

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

SINTERIZAÇÃO DO SiC ADITIVADO COM PÓS NANOMÉTRICOS DE
 $Al_2O_3 - Y_2O_3$

SUZANA ARLENO SOUZA SANTOS

RIO DE JANEIRO

2011

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

SUZANA ARLENO SOUZA SANTOS

**SINTERIZAÇÃO DO SiC ADITIVADO COM PÓS NANOMÉTRICOS DE
 $Al_2O_3 - Y_2O_3$**

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.

Orientadores:

Ten Cel Eduardo de Sousa Lima – D. C.

Prof. Célio Albano da Costa Neto – Ph. D.

Rio de Janeiro

2011

c2011

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, microfilmар 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 dos orientadores.

S237 Santos, Suzana Arleno Souza Santos
Sinterização do SiC aditivado com pós nanométricos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ / Suzana Arleno Souza Santos – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2011.

131 p. il., graf., tab.

Dissertação: (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia
– Rio de Janeiro, 2011

1. Alumina. 2. Método Sol-gel. I. Título. II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 553-67

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

SUZANA ARLENO SOUZA SANTOS

**SINTERIZAÇÃO DO SiC ADITIVADO COM PÓS NANOMÉTRICOS DE Al_2O_3 -
 Y_2O_3**

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.

Orientadores: Ten Cel Eduardo de Sousa Lima – D. C.

Célio Albano da Costa Neto – Ph. D.

Aprovada em 3 de Fevereiro de 2011 pela seguinte Banca Examinadora:

Ten Cel Eduardo Sousa Lima - D.C. do IME - Presidente

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

Prof. José Brant de Campos - D. Sc. do CBPF/UERJ

Prof. Roberto Avillez – Ph. D. da PUC

Prof. Clério Thaumaturgo – D. C. do IME

Rio de Janeiro

2011

À minha maravilhosa mãe Lindônia, ao meu saudoso e inesquecível pai José Arleno (in memoriam), minha amada sobrinha Tamiris, meu querido irmão Pedro, todos os familiares e amigos presentes e ausentes, pelo amor, conforto e incentivo em todas as horas de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de maneira especial ao Senhor Deus, sem o qual nada seria possível.

Aos meus orientadores o TC Sousa Lima e o professor Célio Albano da Costa Neto, pelo estímulo, compreensão e paciência para realização desse trabalho.

Ao engenheiro metalúrgico Carlos Roberto Corrêa da Costa, do Laboratório de Cerâmica do IME, pelas indicações e sugestões quanto às metodologias experimentais.

Ao professor Roberto de Avillez da PUC e ao seu aluno orientado de iniciação científica Bruno pelo apoio no aprendizado da técnica sol-gel e por suas valiosas sugestões.

Ao professor José Brant de Campos, do CBPF, pelas análises de difração de raios X e Rietveld.

Ao tecnologista Joel Fonseca dos Santos, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À pesquisadora Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, do IPqM, pelos ensaios de densidade.

À pesquisadora Valéria Conde Alves Morais, do CBPF, pelas análises da difração de raios-X.

Ao TC Cano, do IME, pelo auxílio e dedicação nas análises de TGA e BET.

Às técnicas Aline, Evelin e Natalia da COPPE, pelas análises de tamanho de partícula e fluorescência.

Aos técnicos Rodrigo e Paulo da COPPE, pela produção, sinterização, e corte dos corpos sinterizados.

Ao Sgt Lemos da SE/4, pela dedicação e paciência nos ensaios de difratometria de raios X.

Ao Maj William pelas discussões relativas ao cálculo estequiométrico.

Ao corpo docente da SE/4 pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Cap R/1 Antônio Veltri, pela imensa colaboração que tem prestado a todos da seção ao longo dos anos.

Às secretárias da SE/4, Heloísa e Sandra, pela ajuda e dedicação ao longo desse trabalho.

Aos professores da Universidade Federal de Sergipe, Mario Ernesto, Zélia, Divanizia, Marcos Couto, Frederico (tio Fred), que me iniciaram no mundo da Ciência e me ajudaram a encontrar um caminho a seguir.

Aos amigos da graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, Gil, Fabiane, Elisângela, Tiago Nery, Plínio, Assis, Andre, Omar, Marcelo Pinto, Cleberton, Adilmo, Luciano, Cássio, Chico e Bento pela maravilhosa convivência e incentivo.

Aos amigos Luciana, Alan Miranda, Jacqueline e Vânia pelo carinho e paciência.

Aos amigos Tereza, Andressa, ao saudoso Cap Gabina e tia Gina por terem me adotado quando eu cheguei ao Rio.

Aos amigos do IME com os quais tive a satisfação de conviver durante o período de dissertação: Bruna, Tanize, Rodrigo, Rubens, Joe, Rafael, Cristiane (dentista), Cristiane (química), Liz, Capitão Bittencourt, Mauro, Cláudia, Adriana, Luciana Maria e as Ten Luciana, Ingrid e Priscila Backes.

A todo o corpo técnico e administrativo da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais do IME.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas correções e pelos esclarecimentos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS	14
LISTA DE SIGLAS.....	16
1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Generalidades	21
2.2 Estrutura Cristalina	23
2.2.1 Carbetto de Silício Cúbico	24
2.2.2 Carbetto de Silício Hexagonal E Romboédrico.....	25
2.2.3 Ocorrência e Estabilidade Dos Politipos.....	26
2.2.4 Teorias de Formação Dos Politipos.....	27
2.3 Rotas e Produção Do Pó	29
2.3.1 Redução Carbotérmica.....	29
2.3.2 Conversão Polimérica.....	30
2.4 Processos de Fabricação	31
2.4.1 Reação por Sinterização	31
2.4.2 Shs (Self-Propagating High Temperature Synthesis)	32
2.4.3 Sinterização.....	33
2.4.3.1 Sinterização em Estado Sólido.....	34
2.4.3.2 Sinterização em Presença De Fase Líquida.....	35
2.4.3.3 Sinterização do Sic.....	36
2.5 Processo Sol-Gel.....	39
2.5.1 Formação do Sol	40
2.5.2 Gelificação	41
2.5.3 Envelhecimento	41
2.5.4 Secagem	41

2.5.5	Densificação	42
2.6	Emprego do Sol-Gel na Aditivção do SiC	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	Aspectos Gerais	44
3.2	Materiais Utilizados.....	44
3.2.1	SiC.....	44
3.2.2	Al ₂ O ₃	44
3.2.3	Y ₂ O ₃	45
3.2.4	PVA	45
3.2.5	Nitrato de Alumínio	45
3.3	Caracterização dos Pós.....	45
3.3.1	Difratometria de Raios X.....	45
3.3.2	Área Específica Superficial (BET).....	46
3.3.3	Fluorescência	47
3.3.4	Tamanho de Partícula das Composições	48
3.3.5	Tamanho de Partícula das Misturas	49
3.3.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	50
3.3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
3.4	Processamento	54
3.4.1	Preparação dos Aditivos.....	54
3.4.1.1	Produção da Al ₂ O ₃ por Sol-Gel.....	54
3.4.1.2	Produção de Al ₂ O ₃ por Sol-Gel com Y ₂ O ₃	55
3.4.1.3	Produção de Al ₂ O ₃ Com Y ₂ O ₃ Comercial	58
3.4.2	Produção das Misturas	58
3.4.2.1	Moagem 1 das Misturas	58
3.4.2.2	Purificação das Misturas.....	59
3.4.2.3	Purificação Com Ácido Clorídrico (HCl).....	59
3.4.2.4	Purificação Com Água Régia (HNO ₃ :Cl).....	60
3.4.2.5	Moagem 2 das Misturas	60
3.4.3	Prensagem dos Corpos Verdes.....	60
3.4.4	Determinação da Densidade À Verde	63

3.4.5	Sinterização.....	64
3.5	Determinação das Características Físicas	64
3.5.1	Aspectos Gerais	64
3.5.2	Fases Cristalinas	65
3.5.3	Densidade e Porosidade	66
3.5.4	Retração e Perda de Massa	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	Aspectos Gerais	69
4.2	Caracterização dos Pós.....	69
4.2.1	Fases Cristalinas	69
4.2.3	Área Superficial	72
4.2.4	Fluorescência de Raios X.....	74
4.2.5	Tamanho de Partícula	75
4.2.6	Análise Termogravimétrica	76
4.2.7	Morfologia.....	77
4.2.7.1	MEV dos Pós Como Processados.....	77
4.2.7.2	MEV das Amostras Sinterizadas	82
4.2.8	Densidade dos Corpos Verdes.....	83
4.3	Propriedades Físicas	84
4.3.1	Densidade e Porosidade das Amostras Sinterizadas.....	84
4.3.2	Retração e Perda de Massa	86
5	CONCLUSÕES	88
6	BIBLIOGRAFIA.....	90
7	APÊNDICES.....	96
7.1	Apêndice 1: Difratoograma das Amostras	97
7.2	Apêndice 2: Difratoogramas do Método de Rietveld.....	98
7.3	Apêndice 3: TGA	107
7.4	Apêndice 4: Tamanho de Partícula.....	111

7.5	Apêndice 5: Fluorescência de Raios X.....	119
7.6	Apêndice 6 Densidade Calculadas Através da Regra das Misturas Pelo Método de Rietveld.....	123
7.7	Apêndice 7: Densidade Relativa dos Corpos Verdes e a Densidade Teórica	126
7.8	Apendice 8: Resultados de Densidade (D.M.A.) e Porosidade Aparente (p.a.)	127
7.9	Apendice 9: Área Superficial (BET)	127
7.10	Apendice 10: Retração e Perda de Massa	128
8	ANEXO	129
8.1	Condições de Aditivção do SiC.....	130
8.2	Anexo 2: Condições de Sinterização	131

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Anéis de vedação, selos mecânicos e lixas de SiC (www.intertekno.com.br/it022.htm)	22
FIG. 2.2 Duas duplas camadas: a) paralelas e b) antiparalelas (http://neon.mems.cmu.edu)	24
FIG. 2.3 Blenda de zinco (http://200.156.70.12/sme/curso)	24
FIG. 2.4 Empilhamento cúbico (http://neon.mems.cmu.edu)	25
FIG. 2.5 Empilhamento dos politipos (a) 2H , (b) 4H e (c) 6H (http://neon.mems.cmu.edu).....	25
FIG. 2.6 Diagrama de estabilidade dos politipos do SiC (INOMATA, 1970).....	26
FIG. 2.7 Estrutura Hexagonal (a) e Cúbica (b)	28
FIG. 2.8 Esquema de fabricação do SiC (LUCHE, 2005)	30
FIG. 2.9 Esquema de produção de fibras de SiC (GOZZI, 1995).....	31
FIG. 2.10 Processo SHS (HTTP://umfacts.um.edu.my).....	32
FIG. 2.11 Esquema de redução da energia superficial das partículas:	33
FIG. 2.12 Sinterização do estado sólido (Adaptado de LIMA, 2006).....	34
FIG. 2.13 Representação do processo de sinterização em estado sólido; (a) Corpo verde; (b) Estágio inicial; (c) Intermediário (d) Final (Adaptado de LIMA, 2006)	35
FIG. 2.14 Sinterização em fase líquida (Adaptado de LIMA, 2006)	36
FIG. 2.15 Densidade relativa X Tempo pós de SiC + 0,02% de Al ₂ O ₃ (.....	37
FIG. 2.16 Diagrama de fases Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).....	39
FIG. 2.17 Alguns processos e produtos obtidos pelo sol-gel (MAURITZ, 1998).....	40
FIG. 2.18 Gráficos comparativos das densidades do SiC (HUANG, 2003)	43
FIG. 3.1 Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X Modelo: Rigaku RIX 3100Tubo de Ródio	48
FIG. 3.2 Analisador Malvern modelo 3600 Ec (www.malvern.com)	49
FIG. 3.3 Zetasizer (http://www.malvern.com).....	50
FIG. 3.4 Funcionamento básico do Instrumento de análise termogravimétrica (http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf)	51
FIG. 3.5 TGA 50 Shimadzu (http://www.ssi.shimadzu.com)	51
FIG. 3.6 Garrafão de elétrons no MEV (http://fap.if.usp.br)	52

FIG. 3.7 Esquema de deposição de ouro sobre uma amostra (http://www.reade.com)	53
FIG .3.8 Compactos envolvidos em moldes de látex, sob vácuo, para a prensagem isostática.....	62
FIG. 3.9 Curva de prensagem uniaxial	62
FIG. 3.10 Curva de prensagem isostática	63
FIG. 3.11 Forno Centorr Vaccum Industries	64
FIG. 3.12 Esquema de corte das amostras sinterizadas	65
FIG. 4.1 Área superficial dos aditivos do SiC	73
FIG. 4.2 Área superficial dos aditivos do SiC misturado aos aditivos.	74
FIG. 4.3 MEV referentes à composição a (Al_2O_3)	78
FIG. 4.4 Primeira produção de $Al_2O_3 - Y_2O_3$	79
FIG. 4.5 Segunda produção $Al_2O_3- Y_2O_3$ sem calcinar.....	80
FIG. 4.6 Segunda produção de $Al_2O_3- Y_2O_3$	81
FIG. 4.7 MEV das misturas dos aditivos com o SiC	82
FIG. 4.8 Amostras S700,S900. S1100 e SC sinterizadas.....	83
FIG .4.9 Densidade relativa dos corpos verdes.....	84
FIG. 4.10 Valores de pmr e pmt das amostras S700, S900, S1100 e SC.....	85
FIG. 4.11 Porosidade aparente das amostras S700, S900, S1100 e SC	86
FIG.4 .12 Retração de diâmetro das amostras SiC 700, 900, 1100 e comercial	87
FIG. 4.13 Perda de massa das amostras S700, S900, S1100 e SC	87

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Propriedades do SiC (LIMA, 2006)	21
TAB. 2.2	Propriedades selecionadas do SiC e de outros cerâmicos (Adaptado de COUTINHO,2005)	22
TAB. 2.3	Banda proibida e parâmetros de rede dos politipos de SiC (IZHEVSKYI,2000).....	27
TAB. 3.1	Limite máximo de impurezas (LABORATÓRIO ISO FAR).....	44
TAB. 3.2	Composição a.....	54
TAB. 3.3	Composição b.....	54
TAB. 3.4	Primeira Produção Al_2O_3 - Y_2O_3	55
TAB. 3.5	Proporção Estequiométrica em peso da mistura (Y_2O_3 - ($Al(NO_3)_3$)	55
TAB. 3.6	Segunda produção de Al_2O_3 - Y_2O_3	56
TAB. 4.1	Estágios de reação entre Al_2O_3 e Y_2O_3	70
TAB. 4.2	Área superficial dos pós como recebidos	71
TAB. 4.3	Tamanho de partícula da composição a.....	74
TAB. 4.4	Tamanho de partícula da composição b	75

LISTA DE ABREVIATURAS

- HPSiC Carbeto de silício sinterizado por prensagem a quente
- PSSiC Carbeto de silício sinterizado sem pressão
- RBSiC Carbeto de silício obtido por sinterização reativa
- PVA - álcool polivinílico
- T - temperatura
- H - hexagonal
- C - cúbico
- R - romboédrico
- Al1 - amostra Al₂O₃ calcinado a 700 °C e gelificado a 8 h
- Al2 - amostra Al₂O₃ calcinado a 700 °C e gelificado a 4,5 h
- Al3 - amostra Al₂O₃ calcinado a 800 °C e gelificado a 8h
- Al4 - amostra Al₂O₃ calcinado a 800 °C e gelificado a 4,5h
- Al5 - amostra Al₂O₃ calcinado a 900 °C e gelificado a 8h
- Al6 - amostra Al₂O₃ calcinado a 900 °C e gelificado a 4,5h
- Al7 - amostra Al₂O₃ calcinado a 1000 °C e gelificado a 8h
- Al8 - amostra Al₂O₃ calcinado a 1000 °C e gelificado a 4,5h
- 2Al1 - amostra Al₂O₃ calcinado a 800 °C e gelificado a 8h – 120mL
- 2Al2 - amostra Al₂O₃ calcinado a 900 °C e gelificado a 8h – 120mL
- 2Al3 - amostra Al₂O₃ calcinado a 1000 °C e gelificado a 8h – 120mL
- 2Al4 - amostra Al₂O₃ calcinado a 800 °C e gelificado a 8h – 240mL
- 2Al5 - amostra Al₂O₃ calcinado a 900 °C e gelificado a 8h – 240mL
- 2Al6 - amostra Al₂O₃ calcinado a 1000 °C e gelificado a 8h – 240mL
- AY1 - amostra de Al₂O₃–Y₂O₃ calcinado a 900 °C
- AY2 - amostra de Al₂O₃–Y₂O₃ calcinado a 1000 °C
- AY3 - amostra de Al₂O₃–Y₂O₃ calcinado a 1200 °C
- 2AY1 - amostra de Al₂O₃–Y₂O₃ calcinado a 700 °C
- 2AY2 - amostra de Al₂O₃–Y₂O₃ calcinado a 900 °C
- 2AY3 - amostra de Al₂O₃–Y₂O₃ calcinado a 1100°C
- 2AYC - amostra de Al₂O₃–Y₂O₃ comerciais
- S700 - amostra do SiC com aditivo calcinado a 700 °C

S900 - amostra do SiC com aditivo calcinado a 900 °C

S1100- amostra do SiC com aditivo calcinado a 1100 °C

SC - amostra do SiC com aditivo comercial

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
COPPE	Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia da UFRJ
IME	Instituto Militar de Engenharia
UFRJ	Universidade Federal do Rio De Janeiro
IPqM	Instituto Pesquisa da Marinha

RESUMO

Este estudo investigou a sinterização do β -SiC com adição de Y_2O_3 comercial com Al_2O_3 produzida pelo método sol-gel e do compósito Al_2O_3 - Y_2O_3 obtido a partir de pós comerciais. A composição estequiométrica foi de 36,35 e 63,65 % em peso de Y_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente.

O método sol-gel utilizou o PVA (álcool polivinílico) como gel e os aditivos foram calcinados nas temperaturas de 700, 900 e 1100 °C por 1 h.

A mistura comercial de Al_2O_3 e Y_2O_3 foi inicialmente moída e homogeneizada em um moinho excêntrico por 30 min.

Os aditivos foram usados na proporção de 10% em peso e misturados ao SiC. As misturas foram moídas, desaglomeradas, peneiradas e prensadas uniaxial e isostaticamente em pressões de 24 e 200 MPa respectivamente.

Os pós de SiC, Al_2O_3 e Y_2O_3 , como recebidos e após o processamento, foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica, área superficial, tamanho de partícula, análise termogravimétrica e densidade aparente. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica, densidade, porosidade, retração e perda de massa. Foram obtidas densidades entre 70 e 89,50% e uma porosidade na faixa de 1,5 a 9%.

A sinterização do SiC com os aditivos produzidos pelo método sol-gel em comparação ao comercial obteve melhores resultados.

ABSTRACT

This study investigated the sintering of β -SiC with the addition of commercial Y_2O_3 and Al_2O_3 produced by sol-gel method as well as composite Al_2O_3 - Y_2O_3 obtained from commercial powders. The stoichiometric composition was 36.35 and 63.65 wt% Y_2O_3 and Al_2O_3 , respectively.

The sol-gel produced alumina used PVA (polyvinyl alcohol) to get the a gel and the additives were calcined at temperatures of 700, 900 and 1100 °C for 1 h. The mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3 was initially milled and homogenized in an eccentric mill for 30 min.

The additives were used at a ratio of 10 wt% and mixed with the SiC. The mixtures were grounded, deagglomerated, sieved and uniaxially and isostatically pressed at of 24 and 200 MPa respectively. Sintering was performed at 1850 °C for 30 min in argon atmosphere.

The powders of SiC, Al_2O_3 and Y_2O_3 as received and after processing, were characterized by X ray diffraction, electron microscopy, surface area, particle size, density and thermal analysis. The sintered samples were characterized by X ray diffraction, electron microscopy, density, porosity, shrinkage and mass loss. Densities were obtained between 70 and 89.50% and porosity between 1.5 and 9%.

The sintering SiC with additives produced by the sol-gel showed better results when compared with the ones based on commercial powders.

1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos são intensamente estudados para utilização em várias aplicações, como por exemplo, em componentes de motores, selos mecânicos, equipamentos de conformação de metais e blindagens. Devido as suas ligações atômicas, possuem alta inércia química, alta dureza e melhor desempenho em temperaturas elevadas (WACHTMAN, 1989).

Normalmente, o SiC quando sinterizado em fase sólida utiliza pequenas adições de C, Al e B e compostos como por exemplo B_4C , Al_4C e AlN (JOHNSON, 1977).

Um método alternativo à sinterização no estado sólido foi proposto no início dos anos 80 (OMORI, 1982). Nessa pesquisa, foi possível a obtenção de SiC com altas densidades relativas, via sinterização por fase líquida, usando misturas de alumina (Al_2O_3) e ítria (Y_2O_3) como aditivos.

A vantagem da preparação de aditivos nanométricos é a sua elevada sinterabilidade, obtendo-se assim cerâmicas densas e com grande homogeneidade química e microestrutural (TADOKORO, 2000).

Dentre as técnicas existentes para a preparação de nanopartículas, a do sol-gel é uma das mais vantajosas, devido ao seu bom controle estequiométrico, à produção de partículas ultrafinas com uma distribuição estreita de tamanho em um tempo relativamente curto, ao processamento a baixas temperaturas, ao baixo custo dos precursores e pelo método de preparação relativamente simples (SAMANTA, 2000 e HUANG, 2003).

A importância desta pesquisa consistiu em desenvolver uma nova rota de sinterização do SiC usando Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos. A alumina foi obtida por meio da rota sol-gel, a partir do nitrato de alumínio [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], e a ítria foi adquirida no comércio.

A produção de Al_2O_3 a partir do nitrato de alumínio foi caracterizada por DRX com refinamento por Rietveld, MEV, TGA e tamanho de partícula. Os aditivos e as misturas de SiC foram caracterizadas por MEV, DRX com refinamento por Rietveld e BET. O produto sinterizado foi caracterizado por fluorescência, DRX com refinamento por Rietveld, MEV, densidade de Arquimedes, perda de massa e retração.

O objetivo desta dissertação foi sinterizar o SiC com o uso de aditivos nanométricos de Y_2O_3 e Al_2O_3 e produzida por meio da rota sol-gel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GENERALIDADES

Cerâmica é qualquer material inorgânico não metálico, obtido por meio de ligações entre metais e não metais. O seu emprego como produto final é obtido por meio de um processo de tratamento térmico de alta temperatura (WACHTMAN, 1989).

Os materiais cerâmicos são fabricados a partir de matérias-primas classificadas em naturais e sintéticas. As naturais mais utilizadas industrialmente são: argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, grafita e zirconita. As sintéticas incluem, entre outras, o Al_2O_3 , o SiC e o nitreto de silício (Si_3N_4). O SiC também ocorre na natureza na forma de um mineral muito raro chamado moissanite (<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/>).

O SiC possui excelentes propriedades, tais como: baixa densidade, elevada dureza e rigidez, boa condutividade térmica, alta resistência ao desgaste e a choques térmicos em temperaturas de até 1500 °C.

É geralmente empregado em turbinas, sistemas de transferência de calor, semicondutores, na camada de proteção térmica de naves espaciais, satélites, componentes de motores, anéis de vedação, lixas e selos mecânicos, como mostrado na FIG. 2.1 e em motores automotivos (WACHTMAN, 1989).

Verifica-se na TAB 2.1 algumas das propriedades do SiC obtido por reação por sinterização (“reaction bonded” – RBSiC), sinterização por prensagem a quente (“hot pressing” – HPSiC) e sinterização sem pressão (“pressureless sintering” - PSSiC).

Em comparação com outros materiais cerâmicos avançados, tais como a zircônia (ZrO_2), o Al_2O_3 e o Si_3N_4 , o SiC apresenta uma excelente combinação de propriedades, como apresentado na TAB. 2.2. Verifica-se que o SiC possui alta temperatura de fusão, próxima à da zircônia, propiciando uma alta resistência térmica. O SiC apresenta, ainda, dureza e módulo de elasticidade maiores do que as outras cerâmicas e possui baixa densidade bem similar à do Si_3N_4 .



FIG. 2.1 Anéis de vedação, selos mecânicos e lixas de SiC (www.intertekno.com.br/it022.htm)

TAB. 2.1 Propriedades do SiC (LIMA, 2006)

Propriedades	RBSiC	HPSiC	PSSiC
Densidade (g/cm ³)	2,90	3,20	3,08 – 3,15
Dureza (GPa)	16	19 – 19,30	20 – 27
Tenacidade a fratura (RT)* (MPa.m ^{1/2})	2	4	2 – 4
Modulo de Young (GPa)	310	450	368 – 436
Resistência à flexão (MPa)	300	640	430
Coefficiente de expansão térmica (RT* – 1500° C) (10 ⁻⁶ /° C)	4,20 – 5,40	3,70 – 4,80	4,02 – 4,90
Condutividade térmica (RT)* (W/m. K)	120	79	126
Coefficiente de Poisson	0,22	0,17	0,13 – 0,22

* RT (“room temperature” - temperatura ambiente)

TAB. 2.2 Propriedades selecionadas do SiC e de outros cerâmicos (Adaptado de COUTINHO, 2005)

Propriedades	SiC	Si ₃ N ₄	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Densidade (g/cm ³)	3,21	3,18	5,50-6,10	3,98
Temperatura de fusão (°C)	2.700	1.877	2.715	2.073
Dureza Vickers (GPa)	20-30	8-19	10-15	18-23
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2-7,50	2-8	5-18	2,70-4,20
Módulo de Young (GPa)	414	300-330	140-200	380

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA

A unidade estrutural fundamental do SiC consiste de um tetraedro, formado por ligações predominantemente covalentes entre átomos de silício e carbono (IZHEVSKYI, 2000). Seu arranjo cristalino possui uma característica importante que é o politipismo, um polimorfismo unidimensional que lhe permite exibir modificações estruturais sem variar sua estequiometria.

Há mais de 200 politipos de SiC, que são divididos em 3 categorias básicas: cúbico (C), hexagonal (H) e romboédrico (R) (CASADY, 1996). Os mais comuns são: 3C-SiC, 4H-SiC e 6H-SiC e 15R-SiC.

Os diversos politipos de SiC diferem pela seqüência de empilhamento das duplas camadas de Si-C, que podem se posicionar paralela ou antiparalelamente em relação à anterior (WACHTMAN, 1989), conforme apresentado nas FIG. 2.2 (a) e (b).

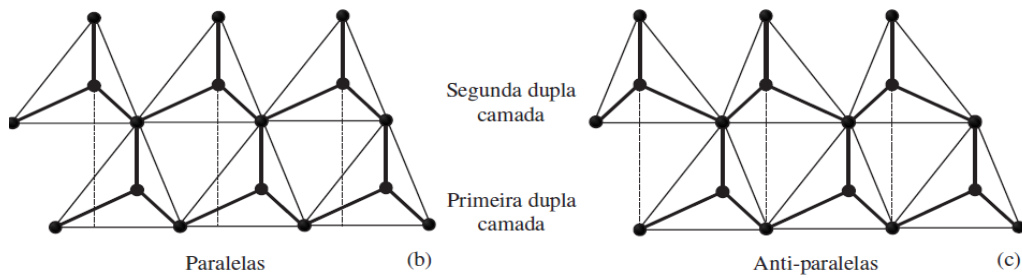


FIG. 2.2 Duas duplas camadas: a) paralelas e b) antiparalelas (<http://neon.memms.cmu.edu>)

2.2.1 CARBETO DE SILÍCIO CÚBICO

(a)

(b)

Esse politipo é formado em temperaturas abaixo de 2000 °C e cristaliza no sistema cúbico. É representado por 3C-SiC ou β -SiC (WACHTMAN, 1989) e sua estrutura é a Blenda de Zinco, mostrada na FIG. 2.3. Considerando as esferas amarelas como sendo os íons do silício e as azuis, os de carbono, podendo também ser o inverso, verifica-se uma estrutura CFC, com íons de silício nos pontos normais de rede e os de carbono ocupando metade dos interstícios tetraedrais da célula unitária.

A estrutura cúbica, mostrada na FIG. 2.4, é formada pelo empilhamento sucessivo de duplas camadas paralelas, apresentadas na FIG. 2.2 (a).

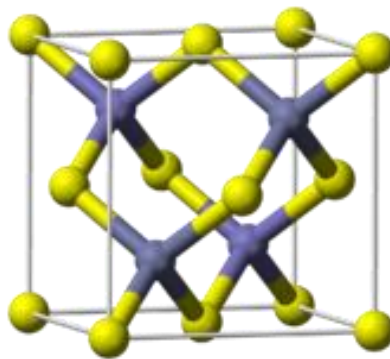


FIG. 2.3 Blenda de zinco (<http://200.156.70.12/sme/curso>)

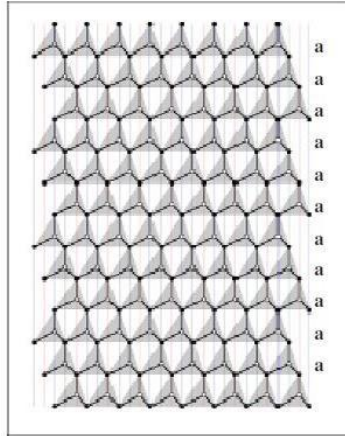


FIG. 2.4 Empilhamento cúbico (<http://neon.mems.cmu.edu>)

2.2.2 CARBETO DE SILÍCIO HEXAGONAL E ROMBOÉDRICO

O carbeto de silício formado a altas temperaturas é o α -SiC, que cristaliza nos sistemas hexagonal e romboédrico (ou rômboico). Sua estrutura é Wurtzita, onde a relação de raios iônicos é de 0,40 e os números de coordenação de ambos os íons são iguais. Isso sugere um arranjo do tipo tetraédrico, configurando uma estrutura hexagonal compacta (HCP) (BARSOU, 1997).

As FIG. 2.5 (a), (b) e (c) mostram o empilhamento dos politipos 2H, 4H e 6H, respectivamente. As diversas modificações hexagonais e romboédricas podem ser oriundas da cúbica pela rotação em orientações paralelas (a) e antiparalelas (b). Exceto pelo polítipo 2H e o romboédrico, todos os demais são uma mistura das estruturas de Blenda de Zinco e Wurtzita (CASADY, 1996).

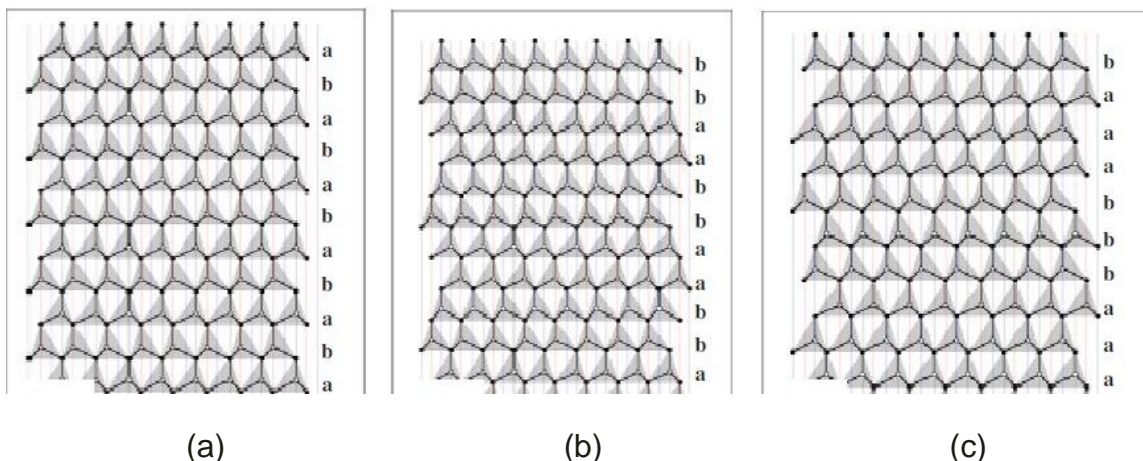


FIG. 2.5 Empilhamento dos politipos (a) 2H , (b) 4H e (c) 6H (<http://neon.mems.cmu.edu>).

