

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

GISELE TEIXEIRA SALEIRO

SINTERIZAÇÃO DE SIC COM ADITIVOS PRODUZIDOS POR SHS

Rio de Janeiro

2017

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GISELE TEIXEIRA SALEIRO

SINTERIZAÇÃO DE SIC COM ADITIVOS PRODUZIDOS POR SHS

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Orientador: Cel Eduardo Sousa Lima, D.C.

Co-Orientador: Célio Albano da Costa Neto, Ph. D.

Rio de Janeiro
2017

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GISELE TEIXEIRA SALEIRO

SINTERIZAÇÃO DE SIC COM ADITIVOS PRODUZIDOS POR SHS

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Cel Eduardo de Sousa Lima D. SC. do IME

Co- orientador: Prof. Célio Albano da Costa Neto – Ph. D. da UFRJ

Aprovada em 12 de dezembro de 2017 pela seguinte Banca Examinadora:

Cel Eduardo de Sousa Lima D. SC. do IME- Presidente

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

Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo- D. Sc do IME

Pesq. Jheison Lopes dos Santos – D.C. do IME

Prof. José Brant de Campos - D. Sc. da UERJ

Pesq. Maria Aparecida Pinheiro dos Santos – D.Sc. do IPqM

Rio de Janeiro
2017

"Decidi não caminhar à sombra de alguém. Se eu fracassar ou obtiver sucesso, terei vivido acreditando em mim". (**Whitney Houston**)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me guiado e iluminado durante toda a jornada não me deixando desistir dos meus objetivos.

Aos meus pais Luiz Carlos Coutinho Saleiro e Edna Teixeira Saleiro por serem minha base, meu exemplo e, sobretudo por acreditarem no meu sucesso. Amo vocês!

Ao meu esposo Alisson Nascimento por estar ao meu lado em todos os momentos e apoiar os meus estudos.

Ao meu irmão Rodrigo Saleiro pelo carinho, amizade e incentivo durante a minha vida acadêmica.

Aos demais familiares por compreenderem minha ausência em alguns eventos.

Aos meus amigos de quatro patas pela companhia nas madrugadas de intensa escrita, Spot e Dóris.

As minhas amigas Juracy Sayão e Mônica Braga, pelo apoio nas etapas de português e inglês.

As minhas amigas Mirna Miguel, Renata Oliveira, Maria Cecília Trannin, Karina Garcia, Geórgia Vicente, Simara Ferreira e Eliana Sgarbi pelo carinho e momentos de descontração essenciais para seguir em frente.

Aos amigos Ary Gama, João Roberto Nascimento, Sandra Regina Gois, Marilza Sampaio, Lélío Rodrigues, Wagner Zanco, Marcio Vicente e Washington Nunes pelo incentivo e apoio nesta minha jornada.

Aos meus amigos do IME, Lúcio Fábio, Nicki Moraes, Bárbara Vaz e Eustáquio Baeta pelos dias de estudo e apoio nas disciplinas e aos amigos Danúbia Bordim, Danilo Gonçalves, Jheison Lopes e Rubens pelo amparo durante as práticas e técnicas nos experimentos.

Aos professores Sérgio Neves, Leila Cruz, André Ben Hur, Carlos Elias e Henrique Louro pelos conhecimentos adquiridos nas disciplinas e nos laboratórios.

Aos meus orientadores Cel Eduardo de Sousa Lima (IME) e professor Célio Albano da Costa Neto (UFRJ) pelos conhecimentos, paciência e, sobretudo apoio nesta pesquisa.

Ao amigo Victor Ramos UERJ pelas análises de raios X e ao professor e amigo José Brant pelos conhecimentos e análises de Rietveld.

A professora Marília UERJ pelo uso do laboratório para ensaio de dureza.

A sargento Michele Simões pelas análises de infravermelho.

Ao Professor Francisco Cristóvão de Melo, do CTA pela sinterização do material.

Ao professor Cel Alaelson Vieira pelos ensinamentos e aquisição de insumos para o ensaio de velocidade residual.

Ao engenheiro Joel e Dr. Flávio, do IME, pela ajuda na microscopia eletrônica.

Ao CAEx (Centro de Avaliações do Exército), pela disponibilidade na realização dos ensaios balísticos, em especial ao Capitão Édio.

Ao IPqM (Instituto de Pesquisas da Marinha), especialmente à pesquisadora Maria Aparecida pelas análises preliminares de tamanho de partícula.

Aos técnicos do laboratório multiusuário da UFRJ pelas análises de tamanho de partícula nanométrica.

A empresa Almatís pela doação de alumina CT 3000.

Ao CNPq pelo suporte financeiro desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	14
LISTA DE SIGLAS.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 POSICIONAMENTO	19
1.2 JUSTIFICATIVA.....	19
1.3 OBJETIVO.....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 REAÇÕES EXOTÉRMICAS E O SHS	21
2.2 SÍNTESE POR COMBUSTÃO AUTO SUSTENTADA EM ALTAS TEMPERATURAS (SHS).....	21
2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES DO SHS.....	22
2.4 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO (SCS).....	23
2.5 CARBETO DE SILÍCIO	27
2.6 ESTRUTURA CRISTALINA DO CARBETO DE SILÍCIO	28
2.6.1 CARBETO DE SILÍCIO CÚBICO	29
2.6.2 CARBETO DE SILÍCIO HEXAGONAL	30
2.7 TRANSFORMAÇÕES DE FASE.....	32
2.8 ROTAS DE PRODUÇÃO DO SIC	33
2.8.1 PRODUÇÃO EM PÓ	33
2.8.1.1 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA	33
2.8.1.2 SHS	35
2.8.1.3 SÍNTESE POR FASE GASOSA.....	36
2.8.2 CONVERSÃO POLIMÉRICA	37
2.8.3 CVD.....	38
2.9 SINTERIZAÇÃO	39
2.9.1 REAÇÃO POR SINTERIZAÇÃO	39
2.9.2 FORÇA MOTRIZ PARA SINTERIZAÇÃO	39
2.9.3 TIPOS DE SINTERIZAÇÃO.....	40
2.9.3.1 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO.....	41
2.9.3.2 SINTERIZAÇÃO EM FASE LÍQUIDA.....	43
2.9.4 SINTERIZAÇÃO DO SIC	44
2.10 O SISTEMA ALUMINA-ÍTRIA	47
2.10.1 ASPECTOS GERAIS.....	47
2.10.2 DIAGRAMA DE FASES	47
2.11 SISTEMA DE BLINDAGEM MULTICAMADA	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	51
3.2 PREPARAÇÃO DO PÓ NANOMÉTRICO	52
3.3 PRODUÇÃO DE ÓXIDOS DE ALUMINA E ÍTRIA EM LARGA ESCALA POR SHS	56
3.4 CARACTERIZAÇÃO	57

3.4.1	AREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	57
3.4.2	ANÁLISE POR INFRAVERMELHO	58
3.4.3	TAMANHO DE PARTÍCULA	59
3.4.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA	60
3.4.5	FASES CRISTALINAS	60
3.4.6	ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	61
3.4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	62
3.5	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE SIC	62
3.6	PRENSAGEM DOS CORPOS VERDES CILÍNDRICOS.....	66
3.7	PRENSAGEM DOS CORPOS DE PROVA HEXAGONAIS	67
3.8	SINTERIZAÇÃO	68
3.9	DENSIDADE E POROSIDADE.....	68
3.10	RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA	69
3.11	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	70
3.11.1	PREPARAÇÃO CERAMOGRAFICA	70
3.11.2	DUREZA VICKERS	71
3.11.3	DUREZA KNOOP	74
3.11.4	TENACIDADE À FRATURA	75
3.12	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA O ENSAIO BALÍSTICO	76
3.13	ENSAIO DE VELOCIDADE RESIDUAL.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
4.1	ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DAS FASES CRISTALINAS.....	79
4.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA	82
4.3	ANÁLISE DE INFRAVERMELHO E EDS.....	83
4.4	ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA.....	86
4.5	MORFOLOGIA DO PÓ.....	87
4.6	CÁLCULO DO PERCENTUAL DE LIGANTE.....	90
4.7	PROCESSAMENTO DOS CORPOS DE PROVA	91
4.8	SINTERIZAÇÃO	93
4.9	DENSIDADE TEÓRICA	95
4.10	AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO E SINTERIZAÇÃO.....	96
4.11	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	99
4.11.1	MORFOLOGIA DOS CORPOS CILÍNDRICOS.....	99
4.11.2	MORFOLOGIA DAS PLACAS HEXAGONAIS	101
4.12	DUREZA	108
4.13	COMPORTAMENTO BALÍSTICO	112
5	CONCLUSÕES.....	118
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
7	REFERÊNCIAS.....	121
8	APÊNDICES	132
8.1	APÊNDICE 1: TRATAMENTO TÉRMICO DOS PÓS	132
8.2	APÊNDICE 2: ANÁLISE QUALITATIVA DOS PÓS COMO RECEBIDOS	134

8.3	APÊNDICE 3: ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DAS AMOSTRAS	135
8.4	APÊNDICE 4: ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA.....	140
8.5	APÊNDICE 5: CORPOS VERDES	142
8.6	APÊNDICE 6: CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS	144
8.7	APÊNDICE 7: EDS.....	145
8.8	APÊNDICE 8: DUREZA	148
8.9	APÊNDICE 9: ENSAIO DE VELOCIDADE RESIDUAL.....	149
8.10	APÊNDICE 10: GRÁFICOS DE VELOCIDADE RESIDUAL.....	150

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Fluxograma método SHS	22
FIG. 2.2 Glicina.....	24
FIG. 2.3 Exemplos de componentes à base de SiC (HEXOLOY, 2017).....	27
FIG. 2.4 Estrutura tetraédrica do SiC ₄ ou Si ₄ C (CHIMELLI, 2010)	28
FIG. 2.5 Duas duplas camadas paralelas e antiparalelas, respectivamente, projetadas no plano (LIMA, 2006).....	30
FIG. 2.6 Estrutura Blenda de Zinco (CHIMELLI, 2010).....	31
FIG. 2.7 Estrutura da Wurtzita (UFRJ,2016).....	31
FIG. 2. 8 Esquema de ocupação de posições (A, B e C) (KIMOTO, 2014)	32
FIG. 2.9 Estruturas do SiC (a) 3C-SiC, (b) 4H-SiC, e (c), 6H-SiC (KIMOTO, T. 2014)	32
FIG. 2.10 Forno processo Acheson (GUPTA, 2001).....	33
FIG. 2.11 Fluxograma do processo Acheson	34
FIG. 2.12 Esquema simplificado processo Acheson (ABEL, 2009).....	35
FIG. 2.13 Nanopartículas produzidas por processo de fase vapor (SWIHART, 2003)	36
FIG. 2.14 Fibras de NICALON (INDUSTRIES UBE, 2017).....	37
FIG. 2.15 Metiltriclorosilano	38
FIG. 2.16 Processos de densificação e coarsening (BARSOUM, 2003).	40
FIG. 2.17 Sinterização em estado sólido (BARSOUM, 2003)	40
FIG. 2.18 Sinterização em fase líquida (BARSOUM, 2003).....	41
FIG. 2.19 Estágio inicial da sinterização (BANSAL & BOCCACCINI, 2012).	41
FIG. 2.20 Estágio intermediário da sinterização (BANSAL & BOCCACCINI, 2012).....	42
FIG. 2.21 Estágio final da sinterização (BANSAL & BOCCACCINI, 2012).....	42
FIG. 2.22 Micrografias dos estágios da sinterização em estado sólido (a), intermediário (b) e final (c) de sinterização (RAHAMAN, 2003).	43
FIG. 2.23 Microestruturas típicas observadas durante a sinterização no estado sólido (a) e na fase líquida (b) (KANG, 2005).	44
FIG. 2.24 Diagrama de Fases (PARTHASARATY, 2008)	48
FIG. 3.1 Balança Eletrônica Gehaka	52
FIG. 3.2 Placa de Aquecimento IKA RCT.....	53
FIG. 3.3 Tratamento Térmico 1000°C.....	55
FIG. 3.4 Disposição das amostras no forno JUNG	55
FIG. 3.5 Espectro de Radiação Eletromagnética (LEITE, 2012).....	58

FIG. 3.6 Pastilha para análise de infravermelho	59
FIG. 3.7 Agitação da mistura no agitador FISATOM.....	64
FIG. 3.8 Acondicionamento da mistura para secagem.....	65
FIG. 3.9 Matriz para a prensagem dos corpos cilíndricos.....	66
FIG. 3.10 Corpos verdes cilíndricos.....	67
FIG. 3.11 Corpos verdes hexagonais	67
FIG. 3.12 Princípio de Arquimedes	69
FIG. 3.13 Amostras embutidas em baquelite	70
FIG. 3.14 Desbaste e politriz Arotec.....	71
FIG. 3.15 Representação esquemática do ensaio de dureza Vickers (GARCIA, 2012)	72
FIG. 3.16 Durômetro Shimadzu	73
FIG. 3.17 Padrões de indentação Vickers (Adaptado de Garcia, 2012).....	74
FIG. 3.18 Fratura por indentação (LIMA, 2006)	75
FIG. 3.19 Sistema de Blindagem (Adaptado GONÇALVES,2017)	77
FIG. 3.20 Sistema para o ensaio de velocidade residual.....	78
FIG. 3.21 Provette	78
FIG. 4.1 Difratoograma do pó de ítria.....	79
FIG. 4.2 Análise comparativa de DSC do pó comercial com o pó produzido por SHS tratado termicamente	82
FIG. 4.3 Análise de DSC do pó produzido por SHS sem tratamento térmico.....	83
FIG. 4.4 Análise de Infravermelho da amostra A5	84
FIG. 4.5 Análise de Infravermelho da amostra A5T2.....	84
FIG. 4.6 EDS da amostra A5.....	85
FIG. 4.7 EDS da amostra A5T2	85
FIG. 4.8 Tamanho de partícula do pó de ítria comercial.....	86
FIG. 4.9 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de ítria comercial	87
FIG. 4.10 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de alumina comercial.....	88
FIG. 4.11 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura pó A5T1	88
FIG. 4.12 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura pó A5T2.....	89
FIG. 4.13 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura pó SHS à 1400°C	89
FIG. 4.14 Curva de compactação de SiC 1	91
FIG. 4.15 Curva de compactação de SiC 2	92
FIG. 4.16 Curva de compactação de SiC 3	92

FIG. 4.17	Corpos de prova cilíndricos sinterizados à 1950°C	93
FIG. 4.18	Corpo de prova cilíndrico com defeitos.....	93
FIG. 4.19	Corpo de prova hexagonal sinterizado à 1950°C	94
FIG. 4.20	Corpo de prova hexagonal com defeito	94
FIG. 4.21	Liberação de gases NO _x	97
FIG. 4.22	(a) e (b) Micrografias das amostras cilíndricas de SiC aditivado com pós comerciais	99
FIG. 4.23	(a) e (b) Micrografias das amostras cilíndricas de SiC aditivado com pós produzidos por SHS e tratados termicamente a 1200°C	100
FIG. 4.24	(a) e (b) Micrografias das amostras cilíndricas de SiC aditivado com pós produzidos por SHS sem tratamento térmico	100
FIG. 4.25	(a) e (b) Micrografias das amostras hexagonais de SiC aditivado com pós comerciais.....	101
FIG. 4.26	(a) e (b) Micrografias do EDS das amostras hexagonais de SiC aditivado com pós comerciais.....	102
FIG. 4.27	(a) e (b) Análise de EDS das amostras hexagonais de SiC aditivado com pós comerciais dos pontos 29 e 30 respectivamente.....	102
FIG. 4.28	(a) e (b) Micrografias das amostras hexagonais de SiC aditivado com pós de SHS tratados a 1200°C.....	103
FIG. 4.29	Micrografia EDS da amostra hexagonal de SiC aditivado com pós de SHS tratados termicamente a 1200 °C.	103
FIG. 4.30	Análise de EDS das amostras hexagonais de SiC aditivado com pó SHS tratado termicamente a 1200°C (ponto 31).....	104
FIG. 4.31	Análise de EDS das amostras hexagonais de SiC aditivado com pó SHS tratado termicamente a 1200°C (ponto 32).....	104
FIG. 4.32	(a) e (b) Micrografias do corpo de prova hexagonal de SiC aditivado com pós sem tratamento térmico.....	105
FIG. 4.33	Micrografia EDS do corpo de prova hexagonal de SiC aditivado com pós de SHS sem tratamento térmico	105
FIG. 4.34	Análise de EDS do corpo de prova hexagonal de SiC aditivado com pó SHS (ponto 36).....	106
FIG. 4.35	Mapeamento rápido (a) SiC1 (b) SiC2 e (c) SiC3.....	106
FIG. 4.36	Amostra SiC3.....	107

