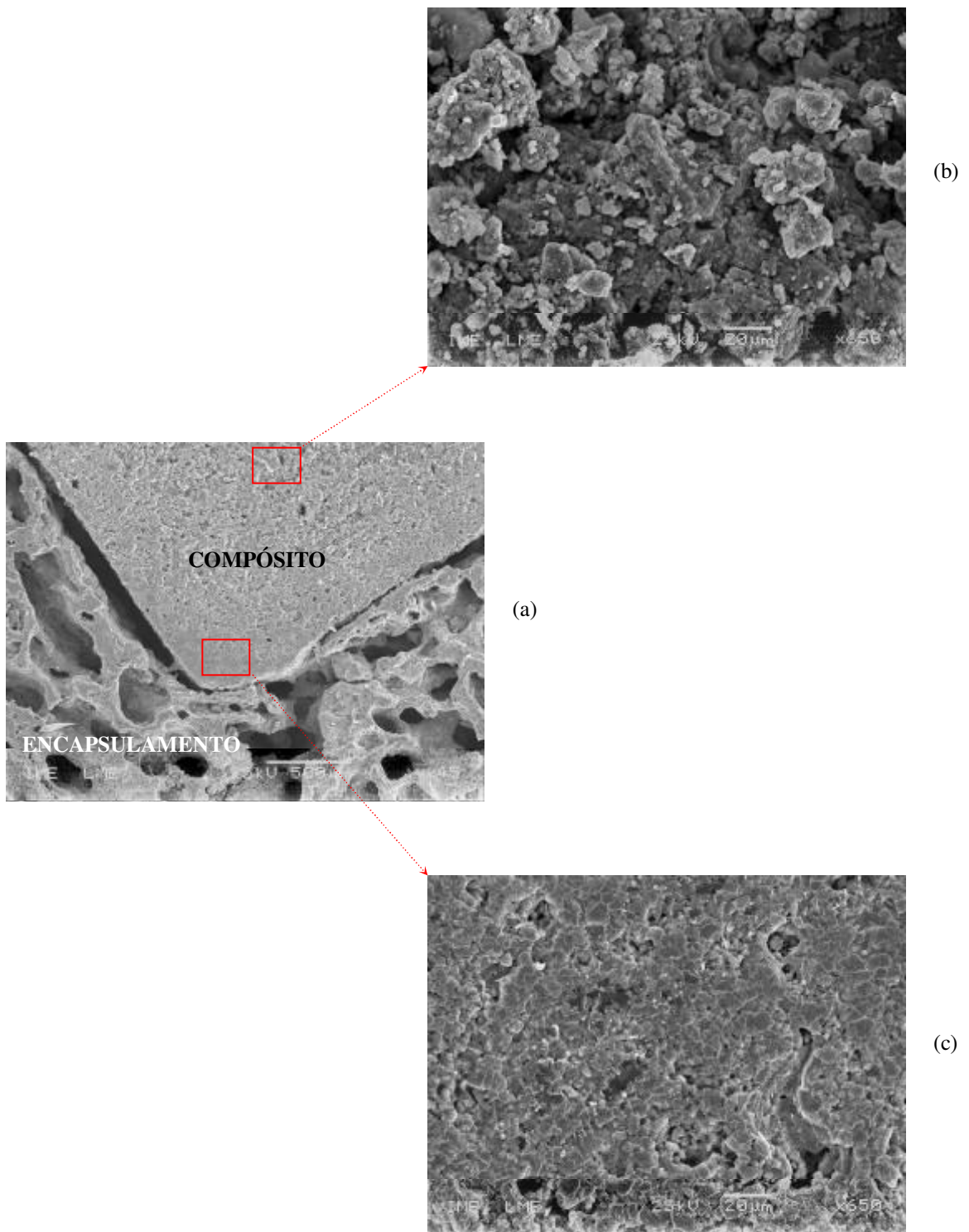


FIG. 4.42: (a) Seção da amostra S1E; (b) região central; (c) região superficial.

A dureza medida, bem abaixo do valor de literatura, entre 19 e 22 GPa, conforme a TAB. 2.10, foi devido às porosidades superficiais da amostra. O indício de sinterização parcial superficial e maior porosidade central, provavelmente, indica que o tempo (estimado em no máximo 5 s) ao qual o compósito foi submetido à temperatura de combustão do encapsulamento, abaixo de 2998 °C (de acordo com a FIG. 4.14), foi suficiente apenas para afetar termicamente a sua superfície.

Entretanto, o resultado foi bem mais eficaz, sob o ponto de vista da dureza, do que nas amostras S2, mesmo aquelas com patamares de 1600 °C, que não apresentaram indícios de sinterização.

Esta eficácia também pode ter vindo do próprio encapsulamento, que aparentemente formou uma barreira para o contato do compósito com o ar antes da reação. Após a reação, com os reagentes iniciais formando o compósito, provavelmente houve emissão, por parte do encapsulamento, dos mesmos gases que seriam produzidos pelo compacto, em pressões parciais suficientes para suprimir as reações entre o carbetto e a alumina. Conforme visto no item 2.6, estes gases podem ser o Al_2O_3 , CO e TiO, dentre outros.

As amostras S1E, inicialmente produzidas com uma relação mássica reagente (encapsulamento) / compósito (compacto) de 4:1, foi elevada para 8:1. Esperava-se com isto uma maior supressão das reações entre a alumina e o carbetto pela maior massa do encapsulamento.

Uma seção de uma destas amostras reagidas é apresentada na FIG. 4.43 (a). Não houve ganho de densificação e nem de dureza, indicando que o fator limitante deste método é o tempo de permanência na temperatura de combustão e que o dimensionamento do encapsulamento anterior é satisfatório.

A amostra S2E, FIG. 4.43 (b), aparentemente, não apresentou ganho significativo de densificação ou de dureza em relação à S1E, apenas em relação à S2. Portanto, a emissão de gases do encapsulamento em atmosfera de argônio também é necessária para a sinterização do compósito, pelo menos em fornos de grafite.