2.2.3 OCORRÊNCIA E ESTABILIDADE DOS POLITIPOS

Embora um grande número de politipos do SiC seja conhecido e bem documentado, poucos deles são termodinamicamente estáveis. Cinco politipos (2H, 3C, 4H, 15R e 6H) são considerados estruturas básicas do SiC e são encontrados com mais frequência (VERMA, 1966).

Em todos os casos, o politipo observado depende tanto da sua taxa de crescimento quanto do aumento da temperatura (IZHEVSKYI, 2000). Foi observado que, em condições de elevada supersaturação (condições de não equilíbrio), o politipo cúbico foi inicialmente formado por sublimação e crescimento numa faixa de temperatura de 1273 a 3023 K. Sob as mesmas condições anteriormente citadas de crescimento, temperatura e pureza, mas com supersaturações inferiores, ocorrem menores taxas de crescimento e formam-se outros politipos.

De acordo com essas considerações e observações, tanto Knippenberg (1963) quanto Inomata (1970) sugeriram diagramas de estabilidade dos politipos de SiC em função da temperatura, como mostrado na FIG. 2.6.

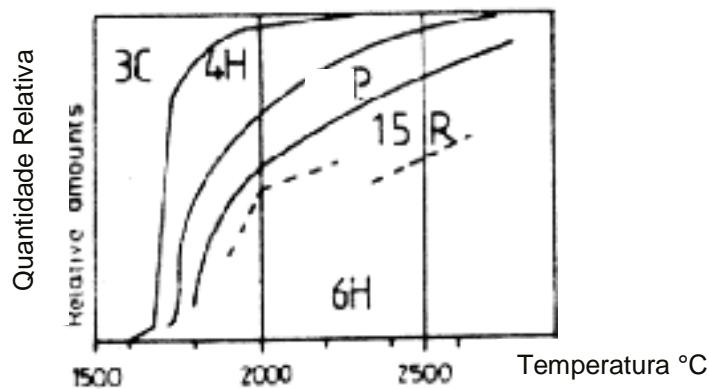


FIG. 2.6 Diagrama de estabilidade dos politipos do SiC (INOMATA, 1970)

2.2.4 TEORIAS DE FORMAÇÃO DOS POLITIPOS

A primeira tentativa de se explicar a razão do politipismo do SiC foi feita por Lundqvist (IZHEVSKYI, 2000), que sugeriu que a sua formação era controlada por impurezas. Essa constatação foi oriunda de resultados experimentais, que sustentaram a idéia de que certas impurezas poderiam estabilizar alguns politipos. Entretanto, a existência de um grande número de politipos levou à conclusão de que essa estabilização não poderia ocorrer somente pelo efeito das impurezas (IZHEVSKYI, 2000).

As teorias existentes para a formação do politipismo podem ser divididas em duas categorias: baseada na cinética e no crescimento ou baseada na termodinâmica (IZHEVSKYI, 2000).

Quase todas as teorias podem ser consideradas como uma variação da Teoria do Crescimento em Espiral em torno de uma discordância em hélice (KRISHNA, 1976). Contudo, devido a uma série de inconsistências nessa teoria, Jagodzinski (IZHEVSKYI, 2000), propôs outra, baseada no equilíbrio termodinâmico. Esse autor sugeriu que o politipo cúbico seria o mais estável e que todos os outros resultariam da ordenação de falhas de empilhamento, ou seja, sofreriam transformação após o crescimento. Entretanto, análises posteriores estabeleceram que a densidade de falhas não era homoganeamente distribuída (GAUTHER, 1978).

Devido à natureza da estrutura dos politipos de SiC, espera-se que as diferenças de energias internas sejam pequenas (IZHEVSKYI, 2000). No entanto, a partir de medições de valores de banda proibida (TAB. 2.3), verifica-se que o politipo 2H possui a maior diferença de energia interna quando comparada com os demais politipos.

Nessa mesma tabela, são apresentadas as medidas dos parâmetros de rede a e c , de uma estrutura hexagonal. A razão c/a mostra o valor de c/a de cada politipo considerando o número de camadas (n). As FIG. 2.7 (a) e (b) mostram, esquematicamente, a configuração dessa estrutura e da cúbica.

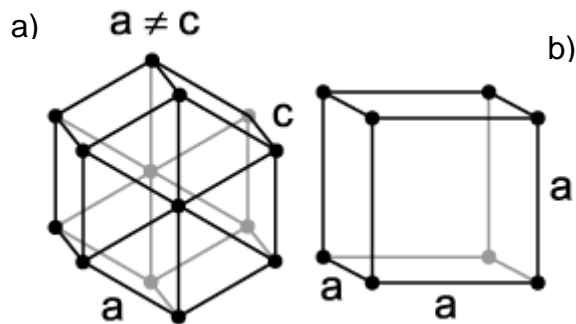


FIG. 2.7 Estrutura Hexagonal (a) e Cúbica (b)

Do ponto de vista cinético, o politipo 3C pode ser o primeiro a surgir durante o crescimento em quase todas as temperaturas (IZHEVSKYI, 2000). Esse politipo posteriormente se transforma em outros, dependendo das condições ambientais. No entanto, no intervalo de temperatura de 1673 a 1873K, o β -SiC não sofre qualquer transformação adicional. Conclui-se que esse politipo é estabilizado nesse intervalo de temperatura ou que qualquer transformação posterior seria muito lenta para ser identificada.

A presença de vestígios de impureza tem um efeito determinante sobre o controle relativo da estabilidade dos politipos, quer por meio de influências estruturais ou eletrônicas (INOMATA, 1969). No entanto, nenhuma das teorias existentes explica satisfatoriamente a formação dos politipos (IZHEVSKYI, 2000).

TAB. 2. 3 Banda proibida e parâmetros de rede dos politipos de SiC (IZHEVSKYI, 2000)

Politipo	Banda proibida (ev)	Parâmetros de rede		
		a	c	c/na
2H	3,300	3,076	5,048	0,8205
4H	3,263	-	-	-
6H	3,023	3,0806	15,1173	0,8179
3C	2,390	3,0827	7,5510	0,8165

2.3 ROTAS E PRODUÇÃO DO PÓ

Para a produção do pó de SiC existem algumas rotas, com diferentes valores, formas, pureza e distribuição de tamanho de partícula. Dentre elas podem ser citadas a redução carbotérmica e a conversão polimérica (WACHTMAN 1989).

2.3.1 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

A produção em escala industrial do SiC foi realizada pela primeira vez por Acheson em 1891, pelo aquecimento de areia e coque em forno elétrico. O processo de fabricação é essencialmente o mesmo até os dias de hoje.

Empregam-se areia silicosa, tão pura quanto possível (o teor de SiO₂ não deve ser inferior a 97%) e coque do petróleo, em proporção estequiométrica de cerca de 50% de Si e de C em mols com um ligeiro excesso deste último. Adiciona-se ainda cerca de 10% de serragem para facilitar a liberação do monóxido de carbono produzido durante a reação e também aproximadamente 2% de cloreto de sódio, a fim de eliminar parte das impurezas sob a forma de cloretos metálicos voláteis (<http://www.treibacher.com.br/>).

A mistura é colocada num forno e, em seguida, aquecida a uma temperatura superior a 2000 °C durante aproximadamente 36 h. As reações químicas efetuam-se de acordo com as EQ. 2.1 e 2.2.



A coloração do carbeto de silício varia do verde claro, com adição maior de sílica e transparência variável, ao preto, com reflexos metálicos e maiores inclusões de carbono e alumínio (<http://www.treibacher.com.br/>).

O esquema de fabricação do SiC está descrito na FIG. 2.8 (LUCHE, 2005). Nesse processo, o quartzo e o coque de petróleo são utilizados como as principais matérias-primas.

Inicialmente, a mistura segue para os fornos Acheson, que possuem eletrodos de grafite ligados a um gerador elétrico através de barramentos de cobre. Para

conduzir eletricidade entre os eletrodos, é adicionado pó de grafite, o que provoca o aquecimento e a transformação da matéria-prima.

Em seguida, o material passa por uma etapa de britagem e de moagem, e posteriormente é feita uma separação magnética, em que as partículas com alto teor de ferro são separadas para reprocesso.

Na etapa final, o material passa por peneiras vibratórias retangulares, que classificam o intervalo de granulometria do produto.

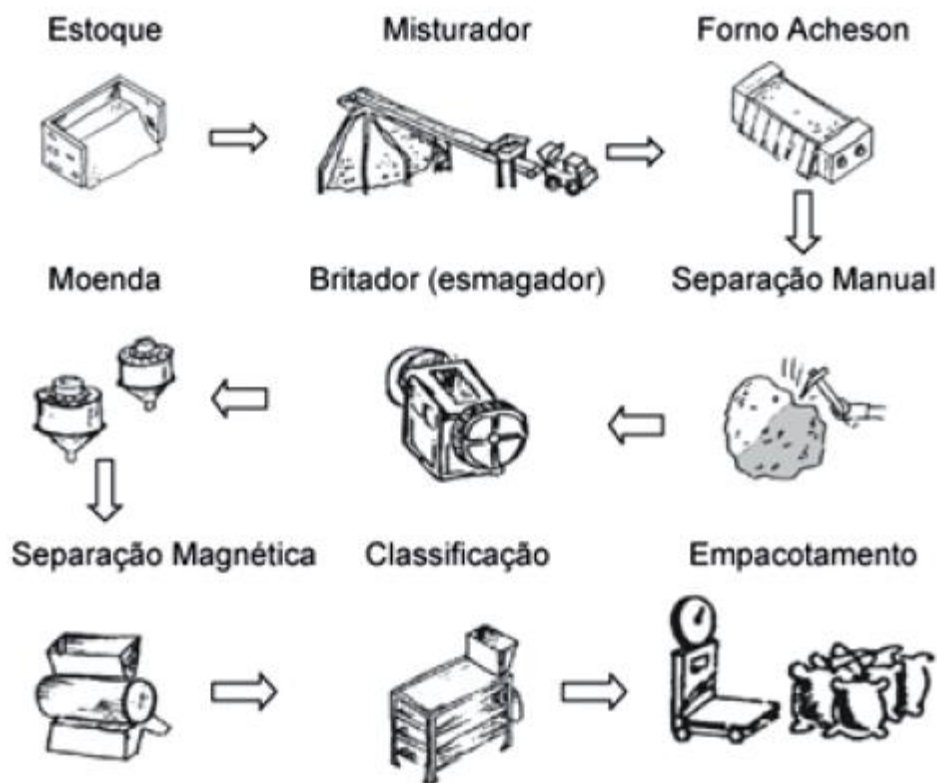


FIG. 2.8 Esquema de fabricação do SiC (LUCHE, 2005)

2.3.2 CONVERSÃO POLIMÉRICA

YAJIMA (1975) e seus colaboradores relataram um método inédito de preparação de fibras de β -SiC a partir de uma mistura formada predominantemente por dodecametilciclohexassilano. O seu trabalho foi patenteado e as fibras preparadas por esse método foram comercializadas sob o nome de NICALON[®] (RADOVANOVIC, 2000).

Posteriormente, esse pesquisador acrescentou à fibra uma etapa de cura ao ar antes de ser pirolisada, ou seja, decompor o material em altas temperaturas, a fim de se obter uma camada de sílica que lhe garantisse estabilidade dimensional durante o tratamento térmico (GOZZI, 1995). A FIG. 2.9 ilustra o processo.

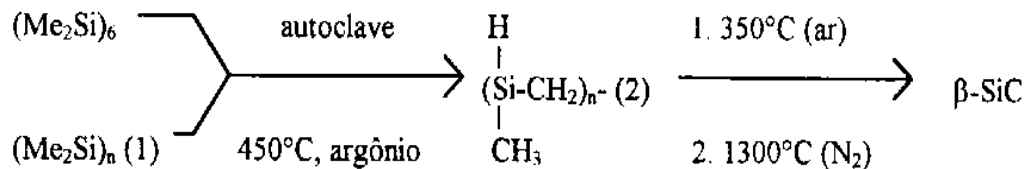


FIG. 2. 9 Esquema de produ\u00e7\u00e3o de fibras de SiC (GOZZI, 1995)

2.4 PROCESSOS DE FABRICA\u00c7\u00c3O

2.4.1 REA\u00c7\u00c3O POR SINTERIZA\u00c7\u00c3O

A utiliza\u00e7\u00e3o inicial do carbetto de sil\u00edcio foi realizada na forma do comp\u00f3sito sil\u00edcio-carbetto de sil\u00edcio, por meio do processo de rea\u00e7\u00e3o por sinteriza\u00e7\u00e3o, tamb\u00e9m chamado de liga\u00e7\u00e3o por rea\u00e7\u00e3o. (WACHTMAN 1989).

Nesse m\u00e9todo s\u00e3o utilizadas como ligantes resinas termopl\u00e1sticas ou termorr\u00edgidas, que atuam como fontes de C e que s\u00e3o misturadas aos p\u00f3s de carbetto de sil\u00edcio α ou β . A sinteriza\u00e7\u00e3o ocorre em atmosfera inerte ou em v\u00e1cuo numa faixa de temperatura entre 1500 e 1575 $^\circ\text{C}$.

Esta rota tem baixo custo devido \u00e0 sinteriza\u00e7\u00e3o em baixa temperatura e sem aditivos. Entretanto, as propriedades mec\u00e2nicas resultantes s\u00e3o inferiores \u00e0s obtidas pelos m\u00e9todos de produ\u00e7\u00e3o por HP e sem press\u00e3o, como apresentado na TAB. 2.1(LIMA, 2006).

2.4.2. SHS (SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS)

Este processo envolve rea\u00e7\u00f5es exot\u00e9rmicas e ocorre devido \u00e0 libera\u00e7\u00e3o de energia proveniente da decomposi\u00e7\u00e3o de um combust\u00edvel (JESUS, 2007).

Existem dois modos de reação: por propagação e por explosão térmica (LIMA, 2006). No primeiro método a mistura é aquecida no local e o calor gerado provoca uma reação autopropagada, como apresentado na FIG. 2.10 (<http://umfacts.um.edu.my>). No modo por explosão térmica, a mistura é aquecida uniformemente até a atingir a temperatura de ignição, quando então a reação ocorre simultaneamente em toda a amostra.

Para a produção do SiC, pós de Si e de C são misturados e prensados para a fabricação de um corpo verde. Devido a sua baixa exotermicidade, normalmente o modo de reação é o de explosão térmica (LIMA, 2006).

Nas suas reações exotérmicas as ondas de combustão atingem temperaturas de 5000K e taxas de propagação rápida da ordem de 250 mm/s. As suas vantagens são o baixo consumo de energia, a eficiência na síntese de matérias complexas, incluindo soluções sólidas, compósitos e fases metaestáveis.

A maior limitação do processo é a alta porosidade dos materiais produzidos, tipicamente da ordem de 50% (LIMA, 2006).

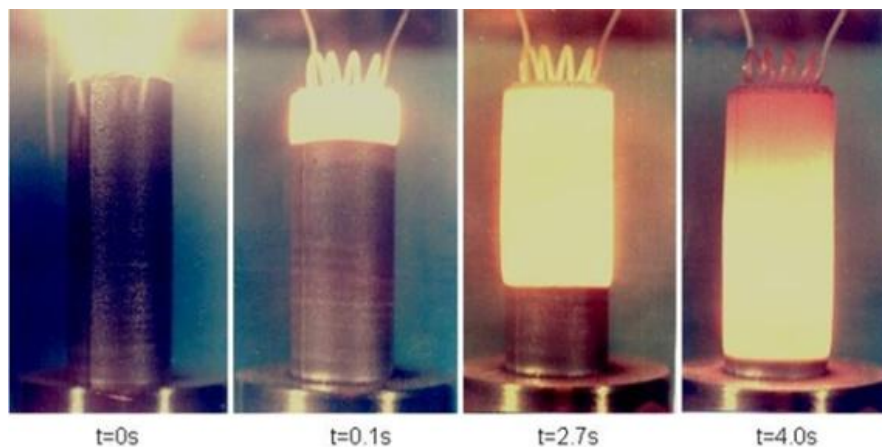


FIG. 2.10 Processo SHS ([HTTP://umfacts.um.edu.my/gallery/indexpho?menu=rese](http://umfacts.um.edu.my/gallery/indexpho?menu=rese))

2.4.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo de consolidação obtida por meio de difusão acompanhada por crescimento de grão, diminuição de porosidade e aumento de densidade. A consolidação se dá por ligação de partículas originalmente em contato (BARSOU, 1997). É um processo físico termicamente ativado, que faz com que

um conjunto de partículas de determinado material obtenha resistência mecânica (REED, 1998).

A força motriz para a sinterização é a diminuição do excesso de energia livre superficial. Essa diminuição pode ocorrer de duas formas (BARSOU,1997). Uma delas ocorre pela redução da área superficial total devido ao aumento do tamanho médio das partículas (“coarsening”). A outra se dá pela eliminação das interfaces sólido / vapor e pela criação de interfaces sólido/sólido na área de contorno de grãos que a seguir crescem promovendo densificação.

Há 2 tipos principais de sinterização: estado sólido e em presença de fase líquida. Os mecanismos são diferentes, todavia ambos densificam o material. Utilizando a rota do estado sólido obtemos uma densificação com porosidade controlada. Na sinterização em presença de fase líquida tem-se o fechamento mais eficiente da porosidade. A FIG. 2.11 ilustra esses processos

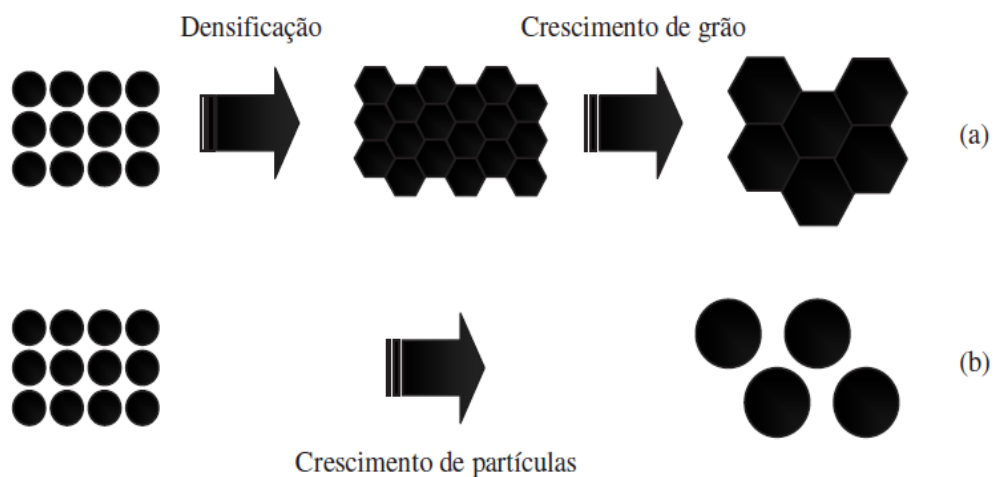


FIG. 2.11 Esquema de redução da energia superficial das partículas: (a) Densificação seguida por crescimento de grão; (b) Crescimento de partículas (“coarsening”) (Adaptado de LIMA, 2006)

2.4.3.1 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

Na sinterização em estado sólido (FIG. 2.12), o transporte de material é realizado por difusão. Essa difusão pode ocorrer por meio do movimento de átomos ou de vacâncias ao longo de uma superfície ou contorno de grão, ou ainda através do volume do material. Esse processo é dividido em três estágios, conforme

apresentado na FIG. 2.13: (a, b, c e d) inicial, intermediário e final (BARSOUM, 1997).

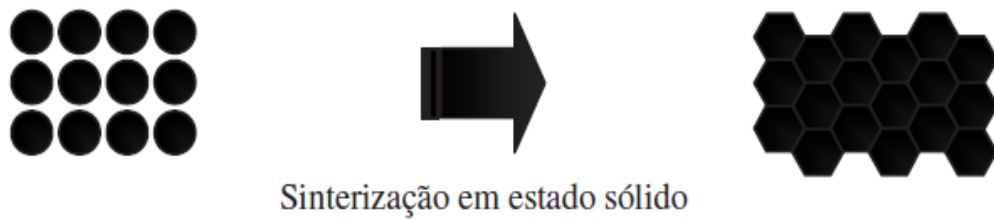


FIG. 2.12 Sinterização do estado sólido (Adaptado de LIMA, 2006)

No estágio inicial (FIG. 2.13 b) surgem ligações entre as partículas nas regiões de contato, aumentando até formar um pescoço entre elas. Com o avanço do processo os poros diminuem, reduzindo a taxa de sinterização e tornando-a sensível à morfologia do contorno de grão (COSENTINO, 2006).

No estágio intermediário (FIG. 2.13 c), a estrutura dos poros é suavizada formando uma estrutura cilíndrica interconectada. O arranjo das partículas é composto por tetracaidecaedros perfeitamente empacotados, separados por poros cilíndricos nas arestas dos grãos. No final deste estágio pode ocorrer um considerável crescimento de grão, acarretando porosidade em locais isolados na estrutura (LIMA, 2006).

O estágio final, apresentado na FIG. 2.13 d, corresponde aos poros isolados e fechados que se contraem lentamente através da difusão de lacunas para o contorno de grão. Neste estágio, o crescimento rápido do grão com a separação dos poros de seus contornos prejudica a densificação do compacto (COSENTINO, 2006).

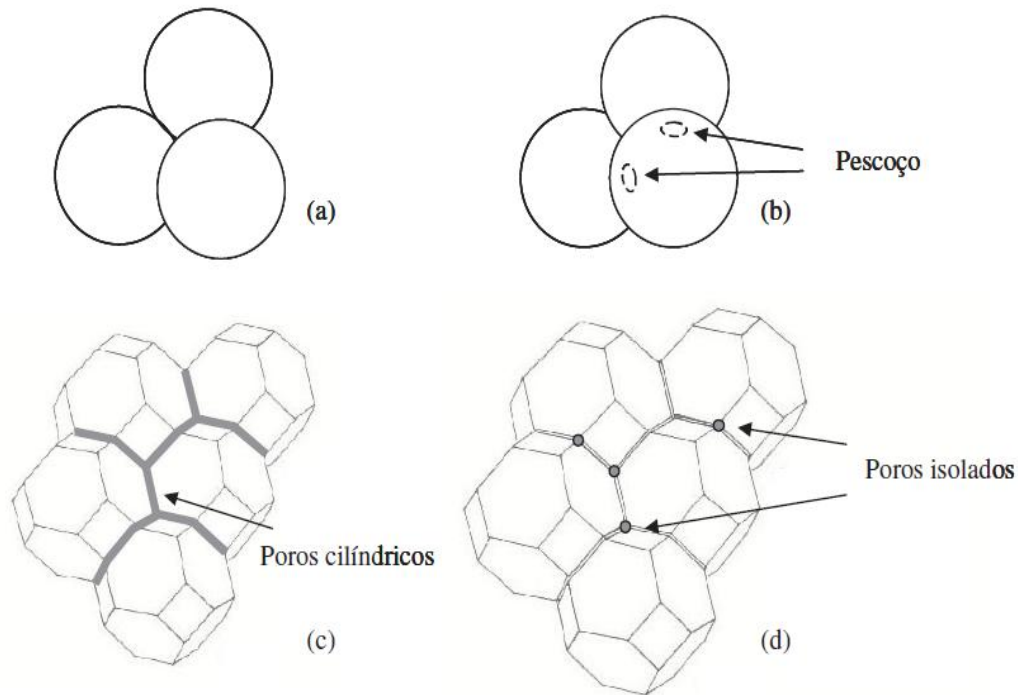


FIG. 2.13 Representação do processo de sinterização em estado sólido; (a) Corpo verde; (b) Estágio inicial; (c) Intermediário (d) Final (Adaptado de LIMA, 2006)

2.4.3.2 SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

A sinterização em presença de fase líquida acontece devido à formação de um líquido, normalmente proveniente da fusão de um aditivo na temperatura de sinterização (LIMA, 2006).

A ocorrência deste líquido caracteriza maior diferença entre os dois tipos básicos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e no aspecto final da estrutura sinterizada (COSENTINO, 2006).

Segundo a literatura, as propriedades mecânicas obtidas são superiores às apresentadas no estado sólido, com redução de custos (LIMA, 2006).

A indústria explora muito este processo, já que ele oferece duas vantagens principais sobre a sinterização no estado sólido: é muito mais rápido e a sua densificação é uniforme. Para que essa forma de sinterização ocorra, é necessário que a fase sólida tenha bastante solubilidade na fase líquida e que esta molhe completamente a fase sólida. A combinação desses fatores resultam em 3 estágios:

rearranjo de partículas, solução-reprecipitação e sinterização em estado sólido, como mostrado na FIG. 2.14 (BARSOUM, 1997).

O rearranjo de partículas é ocasionado pelo preenchimento dos poros com a fase líquida. Uma densidade próxima a 100% pode ser alcançada caso o líquido flua facilmente e preencha os poros.

Nos pontos de contato entre as partículas ocorre um aumento de potencial químico dos átomos em relação às áreas sem contato. Esta condição favorece a dissolução de átomos nos pontos em contato e sua reprecipitação longe desta área, ocorrendo assim o segundo estágio, com contração e densificação

Ao final deste estágio resulta em formação de um esqueleto rígido e neste momento inicia-se a sinterização em estado sólido, resultando em grande diminuição das taxas de contração e densificação (BARSOUM, 1997).



FIG. 2.14 Sinterização em fase líquida (Adaptado de LIMA, 2006)

2.4.3.3 SINTERIZAÇÃO DO SiC

O SiC possui extrema dificuldade de ser sinterizado sem aplicação de pressão, a menos que aditivos sejam adicionados, devido ao caráter predominantemente covalente de suas ligações. A sua elevada razão entre a energia de contorno de grão e a energia de superfície é o que impede altas densidades na sinterização (WACHTMAN, 1989).

Nas primeiras publicações sobre a aditivação do SiC para melhorar a sinterização, os pesquisadores utilizaram pós submicrométricos de SiC com adição de B (boro) e de C (carbono) como aditivos. Os pós foram densificados até uma densidade próxima da teórica, sem utilização de pressão (PROCHAZKA, 1977).

Segundo Prochazka (PROCHAZKA, 1977) o boro teria a função de diminuir a tensão superficial no contorno de grão, o que facilita a sinterização. O carbono, por sua vez, teria a função de reduzir a sílica presente na superfície da partícula de SiC, que dificulta o processo de sinterização (BASTOS, 2008).

A sinterização no estado sólido do SiC ocorre em temperaturas em torno de 2100 °C. Todavia, a sinterização em fase líquida é realizada em temperaturas mais baixas, da ordem de 1780 °C a 2000 °C (SANTOS, 2003, WACHTMAN, 1989). Dessa forma, as pesquisas utilizando esse processo têm aumentado continuamente, por produzir materiais com propriedades mecânicas melhores do que aqueles sinterizados no estado sólido (KIM, 1998, SHE, 1999).

Lange (LANGE, 1975) conseguiu sinterizar o SiC por prensagem a quente, numa faixa de 1975 a 2025 °C, utilizando o Al₂O₃ como aditivo mostrado na FIG.2.15. A alumina reage com o SiO₂ presente na superfície das partículas de SiC e com ele forma um eutético, promovendo densificação é obtida por sinterização via fase líquida (GODOY, 2005).

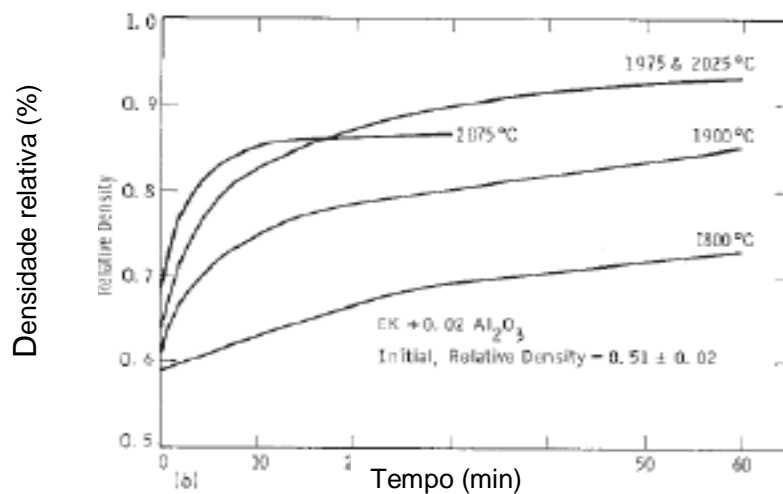


FIG. 2.15 Densidade relativa X Tempo pós de SiC + 0,02% de Al₂O₃(LANGE, 1975)

No início da década de oitenta Omori e Takei (OMORI, 1982), utilizaram 10% em peso de Al₂O₃ e Y₂O₃ em diferentes composições. Sinterizaram em 2100°C obtendo uma densidade de 96,8%.

O anexo 8.1 ilustra uma tabela contendo aditivos e seus percentuais utilizados na sinterização do SiC conforme descrito na literatura, como apresentado no Anexo 8.1. Por essa verifica-se que Al₂O₃ é utilizada com adição de 5 a 30%. Quando ela é

misturada com o boro, carbono e a Y_2O_3 varia de 5 a 10% a composição mais utilizadas são 60:40, 63:37 e 43:57, o YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) é comumente utilizado entre 7 a 23% em peso. Entretanto é possível verificar que o aditivo mais comumente utilizado é a mistura de Al_2O_3 e Y_2O_3 , normalmente entre 5 a 15% em peso (LIMA, 2006).

As condições de sinterização apresentadas no anexo 8.2 mostram que Al_2O_3 com 10% em peso, à temperatura varia de 1975 a 2025 °C, em um tempo de 60 minutos com uma densificação em média superior a 99%. O compósito Al_2O_3 - YAG com 10% em peso, à temperatura varia de 1850 a 2000 °C entre 5 a 120 minutos, a densificação entre 97,4 a 99,2%, contudo a mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 é utilizado entre 10 a 20% em peso, com uma variação de temperatura entre 1780 a 2100 °C onde a variação de densidade foi de 96,3 a 99%(LIMA, 2006).

O diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 , apresentado na FIG. 2.16 (PARTHASARATHY, 2005, p. 380-390), mostra as composições YAG, YAP ($YAIO_3$ – “Yttrium Aluminum Perovskite”) e YAM ($Y_4Al_2O_9$ – “Yttrium Aluminum Monoclinic”). O eutético é formado a uma temperatura de 1826 °C, com uma composição correspondente a 20,50% e 79,50% em mols e 36,50 e 63,65% em peso de Y_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente. As linhas pontilhadas indicam a reação eutética metaestável Al_2O_3 -YAP (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390) a 1702 °C, produzida quando a temperatura de fusão for obtida acima de 2000 °C.