FIG. 4.37 Dureza amostra SiC1	108
FIG. 4.38 Dureza da amostra SiC2	109
FIG. 4.39 Dureza por microindentações nas cargas de 2,942, 4,903 e 9,807 N	109
FIG. 4.40 Microdureza Knoop da amostra SiC1.....	110
FIG. 4.41 Microdureza Knoop da amostra SiC2.....	110
FIG. 4.42 Dureza por microindentação Knoop nas cargas de 2,942, 4,903 e 9,807 N.....	111
FIG. 4.43 Fragmentos do corpo de prova hexagonal	113
FIG. 4.44 Micrografia corpo de prova 1 SiC2	115
FIG. 4.45 Micrografia corpo de prova 2 SiC2	115
FIG. 4.46 Micrografia corpo de prova 1 SiC1	116

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Óxidos preparados por SCS	26
TAB. 2.2 Propriedades do SiC	28
TAB. 2.3 Politipos do SiC.....	29
TAB. 2.4 Propriedades dos compostos do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3	49
TAB. 3.1 Reagentes	51
TAB. 3.2 Preparação das Amostras	54
TAB. 3.3 Simbologia das Amostras.....	56
TAB. 3.4 Proporções Estequiométricas	57
TAB. 3.5 Tabela adição em peso de aditivos	63
TAB. 3.6 Vantagens e desvantagens da fibra de aramida.....	76
TAB. 3.7 Painéis de blindagem.....	77
TAB. 4.1 Quantificação das fases cristalinas e tamanho de cristalito.....	81
TAB. 4.2 Análise de Tamanho de Partícula.....	87
TAB. 4.3 Produção de óxidos de alumina e ítria	90
TAB. 4.4 Percentual de Ligante	90
TAB. 4.5 Análise de Rietveld	95
TAB. 4.6 Corpos de Prova Hexagonais	97
TAB. 4.7 Retração Volumétrica e Perda de Massa.....	98
TAB. 4.8 Identificação do Mapeamento Rápido.....	107
TAB. 4.9 Propriedades Mecânicas e Físicas	111
TAB. 4.10 Ensaio de Velocidade Residual	113
TAB. 4.11 Propriedades Mecânicas X Comportamento Balístico.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

CVD	–	Chemical Vapor Deposition (“Deposição química por vapor”)
SHS	–	<i>Self Propagating High Temperature Synthesis</i> (“Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura”)
YAG	–	Yttrium Aluminum Garnet
YAP	–	Yttrium Aluminum Perovskite
YAM	–	Yttrium Aluminum Moniclinic

SÍMBOLOS

°C	–	graus Celsius
μm	–	micrometro
cm	–	centímetro
g	–	grama
GPa	–	giga Pascal
HV	–	dureza Vickers
kg	–	quilograma
K	–	Kelvin
m	–	metro
mm	–	milímetros
MPa	–	mega Pascal
N	–	Newton
s	–	segundo
β-SiC	–	beta carbeto de silício (cúbico)
α-SiC	–	alfa carbeto de silício (hexagonal e romboédrico)
E	–	módulo de elasticidade
ν	–	coeficiente de Poisson
K _{IC}	–	tenacidade à fratura
G	–	Módulo de Cisalhamento
K	–	Módulo Volumétrico

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
CTA	Centro Técnico Aeroespacial
IME	Instituto Militar de Engenharia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

RESUMO

Esta pesquisa promoveu a produção de pós nanométricos de alumina e de ítria por SHS (“Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura”) e seu emprego como aditivo de sinterização do SiC (carbeto de silício).

O desempenho do SiC sinterizado com estes aditivos e com pós comerciais foram avaliados a partir das mesmas condições de processamento. Desta forma, o objetivo deste trabalho é melhorar as propriedades mecânicas do SiC com o emprego de aditivos nanométricos diminuindo os custos do processo pela possibilidade de temperaturas e tempos menores de sinterização do que aqueles usados atualmente.

A produção de óxidos cerâmicos de alumínio e de ítrio pela técnica de SHS com uso de um único combustível não tem referências na literatura, bem como a sua utilização como aditivos de sinterização do SiC e testes de comportamento balístico. O trabalho também visa comparar os aditivos produzidos com e sem tratamento térmico com os pós comerciais.

Os reagentes e o combustível utilizados foram diluídos em água, e a reação ocorreu em uma placa de aquecimento com temperatura controlada. Os pós resultantes da combustão sofreram tratamentos térmicos em quatro temperaturas distintas (1000°C, 1200°C, 1400°C e 1600°C) cujas rampas são apresentadas no APÊNDICE 1.

Após o tratamento térmico as amostras foram analisadas por difratometria de raios-X a fim de verificar as fases presentes e quantificadas pelo método de Rietveld, com o auxílio do software TOPAS. As análises demonstraram a possibilidade de formação de alumina nanométrica e de YAG (Yttrium Aluminum Garnet) na temperatura de 1200°C.

Os resultados demonstraram que apenas na temperatura de 1200 °C houve formação de YAG em um quantitativo de 70% em escala nanométrica. Na temperatura abaixo de 1200 °C foi possível observar alumina nanométrica, mas não a fase YAG. Nas temperaturas acima de 1200°C foi possível encontrar a fase YAG, porém não foi possível manter a escala nanométrica.

ABSTRACT

This research promoted the production of nanometric alumina and yttria powders by SHS ("Self-Sustained High-Temperature Combustion Synthesis") and their use as SiC sintering additive (silicon carbide).

The performance of SiC sintered with these additives and with commercial powders were evaluated from the same processing conditions. In this way, the objective of this work is to improve the mechanical properties of SiC with the use of nanometric additives, reducing the costs of the process by the possibility of temperatures and shorter times of sintering than those currently used.

The production of aluminum oxide and yttrium oxides by the SHS technique using a single fuel has no references in the literature, as well as its use as SiC sintering additives and ballistic behavior tests. The work also aims to compare the additives produced with and without heat treatment with commercial powders.

The reagents and fuel used were diluted in water, and the reaction occurred on a temperature controlled heating plate. The resulting powders of the combustion were heat treated at four different temperatures (1000°C, 1200°C, 1400°C and 1600°C) whose ramps are presented in APPENDIX 1.

After the heat treatment the samples were analyzed by X-ray diffractometry in order to verify the phases present and quantified by the Rietveld method, with the aid of TOPAS software. The analysis demonstrated the possibility of formation of nanometric alumina and YAG (Yttrium Aluminum Garnet) at a temperature of 1200°C.

The results showed that only at the temperature of 1200 °C there was YAG formation in a quantitative of 70% in nanoscale. At the temperature below 1200 ° C it was possible to observe nanometric alumina, but not the YAG phase. At temperatures above 1200°C it was possible to find the YAG phase, but it was not possible to maintain the nanometric scale.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO

O carbetto de silício é um importante material cerâmico estrutural por apresentar uma combinação única de propriedades, tais como: alta resistência à oxidação, resistência em temperaturas elevadas, alta resistência ao desgaste, elevada condutividade térmica e resistência ao choque térmico (IZHEVSKYI, 2000).

O SiC é um composto formado por ligações predominantemente covalentes entre o Si e o C. A sinterização deste material é impossível, a não ser que sejam utilizados aditivos. Este fato se deve a alta razão entre a energia de contorno de grão e a energia de superfície do SiC, que impede altas densidades na sinterização. Os aditivos mais utilizados são: nitreto de alumínio ou óxido de alumínio, óxidos de ítrio e de silício (GODOY, 2005) (LIMA, 2006).

O SHS (“Self Propagating High Temperature Synthesis”) é um método de combustão homogênea que tem por objetivo a produção de nanopartículas através do aquecimento de nitratos dissolvidos em água na presença de combustível. A vantagem desse método é a produção de partículas em escala nanométrica de alumina com alta pureza com distribuição homogênea (TONIOLO, 2004).

Esta pesquisa utilizou o método SHS para produzir pós nanométricos de alumina e ítria tratados termicamente em quatro temperaturas distintas 1000, 1200, 1400 e 1600 °C.

1.2 JUSTIFICATIVA

Não há relatos na literatura de pesquisas envolvendo a produção de pós nanométricos de alumina e ítria por SHS utilizando apenas um único combustível. Os óxidos de alumina e ítria são excelentes aditivos para as cerâmicas avançadas que diminuem o tempo de sinterização e melhoram as propriedades destes materiais, porém são materiais de alto custo.

Outro fator interessante é a possibilidade do melhoramento das propriedades mecânicas das placas de carbeto de silício utilizadas com a função de blindagens balísticas com a alta absorção de energia e destruição do projétil 7,62 mm.

1.3 OBJETIVO

O objetivo principal desta pesquisa é produzir pós nanométricos utilizando o método SHS com temperatura controlada a partir de nitratos de alumínio e de ítrio dissolvidos em água e glicina como combustível do processo de combustão. Estes pós deverão ter qualidade melhor ou igual à dos pós comerciais.

Estes pós serão utilizados como aditivo de sinterização do SiC. Os corpos de prova deste processo serão comparados aos corpos de prova compostos de aditivos de sinterização comercial através da avaliação de propriedades físicas e mecânicas. A análise qualitativa destes pós será constatada a partir de análises microestrutural, propriedades físicas, químicas, mecânicas e balísticas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REAÇÕES EXOTÉRMICAS E O SHS

O estudo sobre a produção de pós nanométricos é uma das áreas mais promissoras em relação ao desenvolvimento de tecnologias. O estímulo as pesquisas resultam do controle das propriedades através da dimensão da partícula. Os materiais nanométricos apresentam escala de 1 à 100 nm em uma de suas dimensões, porém as variações de propriedades de valor significativo ocorrem no intervalo de 1 à 10 nm e estão relacionadas ao tipo de ligação química presente no cristal (TONIOLLO, 2005). Uma das formas de produzir pós nanométricos é a síntese por combustão em altas temperaturas.

O aproveitamento do calor oriundo de reações exotérmicas tem sido ao longo dos anos uma forte estratégia utilizada para a produção ou melhoramento de materiais. A síntese por combustão pode ocorrer de maneira convencional ou induzida com o uso de lasers por exemplo. Alguns métodos de síntese por combustão são: síntese de reação induzida por choque (SRS), síntese de combustão ativada termicamente (TACS), sinterização seletiva a laser (SLS), síntese por combustão em altas temperaturas (SHS), entre outros (MORSI, 2012).

2.2 SÍNTESE POR COMBUSTÃO AUTO SUSTENTADA EM ALTAS TEMPERATURAS (SHS)

A síntese de combustão auto sustentada em altas temperaturas, SHS é um método de combustão homogênea, no qual ocorre a propagação da onda pela mistura heterogênea (ROGASHEV, 2007). Esse método tem por objetivo a produção de nanopartículas através do aquecimento via reações exotérmicas (MUNIR, 1988). O método consiste em aquecer um pó compactado em um forno por explosão térmica até que a reação de combustão ocorra em toda a amostra. É importante destacar que durante o processo ocorre grande liberação de gases (KINGSLEY, 1988).

O método SHS tem despertado muito interesse devido ao seu baixo custo e eficiência energética. Destaca-se que este processo pode ocorrer de duas maneiras reacionais distintas: a propagação e homogênea. Na primeira, a mistura sofre uma ignição local e logo após uma onda de combustão. No segundo caso, combustão homogênea a amostra sofre combustão por toda a sua extensão de forma simultânea (PATIL, 1997) (UPASANI, 2017). Um problema encontrado neste processo é alta porosidade que ocorre como consequência da volatilização de gases e impurezas (MORANCAIS, 2003) (LIMA, 2000).

2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES DO SHS

As reações do método SHS podem ser classificadas de acordo com o estado físico do reagente na máxima temperatura que o sistema pode atingir, chamada de temperatura adiabática. São elas: reação sólido-sólido, sólido-líquido, líquido-líquido e sólido (líquido)-gás, sendo a mais comum a reação sólido-sólido (LIMA, 2000) (SUBRAHMANYAM, 1992).

Optou-se por utilizar nessa pesquisa a reação líquido-líquido, também conhecida como SCS (Síntese por Combustão em Solução) (TONIOLO, 2005). Esta abordagem usa a combustão auto sustentada em soluções aquosas de metal solúvel em água, nitratos e combustíveis (aminas, ácidos e aminoácidos) para produzir materiais de óxido nanoescala (MANUKYAN, 2017). O fluxograma (FIG. 2.1) descreve um breve passo a passo do processo que será utilizado nessa pesquisa.

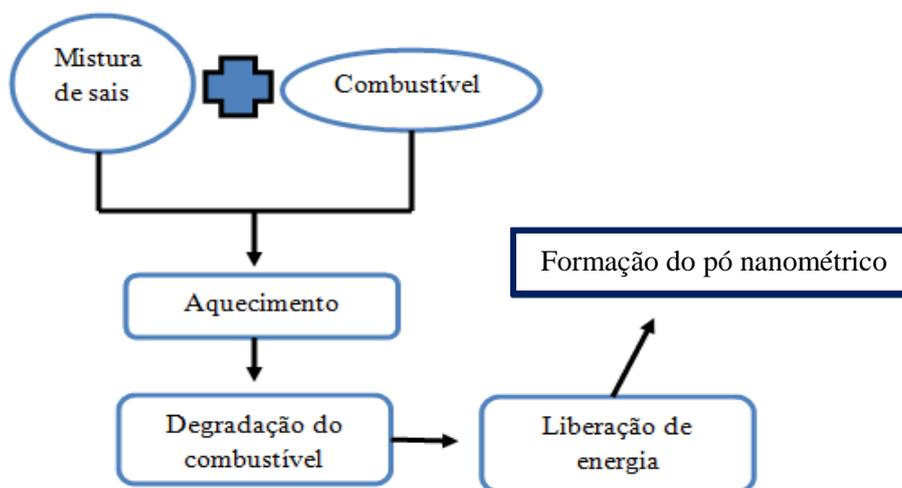


FIG. 2.1 Fluxograma método SHS

É interessante destacar que as razões estequiométricas também são de extrema importância no processo, pois qualquer inconsistência pode resultar em uma combustão incompleta (TONIOLO, 2005) (YADAV, 2011).

A geração de gases é outro fator importante a ser verificado, pois o grande volume de gases pode vir a dissipar o calor dificultando o aumento da temperatura do processo (KINGSLEY J, 1992), destaca-se a formação de óxidos de nitrogênio em grandes quantidades (MANUKYAN, 2017), que nessa pesquisa é identificada pela fumaça de cor amarelo-amarronzado. É interessante destacar que as razões estequiométricas são de extrema importância no processo, pois qualquer inconsistência pode resultar em uma combustão incompleta.

2.4 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO (SCS)

A síntese por combustão em solução também conhecida como síntese auto propagante ou auto ignição é um método não convencional para a produção de diversos materiais, tais como: ferrita, zircônia e alumina com o uso de nitratos como precursores (DA SILVA, 2012). O SCS é uma técnica que apresenta baixo custo e bons resultados na produção de pós nanométrico, pois os nitratos apresentam solubilidade em água, o que promove uma excelente homogeneidade na mistura e baixo ponto de fusão (TONIOLO, 2005) (CIVERA, 2003).