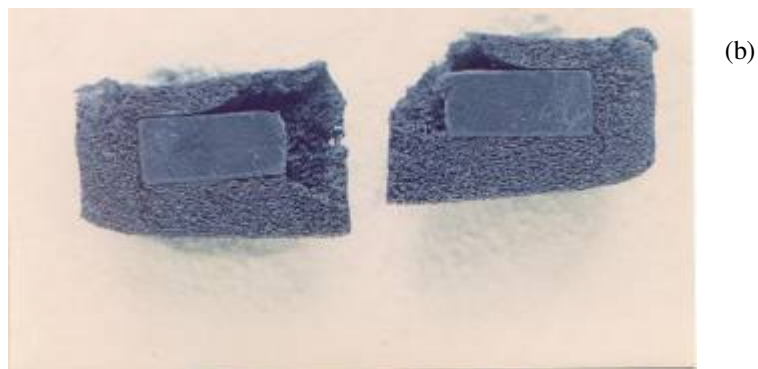
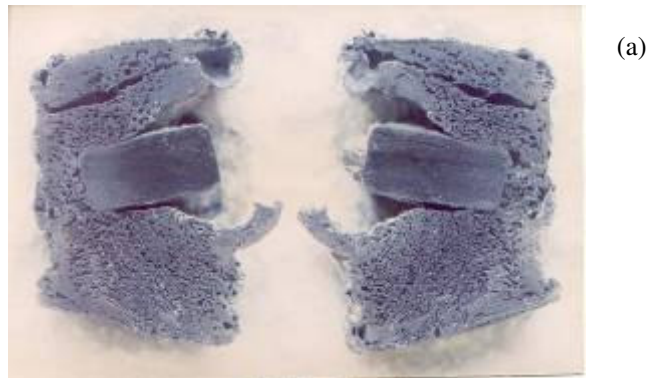


FIG. 4.43: (a) Amostra S1E com relação mássica 8:1; (b) amostra S2E.

4.5.3.3 PRENSAGEM A QUENTE

A densidade da amostra produzida por prensagem a quente foi de 95%, com dureza de $16,3 \pm 0,6$ GPa e 4,64% de porosidade. A carga utilizada para a medida da tenacidade à fratura, 1 kgf, revelou-se insuficiente para produzir trincas de comprimento suficiente para a validação das medidas realizadas, que situaram-se uma ordem de grandeza acima dos valores esperados (CUTLER, 1992, p. 36-43), entre 3,8 e 4,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. A medida de dureza, embora abaixo do valor convencional, segundo a TAB. 2.10, indica que o pó produzido é sinterizável e provavelmente, menores tamanhos de partículas produzam uma densificação mais eficaz e com isto melhores propriedades mecânicas.

5 CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho, apresentadas a seguir, são específicas sobre os experimentos realizados:

(a) A produção de pós do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ por SHS foi possível usando o modo de reação por propagação.

(b) A reação de combustão, realizada por propagação, não teve uma eficácia completa de conversão, pois a reação do Al reagente com o O_2 do ar é uma condição cinética deste sistema. Além disto, o contato da massa reagente com a superfície mais fria da base de grafite proporciona pontos preferenciais de perda de calor e produto não reagido, tornando a reação ainda menos eficaz.

(c) O uso do Thermo-Calc mostrou-se extremamente útil no levantamento das temperaturas adiabáticas e nas previsões das possíveis reações deste sistema.

(c) O produto obtido, na forma de uma estrutura com camadas cerâmica/porosidade, pode ser desaglomerado e reduzido a um tamanho final de partícula de $7,57 \mu\text{m}$. Entretanto, é desejável que o produto não forme agregados e que tenha o menor nível de aglomeração possível entre suas partículas. Para isto, é necessária uma temperatura de combustão menor, o que pode ser atingido com diluições de alumina.

(d) O pó obtido é sinterizável, entretanto, as reações entre a alumina e o carbetto, entre a alumina e o grafite do forno e a decomposição do TiC pelo O_2 do ar ainda nos estágios iniciais de sinterização, exigem atmosfera inerte e o uso de equipamentos caros, como prensa a quente ou fornos com resistores de molibdênio.

(e) O uso do encapsulamento mostrou-se promissor, por permitir uma densificação incipiente ao ar, o que não foi possível com o uso de um forno de grafite em atmosfera controlada.

As seguintes sugestões visualizam a possibilidade da continuidade da pesquisa:

(a) Prosseguimento deste estudo, com o uso de pós reagentes de Al com menor granulometria e com adição de alumina, com o objetivo de diminuir a temperatura de

combustão e com isto produzir um produto final com menor granulometria, ou, no mínimo, com menor resistência à desaglomeração.

(b) Estudos comparativos de propriedades mecânicas deste compósito obtido por SHS e comercial, submetidos a prensagem a quente. Uma possível redução nas propriedades deste primeiro em relação ao comercial provavelmente seria compensada por seu menor custo de produção.

(c) Uso do Thermo-Calc nas previsões dos produtos resultantes das reações entre a alumina e o carvão sob diferentes condições de temperatura e atmosfera de sinterização.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOVICI, R. **Mat. Sci. Eng.**, v. 71, p. 313, 1985.
- ADACHI, S., WADA T., MIHARA T., MIYAMOTO Y., KOIZUMI M. High-Pressure Self-Combustion Sintering of alumina-titanium carbide ceramic composite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 1451-2, 1990.
- ALEKSANDROV, V. V. Mechanism and mackrokinetics of reactions accompanying the combustion of SHS system. **Combustion Explosive Shock Waves**, v. 23, n. 5, p. 557, 1987.
- ANCHIETA, J. R. Caracterização microestrutural de compósitos $Al_2O_3 - ZrO_2 - Nb$, obtidos por SHS. In: MICROMAT 90, Anais, 1990, p. 51.
- BERMUDO, J., OSENDI, M. I. Study of AlN and Si_3N_4 powders synthesized by SHS reactions. **Ceramics International**, v. 25, p. 607-12, 1999.
- BHATTACHARYA, A. K. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 3050, 1992.
- BODDINGTON, T., LAYE, P. G., TIPPING, J., WHALLEY, D. "Kinetic analysis of temperature profiles for pyrotechnic systems", **Combustion Flame**, v. 63, p. 359-68, 1986.
- BORGES, M. R. **Estudo da compactação dinâmica do compósito Al_2O_3-TiC sintetizado por reação de combustão auto-sustentável**. 1993. 128 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, 1993.
- BOROM, M. P., LEE, M. Effect of heating rate on densification of alumina-titanium carbide composites. **Advanced Ceramic Materials**, v. 1, n. 4, p. 335-40, 1986.
- BOTTA, W. J. Obtenção e caracterização de compósitos do sistema alumina-zircônia-nióbio. In: MICROMAT 92, Anais, 1992, p.297.
- BOWEN, C. R. and DERBY, B. Finite-Difference modeling of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials. **Acta Metall. Mater.**, v. 43, n. 10, p. 3903-13, 1995.
- BOWEN, C. R. **Manufacture of multiphase ceramic composites by Self-Propagating High-Temperature Synthesis**. 1994. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - University of Oxford, 1994.
- BOWEN, C. R., DERBY, B. The formation of TiC/Al_2O_3 microstructures by a Self-Propagating High-Temperature Synthesis reaction. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. p. 3791-3803, 1996.
- BURDEN, S. J., HONG, J., RUE, J. W. Comparison of hot-isostatically-pressed and uniaxially hot-pressed alumina-titanium-carbide cutting tools. **Ceramic Bulletin**, v. 67, n. 6, p. 1003-5, 1984.