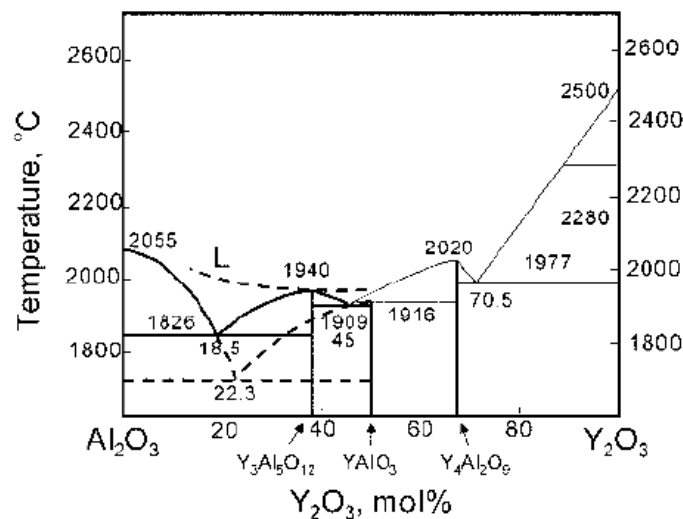


FIG. 2. 16 Diagrama de fases Al_2O_3 - Y_2O_3 (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

2.5 PROCESSO SOL-GEL

O sol-gel é um processo no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel, pelo estabelecimento de ligações entre as partículas, o que leva à formação de uma rede sólida. Após essa mudança, a estrutura sólida possui poros, que são preenchidos pela fase líquida (BASTOS, 2008).

O sol é uma dispersão das partículas sólidas, com diâmetro de 1 à 1000 nm, em um líquido onde apenas o movimento browniano mantém as partículas em suspensão. O gel, por outro lado, é um estado em que ambos, líquido e sólido, estão dispersos um no outro (MAZDISYANI, 1982).

Dependendo das condições do meio, como temperatura e pH, as partículas ligam-se formando pequenas cadeias ramificadas. O sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. A partir desse ponto as cadeias estruturadas crescem juntas, formando uma rede contínua por todo sistema (SANTOS, 2007).

Para a obtenção de cerâmicas densas, fibras cerâmicas e filmes densos, utilizam-se os processos de secagem obtendo-se o xerogel, aquecendo-se o sol centrifugado e o filme xerogel, respectivamente (BASTOS, 2008). Esses processos e produtos obtidos são apresentados na FIG. 2.17.

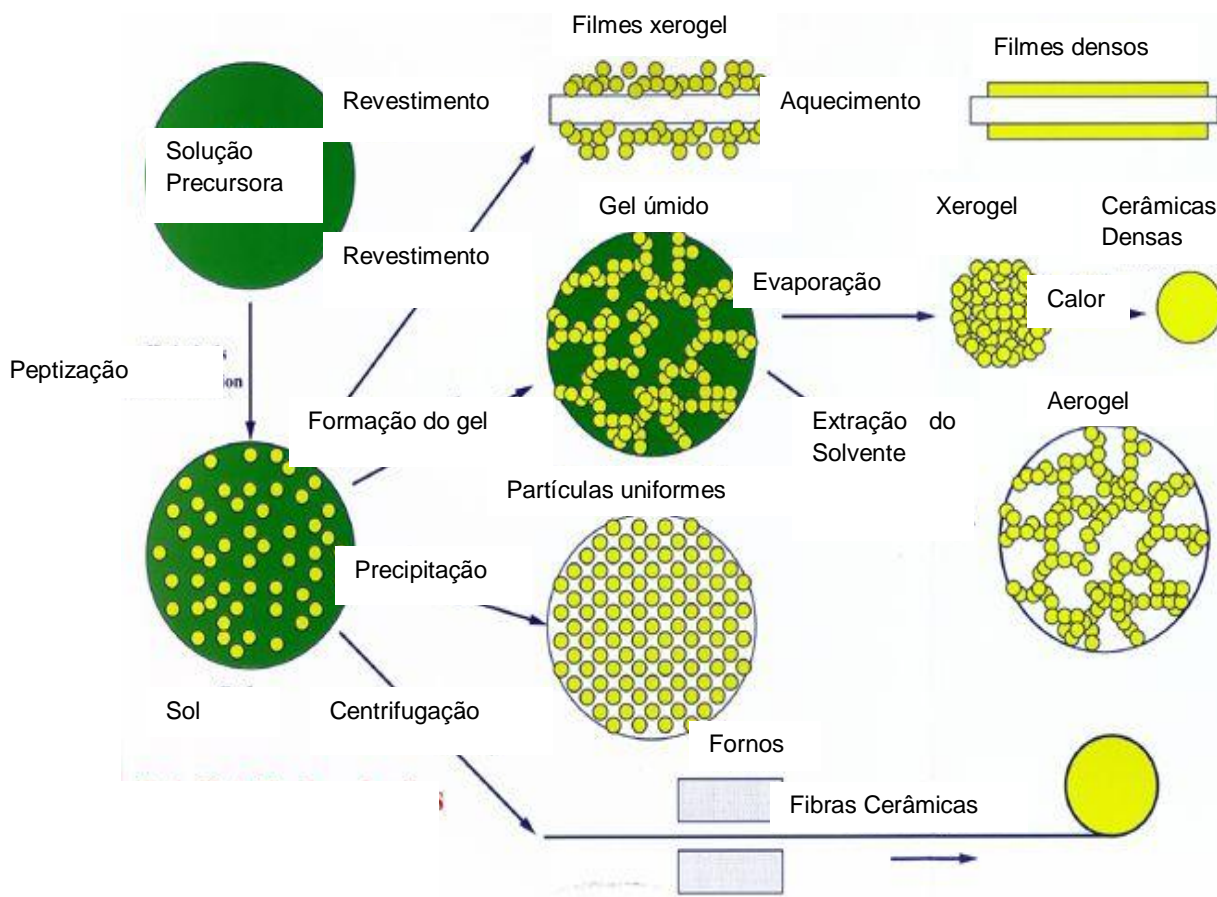


FIG. 2.17 Alguns processos e produtos obtidos pelo sol-gel (MAURITZ, 1998)

O processo sol-gel pode ser dividido em cinco etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e densificação (BRINKER, 1995).

2.5.1 FORMAÇÃO DO SOL

Essa primeira etapa todos os reagentes, quando misturados, produzem uma solução homogênea. A precipitação ou turvamento pode indicar a segregação de um dos componentes (BASTOS, 2008). Dependendo do precursor, o sol pode ser obtido usando solventes como água, álcool, hidróxido de sódio, ácido acético glacial, ácido nítrico, dentre outros (JESUS, 2007).

2.5.2 GELIFICAÇÃO

Na transição de sol para gel a suspensão ou solução coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares e pela conseqüente formação de uma rede sólida tridimensional. Após essa transição, a estrutura do gel permanece aberta e impregnada pela fase líquida.

Uma condição importante para a gelificação de sistemas coloidais aquosos é a estabilidade das partículas dispersas, que é função da intensidade e da natureza das interações entre as partículas. Essas forças interativas, relacionadas com as cargas elétricas, podem ser classificadas em atrativas (van der Waals) ou repulsivas. Para manter a estabilidade da suspensão coloidal as forças de repulsão devem superar as forças atrativas (BASTOS, 2008).

Em pesquisas recentes foi observado que, quando a taxa de hidrólise (decomposição de um composto químico por reação com água) aumenta, o tempo de gelificação diminui. A temperatura também é um fator determinante para esse aumento e possível diminuição no tempo de gelificação (RIBEIRO, 2007).

2.5.3 ENVELHECIMENTO

É a etapa de repouso do gel antes da secagem, ocorrendo uma lenta evaporação de solvente dentro dos poros. Nesse procedimento as propriedades físicas do gel podem ser alteradas pelos seguintes mecanismos: polimerização, espessamento e transformação de fase (BASTOS, 2008).

2.5.4 SECAGEM

Os problemas do processo sol-gel estão presentes principalmente na etapa de secagem do gel. Uma retração não uniforme durante essa etapa produzirá tensões residuais que muitas vezes causam trincas e deformações nas peças.

A etapa de secagem do pó é muito importante, pois também define o tipo de produto obtido, dentre os quais podem ser citados (BASTOS, 2008):

Aerogel: obtidos por secagem hiper-crítica, pelo aumento da temperatura e da pressão acima do ponto crítico do solvente para exceder a interface vapor-líquido da solução.

Xerogel: obtido através da evaporação natural do solvente e da água para a atmosfera. Os parâmetros de secagem são controlados pela umidade do ambiente. São mais densos, porosos e mais simples de preparar do que o aerogel.

Criogel: Secam-se géis hidratados em um aparelho de congelamento a seco. Ocorre a sublimação da água com pressão inferior ao ponto triplo, onde apenas gelo e vapor de água estão presentes. Produz pós finos devido à expansão da água no congelamento (BASTOS, 2008).

2.5.5 DENSIFICAÇÃO

A densificação comumente ocorre até se atingir a temperatura em que a fase estável do material se forme. Durante esse processo há uma perda de massa devido à desidratação profunda e à volatilização de espécies orgânicas utilizadas na síntese (BASTOS, 2008).

2.6 EMPREGO DO SOL-GEL NA ADITIVAÇÃO DO SiC

A rota sol-gel é muito promissora para a preparação do aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ na sinterização do SiC (SAMANTA, 2000), além dos próprios nitratos precursores diluídos em álcool (HUANG, 2003). Esse método gera pós muito reativos e puros, que, dessa forma, podem produzir o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ em temperaturas relativamente baixas. Essa característica pode auxiliar na sinterização do SiC, retardando a sua dissociação, o que ocorre em altas temperaturas.

Importante ressaltar que os óxidos comerciais micro e submicrométricos normalmente apresentam falta de homogeneidade em escala atômica nos produtos sinterizados, por sua sinterabilidade deficiente e possível introdução de impurezas extrínsecas durante o processo de moagem. Essas desvantagens podem ser superadas pelos métodos de síntese química, como o método sol-gel (BEITOLLAHI, 2010, LIMA, 2006, SAMANTA, 2000).

Huang (2003) sinterizou o SiC com 9% em peso de aditivos de MgO, Al_2O_3 e Y_2O_3 na forma de nitratos (diluídos em álcool) e de óxidos comerciais. As amostras foram sinterizadas à temperatura de 1800 °C, por prensagem a quente à 25 MPa, por 30 min, em atmosfera de argônio e com diferentes quantidades em volume

percentual de SiC nanométrico. Comparando-se os valores de densidade verificou-se que a melhor delas foi obtida utilizando os nitratos, estes apresentando 98,1%, contra 97,7%, como mostrado à esquerda da FIG. 2.18.

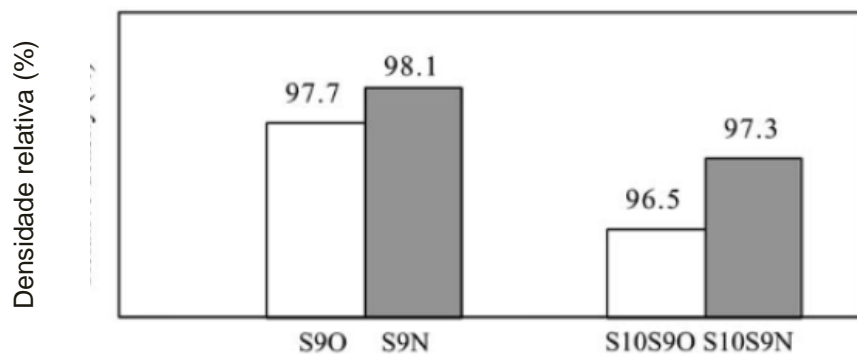


FIG. 2.18 Gráficos comparativos das densidades do SiC (HUANG, 2003)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ASPECTOS GERAIS

Após a caracterização dos pós como recebidos, foram produzidos pelo método sol-gel os pós iniciais de Al_2O_3 . Uma vez que as condições de obtenção tivessem sido atingidas, com o acompanhamento de diversas caracterizações, a sua produção foi realizada com a adição de Y_2O_3 comercial na proporção estequiométrica correspondente ao eutético Al_2O_3 -YAG. Após a otimização da produção do aditivo Al_2O_3 - Y_2O_3 , 3 tipos foram preparados e, dessa, forma, 3 misturas de SiC foram obtidas. Como base comparativa, foi ainda preparada uma mistura de SiC com aditivos de Al_2O_3 e Y_2O_3 comerciais na mesma proporção.

A sinterização foi realizada à temperatura de 1850 °C por 30 min. Os pós como recebidos e os processados foram caracterizados por MEV, DRX com refinamento por Rietveld, área superficial, fluorescência, análise termogravimétrica e tamanho de partícula. Para os produtos sinterizados, as caracterizações foram realizadas por retração, perda de massa, densidade por Arquimedes, MEV e DRX com refinamento por Rietveld.

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

3.2.1 SiC

Neste trabalho foi utilizado o β -SiC comercial verde ultrafino tipo S26/07 1º lote, com 98% de pureza, segundo o fabricante.

3.2.2 Al_2O_3

A alumina empregada foi a APC-2011 SG, da Alcoa Alumínio S/A. O tamanho de partícula foi de aproximadamente 2,4 μm , de acordo com o fornecedor.

3.2.3 Y₂O₃

A ítria utilizada nesta dissertação foi a do tipo REO, da Alfa Aesar, com 99,9% de pureza e tamanho médio de partícula de 4,40 µm, segundo dados do fabricante.

3.2.4 PVA

O álcool polivinílico empregado foi o do laboratório ISOFAR, com 98% de pureza, com pH entre 6 e 6,4, segundo o fornecedor.

3.2.5 NITRATO DE ALUMÍNIO

O nitrato usado foi o do laboratório ISOFAR. De acordo com esse fabricante, o produto possui aproximadamente 99 % de pureza e as impurezas descritas na TAB.

3.1

TAB. 3.1 Limite máximo de impurezas (LABORATÓRIO ISOFAR)

Impurezas	Composição (%)
Cloreto (Cl)	0,001
Sulfato (SO ₄)	0,005
Metais pesados	0,001
Ferro	0,002

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

3.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios X (DRX) é um método preciso e eficiente, largamente empregado em pesquisa científica e tecnológica, particularmente para ensaios não-destrutivos em aplicações industriais. Na atualidade, é a única técnica para a determinação precisa de fases e estruturas cristalinas, mesmo para o caso de

estruturas inorgânicas complexas (REED, 1995). A técnica de DRX para amostras em forma de pó ou policristais, que também é conhecida como difratometria θ - 2θ , é regida pela lei de Bragg, apresentada pela EQ. 3.1:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

onde: d_{hkl} é a distância interplanar;

θ , a metade do ângulo que o feixe difratado forma com o feixe original;

n , a ordem de difração;

λ , o comprimento de onda.

Foi utilizado o difratômetro Panalytical X'Pert Pro. Nesse trabalho foi empregada radiação Cu K- α , com tensão de tubo de 40 kV, corrente de 40 mA e passo de 0,05 °, com velocidade de varredura de 1 °/min, entre 10 e 100 °.

A identificação das fases foi realizada por meio do programa X'Pert HighScore, que compara automaticamente os dados de posição e de intensidade dos picos de difração com aqueles fornecidos pelo ICPDS ("Inorganic Crystal Structure Database" – Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas).

As fases foram determinadas nas misturas processadas e nas amostras sinterizadas.

3.3.2 ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL (BET)

Essa técnica baseia-se na adsorção de gases em superfícies sólidas. O equipamento opera em baixa temperatura e pressão abaixo daquela de saturação do gás. O gás mais usado é o nitrogênio (N_2), na temperatura próxima à de seu estado líquido. O seu volume necessário para completar uma monocamada adsorvida (V_m) é determinado por regressão linear, com o uso da EQ. 3.2 (REED, 1995), conhecida como Equação BET. A partir desse resultado, o valor da área superficial pode ser determinado.

$$\frac{P/P_s}{V_{ad}\left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C - 1)\left(\frac{P}{P_s}\right)}{VmC} \quad (3.2)$$

onde: P é a pressão do gás sobre a amostra;

P_s , a pressão de saturação do gás;

V_{ad} , o volume de gás adsorvido na superfície da amostra;

V_m , o volume de gás adsorvido em uma monocamada;

C, uma constante relacionada com a energia de adsorção.

O analisador de superfície específica Micromeritics, modelo ASAP 2000 foi utilizado para realizar essas medidas. Para isso, as amostras foram secas em estufa à 110 °C por 24 h e em seguida desgaseificadas com nitrogênio em uma temperatura de 200 °C por 4 h.

As medidas de área superficial foram realizadas nos pós como recebidos, nos processados e nas misturas.

3.3.3 FLUORESCÊNCIA

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente (PERALTA, 2002).

Nessa técnica usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos das substâncias que se pretende analisar.

Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos do material através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados do átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais próximos de K ou L. Quando o átomo perde a excitação, pode-se observar fótons correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou

M→L. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação (PERALTA, 2002).

O Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X modelo Rigaku RIX 3100 tubo de ródio (4KW) (FIG.3.1), foi utilizado para realizar essas medidas. As medidas de fluorescência foram realizadas nos pós após a moagem.



FIG. 3.1 Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X Modelo: Rigaku RIX 3100Tubo de Ródio

3.3.4 TAMANHO DE PARTÍCULA DAS COMPOSIÇÕES

A análise de tamanho de partícula empregou a técnica de difração laser. Essa metodologia baseia-se no fato de que partículas que passam por um feixe laser espalham luz em ângulos e intensidades relacionados com o seu tamanho. Partículas pequenas produzem maiores ângulos de espalhamento e menores intensidades de luz (REED, 1995).

Foi empregado o analisador de partículas Malvern, modelo 3600 Ec, mostrado na FIG. 3.2. Esse equipamento possui boa precisão para partículas de tamanho de até 1,2 μm , sendo constituído por uma unidade óptica de medida e fornece uma distribuição na faixa de 0,5 a 564 μm em meio líquido (água deionizada) (<http://www.malver.com>).

A análise granulométrica foi realizada nos pós de alumina produzidos por sol-gel.



FIG. 3.2 Analisador Malvern modelo 3600 Ec (www.malvern.com)

3.3.5 TAMANHO DE PARTÍCULA DAS MISTURAS

O diâmetro médio de partículas foi medido pelo método de espalhamento dinâmico de luz, que consiste em direcionar um feixe de laser para uma amostra altamente diluída. Mede-se a luz espalhada em um fotomultiplicador posicionado em um determinado ângulo e os dados são enviados para o computador.

O equipamento mede o tamanho de partícula entre 0,3 nm e 10 μm . Além de medir o potencial zeta entre 3,8 nm e 100 μm e a massa molecular. (<http://www.malvern.com>).

Foram feitas as análises no Zetasizer nano ZS da marca MALVERN (FIG 3.3). As medidas do tamanho de partícula foram realizadas nos pós após a moagem.



FIG. 3.3 Zetasizer (<http://www.malvern.com>)

3.3.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Termogravimetria é a técnica pela qual a perda de massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a um tratamento térmico controlado.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma micro balança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A FIG 3.4 apresenta um desenho detalhado desse instrumento (RODRIGUES, 2002).

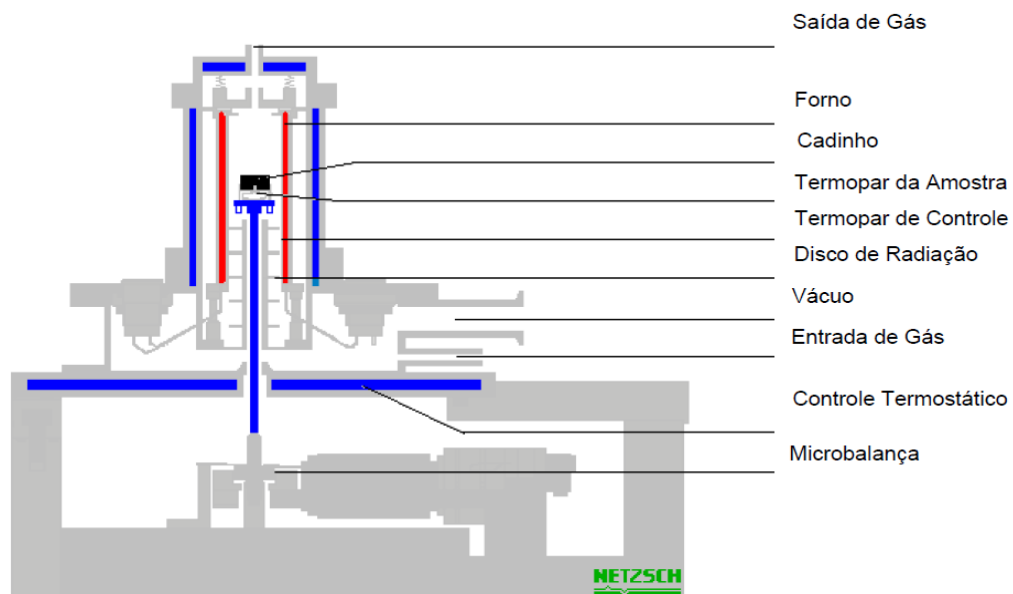


FIG. 3.4 Funcionamento básico do Instrumento de análise termogravimétrica (<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>)

A análise foi realizada através do aparelho TGA 50 Shimadzu (FIG. 3.5), utilizando a taxa de aquecimento de 20 °C/min, gás nitrogênio e uma temperatura máxima 800 °C. Essa análise foi feita na segunda composição dos pós de alumina produzidos por sol-gel.



FIG. 3.5 TGA 50 Shimadzu (<http://www.ssi.shimadzu.com>)

3.3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) pode obter imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução, facilitando a interpretação de imagens e possibilitando a microanálise de elementos, mediante a utilização de múltiplos efeitos da interação entre os elétrons e a matéria (MANNHEIMER, 2002).

Como consequência da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, dentre outros, como mostrado na FIG. 3.6. Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações características sobre a amostra como por exemplo a topografia da superfície, a composição e a cristalografia (MALISKA, 2006).

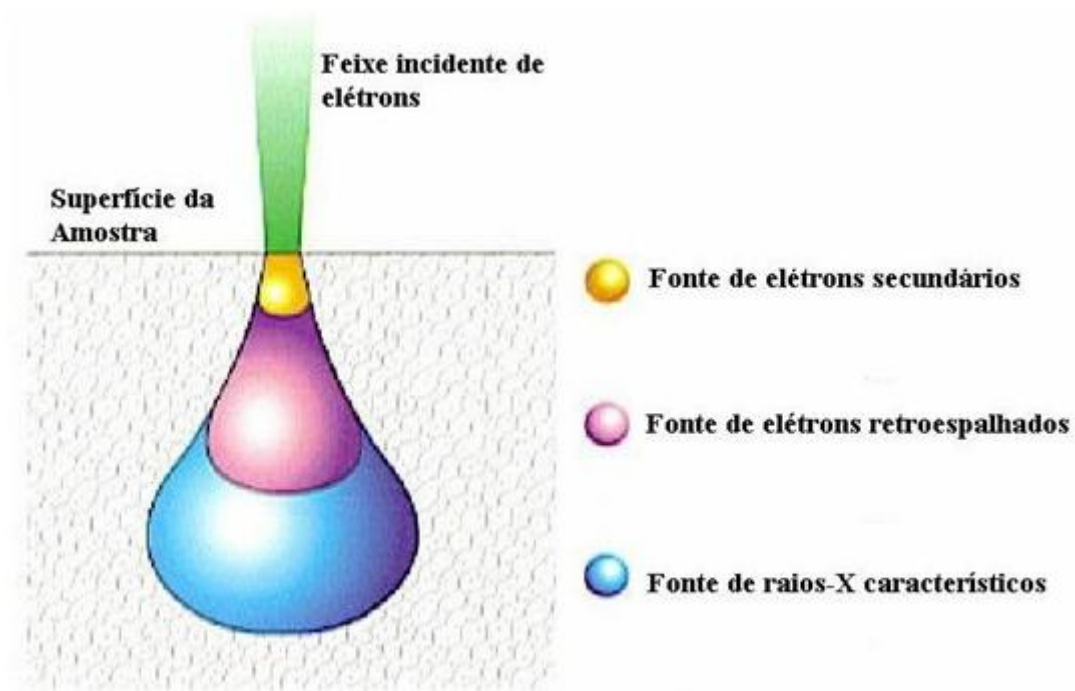


FIG. 3.6 Garrafão de elétrons no MEV (<http://fap.if.usp.br>)

O detector de ES é bastante eficiente sem ser obstrutivo e as imagens são aparentemente fáceis de interpretar. É basicamente por esta razão que a sua imagem é a mais comumente usada na microscopia eletrônica de varredura.

O sinal de elétrons retroespalhados resulta de uma seqüência de colisões elásticas e inelásticas, nas quais a mudança de direção é satisfatória para ejetá-lo da amostra. Os elétrons retroespalhados lançam um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV. Distingue numa imagem regiões com diferentes composições e também contém informações sobre a topografia da amostra (MALISKA, 2006).

Os pós processados e as misturas produzidas foram depositados sobre uma fita de dupla face e fixada em um suporte de cobre. Posteriormente, esses suportes foram recobertos com uma fina camada de ouro (Au), pelo processo de “sputtering”.

Esse método consiste em aplicar um potencial de 2 KV entre a amostra e um alvo de recobrimento posicionado no interior de uma câmara selada preenchida por argônio. Esse gás ioniza-se e os íons positivos impingem o alvo, que ejeta íons de cargas opostas havendo assim uma atração eletrostática em relação à amostra, sobre a qual se depositam, como mostrado na FIG. 3.7 (<http://www.reade.com>)

Para isso foi empregado o evaporador da marca Balzers Union, que opera com vácuo de 10^{-2} torr produzido por uma bomba mecânica. Não foi necessário recobrir as amostras sinterizadas.

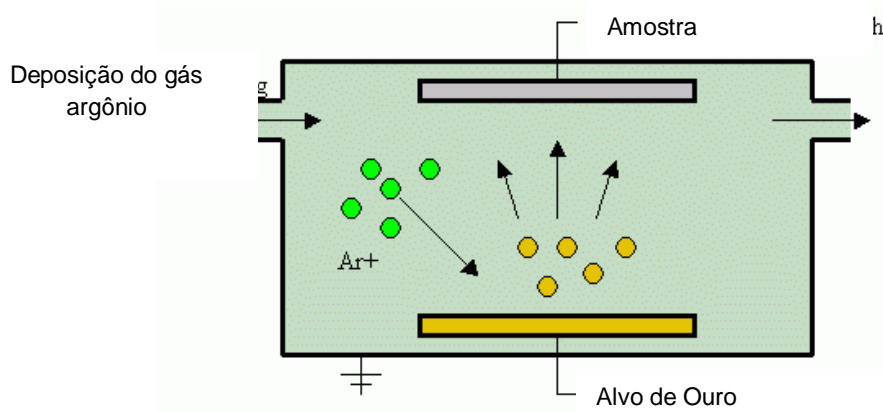


FIG. 3.7 Esquema de deposição de ouro sobre uma amostra (<http://www.reade.com>)

3.4 PROCESSAMENTO

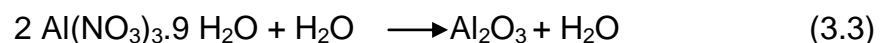
3.4.1 PREPARAÇÃO DOS ADITIVOS

3.4.1.1 PRODUÇÃO DA Al_2O_3 POR SOL-GEL

Para a produção do gel foram utilizados 10 g de PVA, que foi misturado a 100 mL de água destilada (AVILLEZ, 2010). Como essa mistura reage com vidro, utilizou-se um becker de teflon. O PVA foi adicionado em pequenas quantidades por vez, até ser obtida uma solução homogênea.

Essa solução foi colocada no agitador magnético com aquecimento Quimis, em uma temperatura de 100 °C por duas horas. Em seguida, a solução foi volatilizada em uma estufa da marca Quimis modelo Q314M a 100 °C por 24 h.

Após a evaporação da água foram produzidas duas composições (a e b) com a adição de nitrato de alumínio e 60 mL de água destilada. Foi utilizado o cálculo estequiométrico descrito pela EQ. 3.3.



Em ambas as composições, as soluções de PVA com nitrato de alumínio foram misturadas no agitador magnético a uma temperatura de 100 °C.

Na composição a, o tempo de gelificação foi de 4,5 h e 8 h. Em seguida, o xerogel produzido foi seco na estufa por 24 h a uma temperatura de 110 °C. Foram obtidas 8 amostras, calcinadas em um forno JUNG, por uma hora. As condições de preparação das amostras dessa composição estão descritas na TAB. 3.2.

Na composição b, o tempo de gelificação foi de 8 h somente. Em seguida, o xerogel produzido foi seco nas mesmas condições da composição a. Foram obtidas 6 amostras, calcinadas no forno JUNG por uma hora, de acordo com as condições da TAB. 3.3.

TAB. 3.2 Composição a

Amostra	tg (hora)	Tc (°C)
Al1	8	700
Al ₂ O ₃	4,5	700
Al3	8	800
Al4	4,5	800
Al5	8	900
Al6	4,5	900
Al7	8	1000
Al8	4,5	1000

TAB. 3.3 Composição b

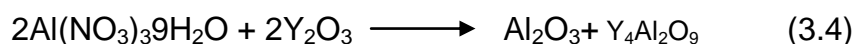
Amostra	Tc (°C)	Água
2Al1	800	120 mL
2Al2	900	120 mL
2Al3	1000	120 mL
2Al4	800	240 mL
2Al5	900	240 mL
2Al6	1000	240 mL

3.4.1.2 PRODUÇÃO DE Al₂O₃ POR SOL-GEL COM Y₂O₃

Para a fabricação do aditivo Al₂O₃-Y₂O₃ foram feitas duas produções (1 e 2), a partir do Al(NO₃)₃ e do Y₂O₃ comercial. A primeira foi preparada, para adequação dos parâmetros de produção, utilizando o cálculo estequiométrico referente à produção do YAM, descrito na EQ. 3.4.

Diluiu-se o nitrato de alumínio em 120 mL de água, misturou-se ao gel anteriormente produzido no item 3.4.1.1 e adicionou-se a Y_2O_3 . O tempo e a temperatura de gelificação foram de 16 h e 100 °C, respectivamente. Em seguida as amostras foram secas nas mesmas condições anteriores.

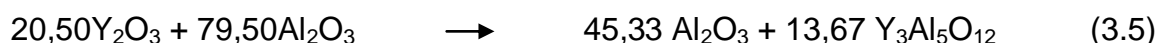
Foram feitas 3 amostras, mantendo-se constante os parâmetros anteriormente citados e variando-se a temperatura de calcinação, conforme mostrado na TAB. 3.4.



TAB. 3.4 Primeira Produção Al_2O_3 - Y_2O_3

Amostra	Tc (°C)
AY1	900
AY2	1000
AY3	1200

A segunda produção dos pós de nitrato de Al_2O_3 e Y_2O_3 foi preparada na composição estequiométrica correspondente ao eutético, na razão de 63,65 para 36,35% em peso de acordo com a EQ. 3.5 conforme a TAB. 3.5.



TAB. 3.5 Proporção Estequiométrica em peso da mistura (Y_2O_3 - ($Al(NO_3)_3$))

Mistura Al_2O_3 Y_2O_3	Densidade (g/cm ³)	Moles (%)	Peso molecular (g)	Peso (%)
Y_2O_3	5,03	20,50	46,29	36,35
Al_2O_3	3,97	79,50	81,06	63,65
	4,30	Total	127,35	1

A densidade da mistura foi calculada por meio da regra das misturas dada pela EQ. 3.6, onde ρ_c é a densidade específica do composto, i é a i -ésima fase e w_i , o percentual em fase i . Como os pós possuem pureza acima de 97% foi utilizada a densidade teórica de cada fase (ICSD) e o valor determinado foi de $4,30 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho_c = 1 / \sum \frac{w_i}{\rho_i} \quad (3.6)$$

Os parâmetros utilizados na primeira produção foram mantidos diferindo apenas a temperatura de calcinação, conforme a TAB. 3.6.