Alguns parâmetros podem influenciar o processo SCS, entre eles está à quantidade de oxidante, o tipo de combustível, a razão entre o combustível e o oxidante, a temperatura e no caso da combustão em solução com o uso de nitratos como precursor, a quantidade de água utilizada na dissolução dos precursores (PUROHIT, 2001). Em relação ao tamanho de partícula dos reagentes na reação a sua influência está no fato da área de contato entre os reagentes influenciar na cinética da reação, pois quanto maior o contato maior a velocidade da reação (BROWN, 2005).

Um dos primeiros trabalhos do uso da combustão em solução para produção de um dos óxidos utilizados nesta tese (óxidos de alumínio e/ou ítrio nanométricos) foram realizados por (KINGSLEY, 1988), (BHARDURI, 1996) e (MIMANI, 2001). O primeiro autor utilizou uma mistura nitratos com ureia em três proporções diferentes, onde o máximo quantitativo de

combustível foi de 8g dissolvidos na menor quantidade possível de água. Neste experimento gerou-se 2,72g de α - alumina nanométrica. O material apresentou aspecto esponjoso e volumoso (KINGSLEY, 1988).

BHARDURI (1996) relata em sua pesquisa que é possível produzir alfa- α pura em tamanho nanocristalino. O autor utilizou a técnica de processamento denominada "auto ignição". O processo utilizou reações exotérmicas in situ que ocorrem entre um oxidante neste caso nitrato de alumínio e um combustível (uréia). No trabalho de MINAMI (2001) foi utilizada uma mistura de nitrato como material oxidante e a uréia como combustível tendo como resultado a formação de pós esponjosos e finos, com grande área superficial e tamanho nanométrico, assim como no trabalho de Kingsley (1988).

O processo glicina-nitrato foi utilizado por Chick (1990) para a produção de óxidos cerâmicos. A intenção do processo foi usar a combustão de alta temperatura para a produção de cromita substituído e pós de manganita de alta qualidade. O processo ocorreu com a utilização de solução aquosa com nitratos metálicos em composições estequiométricas e utilizando glicina como combustível. Quando comparado a outros processos de produção, como por exemplo, o uso de citrato amorfo, os pós resultantes, cuja temperatura de chama chegou de 1100-a 1400°C se apresentaram com composição uniforme, baixos teores de carbono residual e tamanho de partícula pequeno (CHICK, 1990).

A síntese por combustão solução foi utilizada em 2005 com intuito de produzir alumina nanométrica a partir de nitrato com outro tipo de combustível, a glicina, a qual sofre aquecimento e a combustão ocorre com a degradação do combustível e liberação de gases. (TONIOLO, 2005). A glicina (FIG. 2.2) é um excelente combustível dentre os comumente utilizados, tais como uréia, ácido cítrico e carbohidrazina. Este fato está associado à glicina ser um aminoácido, ou seja, possui um radical amina e um radical carboxílico, no qual ambos podem complexar os íons metálicos (BHADURI, 1998) (CHICK, 1990).

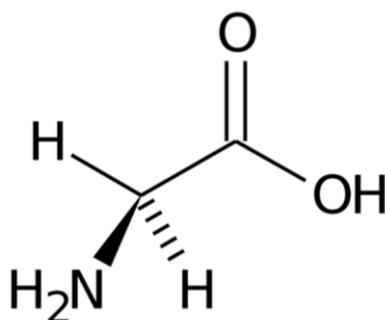


FIG. 2.2 Glicina

Da Dalt (2008) caracterizou as propriedades de pós de espinélio de $MgFe_2O_4$ produzidos através da técnica de SCS com uso de nitratos e anidrido maleico como combustível. Esta técnica tem demonstrado bons resultados na produção de materiais puros, homogêneos e tamanho de partículas controlado (CASTRO, 1997) (DA DALT, 2008).

De acordo com Da Silva (2012), uma reação de auto propagação pode ter as seguintes variações: forma e temperatura de aquecimento, o combustível e a razão combustível oxidante. Na pesquisa de Santos (2012) estudou-se os combustíveis: anilina, ácido cítrico e a mistura de ambos na produção de nanoferritas utilizando o método de combustão.

Pathak investigou o efeito da taxa de aquecimento na síntese dos compósitos Al_2O_3 -SiC na síntese de combustão em altas temperaturas, utilizando como método de investigação as análises térmicas TG (termogravimétrica) e DTA (análise térmica) nas misturas contendo 4Al, 3SiO₂, 3C. Foram utilizadas diferentes taxas de aquecimento e o processo se deu em atmosfera de argônio. Destaca-se que com baixas taxas de aquecimento e temperaturas não foi possível observar picos exotérmicos indicando má reatividade do processo. Em processos a temperaturas e taxas mais elevadas foi possível observar transformações, podendo assim concluir que a taxa de aquecimento também pode ser um fator de controle neste processo (PATHAK, 2001).

Yadav (2011) utilizou a chamada síntese de um passo para produzir compostos de grande importância tecnológica: YAG (Yttrium Aluminum Garnet), YAP (Yttrium Aluminum Perovskite) e YAM (Yttrium Aluminum Monoclinic). Para obter compostos puros por estado sólido são necessárias altas temperaturas e não são atingidos com apenas um passo de recozimento. Para reproduzir estes materiais puros em um único passo foi um procedimento modificado empregando a mistura de dois combustíveis (glicina + uréia). O processo contou com a conversão de óxidos/carbonatos de terras raras aos correspondentes nitratos com a dissolução em ácido nítrico. O processo obteve êxito na produção de YAG quando a glicina, que possui boa reação exotérmica com nitrato de ítrio misturado com a uréia que possui boa reação exotérmica com o nitrato de alumínio. O YAP também apresentou sucesso apenas quando utilizado a mistura de (glicina + uréia), visto que o nitrato de ítrio não apresenta boa reação exotérmica com a uréia. O composto YAM foi obtido na forma pura com a mistura de combustíveis (YADAV, 2011). A TAB. 2.1 apresenta alguns óxidos preparados através do SHS, sua aplicação, o combustível utilizado e o tamanho de partícula produzida (TONIOLO, 2005). É possível verificar que grande parte das pesquisas utilizam ureia como combustível produzindo partículas até aproximadamente 40 nm.

TAB. 2.1 Óxidos preparados por SCS

Material	Combustível	Tam. Part. Produzida	Aplicação
Al ₂ O ₃	U	4µm	Abrasivo
Al ₂ O ₃	U	19nm	Suporte de Catalisador
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	U	20-45nm	Ferramenta de Corte
MAl ₂ O ₄ (M=Mn e Zn)	AM+U/CH/ODH/GLI	15-28nm	Suporte de Catalisador
MgAl ₂ O ₄	U	13-20nm	Material estrutural
M/MgAl ₂ O ₄ . M=Fe-Co/Ni	U	10nm	Catalisador
Co ⁺² /Al ₂ O ₃	U	0,2-0,3µm	Pigmento
Eu ⁺³ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂	U	60-90nm	Fósforo Vermelho
CeTb ₈ MgAl ₁₁ O ₁₉	CH	10-20µm	Fósforo Verde
M/Al ₂ O ₃ . M=Pt, Pd, Ag, Au	U	7-10nm	Catalisador
Pd/ Al ₂ O ₃	U	10-18nm	Catalisador
CeO ₂ .ZrO ₂	ODH	18nm	Capacitor de armazenagem de oxigênio
	GLI	100nm	
M/CeO ₂ . M=Pt, Pd, Ag, Au	ODH	1-2nm	Catalisador
Ce _{1-x} Pr _x O ₂	CH	4-6nm	Catalisador de Combinação H ₂ -O ₂
Ce _{1-x} Pr _x O ₂	CH	3-40nm	Pigmento Vermelho
Ni-YSZ, (Ni, Co/Fe/Cu)- YSZ	U	~40nm	Ânodo de Célula Combustível
Ln(Sr)MO ₃ , M=Fe, Mn e Co	CH/ODH	20-30nm	Cátodo de célula combustível
LaCrO ₃	U	20nm	Interconexão para SOFC (célula a combustível)
BaTiO ₃	GLI/AC	18-25nm	Material Dielétrico
ZrO ₂	GLI	23nm	Sensor de Oxigênio
Eu ⁺³ /Y ₂ O ₃	GLI	20-30nm	Fósforo Vermelho

U- Uréia; CH- Carbohidrazina; ODH- Oxalilhidrazinha; GLI- Glicina; AC- Ácido Cítrico HI- Hidrazina; AM- Acetato Metálico; PAA- Poliacido

(TONIOLO, 2004)

2.5 CARBETO DE SILÍCIO

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos e não metálicos que podem ser classificados de acordo com a empregabilidade dos seus produtos, a natureza de seus constituintes, a textura que apresentam e suas características econômicas e técnicas (MOTTA, 2001).

Os materiais cerâmicos podem ser classificados como cerâmicas tradicionais ou cerâmicas avançadas (SALEIRO, 2010). As cerâmicas avançadas são cerâmicas de alta tecnologia vêm sendo aplicadas nas áreas aeroespacial, eletrônica, nuclear e em muitas outras que passaram a exigir materiais com qualidade excepcionalmente elevada (ABCERAM).

O SiC é considerado uma cerâmica avançada é utilizado como material estrutural devido a algumas características que apresenta, tais como: alta resistência ao desgaste, ao choque térmico, à oxidação e um sólido com dureza elevada e poder abrasivo. A FIG. 2.3 apresenta algumas utilidades industriais do carbeto de silício, tais como selos mecânicos, válvulas, material têxtil e armaduras balísticas (HEXOLOY, 2017).



FIG. 2.3 Exemplos de componentes à base de SiC (HEXOLOY, 2017)

No contexto químico é um composto constituído pelos elementos silício (Si) e carbono (C). A TAB. 2.2 apresenta as principais propriedades do carbeto de silício.

TAB. 2.2 Propriedades do SiC

Propriedade	Valor
Dureza (GPa)	20-30
Densidade (g/cm ³)	3,21
Módulo de Elasticidade (GPa)	455
Temperatura de Decomposição (°C)	2830 ±49
Resistência à Tração (MPa)	171
Resistência à Compressão (MPa)	1050
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2,5-4,0

(YAMADA, 1991; GODOY, 2005)

2.6 ESTRUTURA CRISTALINA DO CARBETO DE SILÍCIO

O carbeto de silício apresenta estrutura cristalina com estequiometria de 50% em mols de silício e 50% de carbono caracterizada por tetraedros regulares. A FIG. 2.4 representa as ligações tetraédricas do SiC.

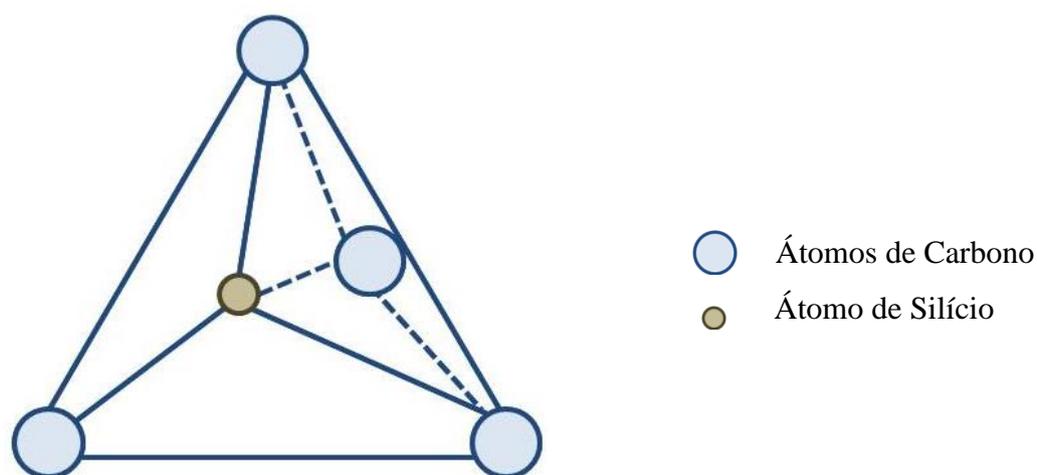


FIG. 2.4 Estrutura tetraédrica do SiC₄ ou Si₄C (CHIMELLI, 2010)

Em relação à cristalografia, o SiC é um dos exemplos mais conhecidos de politipismo, fenômeno em que um material pode adotar diferentes estruturas cristalinas que variam em

uma dimensão, ou seja, a mudança ocorre na sequência dos empilhamentos e não existe variação na sua composição química. O carbeto de silício se cristaliza em mais de 200 politipos. As estruturas desses politipos são: cúbica, representada pela letra C, hexagonal, identificada pela letra H e romboédrica indicada pela letra R (CASADY, 1996).

O politipo cúbico é chamado de β -SiC, e outros politipos são conhecidos como α -SiC. As estruturas de politipos do SiC mais comuns são 3C-SiC, 4H-SiC e 6H-SiC. No caso da estrutura hexagonal, a variação na ocupação de interstícios ocorre ao longo do eixo-c trazendo diferentes estruturas cristalinas.

Conforme descrito anteriormente a diferença entre os politipos do SiC está na sequência de empilhamento de suas duplas camadas. Os tipos de posições e vazios vão interferir nos níveis de energia de dopantes, impurezas e defeitos pontuais. A TAB. 2.3 demonstra o comprimento das arestas de alguns politipos a temperatura ambiente.

TAB. 2.3 Politipos do SiC

Polítipo	a (Å)	c (Å)
3C	4.3596	-----
4H	3.0798	10.0820
6H	3.0805	15.1151

(KIMOTO, 2014)

2.6.1 CARBETO DE SILÍCIO CÚBICO

O SiC cúbico é conhecido como 3C-SiC ou β -SiC. O número 3 representa o número de duplas camadas de Si-C. Estas camadas duplas podem se posicionar paralela ou antiparalelamente em relação à anterior (FIG. 2.5).

Uma camada possui um posicionamento paralelo quando for traçado uma linha vertical a partir de um átomo de carbono ou silício até a próxima camada e neste ponto não existir um átomo na mesma posição da camada anterior. Um posicionamento antiparalelo ocorre quando, uma vez traçado uma linha vertical a partir de um átomo de carbono ou silício até a camada seguinte onde é possível encontrar um átomo posicionado na mesma direção da camada

anterior. O β -SiC constitui a fase de menor estabilidade e ocorre em temperaturas menores que 2000°C, sendo decorrente da maior parte das vezes da conversão química de materiais poliméricos e pelo processo Acheson (IZHEVSKYI, 2000) (KIMOTO, 2014).

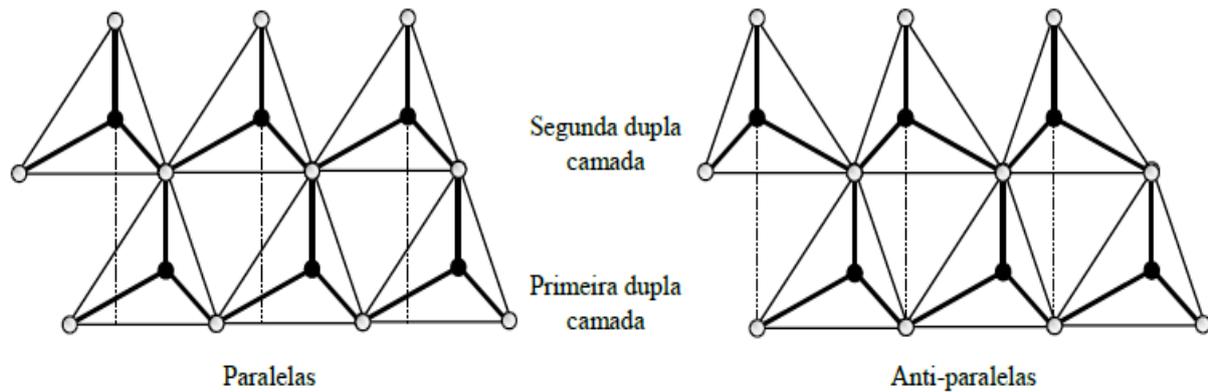


FIG. 2.5 Duas duplas camadas paralelas e antiparalelas, respectivamente, projetadas no plano (LIMA, 2006)

2.6.2 CARBETO DE SILÍCIO HEXAGONAL

O carбето de silício hexagonal e romboédrico são conhecidos α -SiC. Os politipos que compõem o tipo α , com exceção do politipo romboédrico e 2H, apresentam uma estrutura que mistura a estrutura cúbica da blenda de zinco mostrada na FIG. 2.6 e a estrutura hexagonal da Wurtzita (FIG. 2.7). Na estrutura da blenda de zinco os ânions formam uma estrutura CFC e os cátions ocupam 4 interstícios tetraédricos dos 8 disponíveis. A estrutura da Wurtzita apresenta relação de raios de 0,40. O número de coordenação de cada íon é 4.