- CASTRO, M. S. B. **Montagem de um dispositivo para acompanhamento da evolução térmica em reações SHS**. 1996. 60 p. Dissertação (Projeto de Iniciação à Pesquisa) - Instituto Militar de Engenharia, 1996.
- CASTRO, M. S. B. **Produção do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$** . 1996. 32 p. Dissertação (Relatório Final de Iniciação Científica) - Instituto Militar de Engenharia, 1996.
- CHAE, K., KIM, D., NIIHARA, K. Sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ composite in the presence of liquid phase. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 1, p. 257-9, 1995.
- CHOI, Y., REE, S. Effect of precursors on the combustion synthesis of $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ composite. **J. Mater. Res.**, v. 9, n. 7, p. 1761-6, 1994.
- CHOI, Y., RHEE, S. Reaction of $\text{TiO}_2\text{-Al-C}$ in the Combustion Synthesis of $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ composite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 1, p. 986-92, 1995.
- CUTLER, R. A., HURFORD, A. C., VIRKAR, A. V. Pressureless-sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 105-106, p. 183-92, 1988.
- CUTLER, R. A., RIGTRUP, K. M., VIRKAR, A. V. Synthesis, sintering, microstructure, and properties of ceramics made by exothermic reactions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 1, p. 36-43, 1992.
- CUTLER, R. A., VIRKAR, A. V., HOLT, J. B. Synthesis and densification of oxide-carbide composites. **Ceramic Engineering Science Proceeding**, v. 6, n. 7-8, p. 712-28, 1985.
- DARREN, A.H. A study on the reaction synthesis and dynamic compaction of titanium diboride by a high speed forming technique. 1991. 130 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - University of California, 1991.
- DIETER G. E. In: **Metals Handbook**. 9 ed. v. 14. Ohio : ASM International, 1988, p. 363-73.
- DUNMEAD, D. S. Kinetics of Combustion Synthesis in the Ti-C and Ti-C-Ni systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 12, p. 2318-24, 1989.
- DUNMEAD, S. D., MUNIR, Z. A. Temperature profile analysis in Combustion Synthesis: I, theory and background. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 1, p. 175-9, 1992.
- DUNMEAD, S. D., READEY, D. W., SEMLER, C. E. and HOLT, J. B. Kinetics of Combustion Synthesis in the Ti-C and Ti-C-Ni Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 3, p. 2318, 1989.
- FENG, C. F., FROYEN, L. Formation of Al_3Ti and Al_2O_3 from an Al-TiO_2 system for preparing in-situ aluminum matrix composites. **Composites Part A**, v. 31, p. 385-90, 2000.

- FENG, H. J., MOORE, J. J., WIRTH, D. G. Combustion Synthesis of ceramic-metal composite materials: The TiC- Al₂O₃-Al system. **Metallurgical Transactions A**, v. 23A, p. 2373-9, 1992.
- FURUKAWA, M., NAKANO, O., TAKASHIMA, Y. Fracture toughness of the system Al₂O₃-TiC ceramics. **Nippon Tungsten Review**, v. 18, p. 16-22, 1985.
- FURUKAWA, M., NAKANO, O., TAKASHIMA, Y. Fracture toughness of the system Al₂O₃-TiC ceramics. **Nippon Tungsten Review**, v. 18, p. 16-22, 1985.
- GREBE, H. A., ADVANI, A., THADHANI, N. N. and KOTTKE, T. Combustion Synthesis and subsequent explosive densification of titanium carbide ceramics. **Metallurgical Transactions A**, v. 23A, p. 2365, 1992.
- ISHIGAKI, T., SATO, K., MORIYOSHI, Y. Pressureless sintering of Al₂O₃-TiC composites. **Journal of the Materials Science Letters**, v. 8, p. 678-80, 1989.
- KANEMITSU, Y. Sintered bodies Al₂O₃ - TiC – TiO₂ containing yttrium (Y). U.S. Pat. No. 4356272, 1982.
- KECSKES, L. J., KOTTKE, T. and NIELER, A. Microstructural properties of combustion-synthesized and dynamically consolidated titanium boride and titanium carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 5, p. 1274, 1990.
- KIM, Y., LEE, J. Pressureless sintering of alumina-titanium carbide composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 8, p. 1333-7, 1989.
- KORTH, G. E., WILLIAMSON, R. L., RABIN, B. H. In: **Shock-waves and high-strain rate phenomena in materials**, 1992, p. 283-91.
- KUBASCHEWSKI, O. **Metallurgical thermochemistry**, 4 ed. Oxford : Pergamon Press, 1967, 495 p.
- KUNRATH A. O., STROHAECKER T. R., MOORE J. J. Combustion synthesis of metal-matrix composites: Part III, the Al-TiC-Al₂O₃ system, **Scripta Materialia**, v. 34, p. 188-94, 1996.
- KUNRATH A. O., STROHAECKER T. R., MOORE J. J. Uso de excesso de fase metálica (Ti) em compósitos cerâmica-metal obtidos por SHS, In: 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Anais, 1994, p. 62.
- KUNRATH, A. O., STROHAECKER, T. R., MOORE, J. J. Combustion synthesis of metal-matrix composites: Part II, The Ti-Ti_x-Al_y-Al₂O₃ system. **Scripta Materialia**, v. 34, p. 183-8, 1996.
- LASALVIA, J. C., MEYERS, M. A. and MEYERS, M. A. Densification of reaction-synthesized titanium carbide by high-velocity forging. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n 3, p. 5592, 1992.