TAB. 3. 6 Segunda produção de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$

Amostra	Tc (°C)
2Y1	700
2Y2	900
2Y3	1100

3.4.1.3 PRODUÇÃO DE Al_2O_3 COM Y_2O_3 COMERCIAL

A mistura dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 comercial foi preparada na composição estequiométrica do item anterior 3.4.1.2

O material produzido foi cominuído em gral e pistilo de Al_2O_3 e moído em moinho excêntrico CB2-T, da BP Engenharia, por 30 min, com 100 g de mistura, 200 mL de água destilada e 200 g de corpos de moagem de alumina com 5 mm de diâmetro.

Após a moagem o pó foi seco em estufa marca QUIMIS Q314M a 110°C por 24 h, em bandeja de vidro do tipo Pirex® cobertas com folha de papel alumínio. Após a secagem, o pó foi desaglomerado em gral e pistilo.

3.4.2 PRODUÇÃO DAS MISTURAS

3.4.2.1 MOAGEM 1 DAS MISTURAS

Foram preparadas 4 misturas, cada qual com 10% em peso de cada uma das quatro composições de aditivos preparadas de acordo com a TAB. 3.8. A densidade teórica das misturas, calculada pela regra das misturas (EQ. 3.6), é de 3,29 g/m³. O calculo encontra-se no APÊNDICE 7.

A moagem foi realizada com o moinho planetário Retsch PM-4, por duas horas e 300 rpm. Foram empregados corpos de moagem de aço inox com 5 mm de diâmetro e água bidestilada.

TAB. 3.7 Composição das misturas de SiC (% em peso)

Mistura	% SiC	2AY1	2AY2	2AY3	2AYC
S700	90	10	-	-	-
S900	90	-	10	-	-
S1100	90	-	-	10	-
SC	90	-	-	-	10

Após a moagem, as misturas foram colocadas em um recipiente de vidro em uma capela, sobre um aquecedor Quimis a uma temperatura de 300°C por 3 h. Depois, as misturas foram colocadas por mais 6 h em uma estufa da marca QUIMIS a 150°C.

Após a secagem, o peneiramento foi realizado com o agitador de peneiras Produtest e peneira Granutest com abertura de 0,297 mm, por 20 min. Para facilitar a operação, foram utilizadas 200 g de esferas de alumina.

3.4.2.2 PURIFICAÇÃO DAS MISTURAS

Devido à contaminação da moagem pelas esferas de aço foi necessário fazer a purificação do pó com ácidos (VOGEL, 2002).

Inicialmente, por não haver referência na literatura para a descontaminação desse material, foram utilizados dois tipos de ácido: clorídrico (HCl) e a água régia (HCl;HNO₃). Todo o processo deve ser feito dentro da capela devido à emissão de gases nocivos.

Os materiais utilizados foram: becker de 1 litro, bomba de vácuo, kitassato, 200 mL de água destilada, bastão e funil de vidro, filtro com densidade de 80g/m² e diâmetro de 12,5 cm.

3.4.2.3 PURIFICAÇÃO COM ÁCIDO CLORIDRICO (HCl)

Em um becker foi colocado 35 g de pó com 100 mL de água e 120 mL de HCl. A reação, exotérmica, foi misturada com um bastão vidro e deixada repousar por 30 minutos. Foi verificada uma região verde, depositada, que indicava contaminação devido às esferas de moagem.

A filtração a vácuo foi realizada com uma bomba de vácuo inicialmente à 15 pol/hg. A pressão de estabilização e o tempo de filtração dependem do tamanho das partículas do pó. Nesse sistema o tempo variou de 24 a 72 h. Em seguida, o pó foi retirado do filtro e colocado em uma estufa da marca Quimis por duas horas a uma temperatura de 110°C.

Após a secagem foi realizada a fluorescência para verificar a contaminação residual das misturas e a eficiência do processo de purificação.

3.4.2.4 PURIFICAÇÃO COM ÁGUA RÉGIA (HNO₃:HCl)

Em um becker foi colocado 35g de pó com 100mL de água e adicionados 90mL de HCl e 30 mL de HNO₃. A reação também é exotérmica, contudo, após repouso nas mesmas condições anteriores, a solução apresentou uma cor alaranjada (cor da água-régia pura) misturada a um líquido verde, este indicativo de contaminação.

A fluorescência foi realizada após secagem em condições idênticas à purificação anterior.

3.4.2.5 MOAGEM 2 DAS MISTURAS

Uma vez que a mistura 1 não apresentou resultados satisfatórios devido a contaminação com as esferas metálicas, foi necessário a produção de uma segunda

mistura, de acordo com a TAB. 3.8. Foi utilizado um moinho excêntrico CB2-T, da BP Engenharia, por 30 min, com 100 g de mistura, 200 mL de álcool etílico absoluto P.A., da Isofar e 200 g de corpos de moagem de alumina com 5 mm de diâmetro.

Após a moagem, as misturas foram colocadas em um agitador magnético Quimis, em uma temperatura de 100 °C, por 10 min, com agitação manual com bastão de vidro para uma melhor homogeneização. Em seguida, as misturas foram colocadas na estufa Quimis por 24 h à 80 °C.

3.4.3 PRENSAGEM DOS CORPOS VERDES

A prensagem é o processo de conformação mais empregado em materiais cerâmicos e consiste na compactação e modelagem simultânea de um pó, confinado em um molde flexível ou em uma matriz rígida (REED, 1995).

A prensagem realizada por meio de punções e matriz, chamada de prensagem uniaxial, é normalmente utilizada para a conformação de formas simples. As pressões de compactação uniaxial estão usualmente situadas em torno de 20 MPa (REED, 1995).

A prensagem isostática, conduzida em um molde flexível, é utilizada para conformações de alta razão de aspecto, formas complexas e grandes volumes. Nessa prensagem, o molde preenchido é evacuado, submerso em um meio líquido de uma câmara e prensado. Os gradientes são menores do que na prensagem uniaxial e as pressões utilizadas são de até 500 MPa (REED, 1995).

Pela literatura, a conformação de pós de SiC com adições de Al₂O₃ e Y₂O₃ ou YAG é normalmente utilizada realizada com 5 a 15 g, por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática, em faixas entre 3 a 100 e 172 a 350 MPa, respectivamente (LIMA, 2006).

A faixa usual de densidade a verde dos materiais cerâmicos se situa entre 52% e 65% (BARSOUIM 1997, REED, 1995).

Para a determinação dos valores adotados por essa pesquisa, foi produzida uma curva de compactação a partir de 6 amostras de cada mistura, com cerca de 3 g, compactadas uniaxialmente em uma matriz com 16 mm de diâmetro interno e punções de aço temperado. Foi utilizada a prensa hidráulica manual Feed S. Caver, modelo C, com 1 min de aplicação de carga.

Posteriormente, as amostras foram prensadas isostaticamente com 200 MPa, também com 1 min de aplicação de carga. Os compactos foram previamente envolvidos em moldes de látex, sem lubrificante e em vácuo parcial, como mostrado na FIG. 3.8. A prensagem isostática foi realizada com a prensa Autoclave Engineers.

As curvas de compactação (FIG. 3.9) e (FIG.3.10) permitiram verificar que não houve alteração aparente de densidade a verde com o aumento de carga uniaxial. E é observado também que a prensagem isostática não foi tão eficiente para a mistura produzida com os pós comerciais, provavelmente a moagem não foi suficiente para a compactação.



FIG .3.8 Compactos envolvidos em moldes de látex, sob vácuo, para a prensagem isostática

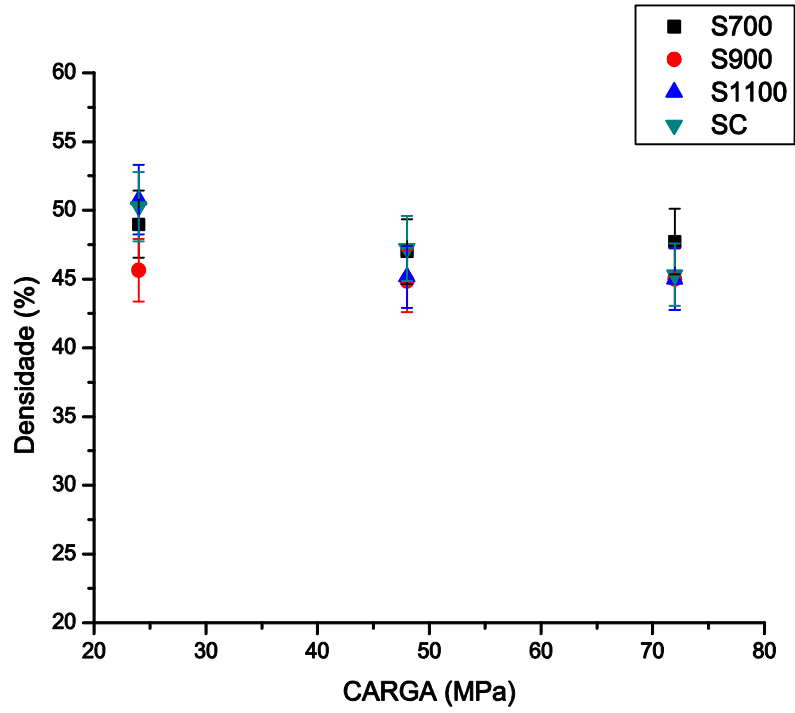


FIG. 3.9 Curva de prensagem uniaxial

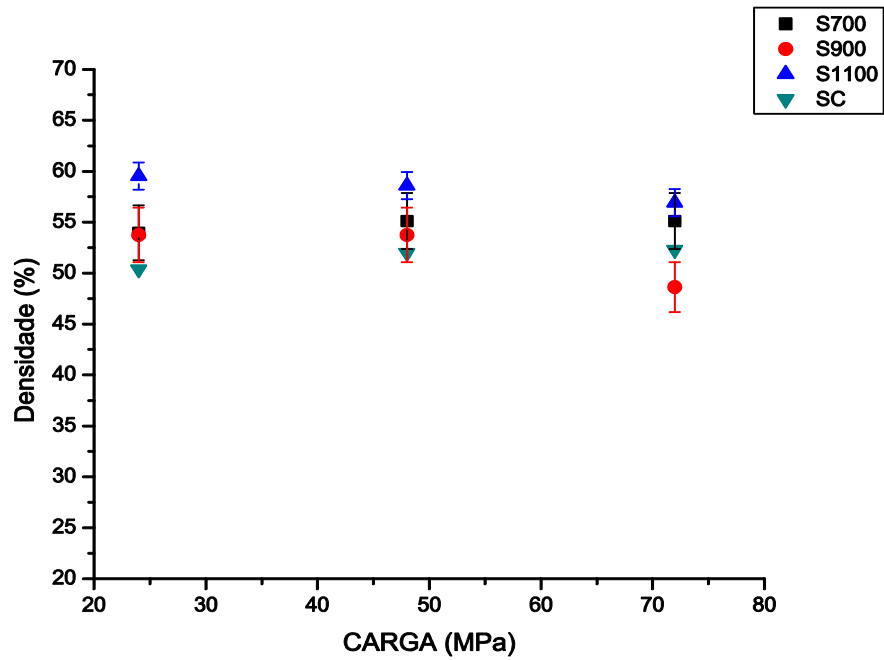


FIG. 3.10 Curva de prensagem isostática

Assim, os valores escolhidos foram de 24 e 200 MPa, respectivamente, para as prensagens uniaxial e isostática. As misturas foram novamente compactadas com base nesses resultados.

3.4.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE À VERDE

A densidade a verde foi calculada por meio da densidade geométrica, pela razão massa/volume e expressa como percentual da densidade teórica do item 3.4.2.1 e APÊNDICE 8.

A precisão das medidas de massa e de dimensões foi de 1×10^{-2} g e 1×10^{-2} mm, respectivamente. Foram realizadas duas medidas de cada uma das duas dimensões, altura e diâmetro. A massa e as dimensões foram medidas com um paquímetro Mituloyo digimatic caliper e com uma balança Gehaka modelo AG200.

3.4.5 SINTERIZAÇÃO

A temperatura e o tempo de sinterização utilizados foram escolhidos de acordo com o Anexo 8.2.

As amostras foram depositadas sobre dois discos de grafite de 80 mm de diâmetro na câmara do forno Centorr Vaccum Industries VI, mostrado na FIG. 3.11, com revestimento interno de grafite e projetado para atingir temperaturas de até 2000 °C. A taxa de aquecimento foi inicialmente de 6 °C/min até 500 °C, devido a sua inércia. Em seguida, a taxa foi elevada para 10 °C/min até o patamar de 1850 °C. O tempo de patamar foi de 30 min, em Ar a 1 atm. A taxa de resfriamento foi de 5 °C/min até 1500 °C e após foi de aproximadamente 20 °C/min.



FIG. 3.11 Forno Centorr Vaccum Industries

3.5 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

3.5.1 ASPECTOS GERAIS

Após a sinterização, foram realizadas medidas de densidade, de retração e de perda de massa. Em seguida, os corpos foram seccionados de acordo com a FIG. 3.12 pela máquina de corte ISOMET 4000, a uma velocidade de 2500 rpm. As amostras resultantes foram utilizadas para análise das fases cristalinas e para caracterização microestrutural.

3.5.2 FASES CRISTALINAS

A quantificação de fases dos aditivos, das misturas e dos corpos sinterizados foi realizada pelo método de Rietveld.

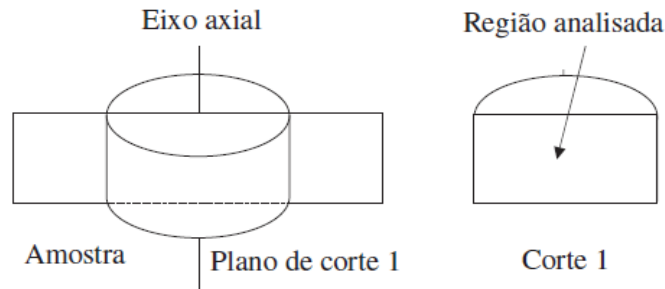


FIG. 3.12 Esquema de corte das amostras sinterizadas (Adaptado de LIMA, 2006)

O modelo de Rietveld foi utilizado inicialmente no refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X e de nêutrons em 1969. Somente foi aplicado na análise quantitativa de fases a partir da década de 80 (ORTIZ, 2001).

O método confronta o espectro de difração experimental observado no i -ésimo ponto, y_i^{OBS} , e o calculado, y_i^{CAL} (EQ. 3.8) e combina os parâmetros utilizados no cálculo pelo método estatístico dos mínimos quadrados. O espectro medido, uma vez adequado, provê os parâmetros do material com um erro mínimo (YOUNG, 1993). Foi empregado o programa TOPAS Bruker 2.1, que utiliza para o ajuste do espectro a metodologia por parâmetros fundamentais.

A intensidade calculada é determinada a partir de modelos estruturais e de perfis e da contribuição da radiação de fundo, de acordo com a EQ. 3.8 (JIMENEZ, 2004).

$$y_i^{CAL} = \sum_j S_j \sum_g M_{jg} LP_{jg} F_{jg}^2 A_{jg} \Omega_{jg} (2\theta_i - 2\theta_{jg}) + b_i \quad (3.8)$$

onde: O subscrito j refere-se às diferentes fases cristalinas;

O subscrito g , aos índices de Miller para as reflexões de Bragg;

S_j é o fator de escala para a j -ésima fase;

M_{jg} , o fator de multiplicidade;

LP_{jg} , o fator de polarização de Lorentz;

F_{jg} , o fator de estrutura;
 A_{jg} , o fator de absorção;
 Ω , a função do perfil de reflexão (normalizada por área unitária com máxima em $2\theta_{jg}$);
 b_i , a intensidade da radiação de fundo i-ésimo passo

A metodologia de refinamento de Rietveld aborda os parâmetros calculados até que a melhor combinação entre y_i^{CAL} e y_i^{OBS} seja atingida. A quantidade a ser minimizada é o indicador S de qualidade do refinamento (EQ. 3.9) (“goodness of fit” – GOF), descrito pela EQ. 3.9 (YOUNG, 1993, JIMENEZ, 2004):

$$S^2 = \frac{\sum i w_i (y_i^{OBS} - y_i^{CAL})^2}{N - P} \quad (3.9)$$

onde: $w_i = 1/y_i^{OBS}$ é o percentual em peso da fase i;
 N, o número de pontos dados;
 P, o número de parâmetro refinado.

3.5.3 DENSIDADE E POROSIDADE

A densidade e a porosidade das amostras sinterizadas foram calculadas por meio da norma NBR 6220, da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), fundamentada no princípio de Arquimedes. As massas foram medidas com aproximação de 1×10^{-4} g, sob temperatura constante, com uma balança Mettler, modelo AE 200 (FIG. 3.11).



FIG. 3.11 Balança Mettler modelo AE (www.labs.com)

As amostras foram fervidas por 1 hora em água destilada e resfriadas até a temperatura ambiente. A massa imersa (m_i) foi medida com a amostra mergulhada em 200 mL de água destilada. Após a leitura, as amostras foram removidas com uma pinça e envolvidas em um pano úmido (Perfex ®) para retirar o excesso de água de sua superfície e para medir a massa saturada (m_u). Em seguida, os corpos de prova foram secos em estufa à 110 °C, por duas horas para a medida de massa seca (m_s).

A densidade massa aparente ($d.m.a$), expressa em g/cm^3 , é definida pela norma como o quociente da massa seca pelo volume aparente ($v.a$), que é o volume do material sólido mais o volume dos poros abertos e fechados, em cm^3 . Usaram-se as EQ. 3.10 e 3.11, onde m_e é a massa específica da água com o valor de 1 g/cm^3 , de acordo com a norma.

$$d.m.a = m_s/v.a. \quad (3.10)$$

$$v.a. = (m_u - m_i)/m_e \quad (3.11)$$

O valor das densidades percentuais foram expressos como o quociente de $d.m.a$ pela densidade teórica calculada pela regra das misturas, baseadas na densidade

esperada a partir das misturas iniciais (ρ_{mt}) e pela fundamentada em Rietveld (Apêndice 6 e 7) (ρ_{mr}) com base nas fases obtidas.

A densidade geométrica percentual também foi medida e expressa em g/cm^3 , calculada pela razão entre m_s e o volume determinado a partir das medidas dimensionais.

A porosidade medida foi a porosidade aparente ($p.a$), que a norma determina como o quociente do volume dos poros abertos pelo volume aparente, de acordo com a EQ. 3.12.

$$p.a = \frac{(m_u - m_s)}{m_e} \times 100\% \quad (3.12)$$

3.5.4 RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA

As medidas de dimensão das amostras sinterizadas, juntamente com as medidas correspondentes do corpo verde, foram utilizadas para os cálculos de retração de diâmetro e de perda de massa. Foram realizadas duas medidas de cada uma das dimensões das amostras sinterizadas, altura e diâmetro, com precisão de 1×10^{-2} mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ASPECTOS GERAIS

Este capítulo seguirá a ordem de realização dos métodos experimentais descritos no capítulo 3, exceto pelas fases cristalinas, que foram citadas no item 4.2.1, fazendo-se um comparativo geral das amostras processadas e sinterizadas. As propriedades físicas serão apresentadas no item 4.3. Para facilitar a comparação entre as propriedades dos pós como recebidos e processados e as caracterizações a seção 4.2 apresentará ambos os resultados.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.2.1 FASES CRISTALINAS

O APÊNDICE 1 apresenta o difratograma das 8 amostras da composição a, (item 3.4.1.1). A única amostra que apresentou picos referentes ao corundum (ICSD 01-088-0826) foi a Al7. Essa amostra apresentou o perfil de difração típico de fases cristalinas e desta forma todos os picos foram identificados; as demais exibiram um padrão amorfo ou picos não identificados.

O APÊNDICE 2 apresenta o difratograma obtido pelo método de Rietveld. A linha azul no campo superior revela o espectro de difração experimental ou a intensidade observada. A linha vermelha, no mesmo campo e sobreposta à azul, representa o espectro de difração calculado, ou o padrão da intensidade calculada.

O apêndice 6 apresenta as fases cristalinas em percentual e o cálculo de densidade.

O resultado da amostra Al7 (APÊNDICE 2) indicou que, com a temperatura de 1000 °C, já havia formação de Al₂O₃. Esse resultado mostra que temperaturas inferiores a 1000 °C, nas condições empregadas, não foram suficientes para a formação do Al₂O₃ ou que o material pode ser nanométrico e não tenha sido identificado pelo difratograma de raio X. Além disso, embora a amostra Al8 também tenha sido calcinada a 1000 °C, o tempo de geleificação, de 4,5 h, foi insuficiente. As outras amostras, que foram calcinadas em temperaturas inferiores a 1000 °C, não apresentaram fases cristalinas.

As observações resultantes da análise das fases cristalinas por meio do método de Rietveld serão apresentadas abaixo:

a) Processamento com o aditivo Al_2O_3 - Y_2O_3

O aditivo 2AYC, com 76,76 % em peso de Al_2O_3 , como mostrado no APÊNDICE 2, apresentou um acréscimo de 13,11 % em relação ao percentual calculado de 63,65 % da TAB 3.4. Esse aumento pode ser atribuído à aditivização secundária de Al_2O_3 oriunda da moagem.

b) Produção do compósito Al_2O_3 - YAG

A amostra AY1 indicou, que na temperatura de 900 °C o YAM foi formado com 69,17 % e 30,83% em peso de alumina e ítria, respectivamente. A amostra AIY2 que foi calcinada em 1000 °C, formou o YAM com 66,63 %. A amostra AIY3 foi calcinada a 1200 °C e formou o YAM com 72,18% e 27,82% em peso de alumina e ítria respectivamente. Pelo calculo estequiométrico na EQ. 3.3 verificou-se um erro na adição da Y_2O_3 .

A amostra 2AY1 apresenta uma banda cristalina e não é amorfa porque não aparece uma curva entre 18 e 25 °. Os picos não aparecem no gráfico pois provavelmente o tamanho de partícula está abaixo do limite da técnica.

A amostra 2AY2 revelou que com na temperatura de 900 °C o YAG já havia sido formado na composição de 73,5% e 26,34% em peso de alumina e ítria respectivamente. A amostra 2AY3, apresentou por sua vez, uma formação completa de YAG à 1100 °C.

De acordo com a literatura, independente da razão molar utilizada entre os pós iniciais de Al_2O_3 e Y_2O_3 , a reação para obtenção do YAG se desenvolve em três estágios, mostrados na TAB. 4.1 (NEIMAN, 1980).

TAB. 4.1 Estágios de reação entre Al_2O_3 e Y_2O_3

Reação	Produto	Temperatura (°C)
$2\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM)	900 -1100
$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{Al}_2\text{O}_3$	4YAlO_3 (YAP)	1100 -1250
$3\text{YAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	1250 - 1600

A menor temperatura de formação completa do YAG foi obtida pelo método de co-precipitação por LI (2004), à 800 °C, com duas horas de tratamento térmico. Esta síntese ocorre `sem fases intermediárias devido à boa homogeneização dos reagentes, da ordem de grandeza de nanômetros.

Utilizando um processo misto, Wen (2004) produziu inicialmente o Y_2O_3 nanométrico por rota química, misturado ao pó de Al_2O_3 comercial com 220 nm de tamanho de partícula. O YAG formou-se por aquecimento à 1300 °C por duas horas (WEN, 2004).

Os resultados desse trabalho mostraram um comportamento diferente daquele apresentado na literatura para a reação em estado sólido convencional. Verificou-se que, utilizando um processo misto, a formação do YAG ocorreu em 900 °C na amostra 2AY2. Segundo a literatura, o início da formação ocorre a 1200 °C (SAMANTA, 2000), porém nesse trabalho verificou-se que em 1100 °C tinha-se a completa formação do YAG. Os pós processados de Al_2O_3 e Y_2O_3 desta dissertação apresentaram características favoráveis com relação à sinterização e à homogeneização.

c) Polítipos de SiC

O APÊNDICE 2 permite verificar que o polítipo de SiC presente em maior quantidade, nas amostras S700, S900, S1100 e SC é o 3C, uma vez que trata-se de um β -SiC.

Observou-se também uma não transformação do β -SiC em α -SiC com a temperatura de sinterização ou tipo e quantidade de aditivo. Esse fato era esperado,

uma vez que a essa transformação ocorre a temperaturas entre 1950 e 2000 °C (WACHTMAN, 1989), acima, portanto, daquela utilizada nesta dissertação.

d) Variação de massa

BAUD (BAUD, 2003) realizou uma análise termodinâmica abrangente sobre a vaporização do sistema SiC-Al₂O₃/Y₂O₃ em temperaturas até 2027 °C. Seus resultados foram confirmados por análise de espectroscopia de massa. As fases gasosas mais encontradas foram: Al(g), SiO(g) e CO(g). As fases Y(g) e YO(g) estão em baixa quantidade e diminuem ainda mais com a formação dos compostos provenientes da reação entre Y₂O₃ e o Al₂O₃.

As perdas de massa que ocorrem por meio das fases gasosas não levam ao desenvolvimento de fases diferentes das iniciais ou resultantes da reação entre o Al₂O₃ e o Y₂O₃. Segundo Baud (2003) para misturas com o SiC acima de 50,6% em mols, o sistema tende ao SiC puro e este comportamento explica as perdas de massa de Al₂O₃ durante a sinterização.

Nessa dissertação (APÊNDICE 2) as amostras mostraram uma tendência geral para uma maior perda de Al₂O₃ em relação à quantidade inicial total do aditivo, o que concorda com a literatura.

4.2.3 ÁREA SUPERFICIAL

De acordo com a TAB 4.2 tem-se os valores dos pós como recebidos do SiC, Al₂O₃ e Y₂O₃.

TAB. 4.2 Área superficial dos pós como recebidos

Pós	BET (m ² /g)
Al ₂ O ₃	1,02
Y ₂ O ₃	4,02
SiC	8,5929

A valor da área superficial dos pós de SiC, Al₂O₃ e Y₂O₃ processados são apresentados no APÊNDICE 9.

A FIG. 4.1 mostra que a maior área superficial é da amostra 2AY3, que foi calcinada a 1100 °C. Através de Rietveld citado no item 4.2.1, verifica-se a formação de 100 % em peso do YAG. A elevada área superfície dessa amostra pode ter contribuído para esse resultado. A menor área é verificada para a amostra 2AYC, que foi feita através da mistura Al₂O₃ e Y₂O₃ comerciais cujos valores são apresentados no APÊNDICE 9. A moagem realizada, de 30 min, contribuiu para o resultado atingido e mostra que esse tempo foi insuficiente.

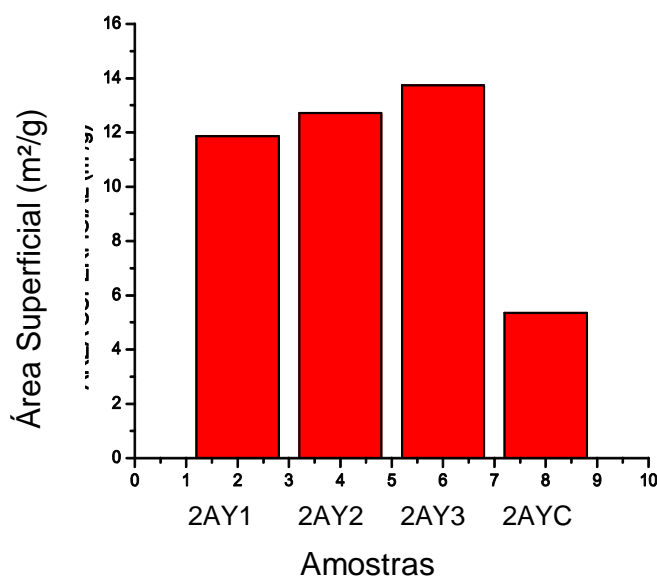


FIG. 4.1 Área superficial dos aditivos do SiC

A FIG 4.2 mostra que as misturas do aditivos ao SiC seguiram a mesma tendência dos aditivos (FIG. 4.1). Todas as amostras tiveram o mesmo tempo de moagem de 30 min. A amostra S1100 apresentou um maior valor em relação às demais, o que concorda com o fato da área superficial do aditivo 2AY3 ter sido também a maior. O menor valor foi obtido para a amostra SC, que foi produzida com aditivos comerciais.

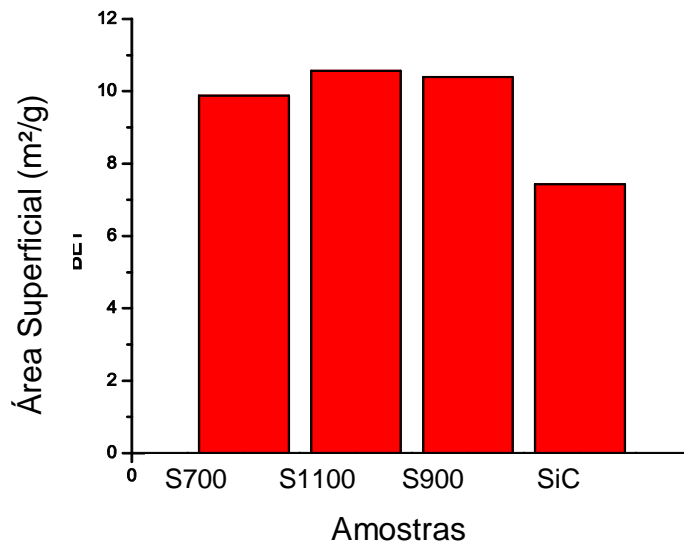


FIG. 4.2 Área superficial dos aditivos do SiC misturado aos aditivos.

4.2.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Foi feita a fluorescência de Raios X das amostras S700, S900, S1100 e SC antes e depois de ser purificada com ácido clorídrico e água régia. Os resultados obtidos estão apresentados no APÊNDICE 5 .

Verifica-se que antes da purificação as amostras estavam contaminadas pelas esferas de moagem de aço inox, contendo alto teor de ferro, cromo e níquel. Apresentaram também em torno de 1% de cloro, presente na composição do SiC como resultado de sua obtenção pelo processo Acheson (LIMA, 2006).

Após o processo de purificação foi observado que houve a descontaminação, contudo, os aditivos também reagiram com os ácidos, transformaram-se em cloretos e misturaram-se ao rejeito.

Os valores coletados pela fluorescência para ambos os ácidos utilizados foram similares. Nenhum dos dois ácidos apresentou eficiência.

4.2.5 TAMANHO DE PARTÍCULA

O APÊNDICE 4 mostra o tamanho de partícula das 8 primeiras amostras feita a partir do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Contudo, em face dos resultados já discutidos, é possível que este resultado seja de aglomerados das partículas nanométricas não observadas

pelas técnicas empregadas nessa dissertação (AVILEZ, 2010) Houve uma variação de tamanho entre 77,29 μm a 119,25 μm , como ilustrado na TAB. 4.3. Através desses resultados é possível afirmar que a temperatura de calcinação e o tempo de gelificação influenciaram o tamanho da partícula, ou, na melhor das hipóteses, no tamanho dos aglomerados. As amostras submetidas a maiores temperaturas e maiores tempos de gelificação obtiveram menor tamanho.

TAB. 4.3 Tamanho de partícula da composição a

Amostras	Tamanho de partícula (μm)
AI1	116
AI2	119,25
AI3	91,48
AI4	104,53
AI5	79,67
AI6	88,13
AI7	77,29
AI8	78,12

As 6 amostras posteriores, feitas a partir dessa composição inicial, e variando-se a quantidade de água, apresentaram um tamanho de partícula relativamente menor entre 72,8 μm a 102,51 μm conforme mostrado na TAB 4.4 e APÊNDICE 4. Como citado anteriormente talvez seja de aglomerados das partículas nanométricas. Verificou-se então que, além do tempo de gelificação e temperatura de calcinação, a adição de água também influencia no tamanho do aglomerado.