O α -SiC compõe a fase de maior estabilidade, decorre geralmente do processo de redução carbotérmica em temperaturas superiores a 2000°C (CASADY, 1996).

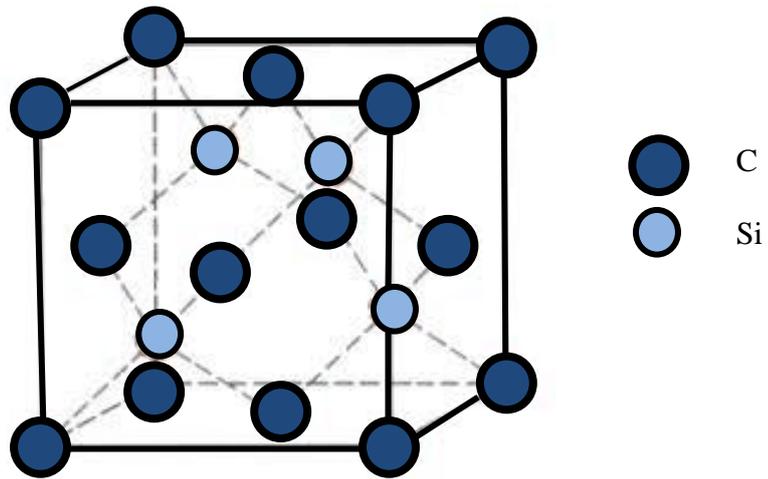


FIG. 2.6 Estrutura Blenda de Zinco (CHIMELLI, 2010)

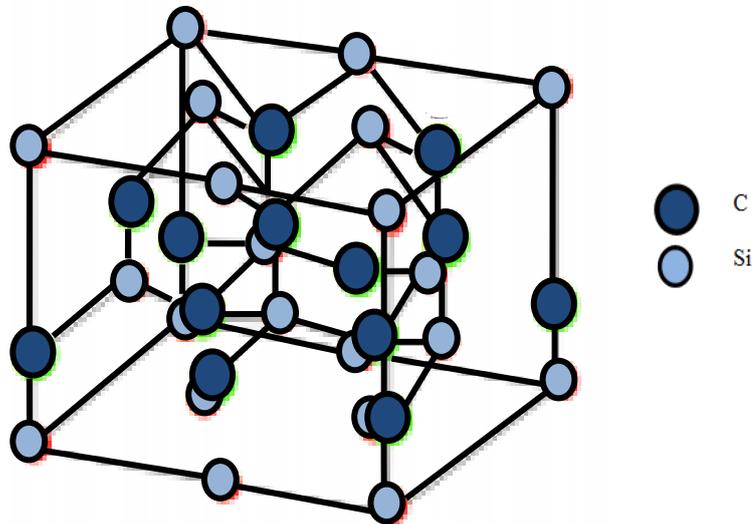


FIG. 2.7 Estrutura da Wurtzita (UFRJ,2016)

A FIG. 2.8 demonstra esquematicamente as posições ocupadas no sistema hexagonal. Existem três posições possíveis, denotado como A, B, e C. Duas camadas não podem ocupar sucessivamente a mesma posição; o átomo sucessor ao que ocupou a posição "A" deverá ocupar as posições "B" ou "C" e, similarmente, as posições "A" ou "C" serão permitidos através da ocupação da posição "B" (IZHEVSKYI, 2000) (KIMOTO,2014).

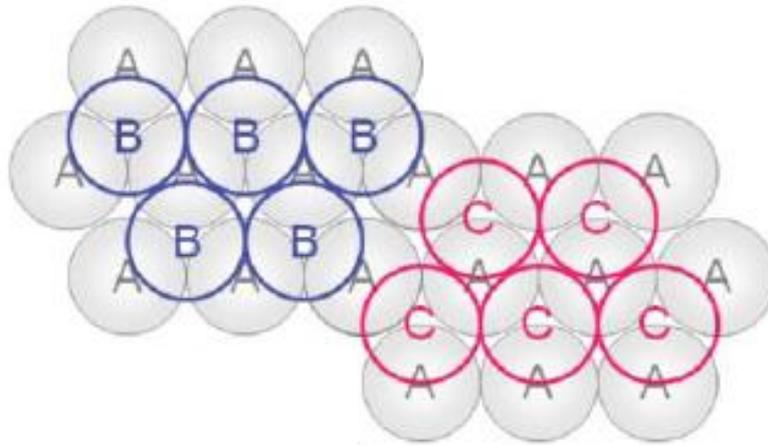


FIG. 2. 8 Esquema de ocupação de posições (A, B e C) (KIMOTO, 2014)

2.7 TRANSFORMAÇÕES DE FASE

No processo de sinterização do SiC na temperatura de 2000°C ocorre a transformação de fase do SiC. A forma α -SiC ocorre em temperaturas mais altas. Na faixa de temperatura de 2000 °C ocorre uma transformação cristalográfica da fase $\beta \rightarrow$ na fase α . Com isso, a fase β -SiC pode ser caracterizada como uma fase metaestável termicamente (WACHTMAN, 1989 apud LIMA, 2006) (SILVA, 2009). Essa transformação de fase ocorre por meio de impurezas. As impurezas que apresentam maiores efeitos são as do grupo 13, tais como alumínio e boro e as do grupo 14, tais como nitrogênio e fósforo (CASADY, 1996). A FIG. 2.9 demonstra alguns polítipos do SiC, os círculos brancos e pretos representam átomos de carbono e silício respectivamente e as denominações A, B e C representam as posições potencialmente ocupadas. (KIMOTO, 2014).

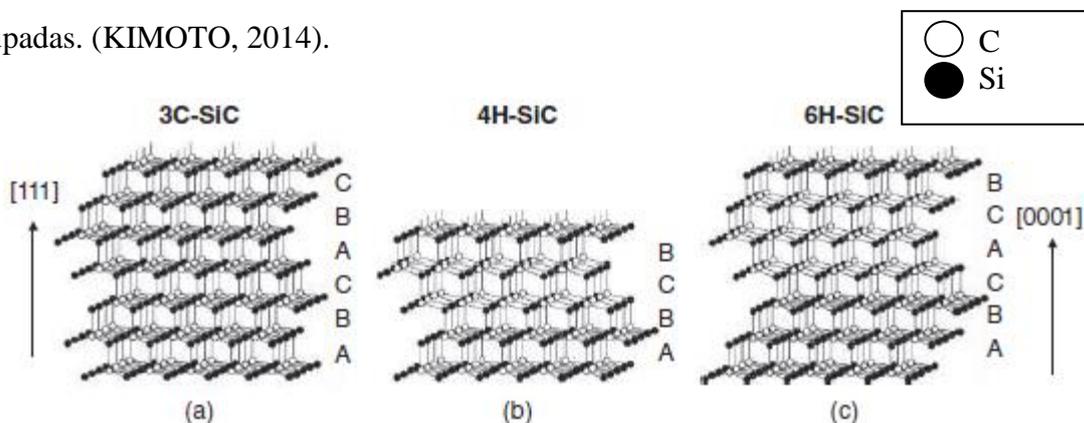


FIG. 2.9 Estruturas do SiC (a) 3C-SiC, (b) 4H-SiC, e (c), 6H-SiC (KIMOTO, T. 2014)

2.8 ROTAS DE PRODUÇÃO DO SiC

O SiC pode ser produzido na forma de pós, fibras ou filmes, com variação da pureza, da forma e da distribuição de tamanho, dentre outras características.

2.8.1 PRODUÇÃO EM PÓ

A produção de carbeto de silício em pó pode ser realizada por três métodos diferentes: redução carbotérmica, SHS e síntese por fase gasosa.

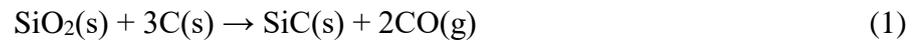
2.8.1.1 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

A redução carbotérmica é o método de produção de pó mais importante, sendo também conhecido como processo Acheson. O método ocorre pela redução carbotérmica da sílica. O processo utiliza um forno de alta resistência. Neste método é misturada uma fonte de sílica e uma fonte de carbono que são colocados até a altura dos eletrodos. A fonte de carbono pode ser coque de petróleo ou carvão. A mistura é aquecida através da resistência de grafite que recebe a corrente pelos eletrodos que estão localizados nas extremidades do forno conforme a FIG. 2.10 (GUPTA, 2001) (NASSAU, 2000).



FIG. 2.10 Forno processo Acheson (GUPTA, 2001)

Esse processo é representado no fluxograma da FIG 2.11. O mesmo promove a síntese do SiC conforme a reação global:



A FIG. 2.11 representa um fluxograma do processo Acheson.

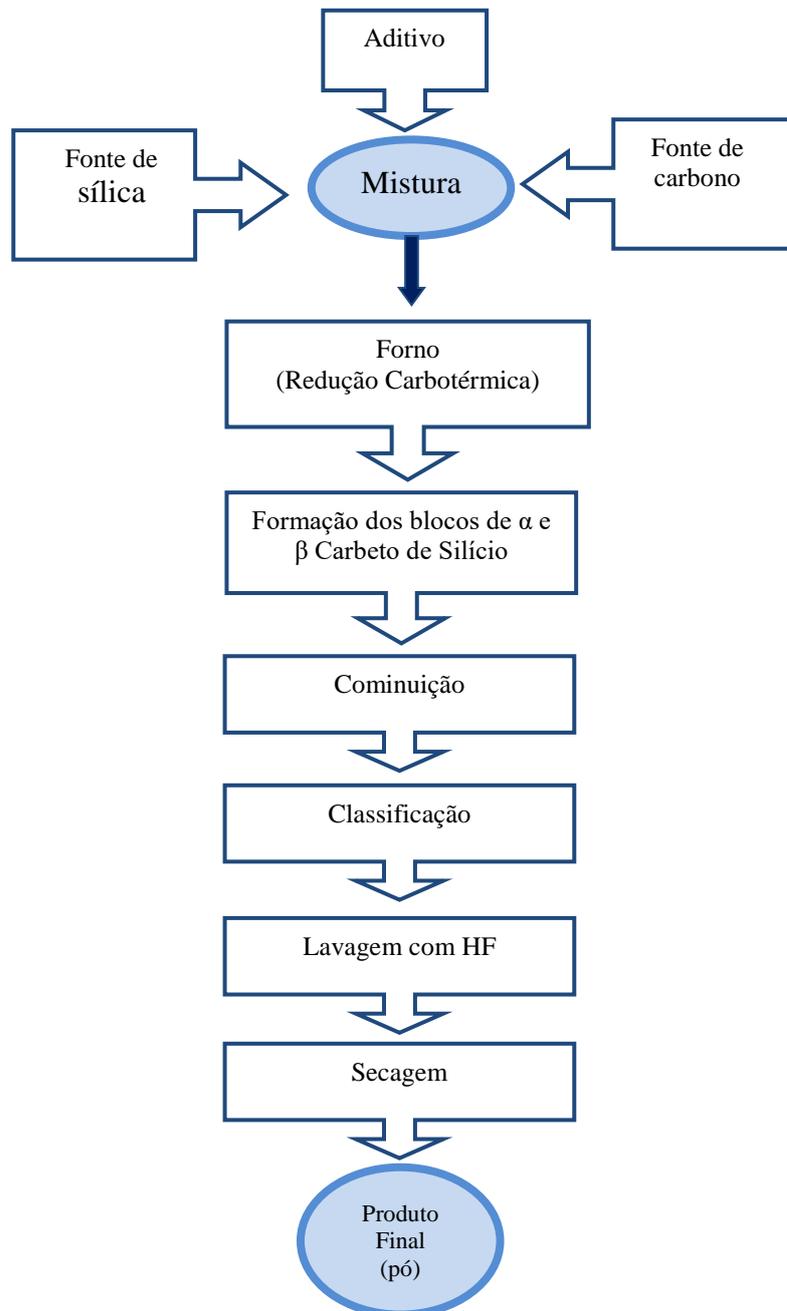


FIG. 2.11 Fluxograma do processo Acheson

No processo Acheson o carbeto de silício é gerado na forma de blocos o que necessita passar por um processo de cominuição com o objetivo de reduzir o tamanho de partícula. O tipo de moagem e o tempo utilizado vão definir a granulometria do pó resultante. Para a retirada do oxigênio localizado na superfície, que pode inibir a sinterização é realizado uma lavagem na temperatura ambiente com HF. O processo Acheson ocorre em temperaturas altas podendo alcançar 2600 °C. Neste processo ocorrerá a produção de gases durante a redução e dos aditivos utilizados (GUPTA 2001). Os elementos Boro, Zircônio e Titânio são adicionados para a redução nas temperaturas de 900 e 1100°C (LIMA, 2006). Na temperatura de 1500°C tem-se a formação da fase menos estável β - SiC e na temperatura acima de 2000°C a formação da fase mais estável, α - SiC (CHAIRA, 2007).

A FIG. 2.12 representa um esquema simplificado do processo Acheson.

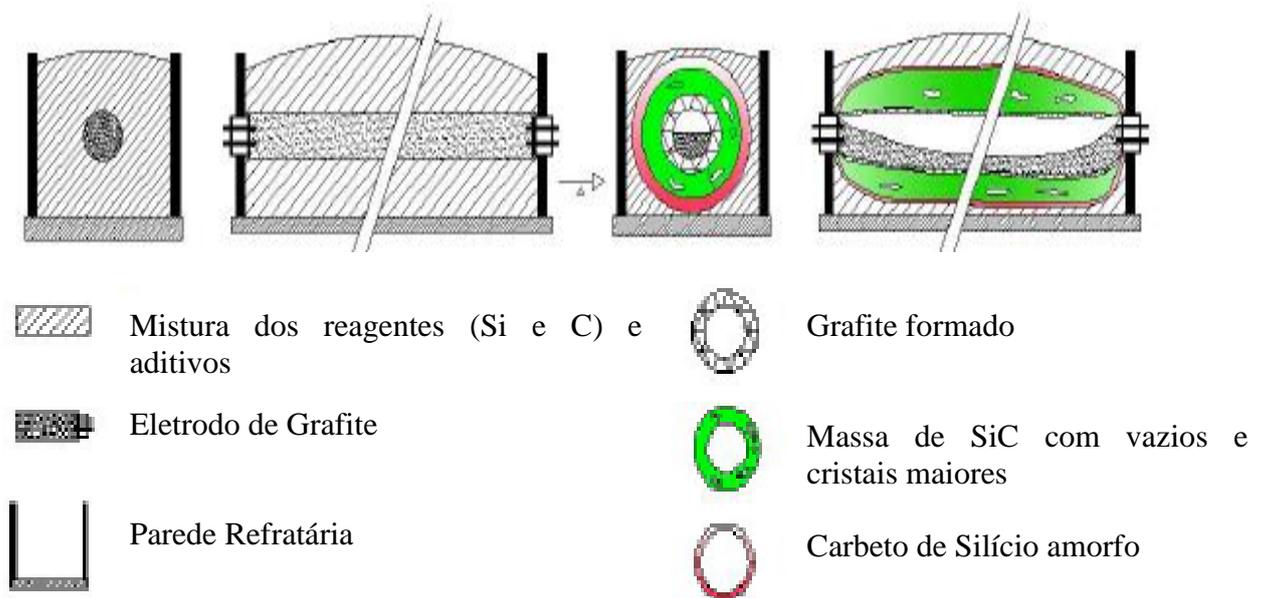


FIG. 2.12 Esquema simplificado processo Acheson (ABEL, 2009)

2.8.1.2 SHS

A utilização deste método para a produção de carbeto de silício se deve ao fato de ser uma técnica simples e barata no qual é possível se obter como produto final partículas finas de carbeto de silício com pureza elevada (LIMA, 1996). Outras técnicas têm sido utilizadas como auxílio para este processo com o SiC, visto que o calor cedido durante o processo reacional é muito baixo para gerar a combustão auto-sustentada (PENG, 2001).