- LEE, M., BOROM, M. P. Rapid rate sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ composites for cutting-tool applications. **Advanced Ceramic Materials**, v. 3, n. 1, p. 38-44, 1988.
- LEE, W., CHUNG, S. Ignition phenomena and reaction mechanisms of the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction in the titanium-carbon-aluminum system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 1, p. 53-61, 1997.
- LI, J., XU, G., SUN, E., HUANG, Y., BECHER, P. F. Synthesis and morphology of niobium monocarbide whiskers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1689-91, 1998.
- LIANG, S., SZEPVOLGYI, J., ZHENG, Z. Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ composite powders by combustion method. **High Temperature and Materials Science**, v. 34, p. 233-9, 1995.
- LIMA, E. S. **Densificação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ por SHS**. 1995. 85 p. Dissertação (Projeto de Iniciação à Pesquisa) - Instituto Militar de Engenharia, 1995.
- LIMA, E. S. **Produção de carbetos de silício por SHS**. 1996. 131 p. Dissertação (Projeto de Final de Curso) - Instituto Militar de Engenharia, 1996.
- LIS, J., MAJOROWSKI, S., PUSZYNSKI, J. A., HLAVACEK, V. Dense β - and α/β -SIALON materials by pressureless sintering of combustion-synthesized powders. **Ceramic Bulletin**, v. 70, n. 10, p. 1658-64, 1991.
- LOGAN, K. V., WALTON, J. D. **Ceram Eng. Sci. Proc.**, v. 5, p. 712, 1984.
- MABILDE, D. M. Obtenção do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$ por SHS. In: 37^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Anais, 1993, p. 51.
- MADRUGA, T. P., COSTA, C. R. C., ACCHAR, W. Estudo da influência da pré-trinca no valor de tenacidade à fratura de alumina sinterizada de alta pureza. **Cerâmica**, v. 32, n. 197, p. 105-8.
- MARTINS, C. A. **Densificação de compósitos cerâmica – metal obtidos pela técnica de SHS auxiliada por prensagem**. 1996. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos.
- MERZANOV, A. G. Reviews - Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion. **Russian Chemical Bulletin**, v. 46, p. 1-27 1997.
- MERZHANOV, A. G. In: **Combustion processes in chemical technology and metallurgy**. Chernogolovka: A. G. Merzhanov, 1975.
- MERZHANOV, A. G. Review Paper: History and recent developments in SHS. **Ceramics International**, v. 21, p. 371-9, 1995.
- MERZHANOV, A. G. Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty years of search and findings in combustion and plasma synthesis of high temperature materials. Munir, Z. A. and Holt J. B. editors, VCH Publishers, 1990.

- MERZHANOV, A. G. SHS Technology. **Advanced Materials**, v. 4, p. 294-5, 1992.
- MOORE, J. J., FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I, Reaction parameters. **Progress in Materials Science**, v. 39, p. 243-73, 1995.
- MOORE, J. J., FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part II. classification, applications and modeling. **Progress in Materials Science**, v. 39, p. 275-316, 1995.
- MUNIR, Z. A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. **Ceramic Bulletin**, v. 67, p. 342-9, 1988.
- MUNIR, Z. A., Anselmi-Tamburini U. Self-Propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. **Materials Science Reports**, v. 3, p. 277-365, 1989.
- OZISIK, M. N. **Transferência de Calor – Um Texto Básico**, 1.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 1990. 661p. ISBN 85-277-0160-X.
- PAMPUCH, R. The Self-Propagating High-Temperature Synthesis of sinterable powders. **Journal de Physique IV**, v. 3, p. 1277-85, 1993.
- RABIN, B. H., KORTH, G. E., WILLIAMSON, R. L. Fabrication of titanium carbide-alumina composites by Combustion Synthesis and subsequent dynamic consolidation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 2156-7, 1990.
- RICE, R. W. Review - Microstructural aspects of fabricating bodies by self-propagating synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 6533-41, 1991.
- RICE, R. W., RICHARDSON, G. Y., KUNETZ, J. M., SCHROETER, T., McDONOUGH, W. J. Effects of self-propagating synthesis reactant compact character on ignition, propagation, and microstructure. **Advanced Ceramic Materials**, v. 2, n. 3A, p. 222-7, 1987.
- SCHNEIDER, P. L. **Produção do compósito Al₂O₃-TiC por SHS**. 2000. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, 2000.
- SPEYER, R. F. **Thermal analysis of materials**, 1.ed. USA: Marcel Dekker, 1994. 285p. ISBN 0-8247-8963-6.
- SUBRAHMANYAM, J., VIJAYAKUMAR, M. Review: Self-Propagating High-Temperature Synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 6249-58, 1992.
- SUNDARAM, V., LOGAN, K. V., SPEYER, R. F. Aluminothermic reaction path in the synthesis of a TiB₂-Al₂O₃ composite. **J. Mater. Res.**, v. 12, n. 7, p. 1681-4, 1997.
- W. ZHOU, W. B. HU, D. ZHANG. Combustion synthesis of highly porous ceramics: The TiC- Al₂O₃ system. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 4469-73, 1999.

- WANG, L. L., MUNIR, Z. A., MAXIMOV, Y. M. Termite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 3693-3708, 1993.
- WELHAM, N. J. Mechanical activation of the solid-state reaction between Al and TiO₂. **Materials Science and Engineering A**, v. 255, p. 81-9, 1998.
- WHITE, W. E., BUSHLEY, A. H. **Inorganic synthesis**, v. 4, New York: McGraw-Hill, 1953. 98 p.
- XIA, T. D., MUNIR, Z. A., ZHAO, Y. L., WANG, T. M. Structure formation in the Combustion Synthesis of Al₂O₃-TiC composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 507-12, 2000.
- YAMAMOTO, K. **Toughened ceramic materials**, Jpn. Pat. No. 79103407, 1979.
- YI, H. C., MOORE, J. J. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 1159-68, 1990.
- ZENIN, A. A., MERZHANOV A. G., NERSSYAN, G. A. Thermal wave structure in SHS processes. **Combustion explosive shock waves**, v. 16, p. 370-3, 1981.
- ZHOU, W., HU, W. B., ZHANG, D. Combustion synthesis of highly porous ceramics: The TiC- Al₂O₃ system. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. p. 4469-73, 1999.

7 APÊNDICES

7.1 APÊNDICE 1: METODOLOGIA DE BUSCA DOS ARTIGOS

7.1.1 INTRODUÇÃO

Produzida pelo Institute for Scientific Information (ISI), a Web of Science (WoS) (<http://webofscience.fapesp.br/CIW.cgi>) é um poderoso instrumento de pesquisa bibliográfica que consiste numa base de dados com informações sobre artigos publicados a partir de 1945, em mais de 8.400 periódicos especializados, em todas as áreas do conhecimento (Ciências, Ciências Humanas e Sociais, Artes e Humanidades). De cada artigo, podem ser obtidos o resumo, as referências e as citações. As informações sobre os artigos podem ser procuradas de várias maneiras: pelos nomes dos autores, dos periódicos, das instituições e por palavras-chave que constem de seus títulos e resumos.