TAB. 4.4 Tamanho de partícula da composição b

Amostra	Tamanho (μm)
2AI1	80,23
2AI2	78,57

2AI3	72,8
2AI4	102,51
2AI5	98,54
2AI6	94,51

No APÊNDICE 4 mostrou-se o tamanho de partícula do SiC depois da moagem por 2 horas no moinho planetário da marca RETSCH. Após a purificação do pó, comprovado por fluorescência, verificou-se ter havido uma quantidade significativa de SiC com tamanho médio de partícula de 0,4 µm.

4.2.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A resposta do comportamento térmico da composição b da alumina produzida por sol-gel e do PVA são mostrados no APÊNDICE 3. A curva termogravimétrica do PVA apresenta 2 patamares de perda de massa. O primeiro entre 30 e 200 °C e o segundo entre 200 e 400 °C. A perda inicial de massa para o PVA é possivelmente devido à perda de água residual. A outra mais acentuada refere-se à decomposição do próprio PVA, que é material orgânico.

O APÊNDICE 3 mostra que as curvas termogravimétricas apresentam aspecto semelhantes, mostrando basicamente um patamar de perda de massa. A faixa ocorre entre aproximadamente entre 200 e 400 °C para todos os pós. Esta se refere provavelmente à perda de água e à decomposição do orgânico PVA.

4.2.7 MORFOLOGIA

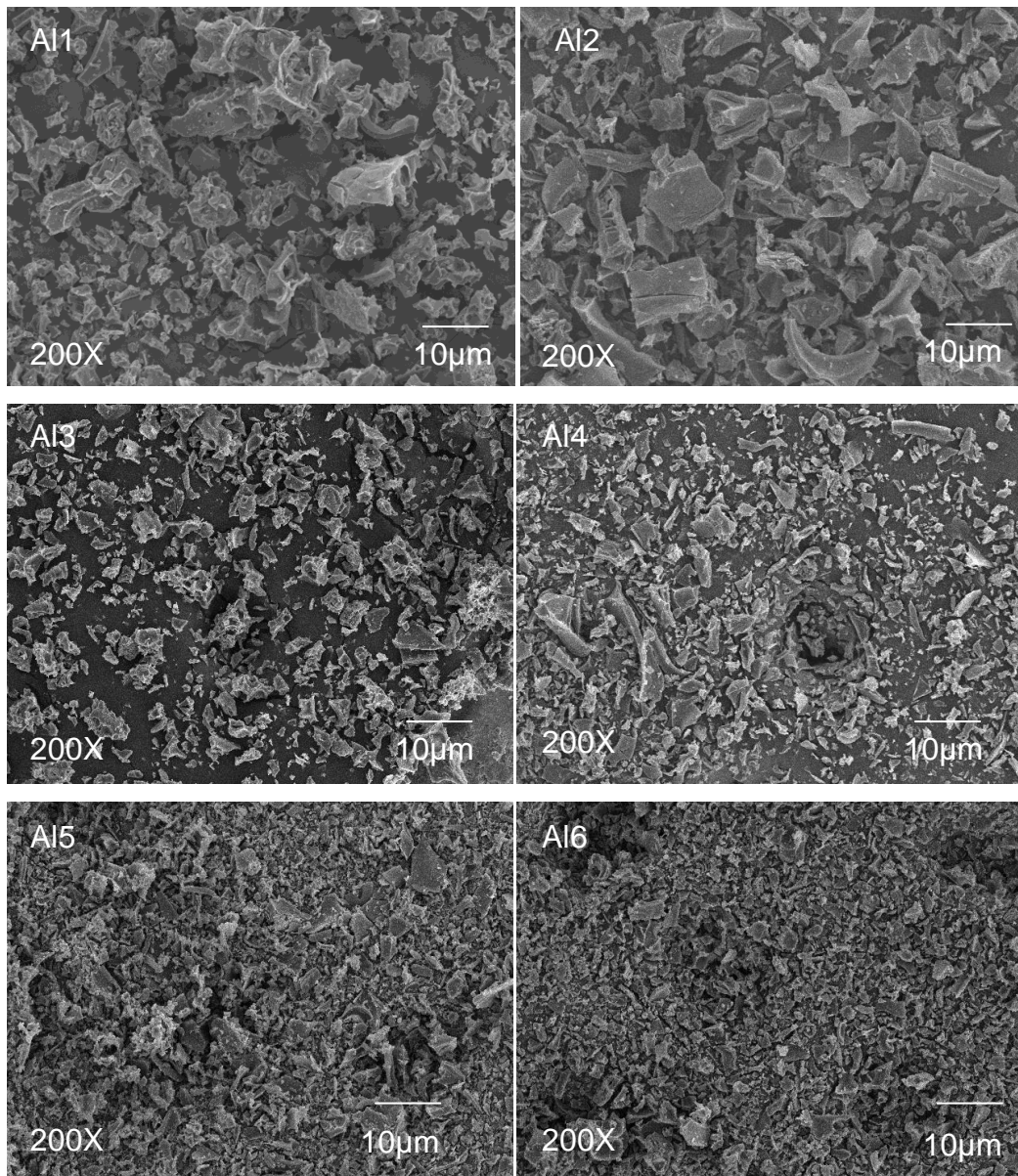
4.2.7.1 MEV DOS PÓS COMO PROCESSADOS

a) Al₂O₃ produzida por sol-gel

As amostras podem ser observadas na micrografia obtida por MEV é mostrada na FIG. 4.3, sob aumento de 200X. Foi possível verificar que esses resultados estão de acordo com aqueles apresentados na TAB. 4.3 de tamanho de partícula. Enquanto as amostras AI1 e AI2 apresentaram maiores tamanhos médios em

relação às demais, as amostras AI7 e AI8 apresentaram tamanhos menores concordando com os resultados apresentados no APÊNDICE 4.

Observou-se que a morfologia das partículas das amostras AI1 e AI2 exibiu tamanho variáveis, com arestas e alongadas. As amostras AI7 e AI8 demonstram formas mais regulares e uniformes.



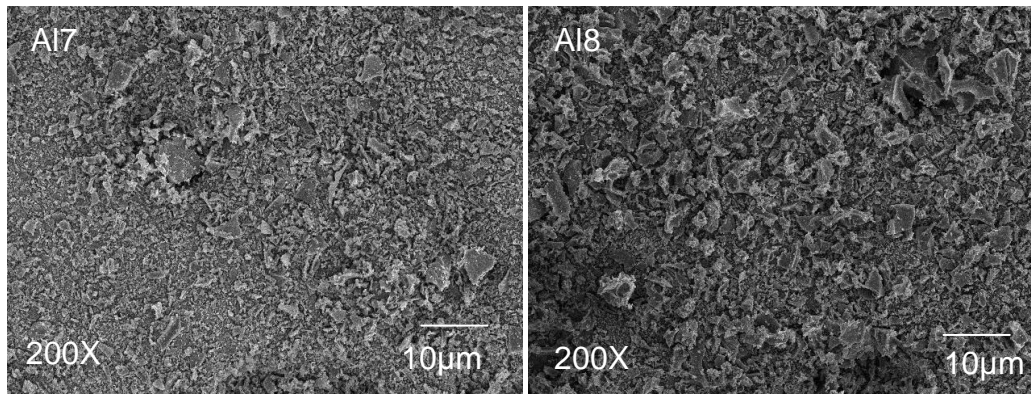


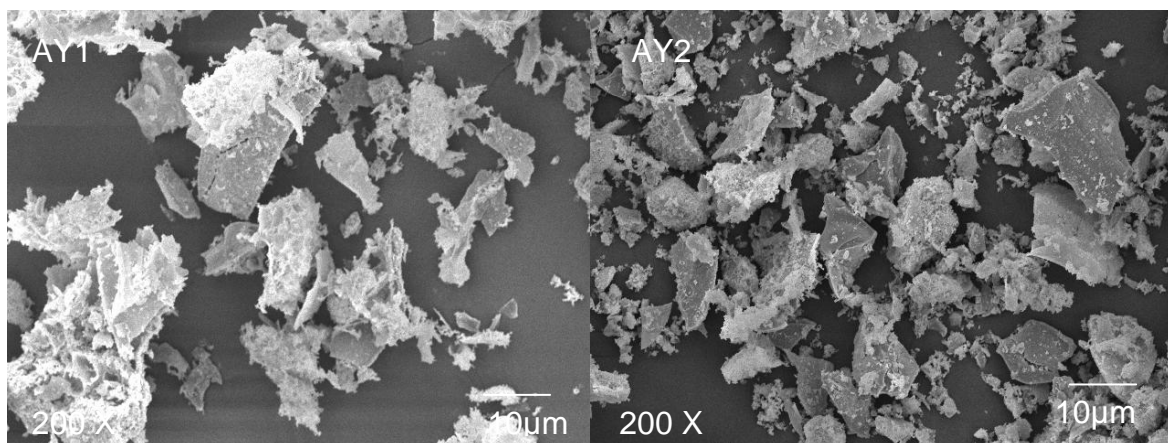
FIG. 4.3 MEV referentes à composição a (Al_2O_3)

b) Al_2O_3 produzida por sol-gel e Y_2O_3

1 – Primeira produção

A FIG. 4.4 representa as amostras AY1 e AY2 e AY3. Pode-se verificar que as amostras AY1, AY2 exibiram um formato poligonal irregular, com arestas pontiagudas, serrilhadas e tamanho micrométrico variável. Já a amostra AY3 mostrou arestas mais arredondadas e tamanho micrométrico menor em relação às anteriores.

As fases formadas na amostra AY1, AY2 e AY3 foram de Y_2O_3 e YAM conforme revelado no APÊNDICE 2.



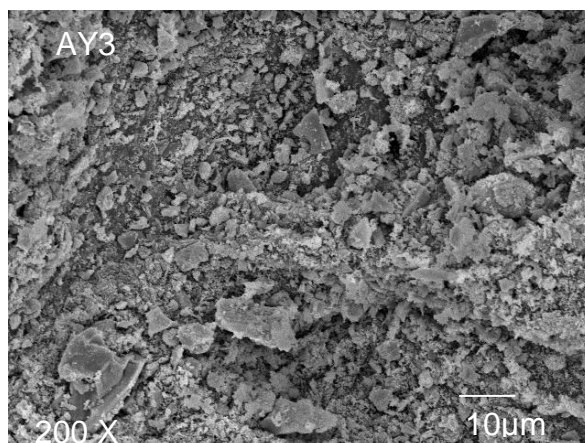


FIG. 4.4 Primeira produção de Al₂O₃ - Y₂O₃

2 – Segunda produção

A FIG. 4.5 refere-se à segunda produção Al₂O₃- Y₂O₃ das amostras não calcinadas. As partículas apresentaram-se aglomeradas, com formatos irregulares, achatados e grosseiros.

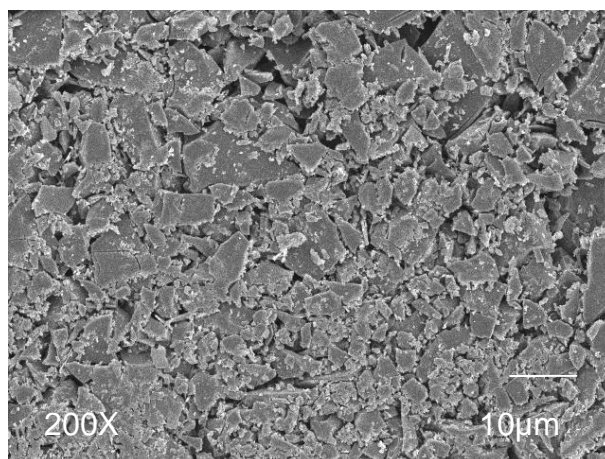


FIG. 4.5 Segunda produção Al₂O₃- Y₂O₃ sem calcinar.

As amostras produzidas pela segunda produção de Al₂O₃-Y₂O₃ podem ser vistas na FIG. 4.6 sob aumento de 200X. É possível verificar que esses resultados estão de acordo com aqueles apresentados na seção 4.2.3 FIG.4.1 relacionados ao BET e o APÊNDICE 9. A amostra 2AY1 possui menor área superficial em relação à 2AY2 e 2AY3.

A amostra 2AY1 exibiu um formato poligonal irregular, aresta pontiaguda, e tamanho micrométrico variável, enquanto que a amostra 2AY2 e 2AY3 mostraram arestas mais arredondadas e tamanhos micrométricos mais uniformes.

As amostras 2AY1, 2AY2 e 2AY3 apresentaram menor tamanho de partícula em relação AY1, AY2 e AY3. Estes resultados podem estar relacionados com a diferença das produções destas amostras e pelas diferenças de fases. As amostras da segunda mistura mostraram fases de Y_2O_3 e YAG.

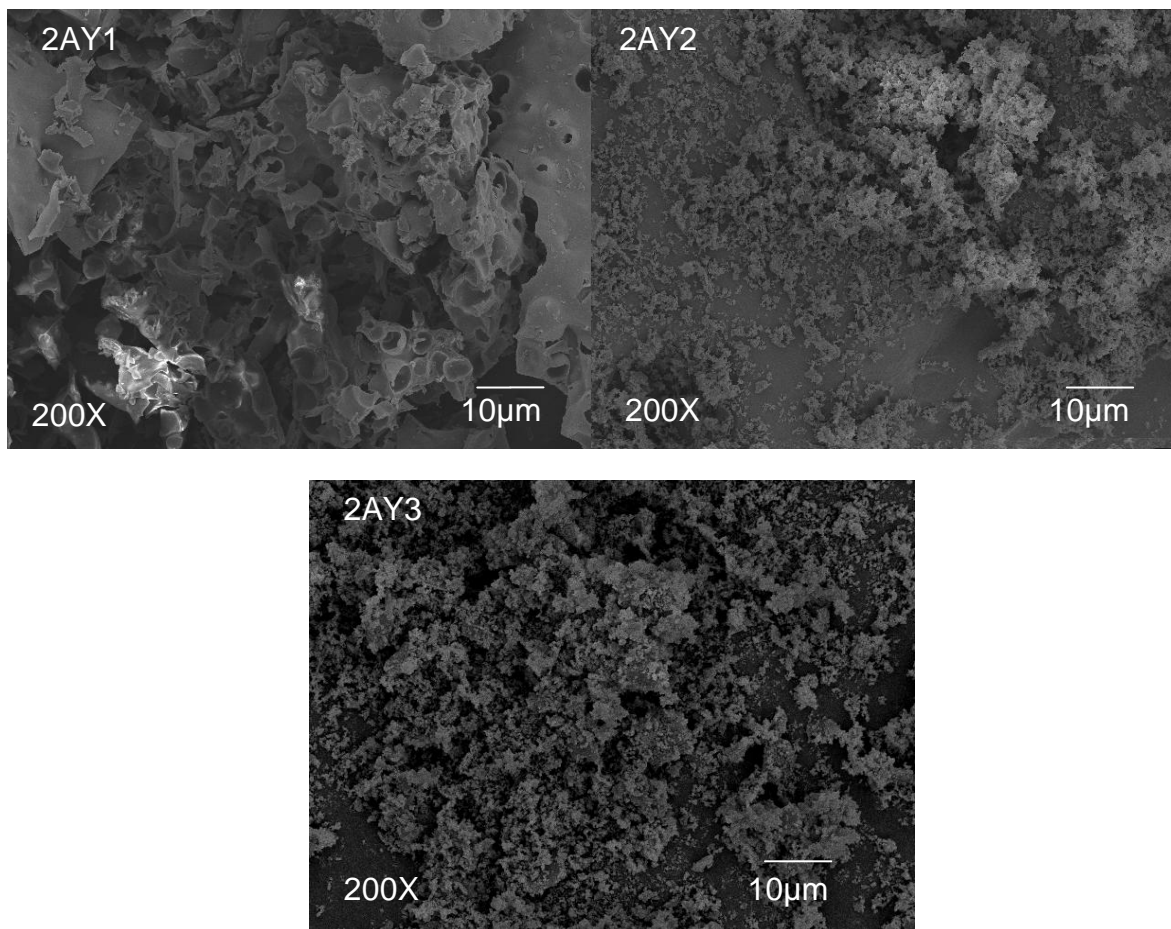


FIG. 4.6 Segunda produção de Al_2O_3 - Y_2O_3

c) Mistura do SiC com os aditivos

A FIG. 4.7 refere-se às misturas dos aditivos com SiC. Tais misturas foram moídas por meia hora e revelaram diferentes tamanhos de partículas. Foi possível

verificar que esses resultados concordaram com aqueles apresentados na seção 4.2.3, FIG. 4.2, relacionados ao BET e APÊNDICE 9.

As amostras S900 e S1100 apresentam morfologias similares comprovado no Apêndice 9 por possuírem áreas superficiais bem próximas. As amostras S700, S900 e S1100 mostraram arestas arredondadas e formatos mais regulares em relação ao SC.

Essa diferença pode estar relacionada com as fases formadas. S700 e SC não formaram YAG, enquanto S900 e S1100 formaram YAG.

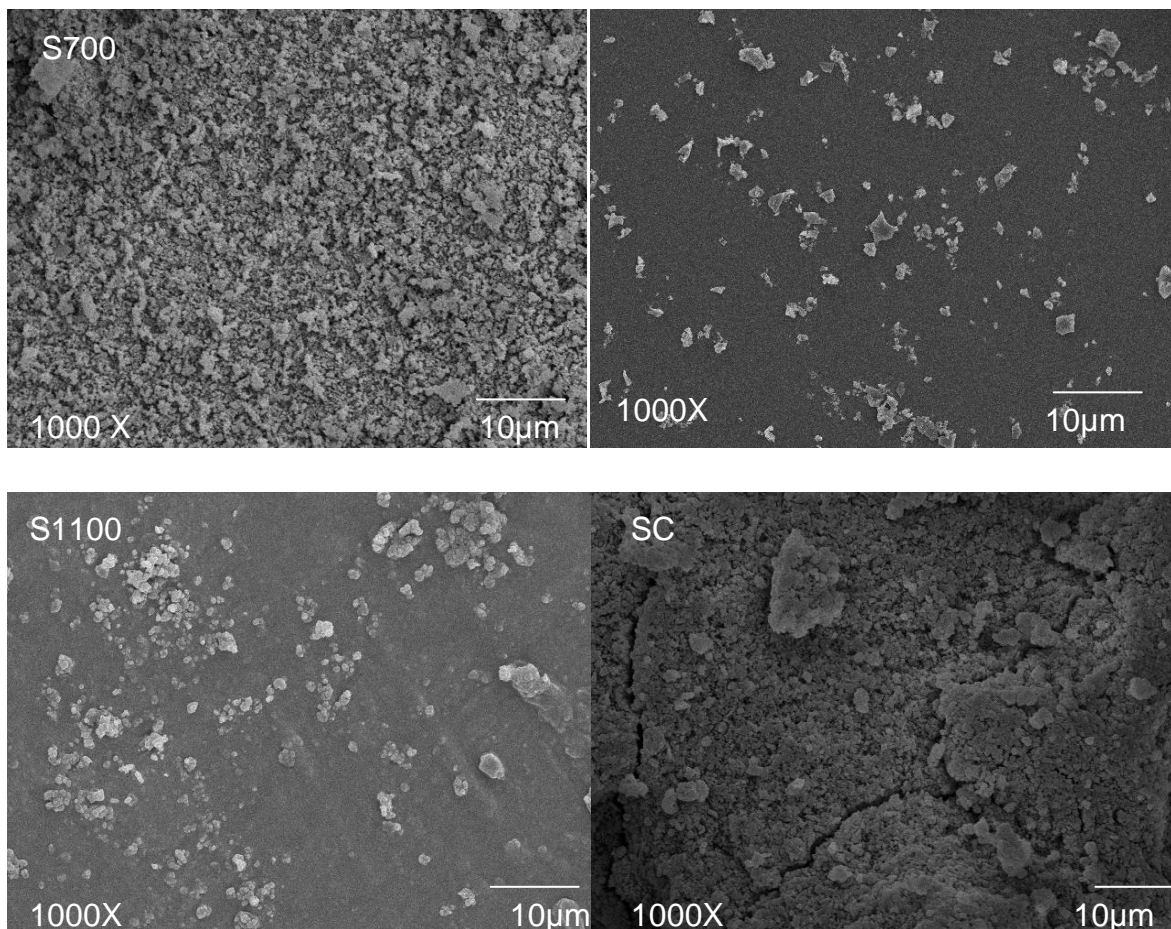


FIG. 4.7 MEV das misturas dos aditivos com o SiC

4.2.7.2 MEV DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As amostras sinterizadas podem ser vistas na FIG. 4.8 sob aumento de 10000X. Estas apresentaram uma fase clara, que representa a fase líquida em torno do SiC. Essas são as regiões mais densas.

Observou-se a presença de porosidade em todas as amostras. Porém a amostra SC apresentou maior porosidade, o que pode ser explicado pela não formação de YAG e pela moagem não ter sido eficiente.

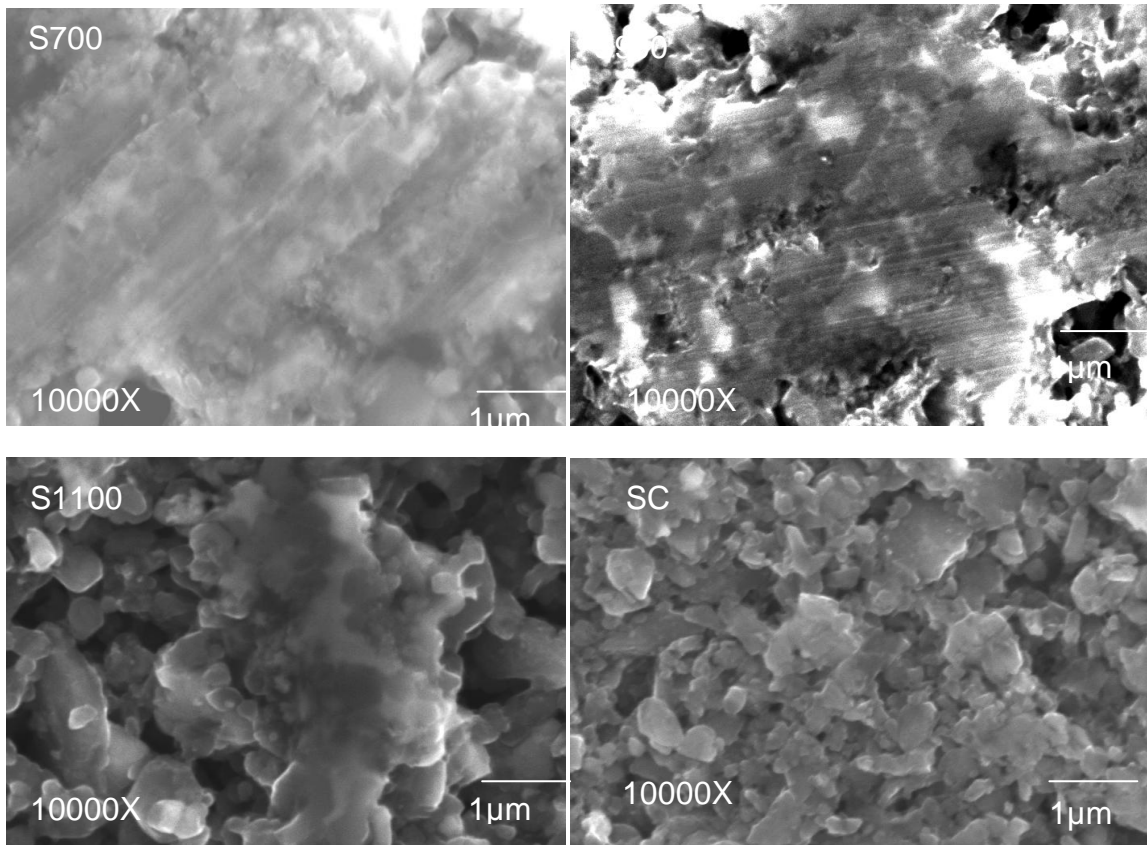


FIG. 4.8 Amostras S700,S900. S1100 e SC sinterizadas

4.2.8 DENSIDADE DOS CORPOS VERDES

Os resultados de densidades dos corpos verdes estão mostrados no APÊNDICE 7 e na FIG.4.9. Os valores obtidos situaram-se entre 52 e 55% dentro da faixa prevista pela literatura (REED, 1995). A legenda mostrando a densidade relativa à Rietveld (p_{mr}) e a teórica (p_{mt}) mostrou praticamente superposição. As linhas referem-se às amostras S700, S900 e S1100. Fazendo um comparativo com SC através do gráfico verifica-se que esta apresenta menor valor de densidade em relação às amostras citadas anteriormente. A amostra S1100 apresenta o maior valor densidade.

Na maioria das vezes, uma alta densidade à verde irá resultar em alta densidade sinterizada, pois haverá um menor volume de poros a ser eliminado (BARSOUM, 1997), e as distâncias de difusão serão menores.

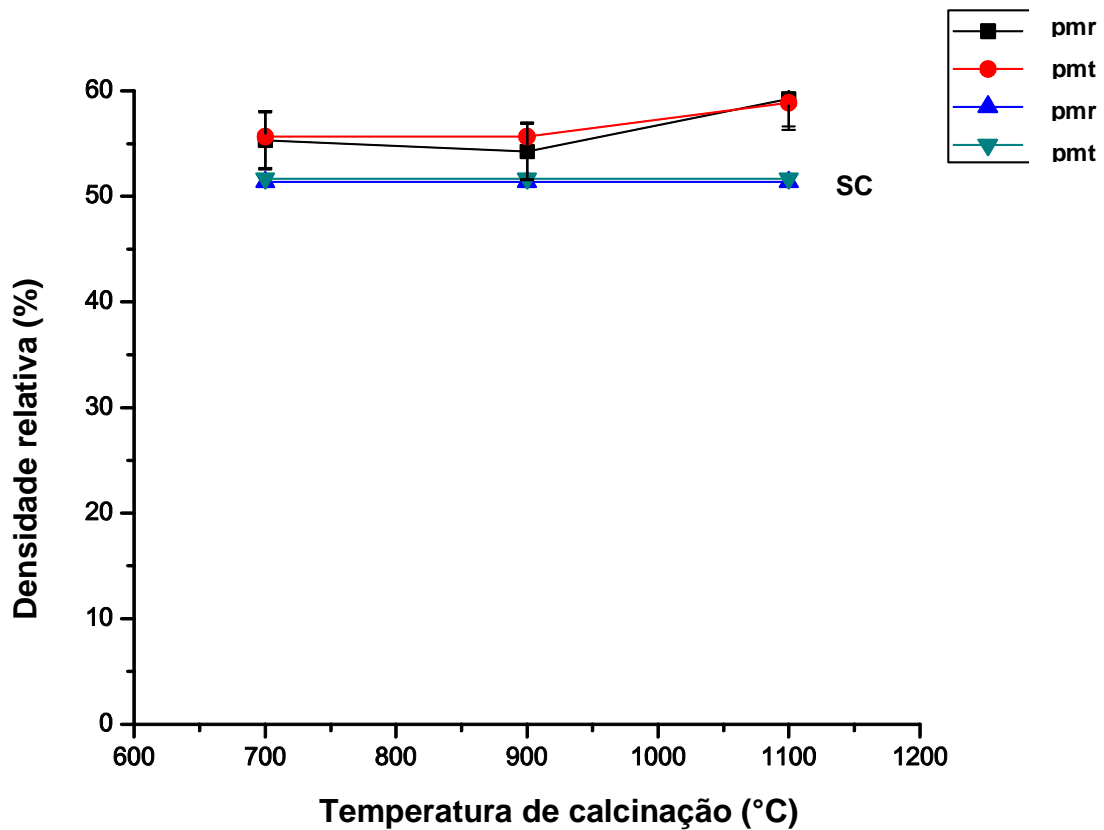


FIG .4.9 Densidade relativa dos corpos verdes

4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

4.3.1 DENSIDADE E POROSIDADE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

O APÊNDICE 8 apresenta os resultados de d.m.a (massa específica aparente), ρ_g (densidade geométrica, ρ_{mr} (densidade percentual determinada pelo quociente entre d.m.a. e a densidade teórica calculada pelo resultados obtidos por Riteveld), ρ_{mt} (densidade percentual determinada pelo quociente entre d.m.a. e a densidade teórica calculada pela regras das misturas) e p.a. (porosidade aparente), das amostras sinterizadas.

A FIG. 4.10 apresenta os valores de ρ_{mt} e ρ_{mr} que se revelaram praticamente sobrepostos para as amostras S700, S900, S1100 e SC.

Foi possível constatar, pelos resultados do APÊNDICE 8, que os melhores resultados de densificação corresponderam a maior temperatura de calcinação, a maior densidade dos corpos verde (seção 4.2.8) e maior área BET (seção 4.2.3.) Os maiores valores de pmt e pmr pertence a amostra S1100 e os menores foram da amostra de SC. Os valores médios foram de 89,50 e 73,56 %.respectivamente.

Esses resultados estão de acordo com a literatura (SAMANTA, 2000), pois para uma maior formação de YAG tem-se uma maior densidade. Entretanto não se alcançou uma densidade maior quantidade devido à baixa quantidade de aditivos. Recomenda-se uma maior quantidade da fase de YAG, em torno de 15 a 30%, para se obter uma boa densificação na temperatura de 1850 °C.

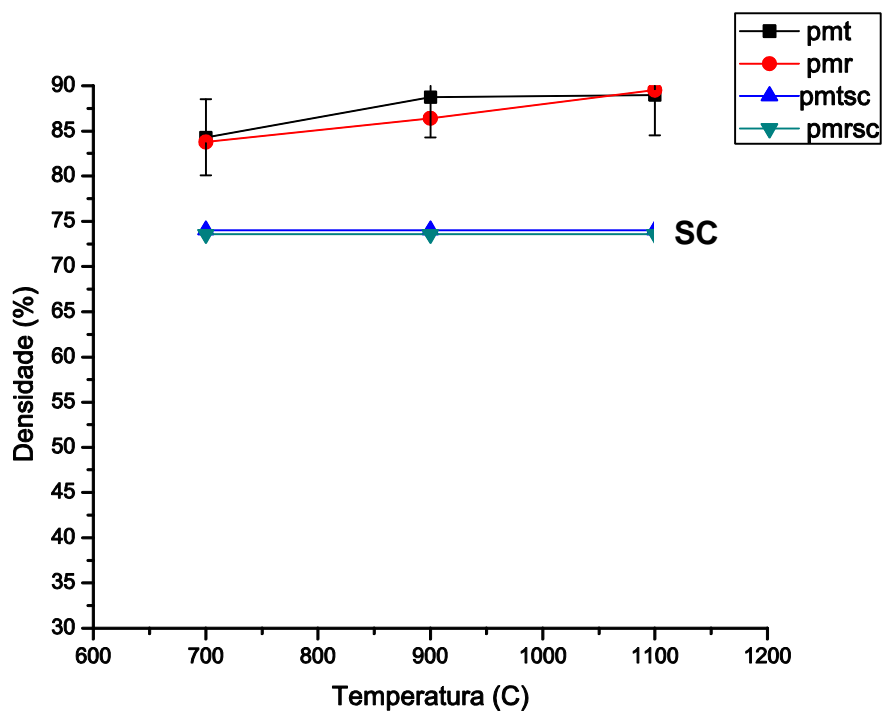


FIG. 4.10 Valores de pmr e pmt das amostras S700, S900, S1100 e SC

A FIG.4.11 apresenta os valores de p.a. das amostras S700, S900, S1100 e SC. É importante observar que as amostras S700, S900 e S1100 apresentam valores de p.a. muito próximos em torno 2 %

A amostra SC apresentou um número elevado de porosidade em relação a outras, obteve 8,78%. A literatura afirma que maior formação de YAG refere-se à

menor porosidade. Porém a amostra SC onde só houve a formação de YAG durante a sinterização, isso pode ter influenciado a sua alta porosidade (SAMANTA, 2000).