2.8.1.3 SÍNTESE POR FASE GASOSA

Na síntese por fase gasosa as condições de mistura da fase gasosa devem ser instáveis termodinamicamente comparadas à formação do material sólido (DENG, 2009). A nucleação ocorrerá de forma homogênea apenas se a intensidade da supersaturação da fase vapor for satisfatória e se a cinética da reação permitir (SWIHART, 2003). É importante ressaltar que o processo de crescimento é preferencial quando comparado a nucleação, portanto, no caso da preparação de partículas em escala nanométrica, cria-se uma intensidade de saturação satisfatória induzindo a uma alta nucleação e imediatamente encerra-se o processo (SWIHART, 2003). A FIG. 2.13 revela nanopartículas aglomerados de silício típicos produzidos através de processos em fase de vapor.

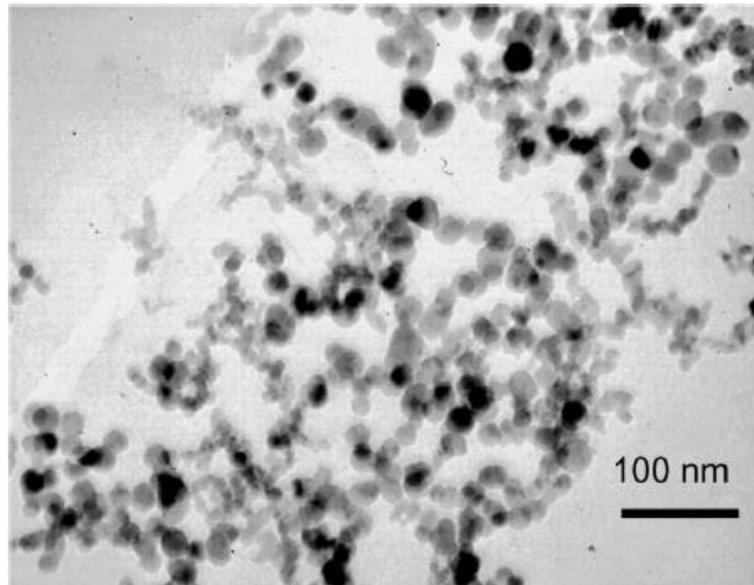


FIG. 2.13 Nanopartículas produzidas por processo de fase vapor (SWIHART, 2003)

Em relação à produção de carbeto de silício, o precursor de fase vapor frequentemente utilizado é o metiltriclorossilano (CH_3SiCl_3) também conhecido como MTS. Nesse processo utiliza-se geralmente o laser como fonte de energia, sendo possível obter SiC nas fases α e β (LIMA, 2006) (DENG, 2009).

2.8.2 CONVERSÃO POLIMÉRICA

A utilização de polímeros como precursores de materiais cerâmicos iniciou-se nos anos 60 utilizando cerâmicas não oxidas (LIMA, 2006). Em 1975, Yajima e alguns colaboradores patentearam as fibras NICALON (FIG. 2.14) e TYRANNO, através da conversão térmica de polissilanos. É possível obter materiais novos em diversas áreas incluindo a utilização em altas temperaturas e ambientes químicos agressivos através do desenvolvimento de novos polímeros orgânicos e inorgânicos (BRESSIANI, 2008).



FIG. 2.14 Fibras de NICALON (INDUSTRIES UBE, 2017)

O material produzido através da conversão polimérica pode ter sua microestrutura variando de amorfa a nanocristalina. Os fatores que influenciarão na microestrutura são: a matéria prima, a temperatura e o tratamento térmico utilizado no processo. O produto final do processo e a sua composição química vão depender da atmosfera, do tratamento térmico e da composição do polímero que foi utilizado como precursor (GODOY, 2005).

Os polímeros inorgânicos mais utilizados a base de silício são: polissiloxanos [- **R₂** Si - O -] **n**, polissilanos [- **R₂** Si -]**n**, polycarbossilanos [- **R₂** Si - **CH₂** -] **n** e polissilazanos [- **R₂** Si - NH -]**n**

O processo de conversão polimérica- cerâmica pode ser simultaneamente associado à alta retração e formação de voláteis orgânicos, o que ocasiona a perda de massa do material (BRESSIANE, 2008).

2.8.3 CVD

O processo de deposição química a vapor consiste na formação de um filme sólido sobre um substrato pela reação de espécies químicas em fase vapor. As reações ocorrem em temperaturas altas, na faixa de 1500°C, produzindo cristais pelas reações de nucleação e crescimento (SCHOONMAN, 2001).

Esse processo é o ideal para a produção de SiC de alta pureza, pois ao contrário dos demais não há formação de poros ou presença de impurezas oriundas de aditivos de sinterização. O carbetto de silício de alta pureza é utilizado na fabricação de peças. Uma das vantagens que este método apresenta é em relação à temperatura menor do que a temperatura de sinterização do carbetto de silício (LIMA, 2006).

O metiltriclorossilano (FIG. 2.15) é o precursor mais utilizado nesta técnica, pois a quantidade de carbono e de silício é igual. A molécula é formada por ligações simples contendo 3 átomos de cloro.

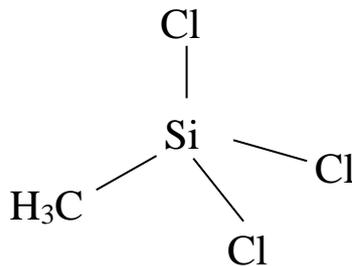


FIG. 2.15 Metiltriclorossilano

2.9 SINTERIZAÇÃO

2.9.1 REAÇÃO POR SINTERIZAÇÃO

O SiC pode ser produzido pela técnica de sinterização por reação, ou SiC ligado por reação como também pode ser encontrado na literatura. Este processo tem por objetivo a densificação através da reação entre silício e carbono. Comparado às demais técnicas a ligação por reação do carbeto de silício apresenta vantagens em termos de produção e custo, pois neste processo a faixa de temperatura é entre 1400 e 1600 °C e em menor tempo (SILVA, 2009). A baixa temperatura em que ocorre o processamento e a baixa variação nas dimensões dos corpos de prova, o custo reduzido e a vantagem de não necessitar de aditivos para a ocorrência do processo, o tornam uma alternativa bastante atrativa (SUYAMA, 2003) (LIMA, 2006).

A sinterização pode ser definida como a técnica de processamento utilizada para produzir materiais de densidade controlada e componentes a partir de pó de metal e/ou de cerâmica através da aplicação de energia térmica (KANG, 2005).

2.9.2 FORÇA MOTRIZ PARA SINTERIZAÇÃO

A força motriz no decorrer do processo de sinterização manifesta-se localmente pela diferença de potencial químico, ou seja, através da redução do excesso de energia associada à superfície (LIMA, 2006) (BARSOUM, 2003). Essa redução pode ocorrer através da densificação onde há mudança na energia interfacial, redução no volume total de poros e aumento da densidade pelo transporte de material da área de contato entre grãos para os poros. Também pode ocorrer através do “coarsening” onde há mudança na área interfacial, o arredondamento dos grãos devido ao rearranjo de material entre diferentes partes da superfície dos poros sem levar à redução no volume dos poros (KANG, 2005) (BANSAL & BOCCACCINI, 2012). A FIG. 2.16 compara os dois processos (BARSOUM, 2003).

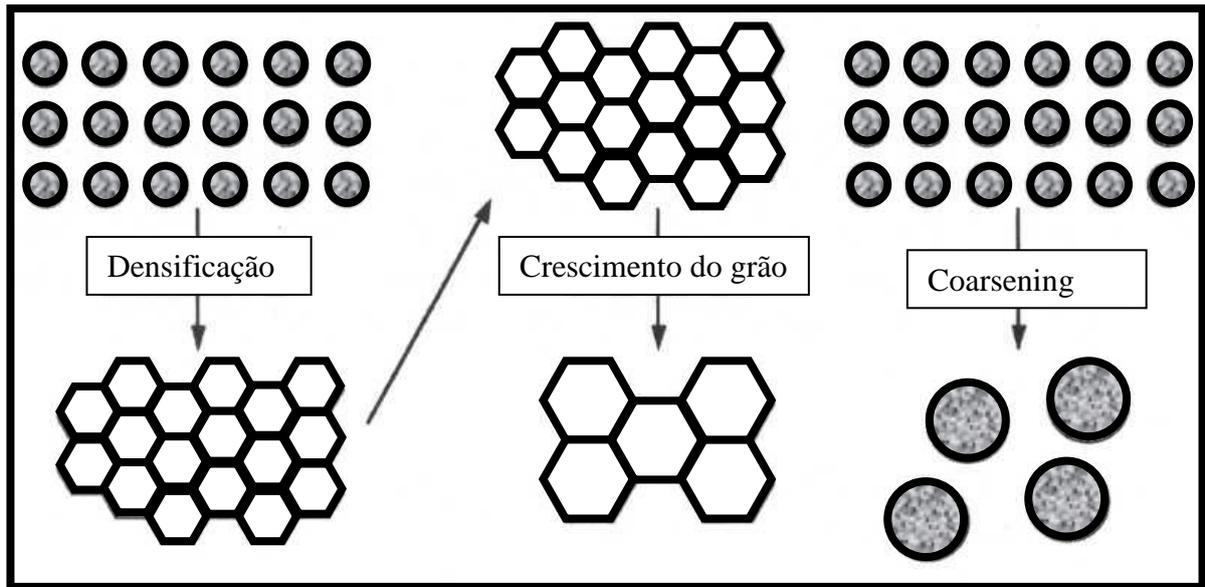


FIG. 2.16 Processos de densificação e coarsening (BARSOUM, 2003).

2.9.3 TIPOS DE SINTERIZAÇÃO

A sinterização pode ocorrer de duas formas: sinterização em estado sólido, quando não há formação de líquido durante o processo (FIG. 2.17) e sinterização em presença de fase líquida quando há formação de líquido durante o processo de sinterização (FIG. 2.18) (BARSOUM, 2003).

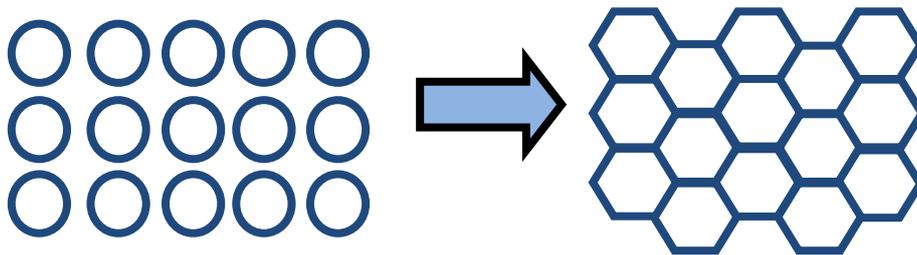


FIG. 2.17 Sinterização em estado sólido (BARSOUM, 2003)

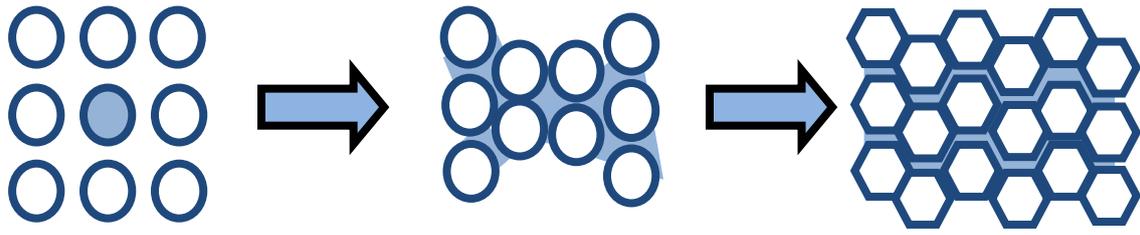


FIG. 2.18 Sinterização em fase líquida (BARSOUM, 2003)

2.9.3.1 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

A sinterização em estado sólido ocorre em três estágios: inicial, intermediário e final. No estágio inicial (FIG. 2.19) ocorre a formação e crescimento de pescoço entre as partículas, aumento da área de contato até 20% e uma pequena densificação (BANSAL & BOCCACCINI, 2012). Neste tipo de sinterização ocorre na ausência de um líquido, há mudança no tamanho e formato dos grãos, no tamanho e número de poros e pode haver transformações polimórficas (BARSOUM, 2003).

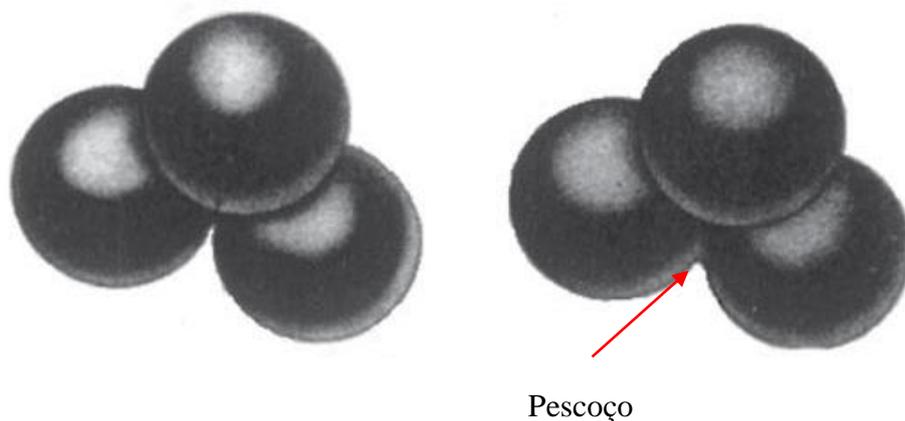


FIG. 2.19 Estágio inicial da sinterização (BANSAL & BOCCACCINI, 2012).

O estágio intermediário (FIG. 2.20) é caracterizado por redes de canais de poros ao longo das arestas dos grãos. O arranjo das partículas é formado por tetracaidecaedros empacotados, polígono de 24 lados. É neste estágio que ocorre a maior parte da densificação e maior crescimento de grãos (BANSAL & BOCCACCINI, 2012).

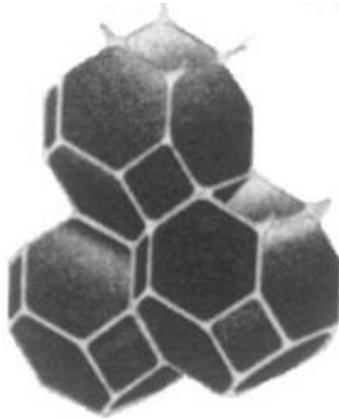


FIG. 2.20 Estágio intermediário da sinterização (BANSAL & BOCCACCINI, 2012)

O estágio final (FIG. 2.21) se caracteriza pela ausência da rede de canais de poros, uma redução significativa do tamanho de poros, pela fração volumétrica de poros que se aproxima de zero e pelo isolamento dos poros (BANSAL & BOCCACCINI, 2012).



FIG. 2.21 Estágio final da sinterização (BANSAL & BOCCACCINI, 2012)

A FIG. 2.22 (RAHAMAN, 2003) apresenta exemplos de microestruturas reais de sinterização nos estágios: inicial (a), intermediário (b) e final (c) de sinterização.