A assinatura da WoS foi inicialmente feita pela FAPESP, em 1997, no âmbito do projeto SCIELO, relativo à constituição de uma biblioteca virtual de revistas científicas brasileiras publicadas em formato eletrônico (<http://www.scielo.br>). Em 1999, a CAPES firmou com a FAPESP um convênio que garantiu o direito de acesso à WoS a mais de 100 instituições de ensino superior e de pesquisa de todo o país, mediante o uso compartilhado da infra-estrutura instalada.

7.1.2 PROCEDIMENTOS DE LOCALIZAÇÃO

A FIG. 7.1 (a) mostra a home-page da WoS, acessada através da Intranet do IME. Para a sua utilização, clicar no atalho “clique aqui”, que leva à página mostrada na FIG 7.1 (b). Para uma busca mais completa, optou-se por “Full Search”, que conduz à página da FIG 7.2 (a). Nesta página, deve-se marcar a caixa de verificação “Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED)--1945-present”, o botão de rádio “Year selection”, as caixas de verificação dos respectivos anos para escolher o período de interesse e clicar no botão “General Search”, FIG. 7.2 (b), que conduz à página mostrada na FIG. 7.2 (c).

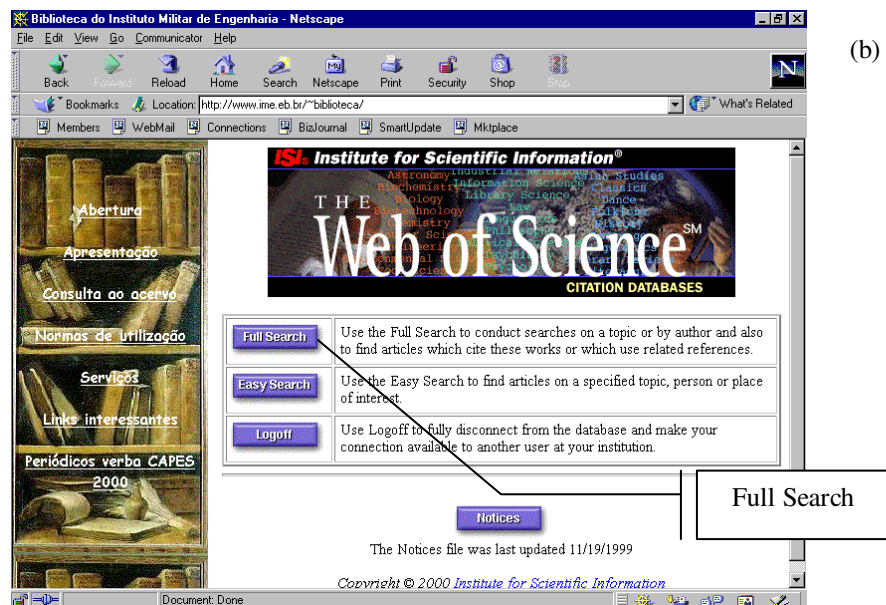
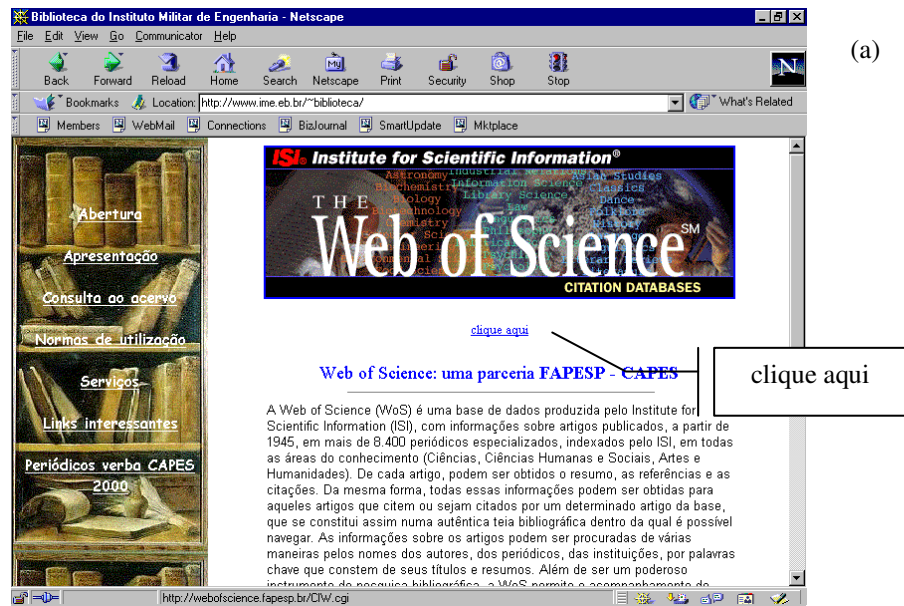


FIG. 7.1: (a) Home-page da WoS; (b) Opções de busca de artigos.