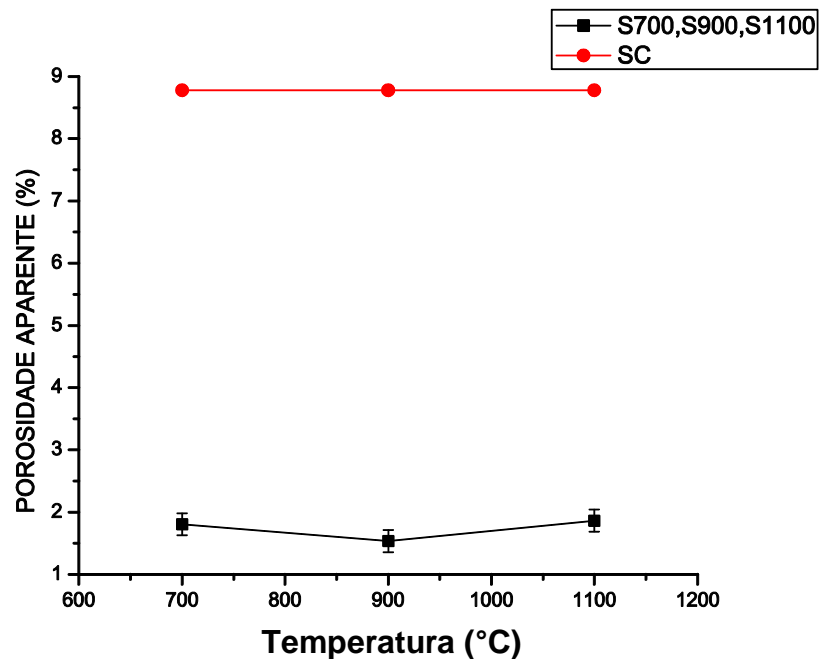


FIG. 4.11 Porosidade aparente das amostras S700, S900, S1100 e SC

4.3.2 RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA

O APÊNDICE 10 mostra os resultantes percentuais de retração de diâmetro e perda de massa.

As FIG. 4.12 e FIG. 4.13 apresentam a variação a retração de diâmetro e a perda de massa respectivamente com a temperatura para as amostras S700, S900, S1100 e SC.

A retração da amostra S1100 apresentou o maior valor em torno de 22%, enquanto a amostra SC foi de 10%. Essa pequena retração na amostra SC para a temperatura de 1850 °C pode ser devido à formação preferencial do YAG. (LIMA, 2006)

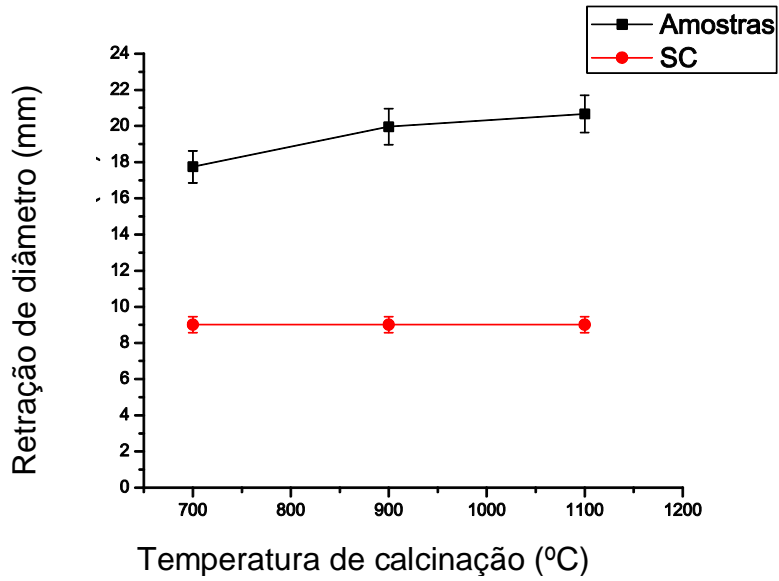


FIG.4 .12 Retração de diâmetro das amostras SiC 700, 900, 1100 e comercial

A perda de massa foi maior na amostra SC, em relação às amostras S700, S900 e S1100.

Provavelmente a queda da densidade da amostra SC pode estar relacionada com a alta volatilização, e essa alta perda pode ser devido ao maior percentual de segunda fase seção 4.2.1 (LIMA, 2006).

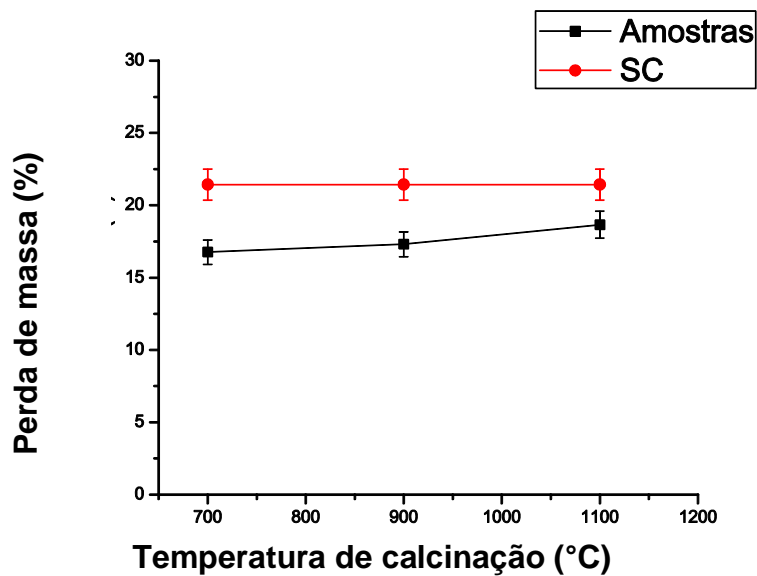


FIG. 4.13 Perda de massa das amostras S700, S900, S1100 e SC

5 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu deduzir as seguintes conclusões:

A produção de Al_2O_3 utilizando PVA como gel mostrou-se possível. Foi determinada uma quantidade ótima de água para diluição do nitrato (120mL).

Esse trabalho mostrou que é possível uma melhor homogeneidade e distribuição dos aditivos obtidos por sol-gel em relação aos aditivos comerciais, como resultado de suas melhores características físicas.

A amostra sinterizada com o aditivo calcinado a 1100°C apresentou os melhores resultados, como maior densidade, uma razoável porosidade e pequena perda de massa.

As densidades teóricas apresentaram valores muito próximos. Isto indica que, mesmo na ausência da análise de Rietveld, os resultados não seriam muito discrepantes, levando-se em consideração a pequena quantidade de aditivos. Contudo, sem essa análise, não seria possível discutir sobre as fases obtidas, bem como inferir sobre as aditivações oriundas das moagens, as reações de transformação e de perda de massa.

Os valores de tamanho de partícula e de área superficial mostraram-se importantes e indicaram que a morfologia das partículas foi decisiva em sua interpretação. Contudo, as limitações do equipamento podem não ter verificado que eram aglomerados de nanopartículas.

A moagem em moinho planetário das misturas de SiC com esferas de aço inox não é viável, uma vez que a purificação com ácidos transforma os aditivos óxidos em cloretos. Por outro lado, a falta de purificação pode impedir uma densificação adequada devido ao alto teor de ferro.

O processo de moagem em moinho excêntrico proporcionou uma aditivação secundária de Al_2O_3 , da ordem de 13,01 % em peso, em relação ao percentual inicial da mistura 2AYC. Essa aditivação provavelmente é proveniente das bolas de Al_2O_3 . Consequentemente, o compósito produzido não se encontrava mais na faixa estequiométrica correspondente ao eutético.

O tempo de moagem do aditivo 2AYC foi insuficiente para atingir uma área superficial acima $5,35 \text{ m}^2/\text{g}$. Esse fato foi decisivo nas propriedades da amostra sinterizada. A estabilidade da fase YAG dos aditivos 2AY2 e 2AY3, aparentemente

permitiu um comportamento mais uniforme de densidade, retração e perda de massa.

Alguns fatores podem ter dificultado a densificação do material durante a sinterização. Um desses é a aglomeração das partículas dos aditivos, que impedem a eliminação de porosidades, que pode ser reduzida controlando-se o pH.

6 BIBLIOGRAFIA

- ANGELO, J. D., **Influencia da Alumina e da Ytria na Sinterização do Sic a Baixas Pressões**, DISSERTAÇÃO – IME- 1997
- AVILEZ, R. **Síntese e Caracterização de Óxidos Nanoestruturados: Sistema MgO + Ni**, Relatório anual do CNPQ 2010.
- BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**, the Mc Graw-Hill Companies Inc., 1997.
- BAUD, S., THEVENOT, F., CHATILLON, C., **High Temperature Sintering Of Sic with Oxide Additives: III. Analysis in the SiC- Al₂O₃-Y₂O₃ Systems**, Journal of the European Ceramic Society, 2003
- BASTOS, M. B., **Estudo de Obtenção de Revestimento de Elementos Combustíveis para Reatores FBR**- Dissertação de mestrado- UFRS 2008
- BEITOLLAHI, A., HOSSEINI-BAY, H., SARPOOLAKI, H., **Synthesis and Characterization of Al₂O₃-ZrO₂ Nanocomposite Powder by Sucrose Process**, J Mater Sci: Mater Electron (2010) 21:130–136.
- BONDIOLI, M. J., Santo, C. , STRECKER K , **Estudo da Oxidação de Cerâmicas à Base de Carbetos de Silício Sinterizado via Fase Líquida Utilizando Nitreto de Alumínio e Óxido de Ítrio como Aditivos**, Cerâmica 54 (2008) 198-202
- BOCKER, W.D.G., **European Patent 419271 A2**, 1990.
- BÖCKER, W.D.G.; STORM, R.S.; CHIA, K.Y. **Silicon Carbide Bodies Having High Toughness and Fracture Resistance and Methods of Making the Same**, European Patent Application n. 90 310, p.329-339, 1990.
- BRINKER, C.J., SHERER, G.W. **Sol-gel Science- The Physics and Chemistry of Sol-gel, Processing**, Academic Press, San Diego, 1990.
- CASADY, J. B., JOHNSON, R. W., **Status of Silicon Carbide (SiC) as a Wide-Band gap Semiconductor for High-Temperature Applications: a Review**, Solid-State Electronics, v. 39, n. 10, p. 1409-22, 1996.
- COSENTINO, P. A. De Souza L., **Efeito de Carbetos Metálicos na Sinterização do Carbetos de Boro por Prensagem a Quente**, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE- UFRJ, 2006.
- COUTINHO, A. C. DE S., **Influencia da Adição de Carbetos (NbC, TaC, SiC e TiC) Na Sinterização de Cerâmicas a Base de Si₃N₄**, (Doutorado em ciências dos materiais) - IPEN, 2005.

CORRÊIA, S. Alberton., **Propriedades Físico-Químicas de Estruturas Dielétrico/SiC e da Camada Interfacial Formada**, (Dissertação de mestrado) UFRS, 2009.

FROST RAY, L., DANIEL, M. LISA, ZHU, HUAIYONG, **Synthesis And Characterization Of Clay-Supported Titania Photocatalysts**, Journal of Colloid and Interface Science 316 (1) (2007) 72–79.

GOZZI, Maurício Fernando, **Polissilanos como Precursores para Carbetos de Silício** (Tese de Doutorado em Química) UNICAMP 1995

GAUTHER, J.-P. **Polytypism Due Carbure De Silicium: Interet De La Diffraction Electronique Par Reflexion**. Ph.D. Thesis, Universite Claude Bernard, Lyon, (1978).

GODOY, A. L. E. **Estudo da Influencia da Adição de Polímeros Precursores Cerâmicos na Sinterização de SiC e Al₂O₃**, Tese de doutorado - IPEN-CNEN/SP - 2005

HOME PAGE: (<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/>).

HOME PAGE (<http://umfacts.um.edu.my/gallery/indexpho?menu=rese>)

HOME PAGE: (www.intertekno.com.br/it022.htm) (capturado em 12/09/2009)

HOME PAGE: (<http://neon.mems.cmu.edu>). (capturado em 12/09/2009)

HOME PAGE: (<http://www.treibacher.com.br/>) (capturado em 12/09/2009)

HOME PAGE: (<http://200.156.70.12/sme/cursos/EQU/EQ20/modulo1>) (capturado em 12/09/2009)

HOME PAGE (<http://200.156.70.12/sme/cursos/EQU/EQ20/modulo1>) (capturado em 12/09/2009)

HOME PAGE: (<http://umfacts.um.edu.my/gallery>) (capturado em 12/09/2009).

HOME PAGE: (<http://www.intertekno.com.br/it022.htm>) (capturado em 12/09/2009)

HOME PAGE (<http://www.reade.com>) –(capturado em 20/10/2010)

HOME PAGE (<http://www.ssi.shimadzu.com>) (capturado em 20/10/2010)

HOME PAGE (<http://www.materiais.ufsc.br>) (capturado em 20/10/2010)

HOME PAGE (<http://www.marven.br>) (capturado em 20/10/2010)

HOME PAGE (<http://fap.if.usp.br>) (capturado em 13/12/2010)

HOME PAGE (<http://www.portalsaofrancisco.com.br>).(capturado em 13/12/2010)

HOME PAGE ([http:// www.solgel.com](http://www.solgel.com))(capturado em 01/12/2012)

HUANG, Z. H., JIA, D. C., ZHOU, Y., LIU, Y. G., **A New Sintering Additive for Silicon Carbide Ceramic**, *Ceramics International*, n. 29, p. 13-7, 2003.

IZHEVSKYI, V. A., GENOVA, L. A., BRESSIANI, J.C., BRESSIANI, A. H. A., **Review article: Silicon Carbide Structure, Properties and Processing**, *Cerâmica*, v. 46, n. 297,2000.

INOMATA, Y., INONE, Z. M., MITOMO, and TANAKA, H., YOGYO-KYOKAI-SHI, (1969) 83-88.

JAGODZINSKI, H., MIN. N. J MONATSCH., (1954) 209-225.

JIMÉNES, A., H., ORTIZ, A. L., **Determination of Lattice Parameters of Politypes in liquid-Phase –Sintered Sic Using The Rietveld Method**, *Journal of the American ceramic society*, v. 87, n 5, p. 943-949, 2004

JOHNSON, C. A., PROCHAZKA, S., **Microstructures of Sintered SiC**, in S. Fulrath (Ed.) *Ceramic Microstructures* 76 (1977) 366-378.

JESUS, F. A. ANDRADE DE, **Desenvolvimento de Detectores Cerâmicos Nanoestruturados de Germanato de Bismuto**, *Dissertação De Mestrado Em Ciências* , UFS, 2007

KIM, Y., MITOMO, M., EMOTO, H. AND LEE, J., **Effect of Initial α -Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide**, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 12, p. 3136–40, 1998.

KNIPPENBERG, W. F., *Philips Research Reports*, **18** (1963) 161-274.

KOSTIC, E. **Powder Metall.** Int. 20 (1988) 28±29.

KRISHNA, P., VERMA, A. R. **Polymorphism and Polytypism in Crystals**. Wiley, New York, 1966.

LANGE, F.F. **Hot-pressing Behaviour or Silicon Carbide Powders with Additions of Aluminium Oxide**, *Mater. ScL*, v. 10, p.314-320,1975.

LEE, S. Y., FU, C. T., **The Effect of Rheological Behavior of Tape Casting on The Green Sheet and Sintered Silicon Carbide** *Ceramics International* , 2004

LIMA, E. S., **Sinterização do SiC com Adição do Compósito Al₂O₃-YAG**. 2. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - IME, 2006.

LI, X., LIU, H.,WANG, J., ZHANG, X., CUI, H., **Preparation and Properties of Yag Nano-Sized Powder from Different Precipitating Agent**, *Optical Materials*, 2004.

- LUCHE, J. R. DALE, M. R. **Otimização na Programação da Produção de Grãos Eletrofundidos: Um Estudo de Caso**, Gest. Prod. vol.12 no.1 São Carlos Jan./Apr. 2005
- LUNDQVIST, D. **Acta Chem. Scand**, (1948) 177.
- MAGNANI, G., MINOCCARI, G.L., PILOTTI, L., **Flexural Strength and Toughness of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide**, Ceramics International, 2000.
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**, UFSC
- MANNHEIMER, W.A., **Microscopia dos Materiais uma Introdução**, 2002.
- MAURITZ, K. Sol-gel technology Chemat, Inc, 1998. ([http:// www.solgel.com](http://www.solgel.com) acessado em 01/12/2012)
- MAZDISYANI, K.S., **Powder Synthesis from Metal-organic Precursors**, Ceramics International 8 (1982) 42-56.
- NEIMAN, A. Y., TKACHENKO, E. V., ET AL., **Conditions and Macromechanism of the Solid-Phase Synthesis of Yttrium Aluminates Ratios** Journal Of Inorganic Chemistry, 1980.
- NBR 6220, **Material refratário denso – Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida**, ABNT, 1996.
- NOGUCHI, T., MIZUNO, M., **Kogyo Kagaki Zasshi**, v. 70, p. 834, 1967.
- ORTIZ, A. L., SANCHEZ-BAJO, F.,PADTURE, N. P., CUMBRERA, F.L.,GUIBERTEAU, F., **Quantitative Polytype-Composition Analyses of Sic Using X-Ray Diffraction: A Critical Comparison between The Polymorphic and The Rietveld Methods**, journal of the European Ceramics Society, v. 21, p. 1237-48, 2001.
- OMORI, M., ET AL, **US Patent 4 564 490**, 1986.
- OLDS L. E. and OTTO H. E., Private Communication, Dec. 27, 1961, in **Phase Diagrams for Ceramists**, LEVIN E. M., ROBBINS C. R., and McMUDIE H. F., American Ceramic Society, Columbus, Ohio, p. 122, 1964.
- PARTHASARATHY, T. A., MAH, T., MATSON, L.E., **Processing, Structure and Properties of Alumina-YAG Eutectic Composites**, Journal of Ceramic Processing Research, v. 5, n. 4, p. 380-90, 2004.
- PERALTA, L., **Fluorescência de raios X**, Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa 2002.

- RADOVANOVIC, E., **Utilização de Polímeros de Silício como Precursores de SiC e SiC_xO_y na Obtenção de Compósitos Contendo Fibras de Carbono**, Tese de Doutorado -Universidade Estadual de Campinas -Instituto de Química, 2000.
- REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons, 1995
- RIBEIRO, S., SANTOS, E.M.B. ,**Síntese de Zircônia Estabilizada com Ítria Utilizando Amido de Milho como Agente de Gelificação**, 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador-Bahia, 2007
- RODRIGUES, G. V., MARCHETOO, O. , WENDHAUSEN, P. A. P., **Análises Térmicas**, UFSC.
- SAMANTA, A. K., DHARGUPTA, K. K., GHATAK, S., **SiC-YAG Sintered Composites from Hydroxy Hydrogel Powder Precursors**, Ceramics International, v. 26, p. 831-8,2000.
- SANTOS, M. A. P., **Processamento e Caracterização de Carbetos de Silício Nacional**, Tese- UFRJ/COPPE – 2003.
- SCHNEER, C. J **Acta Crystallog.**, (1995) 279-285.
- SHE, J. H., UENO, K., **Densification Behavior and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina and Ytria Additions** Materials Chemistry And Physycs, 1999.
- SILVA, A.G.P., ALVES JUNIOR, C.; **A Sinterização Rápida: sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização**, 1998; 44: 171-6.
- SUZUKI, K. IN: SOMAIYA, S. ,INOMATA Y. (Eds.), in: **Silicon Carbide Ceramics, Vol. 2**, Elsevier Applied Science, London, 1991, pp.163±182.
- TADOKORO, S. K. **Síntese de Pós de Zircônia Estabilizada com Tamanho Nanométrico de Partículas**, Dissertação- IPEN/USP - 2000
- TOPOROV N. A., BONDAR I. A. GALKHOV F. Ya. NIKOGOSYAN Kh. S., and VINOGRADOVA N. V., **Izv. Akad. Nauk. SSR. Ser. Khim.**, p. 1158, 1964.
- TRIGG, M.B. **Australian Patent 00518**, 1990.
TRIGG, M.B. **Australian Patent 00271**, 1988.
- VERMA, A. R., KRISHNA, P. **Polymorphism and Polytypism in Crystals**. Wiley, New York, (1966).
- VIECHNICKI, D., and SCHMID, F., **Investigation of the Eutectic Point in the System Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂**, Army Materials and Mechanics Research Center, v. 4, p. 129-136, 1969.

VAND, V., and HANOKA, J. I., **Mat. Res. Bull.**, (1967) 244-51.

VOGEL, **Análise Química Quantitativa**, 2002

WACHTMAN, J. B., **Structural Ceramics**, Academic Press Inc., 1989

WARSHAW I. and ROY R., **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 42, p. 432, 1959.

WEN, L., SUN, X. XIU, Z., et al., **Synthesis of Nanocrystalline Yttria Powder and Fabrication of Transparent YAG Ceramics**, Journal Of The European Ceramic Society, 2004.

YAN, S., YIN, J.,ZHOU E., **Study on The Synthesis of NiZnCu Ferrite Nanoparticles by PVA Sol-gel Method and their Magnetic Properties**, Journal of Alloys and Compounds 450 (2008) 417–420, 2006.

7 APÊNDICES

7.1 APÊNDICE 1: DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS

a) Difratoograma das 8 amostras de Al_2O_3 fabricadas por sol-gel

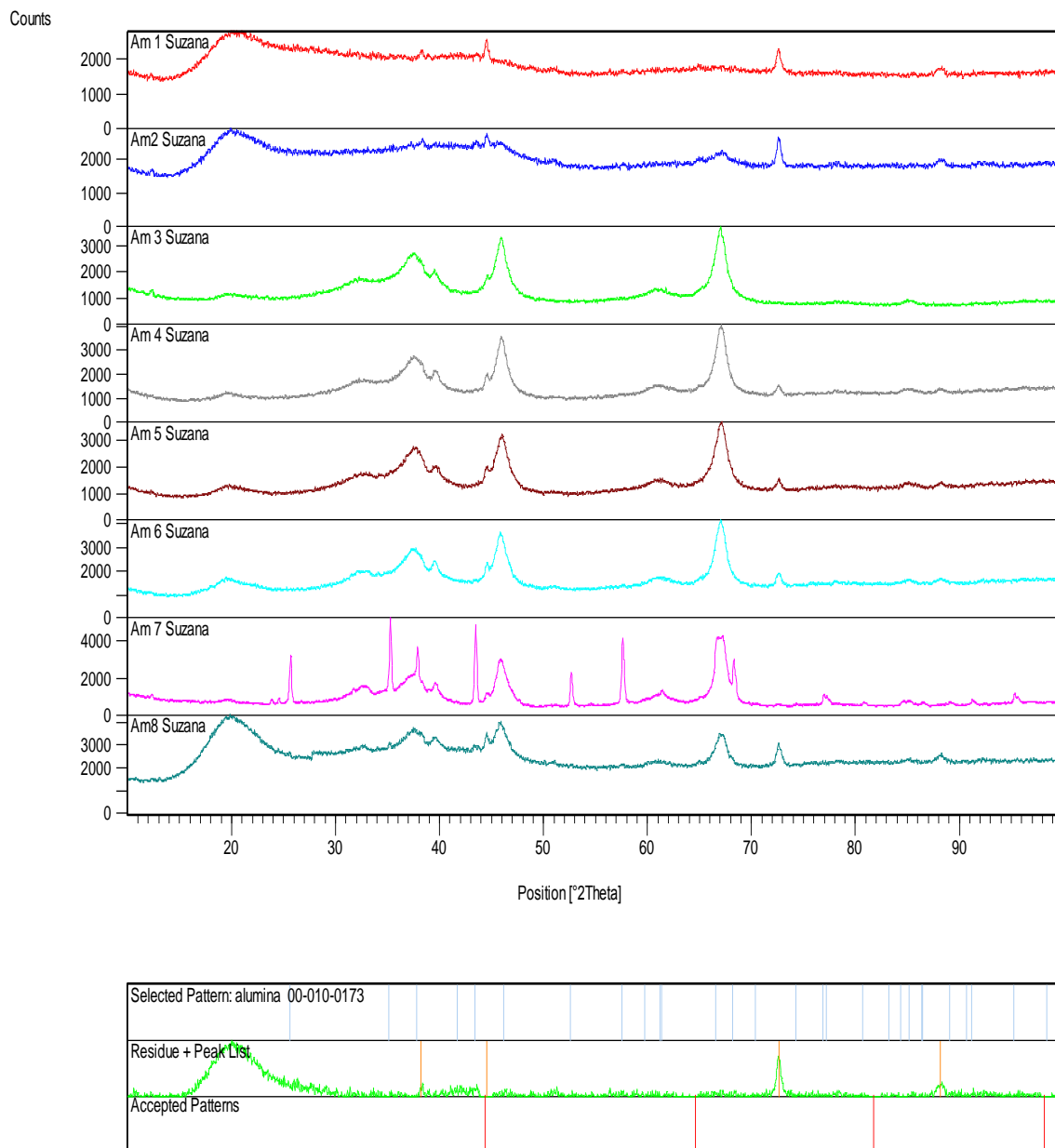


FIG. 7.1 Difratoograma das amostras Al1, Al2, Al3, Al4, Al5, Al6, Al7 e Al8 respectivamente

7.2 APÊNDICE 2: DIFRATOGRAMAS DO MÉTODO DE RIETVELD

a) AI7

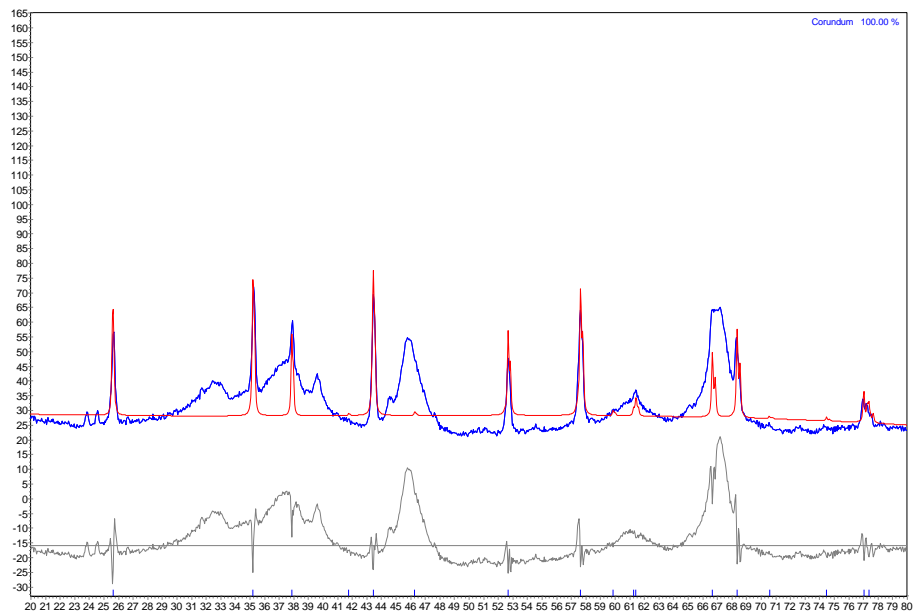


FIG. 7.2 Amostra AI7

b) AY1

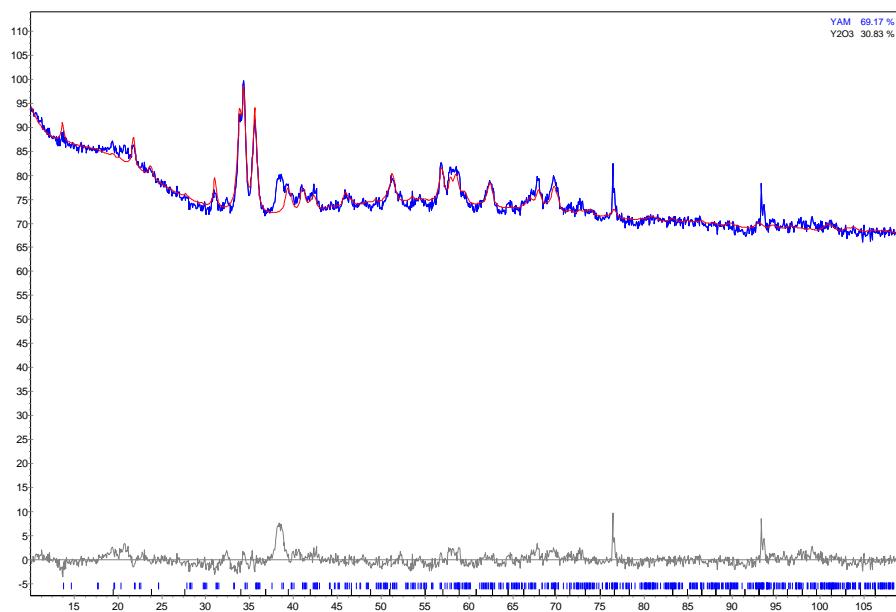


FIG. 7.3 Amostra AY1

c) AY2

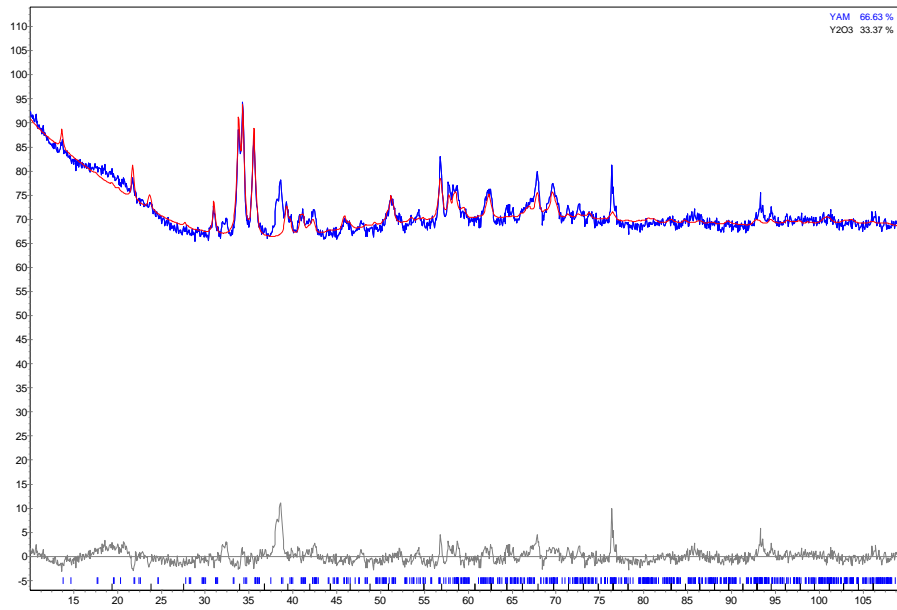


FIG. 7. 4 Amostra AY2

d) AY3

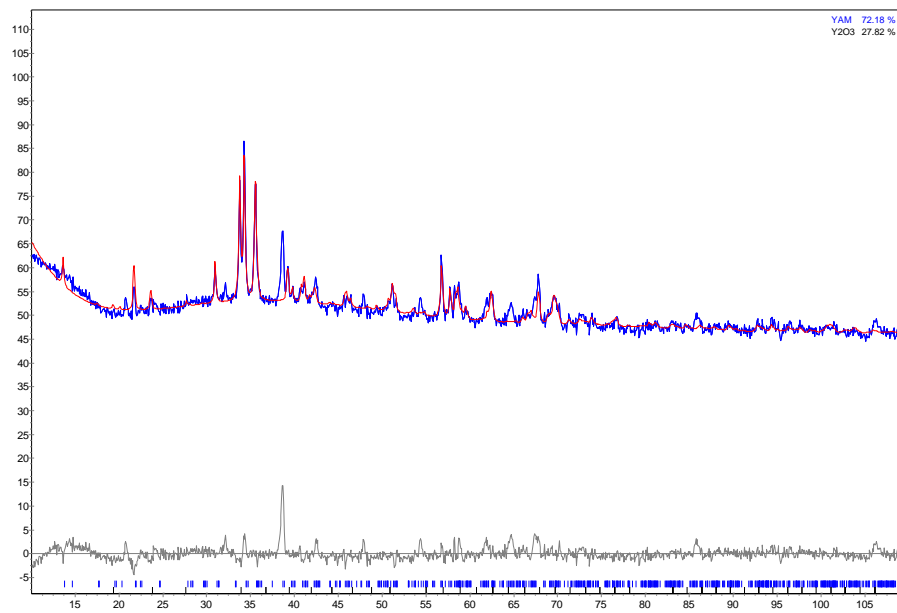
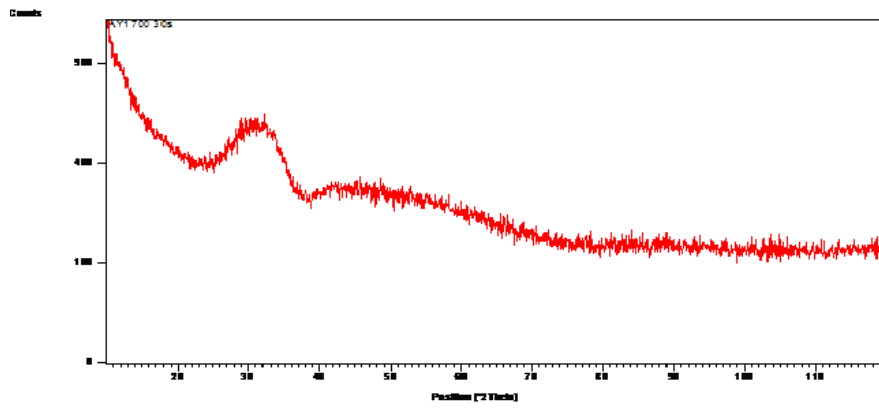