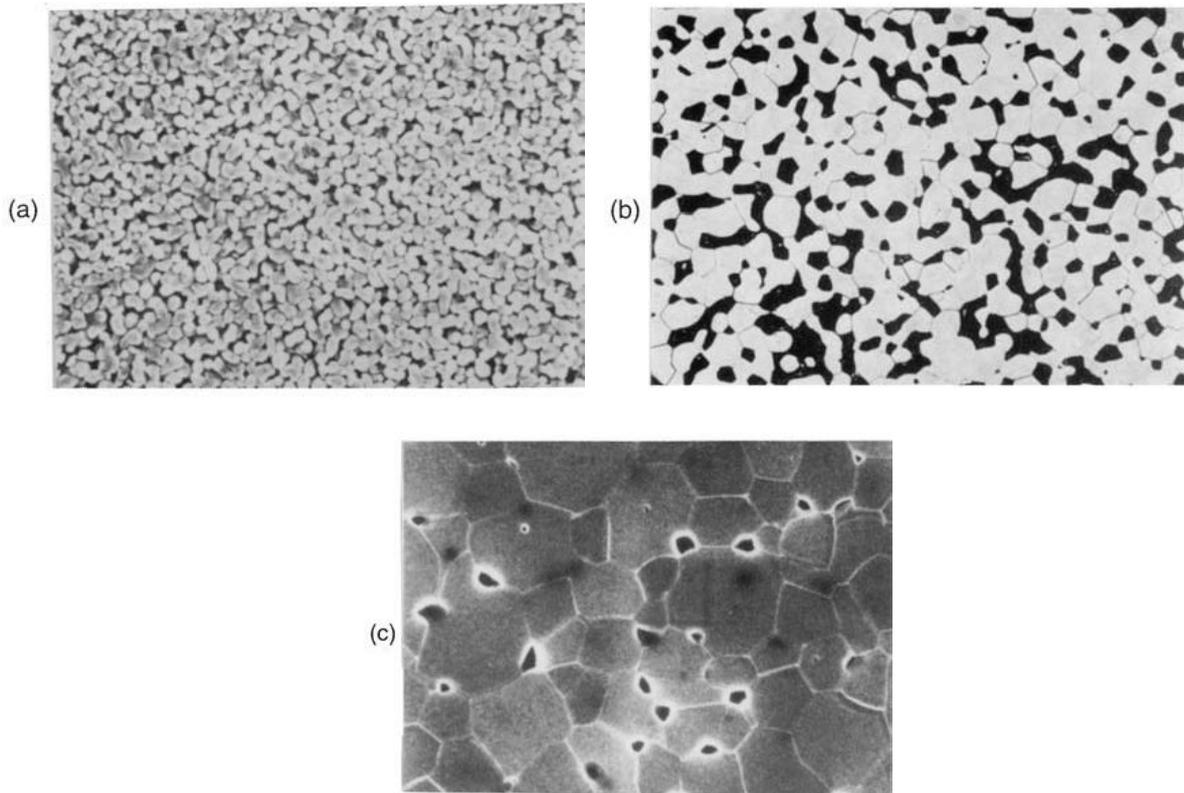


FIG. 2.22 Micrografias dos estágios da sinterização em estado sólido (a), intermediário (b) e final (c) de sinterização (RAHAMAN, 2003).

2.9.3.2 SINTERIZAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

A sinterização em fase líquida apresenta algumas vantagens quando comparada com a sinterização em estado sólido. O processo em fase líquida apresenta uma maior cinética de reação e o resultado é um material com densificação uniforme ao longo da microestrutura (CHIMELLI, 2010). Nesse tipo de sinterização ocorre a fusão de componentes através da reação resultando no molhamento dos grãos pela fase líquida formada. Este processo proporciona o aumento da resistência mecânica e dureza, pois a sinterização em fase líquida gera uma densificação em temperaturas baixas impedindo o excessivo crescimento dos grãos (CHIMELLI, 2010) (BARSOUM, 2003). A FIG 2.23 apresenta as sinterizações no estado sólido e no estado líquido respectivamente.

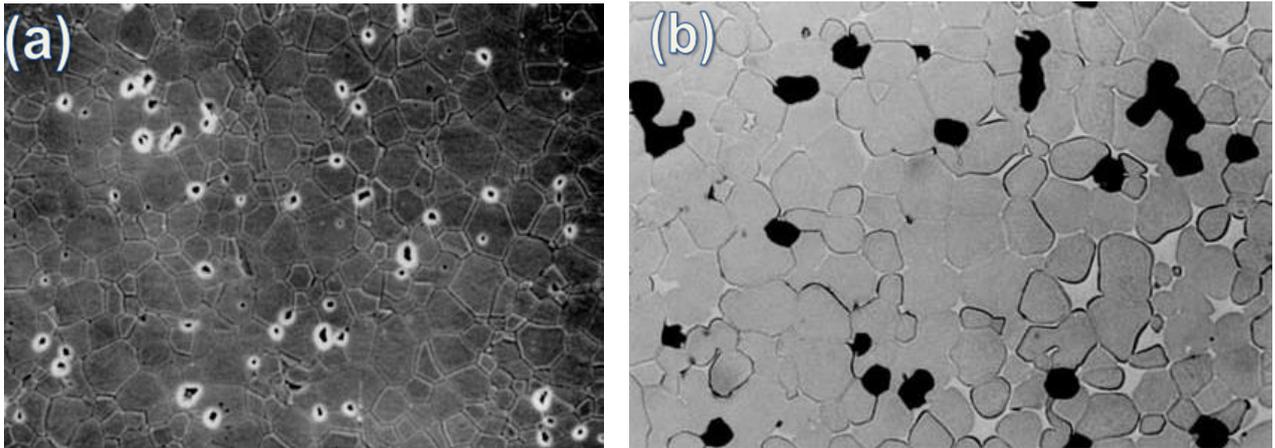


FIG. 2.23 Microestruturas típicas observadas durante a sinterização no estado sólido (a) e na fase líquida (b) (KANG, 2005).

Este processo de sinterização ocorre em três etapas e a força motriz decorre da diminuição da energia superficial em consequência da eliminação de interfaces sólido – vapor (KANG, 2005).

A primeira etapa é conhecida como estágio de rearranjo das partículas onde a densificação inicial atinge cerca de 90%, devido ao molhamento da fase sólida através da fase líquida gerada promovendo uma aproximação das partículas. Após esta etapa ocorre a dissolução do material no meio líquido ocasionando uma contração e a densificação. Esse segundo estágio é conhecido como dissolução e reprecipitação. O último estágio é chamado de coalescência e decorre a remoção final dos poros e o aumento do tamanho do grão (BARSOUM, 2003; KANG, 2005).

2.9.4 SINTERIZAÇÃO DO SIC

O carbeta de silício possui rotas de processamento e sinterização diferentes no qual a microestrutura gerada e as características do material serão diferentes, dependendo do processo que foi empregado. A sinterização sem pressão só ocorre caso haja a inserção de aditivos. Portanto, muitos óxidos metálicos têm sido estudados como aditivos para diminuir a temperatura de sinterização. Os aditivos de sinterização de óxidos de metais relatados até agora incluem Al_2O_3 , MgO , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$,

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, sistema de vidro Y-Mg-Si-Al-O-N e aditivos não óxidos como por exemplo, Al_4SiC_4 . Estes óxidos diminuem a temperatura de sinterização do SiC para 1700-1850 °C (LIMA, 2006) (NOVIYANTO, 2012).

Esse mesmo autor examinou uma série de óxidos de metais, incluindo aqueles que contêm elementos relativamente seguros sob irradiação de nêutrons, tais como Cr, Fe, Ta, Ti, V e W, assim como óxidos amplamente utilizados, Al_2O_3 , MgO e Y_2O_3 , como aditivos para a sinterização de $\beta\text{-SiC}$ de forma teórica e experimentalmente. De acordo com o autor do trabalho a faixa de temperatura escolhida foi 1700-1850°C, na qual pode ocorrer a oxidação do SiC dependendo do aditivo. Cálculos termodinâmicos revelaram nesta experiência que os elementos Al_2O_3 , MgO e Y_2O_3 podem ser aditivos de sinterização eficazes pois não decompõem o SiC em condições de prensagem a quente. A desvantagem nos casos dos aditivos óxidos como por exemplo, Y_2O_3 e Al_2O_3 é a perda de massa que ocorre na sinterização em fase líquida pela consequente reação do SiC com os aditivos formando compostos voláteis tais como: CO, CO_2 , AlO, YO, entre outros. Este processo promove a degradação da matriz cerâmica (KELLY, 2001).

Há alguns anos, o composto ternário (Al_4SiC_4) tem ganhado forte atenção, pois mostra resistência à corrosão e oxidação devido à formação de camadas duplas de óxido. Além disso, em um estudo recente foi analisado o comportamento de decomposição térmica de pós de Al_4SiC_4 acima de 1450°C e verificaram que a fonte de alumínio presente no composto pode ser um aditivo eficaz na sinterização do SiC, pois ao contrário do boro, a incorporação do alumínio ao carbetto de silício não afeta fortemente o crescimento de grãos. Além disso, o excesso de carbono proveniente da reação também é útil para a remoção de impurezas de oxigênio retardando o crescimento de grãos de SiC, levando a crer que seja possível obter grãos finos de SiC como resultado. Existe um grande potencial para pós de Al_4SiC_4 como aditivo de sinterização eficaz para a obtenção de SiC densificado na faixa de temperatura de 1600-1900 °C. Neste trabalho foram utilizados vários teores de aditivos (LEE, 2012).

Quando os aditivos de óxidos são adicionados ao SiC, a densificação pode ser facilmente conseguida a baixas temperaturas. Por outro lado, a densificação de SiC com aditivos não óxidos ocorre frequentemente por um processo de difusão no estado sólido, o que normalmente requer temperaturas de sinterização muito elevadas, na faixa de 2000 °C. O elemento Boro tem demonstrado ser um aditivo muito eficiente para abaixar a temperatura de sinterização de SiC podendo induzir significativamente o crescimento do grão do SiC durante

a sinterização. A sinterização do SiC utilizando um aditivo não-óxido na ausência de boro é muito difícil a temperaturas tão baixas quanto 1700 °C (LEE, 2011).

A combinação Al₂O₃ com CeO foi utilizada como aditivos para o SiC (LIANG, 2014). De acordo com este autor, devido à forte ligação covalente do Si com o C, não é fácil de sinterizar cerâmicas de SiC de elevada densidade, o que torna uma alta temperatura para a sinterização indispensável, mas que pode ser diminuída com o uso de aditivos.

O sistema Al₂O₃-Y₂O₃ é um aditivo de sinterização escolhido para a fabricação de fase líquida de cerâmicas de SiC, embora a temperatura mais baixa do eutético de Al₂O₃-Y₂O₃ é 1760 °C. A fim de obter cerâmicas de SiC densificadas, a temperatura de sinterização é geralmente acima 1900 °C. No entanto, as propriedades mecânicas, incluindo resistência à flexão, dureza Vickers e tenacidade à fratura do sistema Al₂O₃ e CeO foram semelhantes aos das amostras sinterizadas com Al₂O₃ e Y₂O₃. A tenacidade a fratura encontrada de 4–8 MPa √m, enquanto o relatado na literatura para o sistema alumina-ítria é na faixa de 3,87 a 8,18 MPa √m (LIMA, 2006). A boa molhabilidade da fase líquida eutética na placa de SiC, a elevada solubilidade das partículas de SiC para a fase líquida e a penetração da fase líquida ao longo dos contornos dos grãos de SiC-SiC confirmaram a adequação da combinação de Al₂O₃ e de CeO₂ como aditivo de sinterização em fase líquida do SiC.

O uso da mistura de Al₂O₃ e Y₂O₃ e do compósito Al₂O₃-YAG também foram utilizados como aditivos de sinterização. Os dois aditivos foram usados nas proporções de 5, 10 e 15% em peso. As temperaturas de sinterização utilizadas neste estudo foram de 1800, 1850 e 1900°C. De acordo com o autor as propriedades do material sinterizado foram alcançadas, pois foram encontrados valores semelhantes ao proposto na literatura, tais como: baixa porosidade aparente com valor de 0,32%, módulo de elasticidade de aproximadamente 401 GPa, dureza no intervalo de 20 a 25 GPa e tenacidade à fratura de 3,87 a 8,18 MPa.m^{1/2} (LIMA, 2006).

2.10 O SISTEMA ALUMINA-ÍTRIA

2.10.1 ASPECTOS GERAIS

Esta seção tem por objetivo demonstrar algumas especificidades do sistema alumina-ítria. Serão demonstradas suas propriedades e o diagrama de fases.

2.10.2 DIAGRAMA DE FASES

Os primeiros estudos deste sistema foram feitos por Warshaw em 1959, estabelecendo a formação do eutético estável Al_2O_3 -YAG a 1826°C . O diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 é demonstrado na FIG. 2.24 com as respectivas composições percentuais de cada fase. São elas: YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) conhecida como “Yttrium Aluminum Garnet”, o YAP (YAlO_3), conhecido como “Yttrium Aluminum Perovskite” e o YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) “Yttrium Aluminum Monoclinic” (CABRAL, 2008) (PARTHASARATHY, 2004) (WARSHAW, 1959).

As reações 2, 3 e 4 apresentam o processo de formação dos compostos YAP, YAM e YAG respectivamente (KELLY, 2001).



A FIG 2.24 apresenta as temperaturas de formação de cada um destes compostos, bem como o percentual em mols.

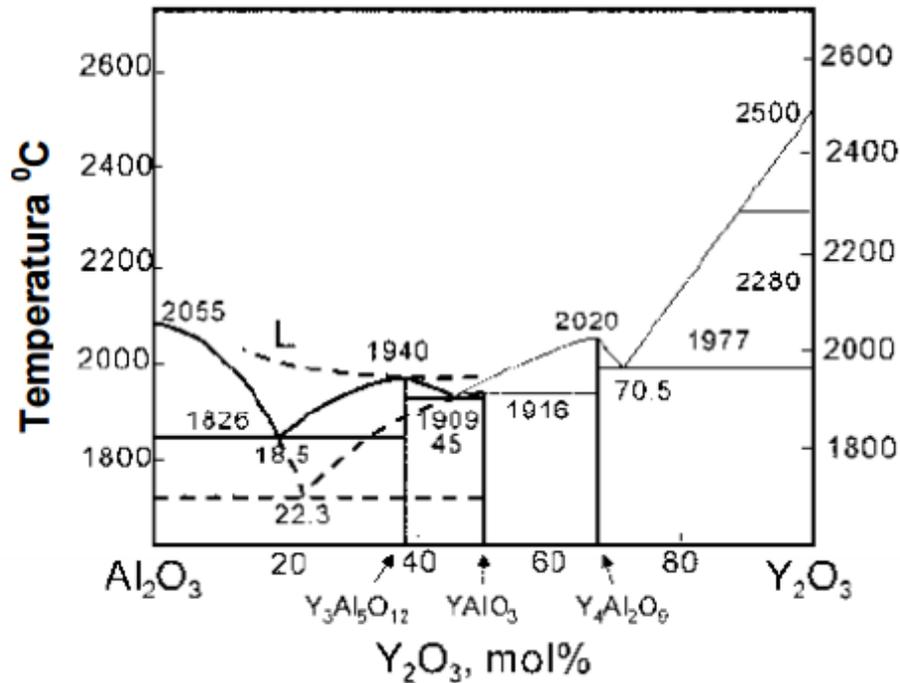


FIG. 2.24 Diagrama de Fases (PARTHASARATY, 2008)

O YAG apresenta boa estabilidade mecânica e química sendo aplicado em processos que envolvem energia e temperaturas altas. De acordo com o diagrama sua composição de Y₂O₃ é de aproximadamente 37,5% em mols. O YAP de acordo com o diagrama possui porcentagem de Ítria de 50% em mols e temperatura de 1702°C, sendo maior do que a do composto YAG. A formação metaestável desta fase é indicada através da linha pontilhada formando o compósito Al₂O₃-YAP. O YAM apresenta 67% em mols de Ítria, sendo considerada uma fase intermediária (YASUDA, 2001) (LI 1999). Utilizando-se a regra da alavanca no ponto eutético demonstrado é possível observar a formação de 49,7% da fase YAG e 50,3% de Al₂O₃ em mols o que corresponde a aproximadamente 77% em peso de YAG.

A TAB. 2.4 demonstra algumas características dos compostos do sistema Al₂O₃- Y₂O₃, tais como densidade, dureza e tenacidade. Dentre as fases formadas, YAP, YAM e YAG, a última apresenta os melhores valores de propriedades.