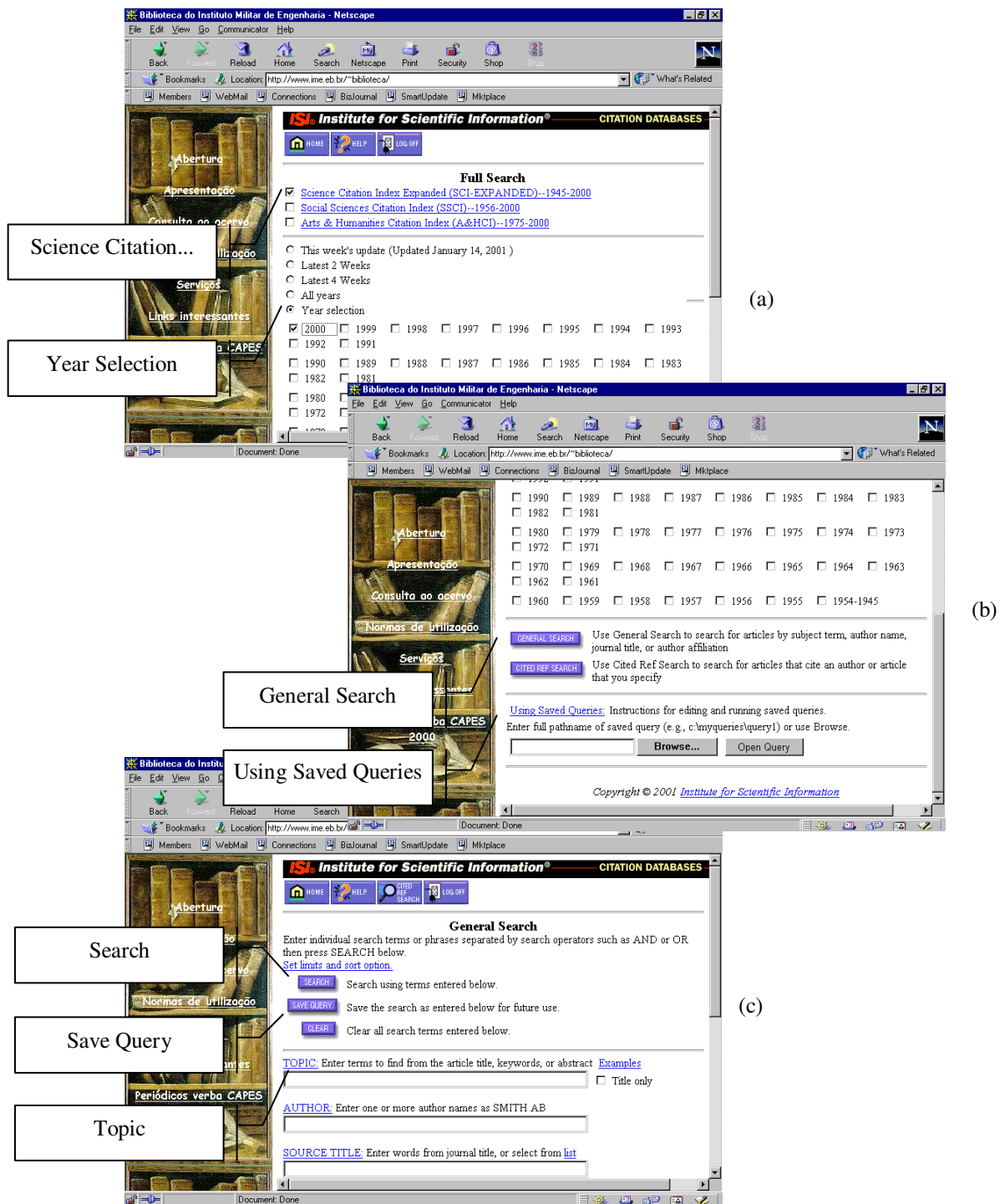


FIG. 7.2 (a), (b) e (c): Procedimentos de localização de artigos.

Foram realizados 3 tipos de busca. O primeiro, mostrado na FIG. 1.3, localizou os trabalhos publicados sobre SHS. O segundo e o terceiro, mostrados na FIG. 2.18 (a) e (b), respectivamente, localizaram os artigos sobre o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ e sobre este produzido por SHS.

7.1.2.1 ARTIGOS SOBRE SHS

No campo “TOPIC”, FIG 7.2 (c), foram utilizados 2 conjuntos de palavras-chave. O primeiro conjunto, denominado “shs_or”, era constituído pelos seguintes termos: “self-propagating high-temperature synthesis or shs or combustion synthesis or solid combustion or self-combustion sintering”. Estes, além do SHS, foram escolhidos por designarem a reação em diversos trabalhos na literatura. O operador “or” permite retornar qualquer artigo que contenha ao menos um dos termos por ele unidos. Para realizar a pesquisa, deve-se clicar no botão “Search”, FIG. 7.2 (c), que retorna artigos que contenham estes termos tanto em seu título quanto nas palavras-chave ou no resumo.

Entretanto, a busca retornou também publicações que tratavam de outros assuntos e cuja abreviatura é SHS, como Sutherland-Haan syndrome, Swollen head syndrome, Shoulder-hand syndrome, samarium hydrogen selenide, sodium hexadecane-sulfonate, dentre outros. Por isto, foi necessário construir outro conjunto de termos e operadores, chamado “shs_not”, com a seguinte constituição: “shs not (self-propagating high-temperature synthesis or combustion synthesis or solid combustion or self-combustion sintering)”. Este conjunto, pelo uso do operador “not”, retornou todos os artigos que continham o termo “SHS” mas não os demais, entre parênteses. Assim, alguns destes não tratavam da reação em questão.

A TAB. 7.1 apresenta os resultados numéricos das pesquisas realizadas, por períodos de 5 anos, até o ano 2000. Na coluna “SHS not”, os números entre parênteses indicam os artigos que não tratam da reação e que portanto devem subtrair a coluna “SHS or”. O resultado final encontra-se na coluna correspondente.

Os 2 conjuntos de palavras-chave utilizados, assim como os demais, descritos a seguir, foram salvos como pesquisas utilizando a opção “Save Query”, FIG. 7.2 (c), dispensando novas digitações no campo “TOPIC”. O salvamento gera uma página em formato html, idêntica à da FIG. 7.2 (c). Para recuperar uma pesquisa, deve-se utilizar o botão “Using Saved Queries”, mostrado na FIG. 7.2 (b).

TAB. 7.1: Resultado da pesquisa na WoS.

Período	SHS or	SHS not	Resultado
80 - 84	15	1 (1)	14
85 - 89	35	9 (1)	34
90 - 94	358	78 (41)	317
95 - 99	824	175 (101)	723
2000	206	49 (31)	175

7.1.2.2 ARTIGOS SOBRE O COMPÓSITO Al_2O_3 -TiC

Os procedimentos adotados nesta pesquisa foram os mesmos anteriormente descritos, exceto pelo conjunto de palavras-chave utilizado: “(alumina and titanium carbide) or (al2o3 and tic) or (alumina and tic) or (al2o3 and titanium carbide)”.

O operador “and” permite retornar qualquer artigo que contenha os termos por ele unidos.

7.1.2.3 ARTIGOS SOBRE O COMPÓSITO PRODUZIDO POR SHS

O conjunto de palavras-chave utilizado foi uma composição dos conjuntos utilizados anteriormente: “(self-propagating high-temperature synthesis or shs or combustion synthesis or solid combustion or self-combustion sintering) and ((alumina and titanium carbide) or (al2o3 and tic) or (alumina and tic) or (al2o3 and titanium carbide))”.

7.2 APÊNDICE 2: CÁLCULOS TERMODINÂMICOS – THERMO-CALC

7.2.1 INTRODUÇÃO

A versão utilizada do programa, TC4A 2.0, possui uma base de dados limitada e foi necessário incorporar um extrato do banco de dados da versão original, fornecido pelo Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica, PUC, da cidade do Rio de Janeiro.

Este banco de dados, denominado *alctio.tdb*, foi copiado para a pasta *c:\Tc4a\work* do computador utilizado (K6 II – 500). A pasta *Tc4a* é criada durante a instalação do programa e é o diretório no qual é instalado o arquivo executável e todas as bibliotecas, arquivos de ajuda e módulos do Thermo-Calc.

As descrições a seguir servem tão somente como um roteiro para os procedimentos utilizados e constituem-se em resumidas explicações sobre o funcionamento do programa estritamente para as aplicações realizadas.