FIG. 7. 5 Amostra AY3

a) 2AY1



b) 2AY2

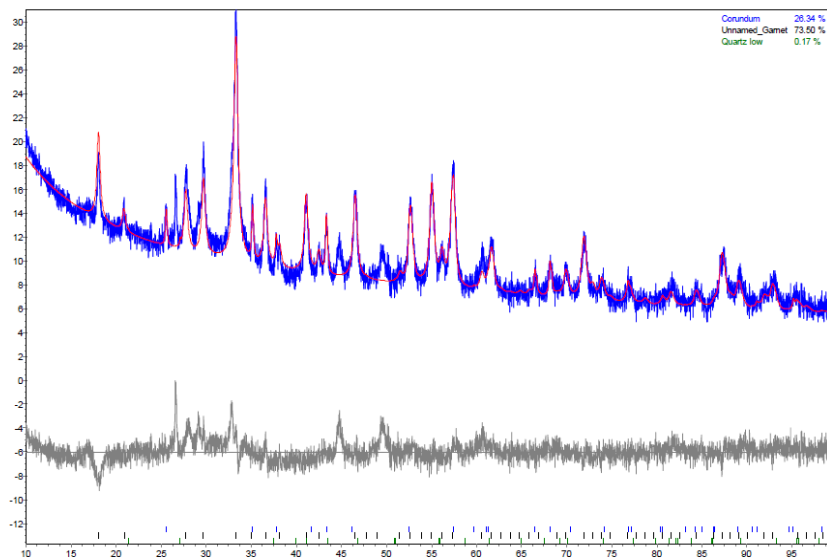


FIG. 7.6 Amostra 2AY2

c) 2AY3

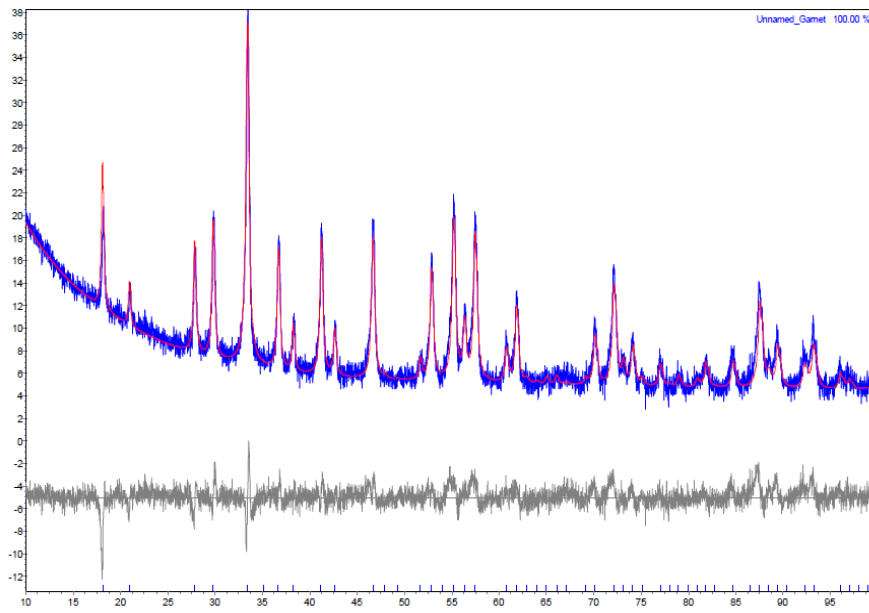


FIG. 7. 7 Amostra 2AY3

d) 2AYC

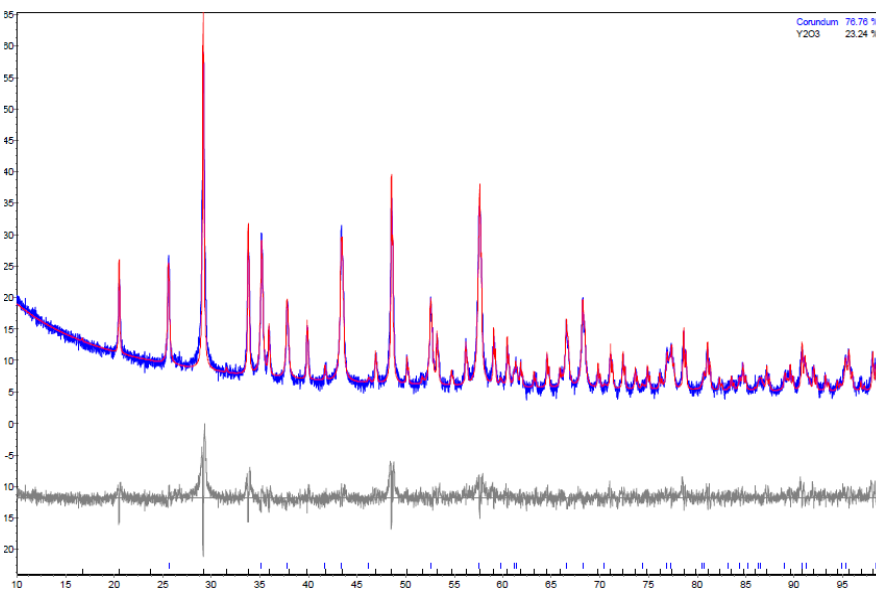


FIG. 7. 8 Amostra 2AYC

e) S700

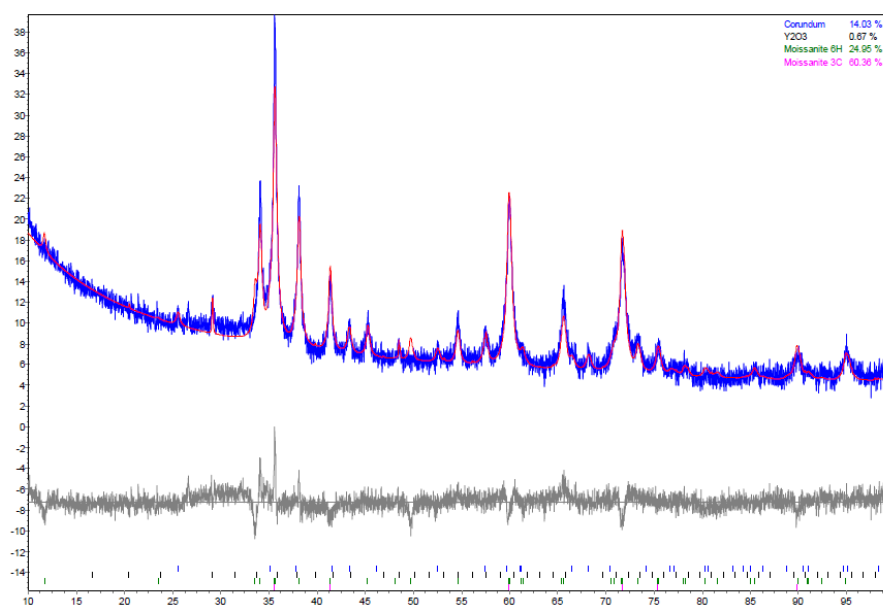


FIG. 7.9 Amostra S700

f) S900

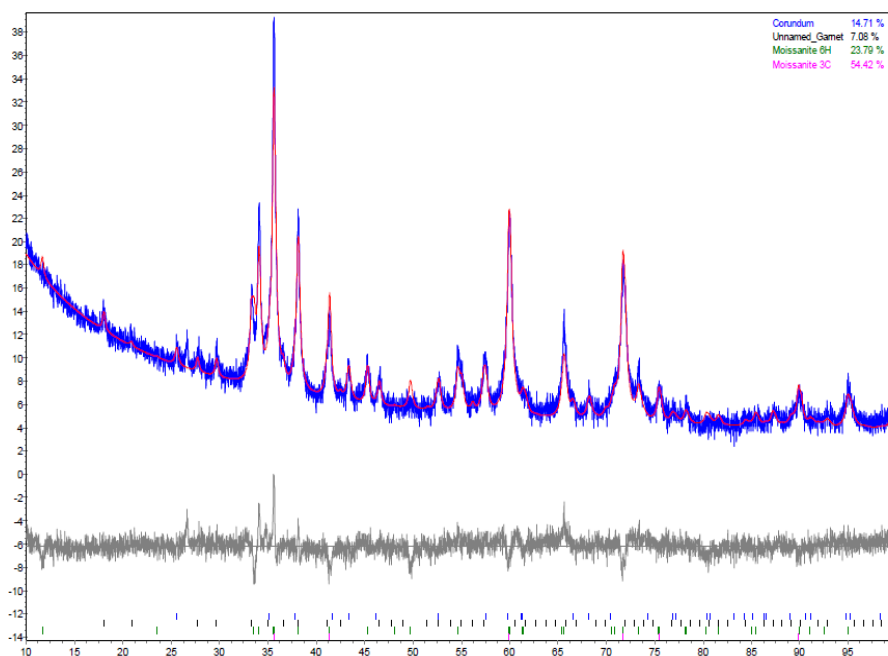


FIG. 7.10 Amostra S900

g) S1100

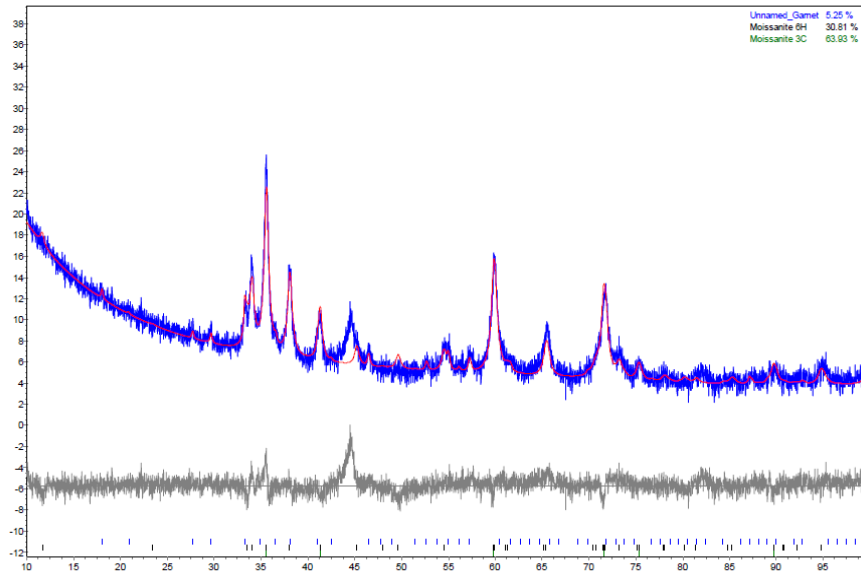


FIG. 7.11 Amostra S1100

h) SC

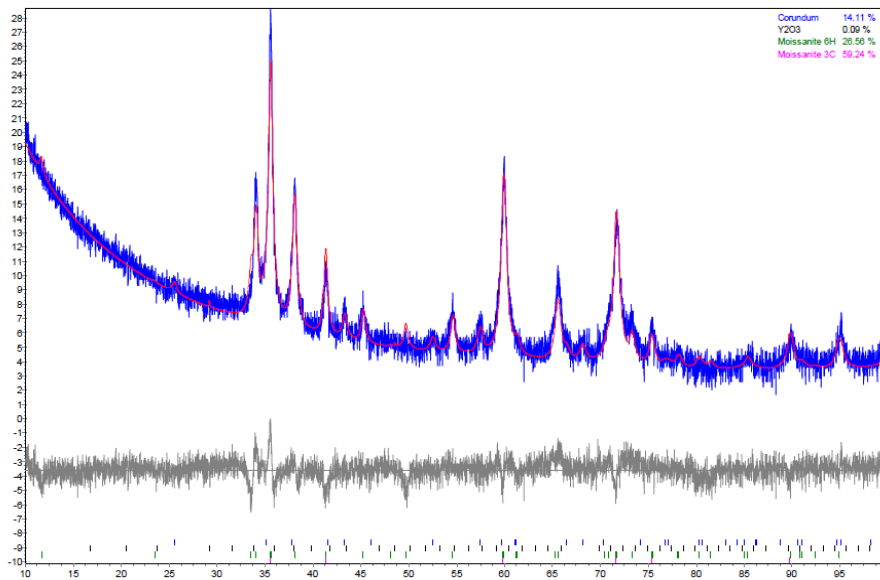
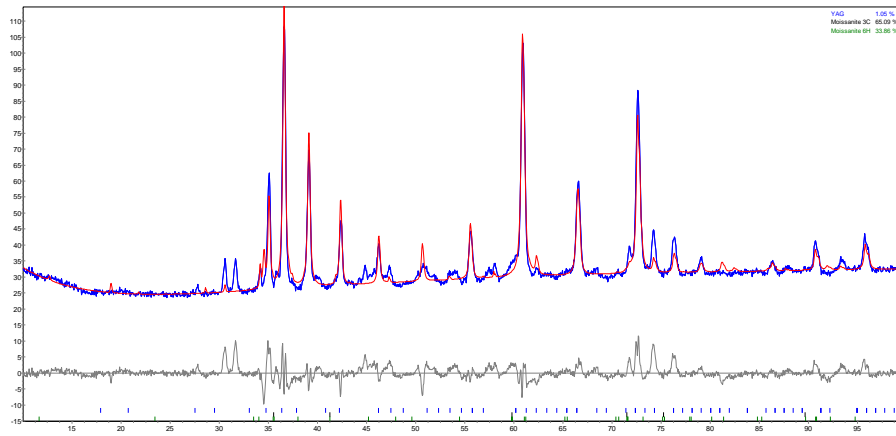
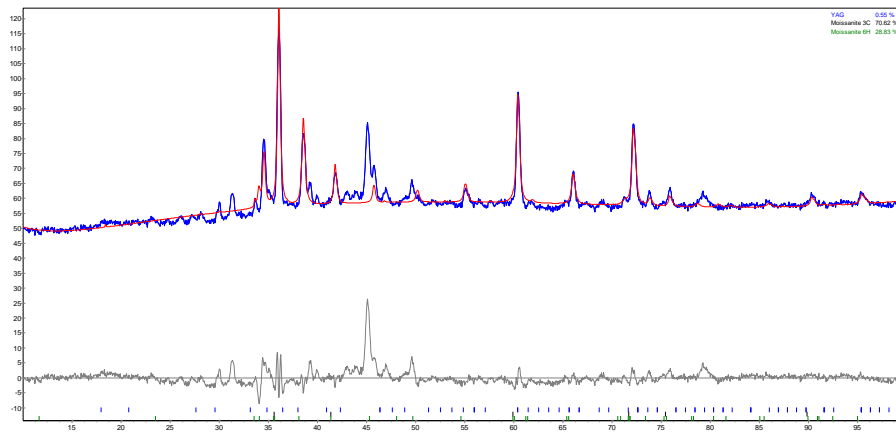


FIG. 7.12 Amostra SC

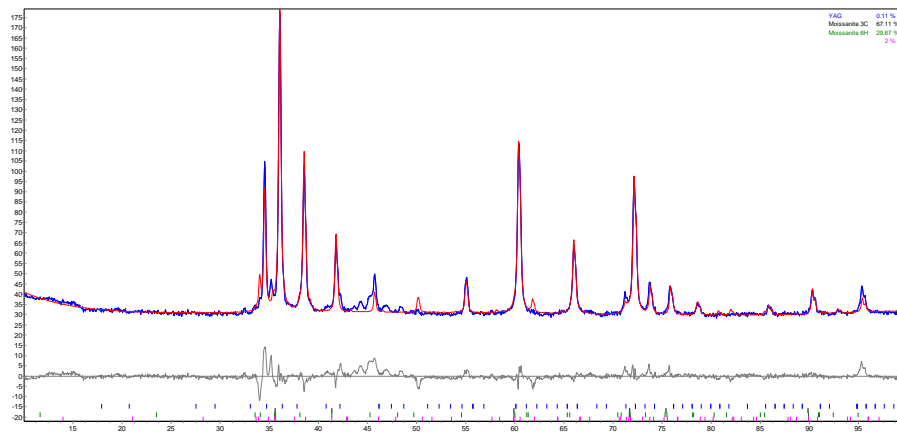
i) S700 sinterizada



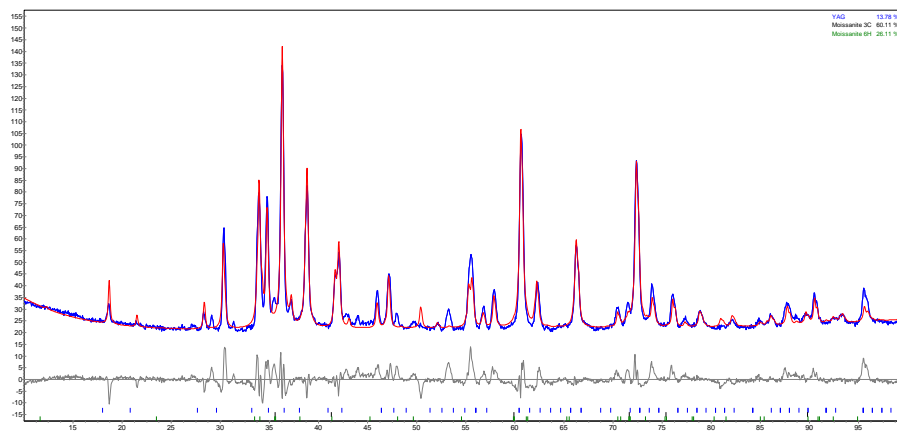
j) S900 sinterizada



k) S1100 sinterizada



l) SC sinterizada



7.3 APÊNDICE 3: TGA

a) PVA

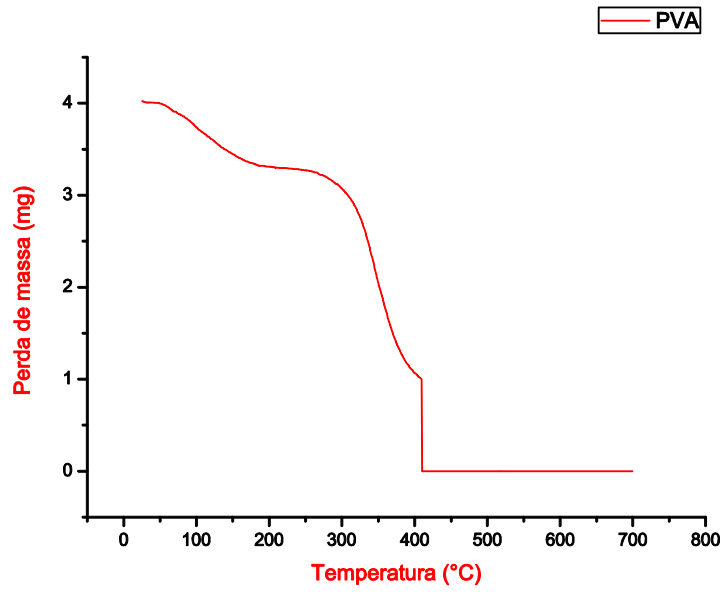


FIG. 7.13 PVA

SEGUNDA MISTURA : Al_2O_3 PRODUZIDA POR SOL-GEL

a) : 2AI1

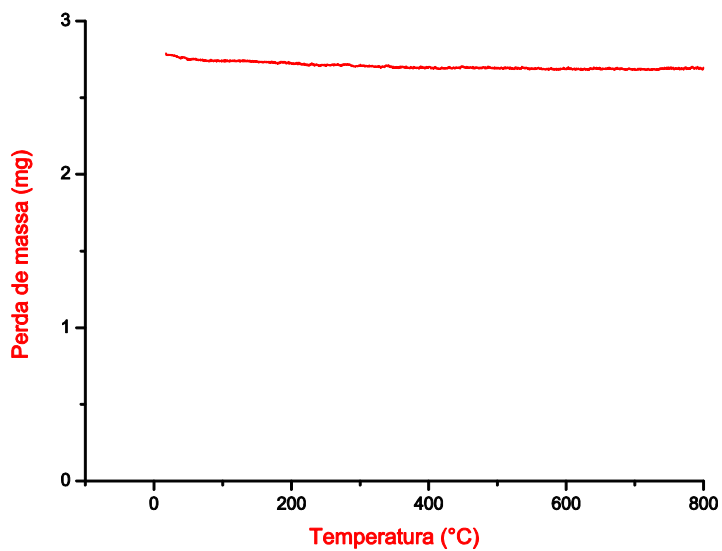


FIG. 7.14 Amostra 2AI1

b) 2AI2

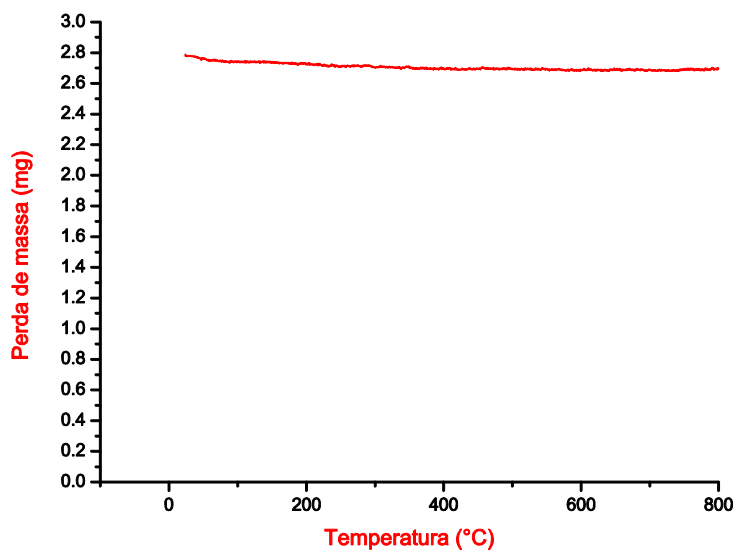


FIG. 7.15 Amostra 2AI2

c) 2Al3

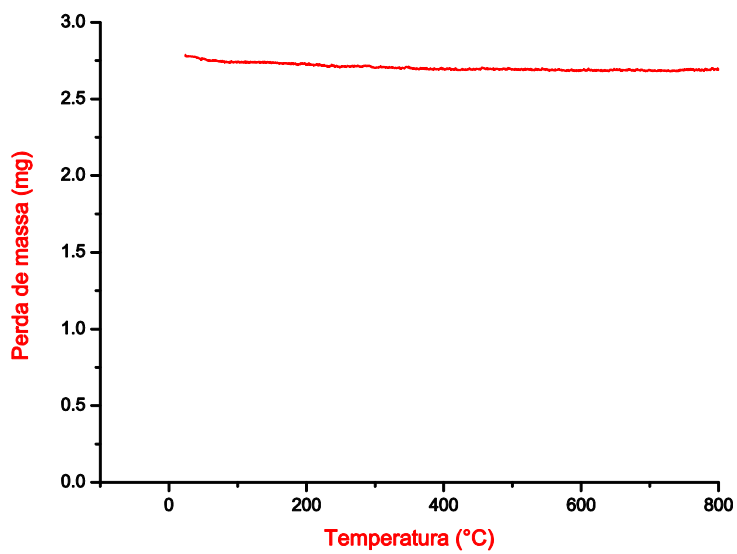


FIG. 7.16 Amostra 2Al3

d) 2Al4

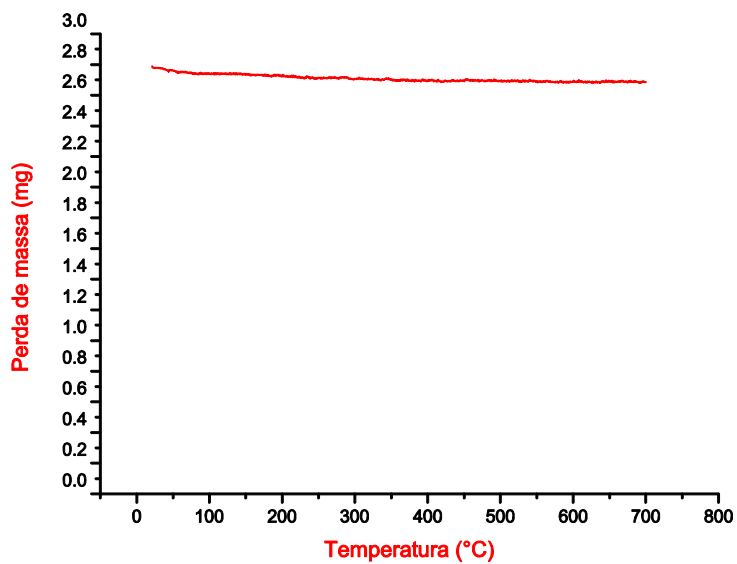


FIG. 7.17 Amostra 2Al4

e) 2AI5

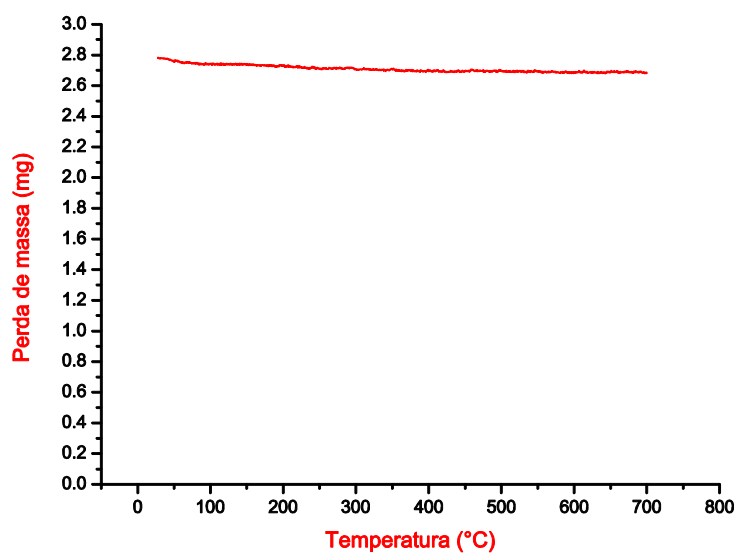


FIG. 7. 18 Amostra 2AI5

f) 2AI6

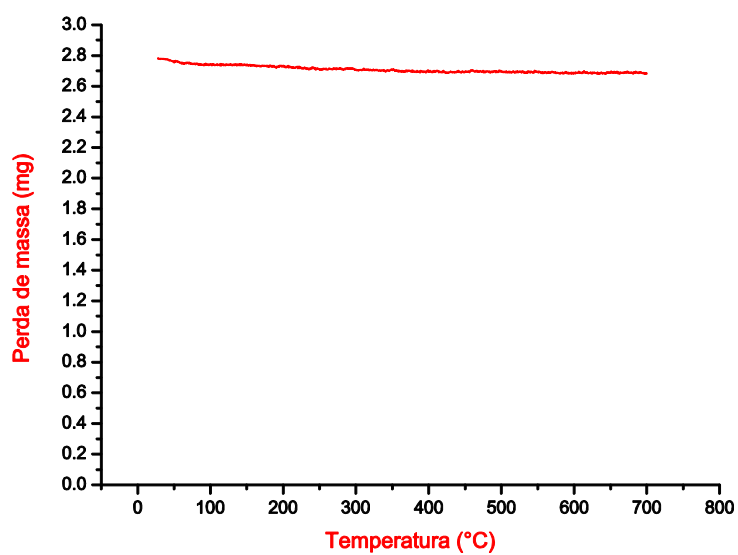


FIG. 7.19 Amostra 2AI6

7.4 APÊNDICE 4: TAMANHO DE PARTÍCULA

PRIMEIRA COMPOSIÇÃO (AlNO₃)₃

a) Al1

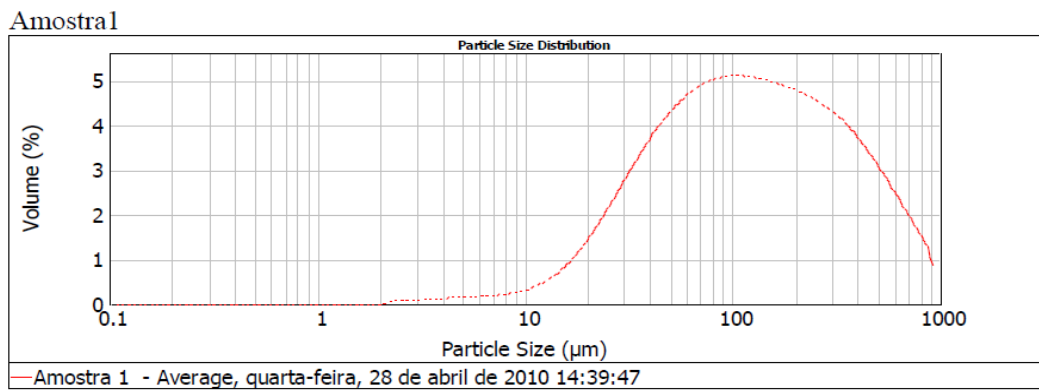


FIG. 7.20 Amostra Al1

D(0,5) = 116 µm

g) Al2

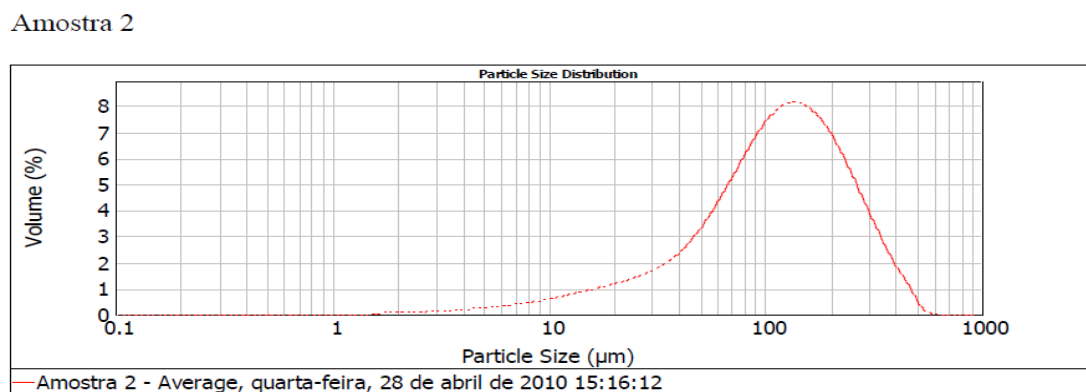
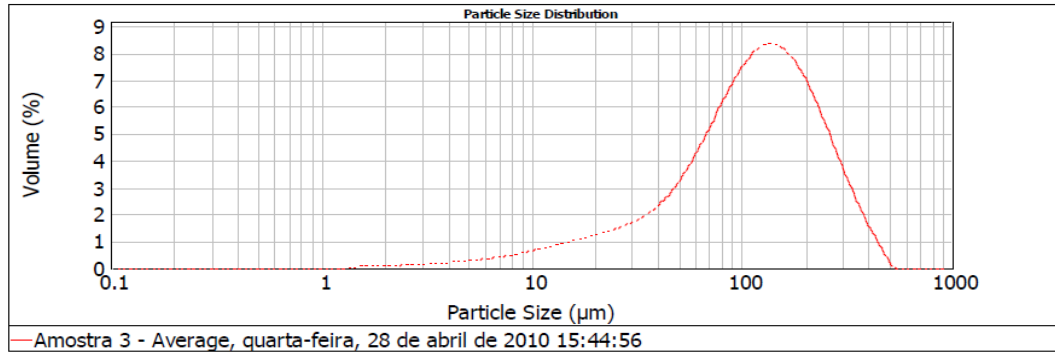