TAB. 2.4 Propriedades dos compostos do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3

Propriedade	Al_2O_3	Y_2O_3	YAG	YAP
Densidade (g/cm^3)	3,96	5,03	4,55	5,39
Dureza (GPa)	19,30	9,10	12,00	9,60
Tenacidade a Fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	3,0 -3,8	2,0	2,4	-
Módulo de Young (GPa)	400-410	178	300	-
Resistência a Flexão (MPa)	550-600	-	102-234	-
Coefficiente de Poisson	0,220	0,305	-	-
Coefficiente de Expansão Térmica (RT- 1200°C) ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	6,5-8,9	7,9	7,7-8,2	4,3-10,8
Condutividade Térmica (RT) (W/m. K)	38,9	-	14,0	11,0

(OCHIAI, 2001), (LI, 1999), (LI, 2000), (PALMERO, 2006) (WANG, 2001) apud (LIMA, 2006)

2.11 SISTEMA DE BLINDAGEM MULTICAMADA

A blindagem balística pode ser conceituada como “o anteparo de proteção que desenvolve resistência a projéteis oriundos de armas de fogo” (NBR 15000). A norma NBR 15000 classifica a blindagem em diferentes níveis de acordo com o tipo de calibre. Nesse trabalho foi estudado blindagem para o nível III que consiste em proteção para o calibre 7,62 mm (NBR 15000; ASSIS, 2016).

Atualmente não existe nenhum material que de forma individual seja capaz de suportar as tensões oriundas do evento balístico com o projétil 7,62 sendo necessário um sistema de proteção capaz de absorver a energia do projétil e impedir a sua penetração (MONTEIRO, 2014; BRAGA, 2015; ASSIS, 2016).

O sistema de blindagem multicamadas reúne diferentes tipos de materiais com objetivo de impedir a penetração do projétil. Estes sistemas geralmente são formados 2 ou 3 camadas,

sendo compostos por uma placa cerâmica e uma fibra polimérica. A escolha das fibras está baseada na sua alta resistência. A aramida, utilizada nessa pesquisa, apresenta ótimas propriedades devido ao alto grau de ordenamento de suas cadeias moleculares, tais como: elevada resistência mecânica, elevado módulo de elasticidade, elevada tenacidade e ampla faixa de temperatura de uso, dentre outras (ASSIS, 2016; BRAGA 2015).

Os materiais cerâmicos possuem baixa densidade e alta resistência à compressão e dureza, características desejáveis para ações de blindagem. Neste aspecto são utilizados como camada primária, em casos de sistemas de 2 camadas, pois dissipam grande parte da energia cinética ao fragmentar o projétil. As cerâmicas mais utilizadas para ensaios balísticos são: Al_2O_3 , CB e SiC (DA SILVA, 2014; ASSIS 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão revelados os materiais utilizados nessa pesquisa e todos os procedimentos e métodos para a preparação do pó nanométrico via SCS. Foram analisados todos os reagentes na forma pura por difração de raio X, Rietveld, análise de tamanho de partícula e BET. Para as reações por SCS utilizaram-se nitratos de alumínio e ítrio com combustível glicina. Após este processo foram preparados primeiramente corpos cilíndricos aditivados com pós comerciais e pós produzidos por SHS com e sem tratamento térmico. Posteriormente foram produzidas placas balísticas de formato hexagonal, caracterizadas por propriedades físicas e mecânicas cujos resultados foram satisfatórios.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

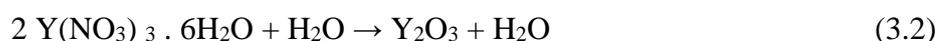
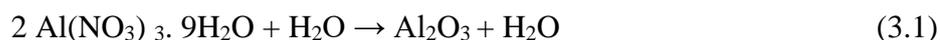
Nesta pesquisa foram utilizados nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de ítrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), glicina e pós de alumina, ítria e SiC. A TAB. 3.1 apresenta algumas informações importantes de cada reagente, tais como: pureza e granulometria fornecidos pelos fabricantes.

TAB. 3.1 Reagentes

Reagente	Marca	Pureza%	Tipo	Granulometria
Nitrato de alumínio	VE TEC	99	Nonahidratado	-----
Nitrato de ítrio	VE TEC	99	Hexahidratado	-----
Glicina	VE TEC	98	-----	-----
Alumina	Almatis do Brasil	99,8	Calcinação CT 3000	D90 de 2,0 μm e D50 de 0,5 μm
Ítria	Alfa Aesar	100	REO	50-70nm
SiC	Starck	98	Beta- BF 17	D50 de 0,5 μm

3.2 PREPARAÇÃO DO PÓ NANOMÉTRICO

O método utilizado para a preparação do pó nanométrico foi a síntese por (SHS) do tipo líquido-líquido (SCS). A quantidade utilizada de cada nitrato foi calculada com base nos pesos moleculares e nas reações descritas nas EQ 3.1 e 3.2.



A proporção quantitativa estipulada está relacionada com o diagrama de fases (FIG 2.3) e corresponde a 81,5% em mols de Al_2O_3 e 18,5% em mols de Y_2O_3 . Isso significa uma relação em massa de 66,54% de Al_2O_3 e 33,46% de Y_2O_3 . As amostras foram calculadas para a produção inicial de 0,01 mol de produto. Para o cálculo utilizou-se a regra da alavanca como base levando em conta a pureza do material, o que resultou nos valores de 6,05g de nitrato de alumínio e 1,40g de nitrato de ítrio. O combustível utilizado para a combustão foi a glicina.

Os materiais foram pesados na balança eletrônica com precisão de 1×10^{-4} g da Gehaka, modelo AG 200, conforme a FIG. 3.1.

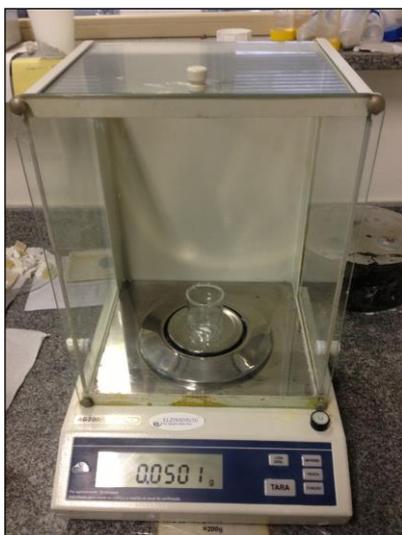


FIG. 3.1 Balança Eletrônica Gehaka

Os nitratos foram diluídos separadamente em béqueres de 100 mL. As soluções atingiram a homogeneidade e a transparência desejada antes da mistura reacional. Para a dissolução dos reagentes foi utilizado o seguinte critério: 5ml de água para 0,5 mol e 10 ml para 1,0 e 1,5mols. A escolha deste critério de dissolução foi feita com base em tentativas de dissolução sem a necessidade do uso de temperatura. O objetivo foi utilizar a menor quantidade de água possível a fim de diminuir o tempo de secagem na reação. O conteúdo de cada nitrato dissolvido foi colocado em um béquer contendo glicina em solução. Novamente realizou-se a homogeneização das soluções.

Em seguida, a solução foi colocada no Agitador Magnético com Aquecimento IKA RCT SAFETY CONTROL do IME (FIG 3.2).

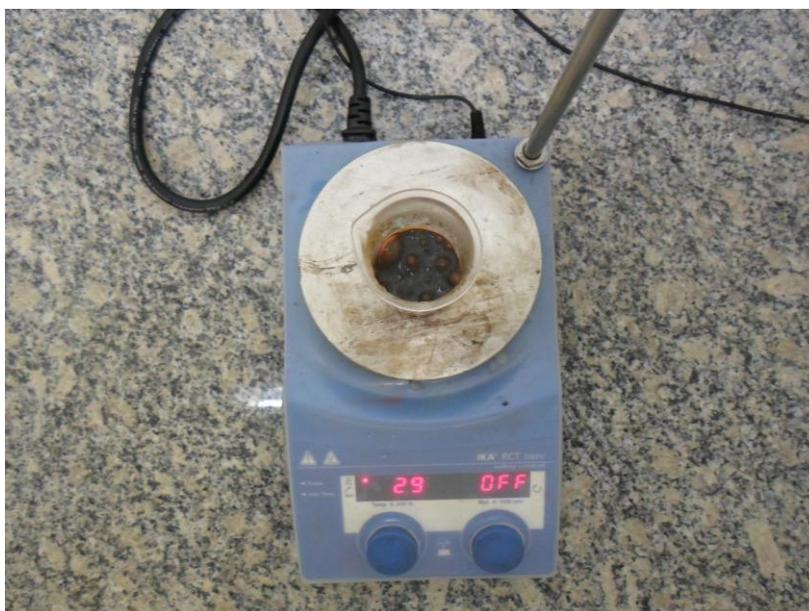


FIG. 3.2 Placa de Aquecimento IKA RCT

Foi feito um primeiro teste à temperatura fixa de 120 °C. Essa amostra demonstrou que a esta temperatura não houve formação de pós, apenas de um corpo gelatinoso e verificou-se a necessidade de uma temperatura fixa maior. Foram preparadas 5 amostras identificadas como: A1, A2, A3, A4 e A5 de acordo com a TAB. 3.2. As amostras A1, A2, A3, A4 e A5 tiveram temperatura inicial de ignição de 150°C e o produto do processo foi na forma de pó.

Após 40 min a água sofreu evaporação e gases tipo NOx foram produzidos (KINGSLEY J,1988) (KINGSLEY J, 1992). O processo termina quando o pó é produzido e a fumaça cessa.

TAB. 3.2 Preparação das Amostras

Amostra	Glicina		Nitrato de alumínio		Nitrato de Ítrio		Razão
	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	
A1	0,5	0,3754	0,5	3,025			1
A2	1,5	1,0973	0,5	3,0550	-----	-----	3
A3	1,5	1,0805	1,0	6,0756	-----	-----	1,5
A4	1,5	1,0880	1,5	9,0855	-----	-----	1
A5	1,5	1,0897	0,5	3,0510	0,5	0,7290	1,5

As amostras receberam tratamento térmico no forno JUNG modelo LF 0914 do IME. O tratamento térmico foi necessário para identificar em qual temperatura seria possível formar YAG e alumina mantendo a escala nanométrica. Cada amostra foi dividida em duas partes, com exceção da amostra A5 que foi dividida em quatro. A amostra A5 é a única que representa a mistura dos dois nitratos e neste caso buscou-se estudar a preservação das fases e da escala nanométrica com o aumento da temperatura.

As temperaturas utilizadas para o tratamento térmico foram de 1000, 1200, 1400 e 1600 °C identificadas como temperaturas T1, T2, T3 e T4. A taxa de aquecimento utilizada em todos os casos foi de 3 °C/min e os patamares de queima de 3h. A FIG. 3.3 apresenta a rampa de aquecimento, o tempo de patamar e resfriamento de T1. Em todas as rampas a temperatura inicial é de 20 °C. Neste forno a taxa de aquecimento é estipulada de acordo com a temperatura e o tempo, ou seja, a programação é feita informando o tempo que o material irá demorar para atingir a temperatura necessária a 3 °C/min. O tempo de 327 min representa o tempo necessário para o forno atingir 1000 °C a partir de 20 °C a uma taxa de 3 °C/min.

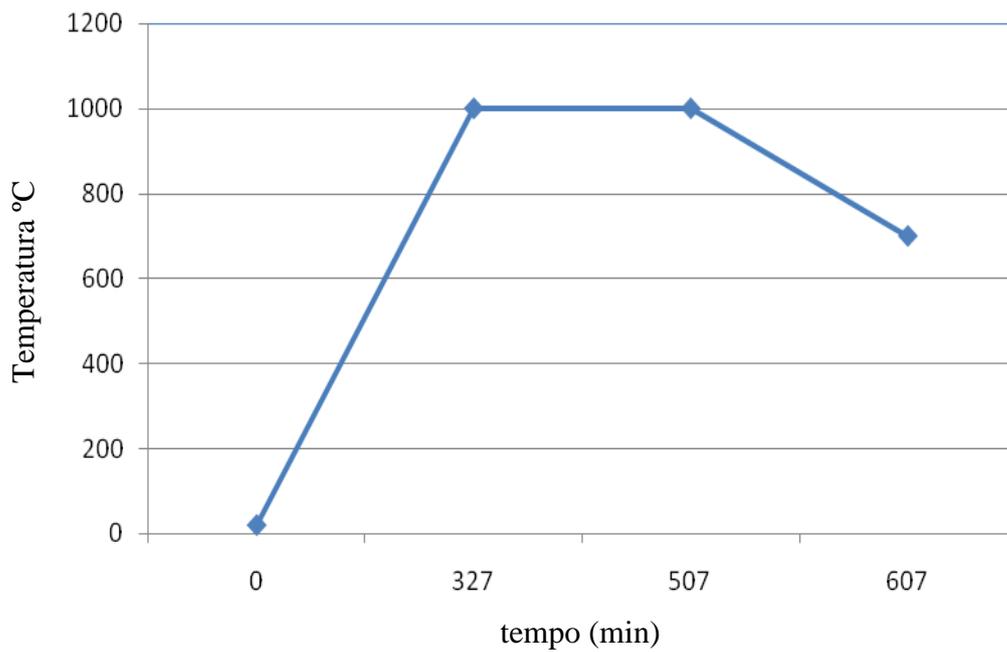


FIG. 3.3 Tratamento Térmico 1000°C

A FIG. 3.4 apresenta um esquema da disposição das amostras no forno JUNG e a TAB. 3.3 apresenta a nomenclatura para as amostras tratadas termicamente.

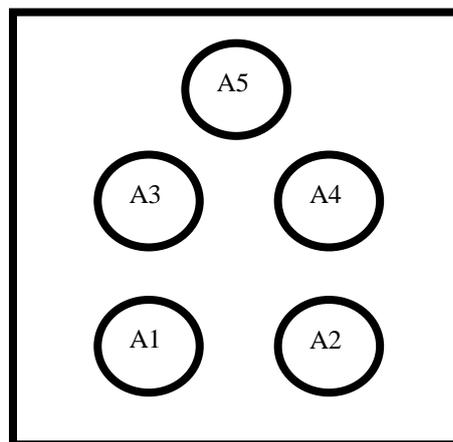


FIG. 3.4 Disposição das amostras no forno JUNG

TAB. 3.3 Simbologia das Amostras

Amostra	Temperatura	Simbologia
A1	1000°C	A1T1
A1	1200°C	A1T2
A2	1000°C	A2T1
A2	1200°C	A2T2
A3	1000°C	A3T1
A3	1200°C	A3T2
A4	1000°C	A4T1
A4	1200°C	A4T2
A5	1000°C	A5T1
A5	1200°C	A5T2
A5	1400°C	A5T3
A5	1600°C	A5T4

3.3 PRODUÇÃO DE ÓXIDOS DE ALUMINA E ÍTRIA EM LARGA ESCALA POR SHS

Uma vez estabelecido o processo, foram feitas três tentativas utilizando razões diferentes de combustível e oxidante. Para uma primeira razão em mols utilizou-se 0,5N e 1,5G correspondendo a 1,08g de glicina, 0,7290g de nitrato de ítria e 3,051g de nitrato de alumínio. Após o SHS, o tratamento térmico da mistura gerou 1,223g.

Seguindo a mesma proporção a segunda tentativa 5N e 6G correspondendo a 2,252g de Glicina e 7,051g de Nitrato de ítria e 30,248g de nitrato de alumínio após o SHS e tratamento térmico a mistura gerou 9,889g.

Foram realizadas tentativas com as proporções de 7N e 8G e 20N e 21G, cujo o percentual de produto também foi baixo devido à alta volatilização. A TAB. 3.4 apresenta a visão geral em peso e molaridade do uso de cada reagente, por exemplo 0,5N e 1,5 G corresponde a 0,5 mols de nitrato de alumínio, 0,5 mols de nitrato de ítrio e 1,5 mols de glicina.