7.2.2 INICIALIZAÇÃO E CARREGAMENTO DO BANCO DE DADOS

O programa pode ser inicializado através do menu Iniciar da Barra de tarefas do Win 9.X (comando Iniciar-Programas-TC4A) ou com um duplo clique no atalho da Área de trabalho, colocado por padrão pela instalação do programa. A FIG. 7.3 ilustra os 2 tipos de inicialização.

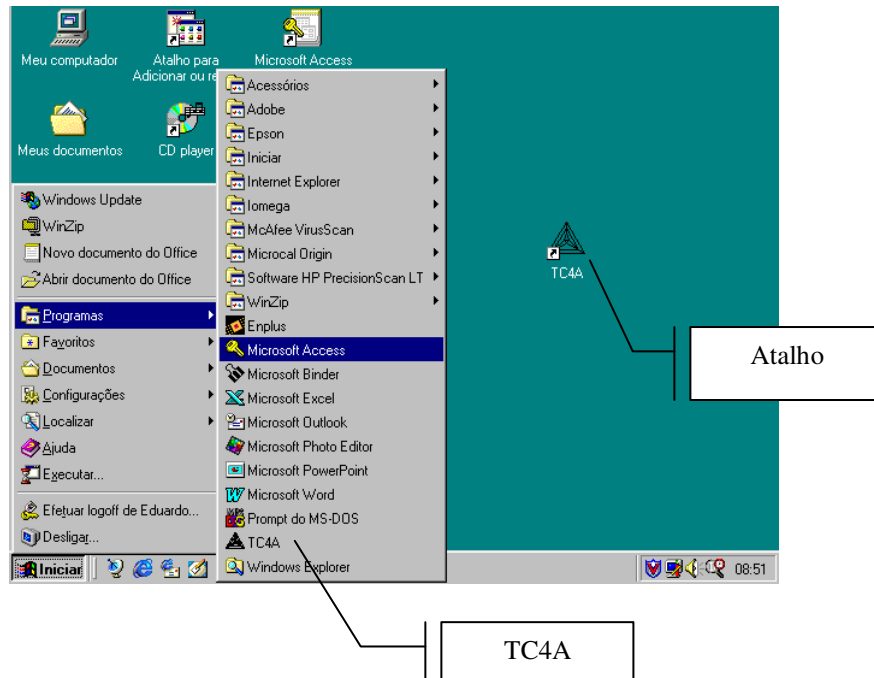


FIG. 7.3: Inicialização do Thermo-Calc.

Após a inicialização do programa, o “prompt” “SYS:” estará ativo e será alterado diversas vezes conforme os comandos utilizados. A seguir, deve-se determinar o sistema que será trabalhado e carregar os dados necessários, conforme os seguintes comandos (utilizados em abreviaturas, o que é aceito pelo programa):

(a) Go d – É o comando mais geral e alterna o programa para o módulo Database. O banco de dados padrão é TER98.

(b) Sw user alctio – Seleciona outro banco de dados; neste caso, alctio.

(c) D-e – Seleciona os elementos do sistema no qual os cálculos serão realizados.

(e) Especificação pelo usuário dos elementos utilizados (Al, C, Ti e O).

(f) Get – Disponibiliza todos os dados sobre os elementos indicados para os cálculos subsequentes.

A partir desta etapa, deve-se alterar o módulo para realizar os cálculos de interesse, que serão abordados nos itens a seguir.

7.2.3 GRÁFICO ENERGIA LIVRE-TEMPERATURA

Para o cálculo da energia livre, é necessário alternar o programa para o módulo Tabulation, que permite a realização de cálculos termodinâmicos de reações. Após o comando Get, visto no item anterior, os comandos são:

(a) Go tab – Alterna o programa para o módulo Tabulation.

(b) T-r – Permite especificar a reação fornecendo os elementos ou fases envolvidas.

(c) Especificação pelo usuário da reação utilizada (por exemplo, $4\text{Al}+3\text{O}_2=2\text{Al}_2\text{O}_3$).

(d) Será solicitado o nome do banco de dados a ser utilizado; neste caso, alctio. Em seguida o programa executará os cálculos de acordo com a saída de tela mostrada na FIG. 7.4.

(e) Para o cálculo de outras reações, repetir os comandos a partir da letra (b) deste item. As informações das colunas de temperatura (T) e variação de energia livre (Delta-G) desta reação e de outras possíveis neste sistema foram utilizadas em outro programa (Origin 4.1[®]) para gerar o gráfico da FIG. 4.10.

7.2.4 GRÁFICO ENTALPIA-TEMPERATURA

Para o cálculo da entalpia, é necessário alternar o programa para o módulo Poly-3, que define as condições de equilíbrio para um dado sistema. Foram calculadas as entalpias de formação de cada elemento separadamente e em seguida somadas para a obtenção da entalpia de formação da mistura reagente. Posteriormente, foi calculada a entalpia de formação dos produtos.

```

Output file /SCREEN/:

                O U T P U T   F R O M   T H E R M O - C A L C
                1 . 1 . 9                               9 . 5 7 . 1

Reaction: 4AL+3O2=2AL2O3
AL stable as AL_5
O2 stable as GAS
AL2O3 stable as AL2O3_5

*****
T          Delta-Cp      Delta-H          Delta-S          Delta-G
(K)        (Joule/K)      (Joule)         (Joule/K)       (Joule)
*****
298.15    -2.72675E+01    -3.35138E+06    -6.26433E+02    -3.16461E+06
300.00    -2.65939E+01    -3.35143E+06    -6.26599E+02    -3.16345E+06
400.00    -1.36434E+00    -3.35268E+06    -6.30352E+02    -3.10054E+06
500.00     1.10573E+01    -3.35212E+06    -6.29158E+02    -3.03754E+06
600.00     1.64078E+01    -3.35070E+06    -6.26582E+02    -2.97475E+06
700.00     1.77621E+01    -3.34897E+06    -6.23914E+02    -2.91223E+06
800.00     1.56943E+01    -3.34726E+06    -6.21633E+02    -2.84995E+06
900.00     1.00184E+01    -3.34595E+06    -6.20080E+02    -2.78788E+06
933.      ---- AL becomes AL_L ,delta-H = 10711.00
1000.00    1.80592E+01    -3.36736E+06    -6.64479E+02    -2.72288E+06
1100.00    2.04798E+01    -3.38543E+06    -6.62642E+02    -2.65652E+06
1200.00    2.26217E+01    -3.38327E+06    -6.60766E+02    -2.59035E+06
1300.00    2.45492E+01    -3.38091E+06    -6.58878E+02    -2.52437E+06
1400.00    2.63046E+01    -3.37836E+06    -6.56994E+02    -2.45857E+06
1500.00    2.79159E+01    -3.37565E+06    -6.55123E+02    -2.39297E+06
1600.00    2.92610E+01    -3.37279E+06    -6.53277E+02    -2.32755E+06
1700.00    3.03371E+01    -3.36981E+06    -6.51470E+02    -2.26231E+06
1800.00    3.12363E+01    -3.36673E+06    -6.49709E+02    -2.19725E+06
1900.00    3.20270E+01    -3.36357E+06    -6.47999E+02    -2.13237E+06
2000.00    3.27610E+01    -3.36033E+06    -6.46337E+02    -2.06765E+06

```

FIG. 7.4: Saída de tela do Thermo-Calc.