FIG. 7. 21 Amostra Al₂O₃

D(0,5) = 119,25 µm

h) Al3

Amostra 3



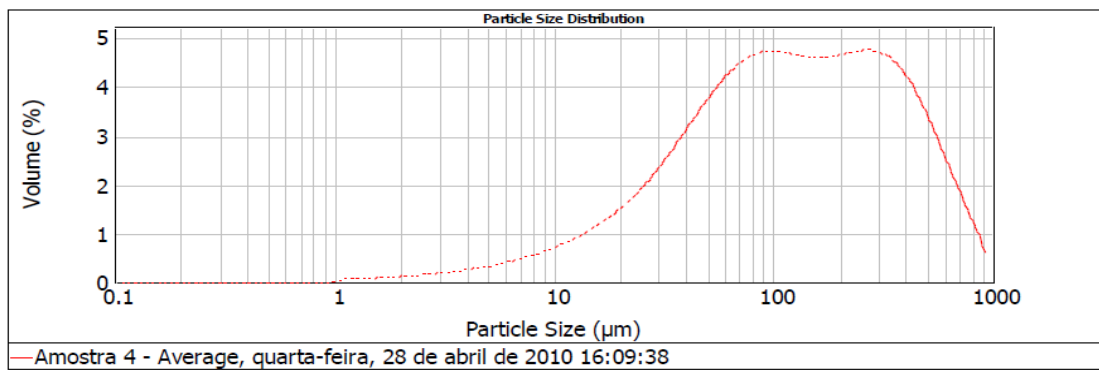
D(0,5)

= 91,48 µm

FIG. 7. 22 Amostra Al3

i) Al4

Amostra 4



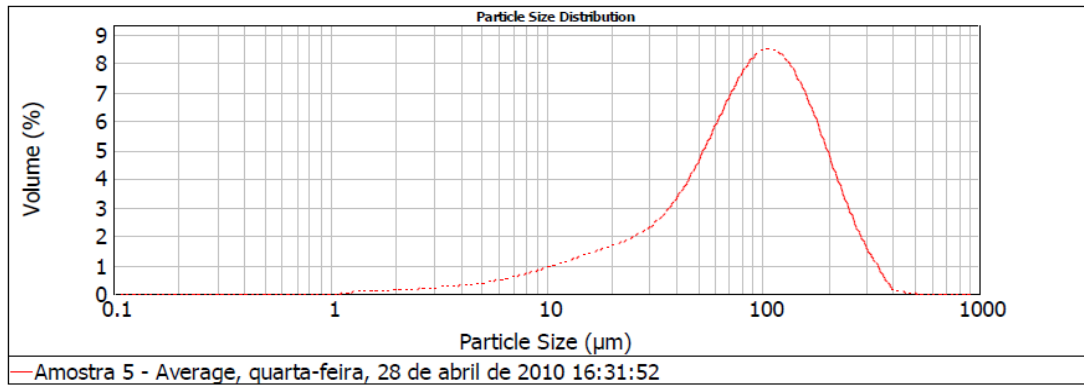
D(0,5) = 104,53 µm

FIG. 7. 23 Amostra Al4

]

j) AI5

Amostra 5

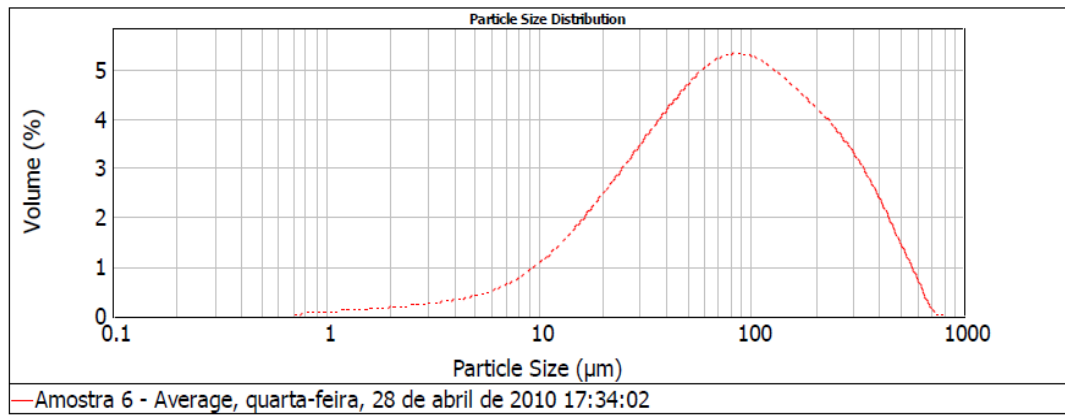


$D(0,5)$ 79,67 μm

FIG. 7.24 Amostra AI5

k) AI6

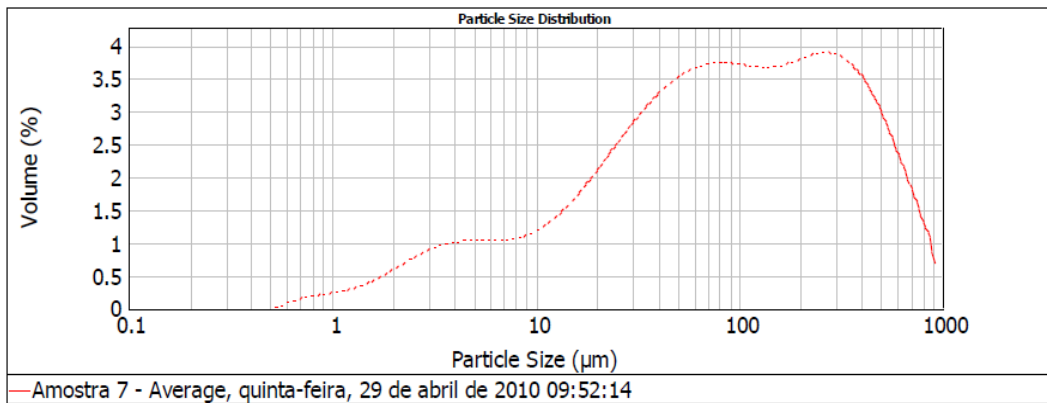
Amostra 6



$D(0,5) = 88,13 \mu\text{m}$

FIG. 7.25 Amostra AI6

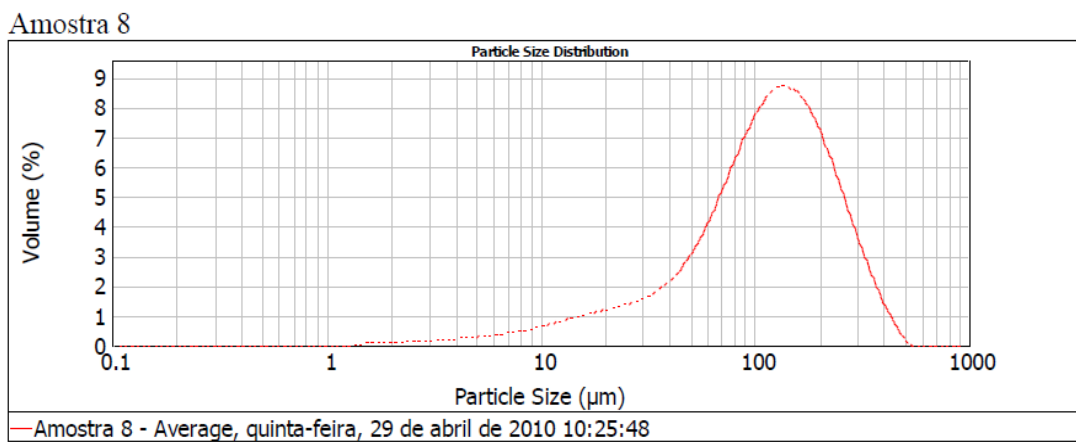
l) AI7



$D(0,5) = 77,29 \mu\text{m}$

FIG. 7. 26 Amostra AI7

m) AI8



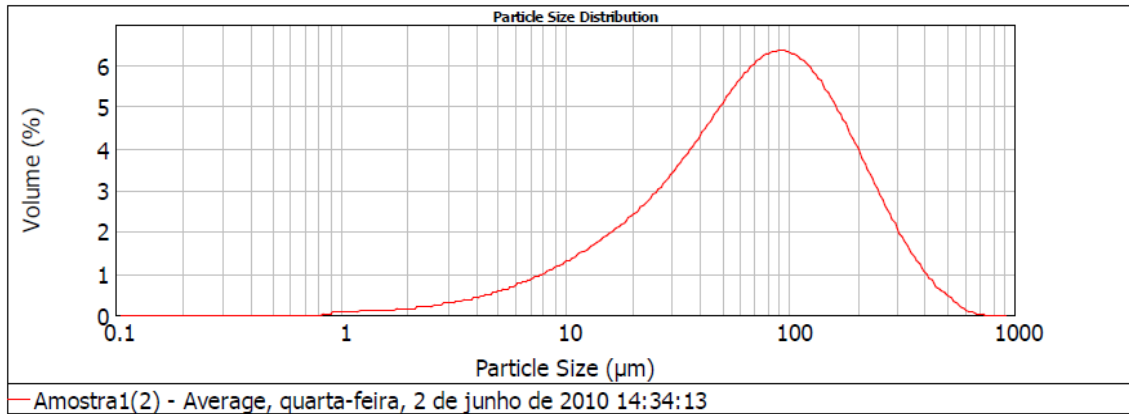
$D(0,5) = 78, 12 \mu\text{m}$

FIG. 7.27 Amostra AI8

SEGUNDA COMPOSIÇÃO (AlNO₃)₃

a) 2Al1

Amostra 1

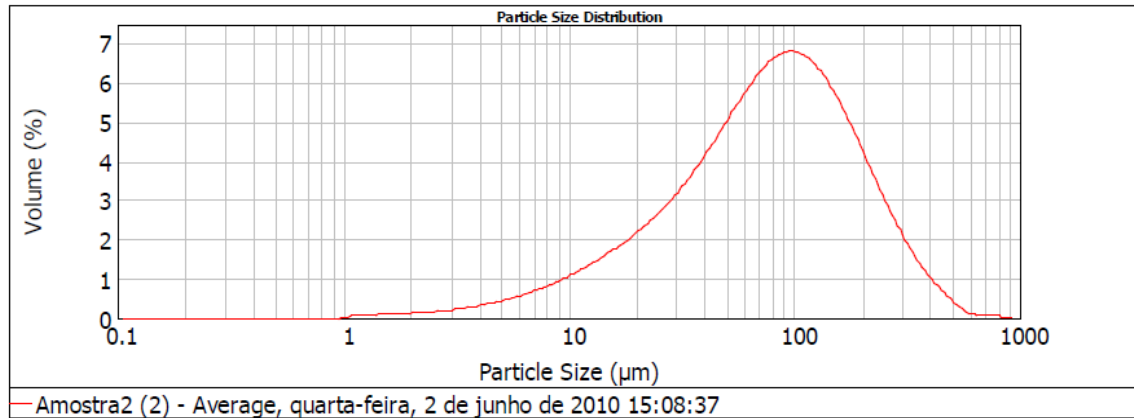


$D(0,5) = 80,23 \mu\text{m}$

FIG. 7. 28 Amostra 2Al1

b) 2Al2

Amostra 2

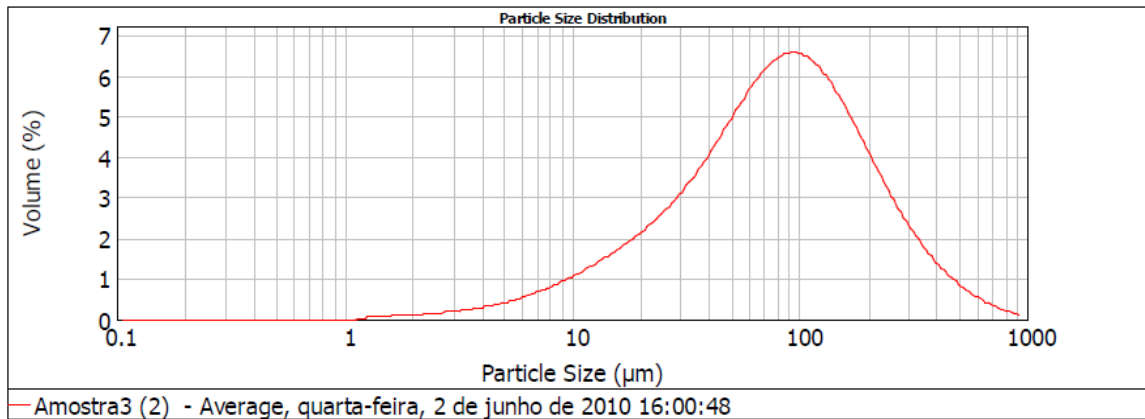


$D(0,5) = 78,57 \mu\text{m}$

FIG. 7. 29 Amostra 2Al2

c) 2AI3

Amostra3

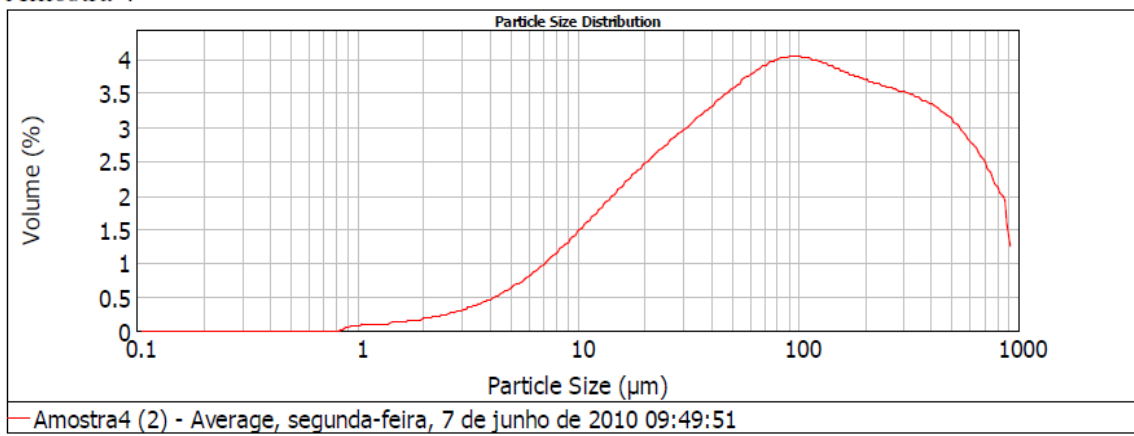


$D(0,5) = 72,8 \mu\text{m}$

FIG. 7.30 Amostra 2AI3

d) 2AI4

Amostra 4

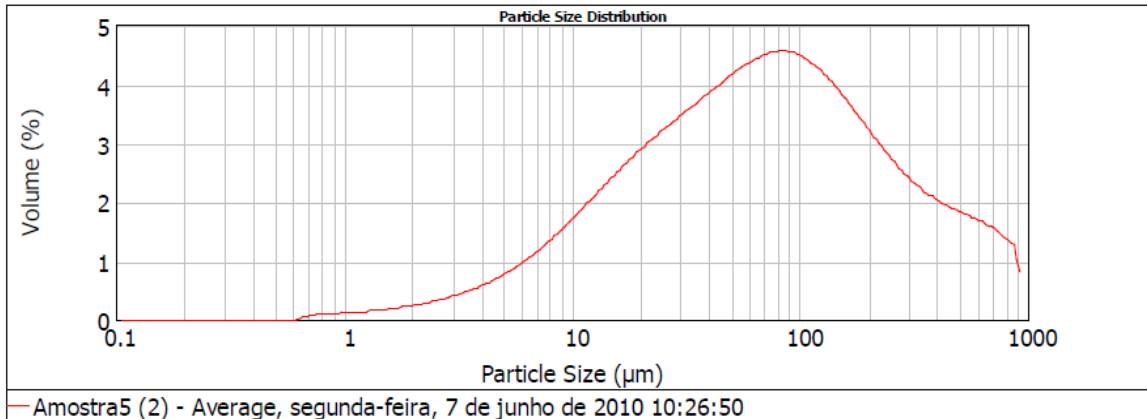


$D(0,5) = 102,51 \mu\text{m}$

FIG. 7.31 Amostra 2AI4

e) 2A15

Amostra 5

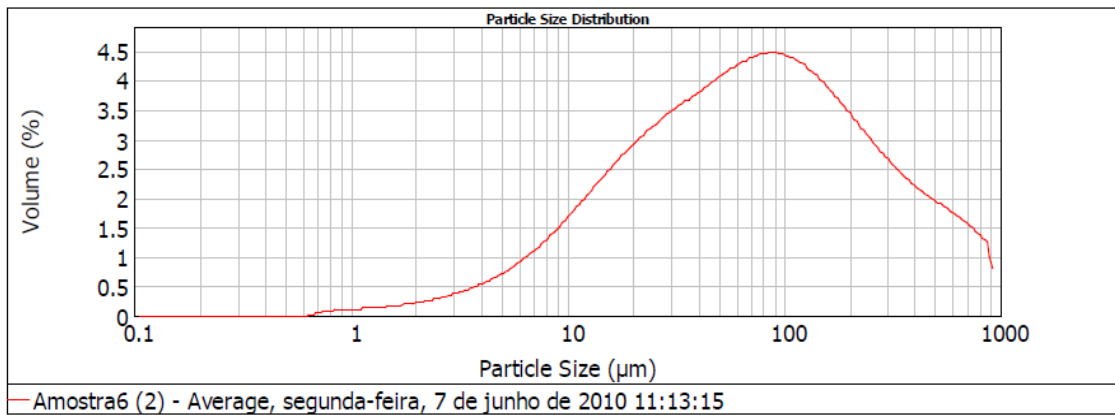


$D(0,5) = 98,54 \mu\text{m}$

FIG. 7.32 Amostra 2A15

f) 2A16

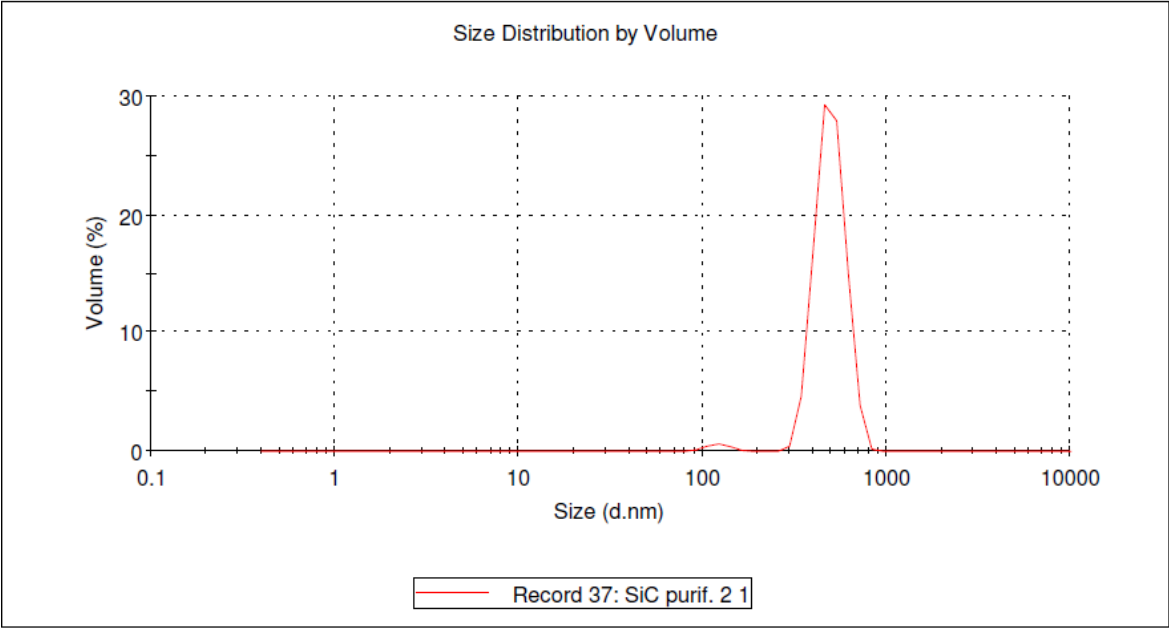
Amostra 6



$D(0,5) = 94,51 \mu\text{m}$

FIG. 7.33 Amostra 2A16

SiC APÓS MOAGEM E FLUORESCÊNCIA



$D(0,5) = 0,4\mu\text{m}$

7.5 APÊNDICE 5: FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS REFERENTES A MISTURA SiC COM Al_2O_3 - Y_2O_3

SC

a) Com purificação HCl

Determinações	Amostra (wt%)
Y_2O_3	0,593
Fe_2O_3	0,270
Cr_2O_3	0,450
SiC	86,072
Al_2O_3	1,614

b) Com purificação Água régia

Determinações	Amostra (wt%)
Y_2O_3	0,693
Fe_2O_3	0,210
Cr_2O_3	0,250
SiO_2	80,072
Al_2O_3	0,614

c) Sem purificação

Determinações	Amostra (wt%)
Y_2O_3	2,400
NiO	0,305
Fe_2O_3	2,401
Cr_2O_3	1,036
Cl	4,965
SiC	89,254
Al_2O_3	4,640

S1100

a) Com purificação: HCl

Determinações	Amostra (wt%)
Y ₂ O ₃	0,793
Fe ₂ O ₃	0,370
Cr ₂ O ₃	0,550
SiC	87,072
Al ₂ O ₃	1,914

b) Com purificação: Água régia

Determinações	Amostra (wt%)
Y ₂ O ₃	0,293
Fe ₂ O ₃	0,370
Cr ₂ O ₃	0,440
SiC	86,072
Al ₂ O ₃	1,614

c) Sem purificação

Determinações	Amostra (wt%)
Y ₂ O ₃	2,958
NiO	2,032
Fe ₂ O ₃	9,051
Cr ₂ O ₃	2,565
Cl	0,281
SiC	88,682
Al ₂ O ₃	4,432

S900

a) Com purificação: HCl

Determinações	Amostra (wt%)
Y ₂ O ₃	0,593
Fe ₂ O ₃	0,270
Cr ₂ O ₃	0,450
SiC	86,072
Al ₂ O ₃	1,614

m) Com purificação: Água régia

Determinações	Amostra (wt%)
Y ₂ O ₃	0,193
Fe ₂ O ₃	0,250
Cr ₂ O ₃	0,750
SiC	84,072
Al ₂ O ₃	1,614

n) Sem purificação

Determinações	Amostra (wt%)
Y ₂ O ₃	2,358
NiO	2,032
Fe ₂ O ₃	9,551
Cr ₂ O ₃	2,565
Cl	0,281
SiC	78,682
Al ₂ O ₃	4,432

S700

a) Com purificação: HCl

Determinações	Amostra (wt%)
Y ₂ O ₃	0,011
Fe ₂ O ₃	0,270
Cr ₂ O ₃	0,160
SiC	79,072
Al ₂ O ₃	1,614

b) Com purificação: Água régia

Determinações	Amostra (wt%)
Y ₂ O ₃	0,993
Fe ₂ O ₃	0,870
Cr ₂ O ₃	0,250
SiC	86,072
Al ₂ O ₃	0,619

c) Sem Purificação

Determinações	Amostra (wt%)
Y ₂ O ₃	1,380
NiO	0,445
Fe ₂ O ₃	5,037
Cr ₂ O ₃	1,350
SiC	88,682
Al ₂ O ₃	2,432

7.6 APÊNDICE 6 DENSIDADE CALCULADAS ATRAVÉS DA REGRA DAS MISTURAS PELO MÉTODO DE RIETVELD

a) 2AY2

Fases	Al ₂ O ₃	YAG	Total
<i>w_i</i> (%)	26,34	73,5	99,84
<i>ρ_i</i> (g/m ³)	3,95	4,56	4,38

b) 2AY3

Fases	Al ₂ O ₃	YAG	Total
<i>w_i</i> (%)	0	100	100
<i>ρ_i</i> (g/m ³)	3,95	4,56	4,56

c) 2AYC

Fases	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Total
<i>w_i</i> (%)	76,76	23,24	100
<i>ρ_i</i> (g/m ³)	3,95	5,03	4,15

d) S700

Fases	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	6H	3C	Total
<i>w_i</i> (%)	14,03	0,67	24,95	60,36	100
<i>ρ_i</i> (g/m ³)	3,95	5,03	3,21	3,21	3,30

e) S900

Fases	Al ₂ O ₃	YAG	6H	3C	Total
<i>w_i</i> (%)	14,71	7,08	23,79	54,42	100
<i>ρ_i</i> (g/m ³)	3,95	4,56	3,21	3,21	3,37

f) S1100

Fases	Al ₂ O ₃	YAG	6H	3C	Total
<i>w_i</i> (%)	0	5,25	23,79	54,42	100
<i>ρ_i</i> (g/m ³)	3,95	4,56	3,21	3,21	3,26

g) SC

Fases	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	6H	3C	Total
<i>w_i</i> (%)	14,11	0,09	26,56	59,24	100
<i>ρ_i</i> (g/m ³)	3,95	5,01	3,21	3,21	3,30

S700- sinterizado

Fases	Al ₂ O ₃	YAG	6H	3C	Total
wi (%)	0	1,05	33,86	65,09	100
pi(g/m ³)	3,95	4,56	3,21	3,21	3,14

S900 - sinterizado

Fases	Al ₂ O ₃	YAG	6H	3C	Total
wi (%)	0	0,55	28,83	70,62	100
pi(g/m ³)	3,95	4,56	3,21	3,21	3,22

S1100 - sinterizado

Fases	Al ₂ O ₃	YAG	6H	3C	Total
wi (%)	0	0,11	29,67	67,11	100
pi(g/m ³)	3,95	4,56	3,21	3,21	3,21

SC - sinterizado

Fases	Al ₂ O ₃	YAG	6H	3C	Total
wi (%)	0	13,78	26,11	60,11	100
pi(g/m ³)	3,95	4,56	3,21	3,21	3,20

7.7 APÊNDICE 7: DENSIDADE RELATIVA DOS CORPOS VERDES E A DENSIDADE TEÓRICA

a) Densidade relativa dos corpos verdes

Composto	Densidade (%)	DP*(x10 ²)
SiC700	55,3157	0,7627
SiC900	54,26218	0,1036
SiC1100	59,22875	0,15289
SiCcomercial	52,97181	0,2018

b) Densidade teórica

Fases	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	6H	3C	Total
w _i (%)	10	-	90	100
ρ _i (g/m ³)	4,30	3,21	3,21	3,29

7.8 APENDICE 8: RESULTADOS DE DENSIDADE (d.m.a.) E POROSIDADE APARENTE (p.a.)

a) Densidades dos corpos sinterizados

Amostras	d.m.a (g/m ²)	DP	prel (%)	DP	p.a.(%)	DP
S700	2,764472	0,010188	83,77189	0,308718	1,803118	0,095475
S900	2,910562	0,032674	86,36684	0,969566	1,533644	0,064075
S1100	2,917575	0,008771	89,49615	0,269035	1,864027	0,124911
SC	2,427382	0,010845	73,55704	0,328623	8,778762	0,477331

7.9 APENDICE 9: ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Area Superficial (m ² /g)	Amostras
11,8586	2AY700
12,7120	2AY900
13,7334	2AY1100
4,02	Y ₂ O ₃ como recebido
1,02	Al ₂ O ₃ como recebido
5,35	2AYC
8,5929	SiC como recebido
9, 876	S700
10, 392	S900
10, 567	S1100
7,436	SC

7.10 APENDICE 10: RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA

Amostra	Retração de diâmetro (%)	DP	Perda de massa (%)	DP
S700	17,74204	0,045783	16,75967	0,025771
S900	20,96415	0,013954	18,65295	0,026871
S1100	21,67436	0,007694	17,76268	0,029771
SC	9,011913	0,009213	21,43177	0,035771

8 ANEXO

8.1 CONDIÇÕES DE ADITIVAÇÃO DO SiC

Aditivos	Adição (% em peso)	Composição (% em peso)
Al_2O_3 _a	5,10,15,20 e 30	-
Al_2O_3 - Y_2O_3 _a	10,15,20, 25 e 30	43:57 Al_2O_3 - Y_2O_3
Al_2O_3 - Y_2O_3 _a	10	62:38 Al_2O_3 - Y_2O_3
Al_2O_3 - Y_2O_3 _a	10	40:60 Al_2O_3 - Y_2O_3
Al_2O_3 - Y_2O_3 _a	16	43:57 Al_2O_3 - Y_2O_3
Al_2O_3 - Y_2O_3 _a	7,5	63:37 Al_2O_3 - Y_2O_3
Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO _a	10	70:20: 10 Al_2O_3 : Y_2O_3 :CaO
Al_2O_3 - Y_2O_3 _a	5,10,15,20	60:40 Al_2O_3 : Y_2O_3
Al_2O_3 - Y_2O_3 _a	10	60:40 Al_2O_3 : Y_2O_3
Al-B-C	5,6	3:0,62 Al:B:C
AlN- Y_2O_3	14	-
Al_2O_3 - Y_2O_3 -B-C	0,8-12	-
Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO	10	70:20:10 Al_2O_3 : Y_2O_3 :CaO
YAG	23	-
YAG	23	-
YAG	7 E 15	-

Adaptado de (LIMA, 2006)

8.2 ANEXO 2: CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO

Aditivo	Peso (%)	Temperatura (°C)	Densidade (%)	Tempo(min)
Al_2O_3 _a	10%	1975 à 2025	>99	60
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ _b	10%	2100	96,8	30
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ _c	0 e 20%	1800	99	30
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ _d	10%	2000	99,2	120
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ _e	10	1850	97,4	5 a 20
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ _f	10	1875	96,3	30
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ _g	6,95	1780	99	30 e 120

Referências: a – (LANGE, 1975), b – (OMORI, 1982), c- (KIM, 1990), d - (LEE, 1994) , e (ÂNGELO, 1997) ,f – (MAGNANI, 2000), g – (SANTOS, 2003)