7.2.4.1 ENTALPIA DOS REAGENTES

Os procedimentos a seguir, realizados para o Al, foram repetidos para o TiO_2 e para o C:

- (a) Go pol – Altera o programa para o módulo Poly-3.
- (b) S-c – É usado para fixar valores do sistema, como número de moles (N), temperatura (T) e pressão (P).
- (c) Especificação pelo usuário do sistema a ser calculado: $N(\text{AL})=4$, $T=298.15$, $P=101325$.
- (d) C-e – Calcula o equilíbrio do sistema.
- (e) S-a-v – Compõe os valores para a saída dos dados em gráfico. Devem ser fornecidas as seguintes condições, que tratam, respectivamente, do número de eixos, variável, valor inicial e final: 1, t, 298.15, 4000.
- (f) St – O programa lista os valores da variável para cada equilíbrio calculado.
- (g) Pos – Alterna o programa para o pós-processador, onde os resultados podem ser apresentados em tabelas ou em gráficos.
- (h) En tab – Define o nome da tabela que será gerada. Neste caso, nomear como hal (entalpia do Al) e digitar as variáveis t (temperatura) e h (entalpia) quando o programa solicitar.
- (i) S-d-a x t e s-d-a y hal – Seleciona os eixos para as variáveis que comporão o gráfico. Deve-se digitar 2 quando o programa solicitar o número da coluna da segunda variável.
- (j) Pl – Gera o gráfico entalpia-temperatura do Al, mostrado na FIG. 7.5 (a). Contudo, as opções de layout do Thermo-Calc são reduzidas e com isto é mais conveniente manipular os dados em um programa gráfico.

(k) Tab – Resgata os dados da tabela calculada, hal, que podem ser posteriormente utilizados.

7.2.4.2 ENTALPIA DOS PRODUTOS

Devem ser seguidos os mesmos procedimentos para o cálculo da entalpia dos reagentes, exceto pelo item (c), que deve ser acrescido do número de moles do TiO_2 e do C. A FIG 7.5 (b) mostra o gráfico gerado.

7.2.5 GRÁFICO DA TEMPERATURA ADIABÁTICA

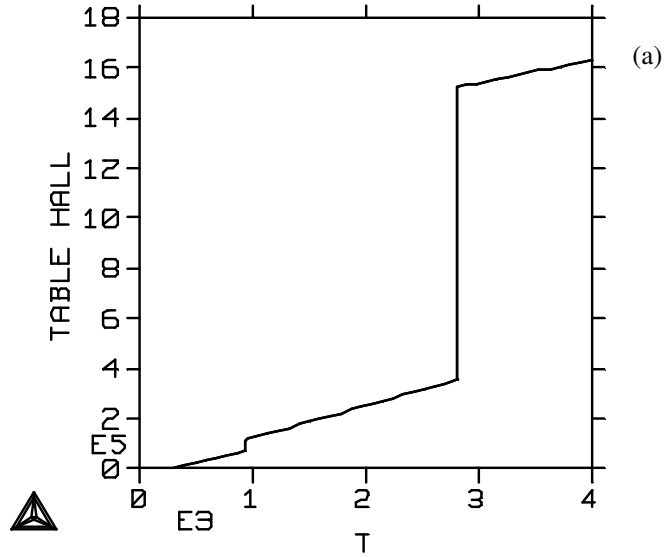
Para o cálculo da temperatura adiabática em função da temperatura, deve-se fornecer para o programa a entalpia dos reagentes na temperatura de interesse, conforme esquematizado na FIG. 4.10. Desta forma, os mesmos procedimentos do item anterior são necessários, até a letra (d). Após estes, utilizar as etapas a seguir:

(a) S-c h=-2832000 t=none – Este valor corresponde à entalpia dos reagentes à 298.15 K, e o valor “none” para a variável t (temperatura), indica que não há temperatura definida, que o programa, desta forma, deve calcular.

(b) C-e – Para forçar o cálculo do equilíbrio do sistema, quando o comando c-e não se mostrar eficaz, pode-se utilizar o comando c-e *.

(c) O programa calcula o equilíbrio e retorna as fases presentes e a temperatura, que é a temperatura adiabática na temperatura inicial de 298.15 K. Repetir o procedimento para outros valores e usar os resultados de temperatura inicial e temperatura adiabática para confeccionar o gráfico da FIG. 4.14.

THERMO-CALC (01.01.09:15.44) :



THERMO-CALC (01.01.09:18.04) :

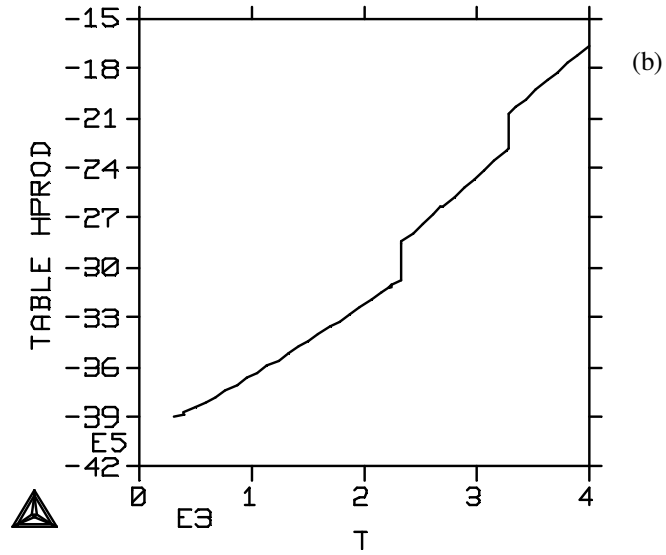


FIG. 7.5 (a) e (b): Gráfico entalpia-temperatura do Al e dos produtos.

s