TAB. 3.4 Proporções Estequiométricas

Reagentes em Mols	N Al ₂ O ₃ (g)	N Y ₂ O ₃ (g)	Glicina (g)
0,5N/1,5G	3,051	1,08	0,7290
5N/6G	30,248	7,051	4,506
7N/8G	42,350	10,001	6,004
20N/21G	121,001	20,80	15,762

3.4 CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 AREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

O método de área superficial fundamenta-se na medida da adsorção física de um gás, geralmente o Nitrogênio, a várias pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido baseado na EQ 3.3 (REED, 1995). A técnica BET recebe este nome por conta dos seus criadores Brunauer, Emmett e Teller propondo através de uma equação a cinética do processo de adsorção/desorção (LANGMUIR, 1916).

$$\frac{P/P_s}{V_{ad}(1-P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)(P/P_s)}{V_m C} \quad (3.3)$$

sendo:

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, a constante relacionada com a energia de adsorção.

A análise foi realizada no laboratório multiusuário da COPPE- UFRJ no aparelho modelo BET ASAP 2020 do fabricante Micromeritics. As amostras foram desumidificadas em estufa,

marca ELKA a 110 °C para o processo de secagem. Não foi possível obter sucesso no resultado em função da aglomeração das partículas.

3.4.2 ANÁLISE POR INFRAVERMELHO

A técnica de infravermelho foi utilizada nesta pesquisa como forma de verificar a quantidade de carbono e nitrogênio presente nos aditivos. Esta técnica auxiliou na detecção e verificação de possíveis interferências do quantitativo de carbono na estequiometria da reação inicial. Diferentemente da espectroscopia Raman, o espectro de infravermelho está relacionado à diferença dos níveis de energia de uma molécula. Na absorção por infravermelho multiplica-se a constante de Planck pela frequência da radiação (SALA, 2008). Destaca-se que a radiação infravermelha compreende a faixa entre 730 e 1.000.000 nm (FIG. 3.5).

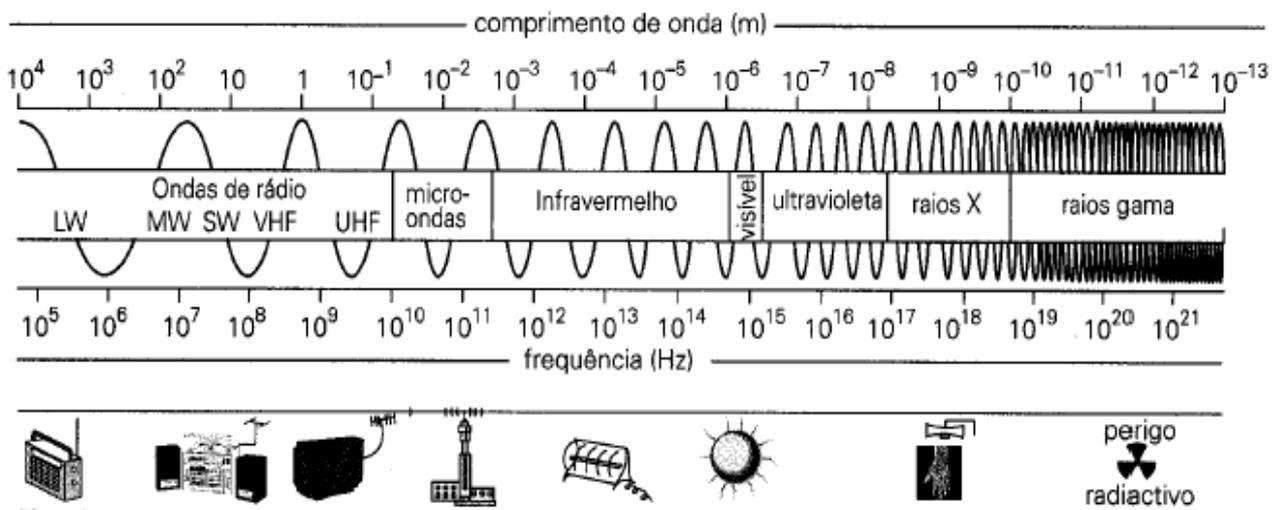


FIG. 3.5 Espectro de Radiação Eletromagnética (LEITE, 2012)

A frequência de vibração f pode ser calculada de acordo com a constante k , cujo valor é dado por $6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$ e que está relacionada a força da ligação e com a massa molecular (m_1 e m_2) dos átomos (EQ. 3.4). A frequência aumenta com o aumento da constante K e diminui com o aumento da massa molecular dos átomos. Portanto, átomos com massas atômicas mais altas tendem a ter frequências mais baixas (LEITE, 2012).

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}. \quad (3.4)$$

O primeiro passo para a análise consiste na confecção de uma pastilha fina utilizando o pó a ser analisado e uma pequena quantidade de brometo de potássio (FIG. 3.6). O brometo de potássio é utilizado como padrão, pois o mesmo não absorve radiação infravermelha. A leitura durou cerca de 3 minutos por amostra. A análise foi realizada no aparelho IR-PRESTIGE 21 da SHIMADZU, no laboratório de química do IME.



FIG. 3.6 Pastilha para análise de infravermelho

3.4.3 TAMANHO DE PARTÍCULA

A técnica de análise do tamanho de partícula consiste no espalhamento de luz, no qual as partículas recebem a incidência de um laser. A intensidade do espalhamento de luz e a angulação serão realizadas de acordo com o tamanho da partícula, sendo que partículas menores produzem intensidades de luz menores, porém em angulações maiores (REED, 1995). A análise foi realizada no laboratório multiusuário da UFRJ, em um analisador de partículas da marca Master Sizer 2000, modelo Hydro 2000MU para pós micrométricos e Zeta Sizer para pós nanométricos. A dispersão dos pós foi feita utilizando álcool isopropílico. Não foi possível obter o resultado das amostras, pois não houve dispersão das partículas impossibilitando a leitura.

3.4.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

A técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) é um tipo de análise térmica que consiste na medida da diferença de energia fornecida a um determinado material com um material de referência, na qual ambos são submetidos a temperaturas controladas (GIOLITO, 2004).

É possível observar o tipo de transformação ocorrida no material através dos picos endotérmicos e exotérmicos. Essas transformações estão associadas à mudança de fase através do aumento da temperatura (YANG, 2010).

3.4.5 FASES CRISTALINAS

As fases cristalinas dos pós puros (SiC, ítria e alumina) e dos pós oriundos da reação de combustão homogênea, foram identificadas por difração de raios X. O método é baseado no fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente.

O método utiliza a incidência da radiação em uma amostra e a detecção dos fótons difratados, que compõem o feixe difratado. No material no qual os átomos estejam arranados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg, segundo a EQ. 3.5 (SALEIRO 2010).

De acordo com Cullity (1967), a difração de raios X pode ser calculada admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal sob um ângulo θ .

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (3.5)$$

onde:

n é a ordem de difração;

d corresponde à distância entre os planos de átomos; e

θ ângulo de Bragg que corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal.

As medidas de difração de raios X foram feitas utilizando-se o aparelho X-CELERATOR do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF. A faixa utilizada para todas as amostras foi de 10° à 100° , passo de $0,05^\circ$ e tempo de 300 segundos por passo.

A análise quantitativa de fases foi realizada através do método de Rietveld utilizando o programa TOPAS. Essa análise consiste no refinamento de estruturas cristalinas, utilizando dados da difração de raios X ou nêutrons em pó. A estrutura cristalina é ajustada, de forma que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime ao máximo possível do difratograma observado, e que deve ser obtido num processo de varredura passo a passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. Por meio dessas comparações entre o difratograma real da amostra com os difratogramas teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases identificadas previamente, é possível quantificar as fases existentes. As diferenças verificadas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados e as comparações são feitas ponto a ponto. Para realizar esta análise se faz necessário ter conhecimento da estrutura das fases componentes da mistura e possuir dados difratométricos de qualidade boa para a aplicação do método (CULITTY,1967) (SALEIRO 2010).

3.4.6 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O método EDS foi utilizado nesta pesquisa com o intuito de verificar a presença dos aditivos nas diferentes misturas. Essa análise buscou complementar a informação do espectro de infravermelho verificando a possível presença de carbono e nitrogênio nas amostras com e sem tratamento térmico.

A técnica consiste em um espectrômetro de raios X por dispersão de energia. Este método permite uma análise semiquantitativa da amostra (DEDAVID, 2007) e está associada à identificação de elementos químicos através da medida de energia dos elétrons de um átomo. Quando os elétrons de valência de um átomo são excitados, os mesmos passam para

um nível energético mais elevado e ao retornarem para a sua posição de origem liberam energia. É importante destacar que essas energias são diferentes para cada átomo, sendo possível assim distinguir os elementos químicos (BROWN, 2005; RITCHIE, 2015).

A análise de EDS foi realizada no aparelho microscopia eletrônica de varredura Modelo JSM- 5800LV da marca JEOL no Instituto Militar de Engenharia.

3.4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento empregado com o objetivo de proporcionar a observação da microestrutura de materiais no estado sólido. O MEV emprega um feixe de elétrons que são produzidos via aplicação de corrente. O feixe de elétrons incidente interage com a superfície da amostra. O sinal do detector é transmitido a uma tela catódica. O sinal de imagem é o resultado da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID, 2007). A amostra pode emitir diferentes sinais, sendo originados por elétrons secundários ou retroespalhados. O primeiro é caracterizado por sinais de baixa energia e o segundo por elétrons de alta energia cuja a imagem gerada fornece informações distintas em relação ao contraste (claro/escuro) que apresentam em função da numeração atômica dos elementos presentes na amostra (DEDAVID, 2007).

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste trabalho para avaliar a morfologia dos pós como recebidos, dos pós gerados pelo SHS com e sem tratamento térmico e para verificar de que forma os aditivos estão distribuídos no interior dos corpos de prova. O aparelho utilizado foi o MEV FEI QUANTA 250 FEG com os seguintes parâmetros: tensão HV- 30KV, WD- 7,7mm e Spot Size: 2,0 a 5,0.

3.5 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE SIC

Foram preparados corpos de prova utilizando a proporção de aditivo de 5% em peso. A faixa escolhida está de acordo com a literatura (TAB. 3.5) que apresenta a combinação de aditivos e a adição percentual em peso utilizada em pesquisas anteriores.

TAB. 3.5 Tabela adição em peso de aditivos

Aditivo	Adição em peso (%)	Composição em peso (%)
Al ₂ O ₃	5, 10, 15, 20 e 30	-----
Al ₂ O ₃	5, 10, 15, 20 e 30	-----
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10, 15, 20, 25 e 30	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	62:38 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	40:60 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	*
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	6-10	*
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	16	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	15-50	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	63:37 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	1, 3 e 6	*
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	0, 6,95 e 13,63	40:60 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	7,5	63:37 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	3	2:1 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	5, 10, 15 e 20	60:40 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	*
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	60:40 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	26	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	60:40 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	26	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
*Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	5	66:34 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -B-C	0,8-12	*
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -CaO	10	70:20:10 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃ :CaO
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	6-16	*
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -MgO	3, 6 e 9	*
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -MgO	6, 9 e 10	*
Al-Al ₂ O ₃ -AlN-B ₄ C	3-7	*
Al-B-C	5,6	3:0,6:2 Al:B:C
AlN-Y ₂ O ₃	14	*
B-C	0,3	0,15:0,15 B:C
YAG	23	-----
YAG	23	-----
YAG	7-15	-----

(Adaptado de LIMA, 2006; *GONÇALVES, 2017)

Foram preparados três grupos de amostras diferentes. O primeiro grupo de amostras consiste na mistura do pó de carbetto de silício com pós comerciais de alumina e ítria (SiC1). O segundo grupo de amostras compreende a mistura do pó de carbetto de silício com aditivos obtidos por SHS contendo YAG e alumina mantendo a escala nanométrica. Estes parâmetros foram atingidos na temperatura de 1200 °C (SiC2). No terceiro grupo de amostras foi realizada a mistura do pó de carbetto de silício com aditivos produzidos por SHS sem tratamento térmico (SiC3). É importante destacar que os pós resultantes do SHS tratados termicamente ou não permaneceram em estufa a 100°C até a realização da mistura evitando a absorção de água.

Os pós foram preparados antes da mistura utilizando gral e pistilo para a separação dos aglomerados e posteriormente passaram pelo agitador de peneiras marca +GF+ com o uso de uma peneira de 0,355mm. Após a preparação a mistura permaneceu em estufa até o momento da prensagem.

Após este processo os pós foram pesados utilizando como base o total de 100g de pó. A proporção de aditivos foi de 5% em peso de material o que equivale a 5g de aditivos na mistura. O solvente utilizado no processo foi a água em proporção de 20% em volume, o que correspondeu a aproximadamente 125 mL. O objetivo foi misturar a amostra com o mínimo de água possível. A dissolução da mistura ocorreu por 24 horas utilizando o agitador da marca Fisatom (FIG. 3.7). Em seguida a massa foi colocada para secar em refratários de vidro em estufa com temperatura de 100 °C por 48h (FIG. 3.8).



FIG. 3.7 Agitação da mistura no agitador FISATOM

Finalizada a secagem do material, a mistura passou por cominuição em gral e pistilo para a separação dos aglomerados. Após a desaglomeração dos pós foi utilizado 10% em peso de solução de 0,04% de poliacetato de vinila (PVA) (GONÇALVES, 2017) com objetivo de reduzir possíveis defeitos de prensagem. De acordo com Santos (2012), um polímero ideal é considerado deformável quando permite que o grânulo se deforme. O PVA é um polímero higroscópico e pouco solúvel em água devendo ser usado em quantidades suficientes a promover a deformação da matriz sem defeitos. A má homogeneidade no ligante favorece a sua concentração na superfície. A consequência é a maior resistência à deformação e formação de defeitos na compactação (ALBARO, 2001; HORTZA, 1998).



FIG. 3.8 Acondicionamento da mistura para secagem

A utilização do PVA teve como objetivo de melhorar o processo de prensagem dos corpos de prova (GONÇALVES, 2017). A dissolução do PVA foi feita utilizando água deionizada. Para alcançar a completa dissolução foi necessário utilizar aquecimento e agitação por cerca de 20 minutos. A placa de aquecimento foi a mesma utilizada para a preparação do SHS.

Para verificar o percentual de ligante utilizado em cada mistura foram feitas três pesagens. Mistura seca após 24h de estufa para evaporação da água (P1), medição após a adição de solução 0,04% PVA (P2) e após 24h de armazenamento em estufa (P3). A quantidade real de ligante será $PVA = P2 - P3$.

3.6 PRENSAGEM DOS CORPOS VERDES CILÍNDRICOS

Foram preparados dois tipos de corpos verdes: cilíndricos e hexagonais. Os corpos verdes cilíndricos foram obtidos no laboratório de química do Instituto Militar de Engenharia através de prensagem uniaxial utilizando a prensa de bancada Shimadzu e uma matriz cilíndrica de 20 mm com calço demonstrada na (FIG. 3.9). Este processo de conformação é o mais utilizado na compactação de materiais cerâmicos (GONÇALVES, 2017).

De acordo com Lima (2006), a compactação dos pós de SiC com Al_2O_3 e Y_2O_3 geralmente é feita com 5 a 15g, por prensagem uniaxial e posteriormente prensagem isostática. De acordo com o autor, as faixas são de 3 a 100 e de 172 a 350 MPA, respectivamente.

Após este processo foi realizada uma curva de compactação para verificar qual a melhor carga adequada a cada grupo para trabalhos.

A carga utilizada para cada grupo de amostras variou de 2 a 16 kN. A FIG. 3.10 apresenta os corpos de prova compactados.



FIG. 3.9 Matriz para a prensagem dos corpos cilíndricos



FIG. 3.10 Corpos verdes cilíndricos

3.7 PRENSAGEM DOS CORPOS DE PROVA HEXAGONAIS

Neste processo utilizou-se uma matriz hexagonal de 37 mm de aresta, que foi lubrificada com estearina antes da colocação dos pós. Utilizou-se cerca de 60g de pó para cada peça. A prensagem uniaxial foi realizada no Centro Técnico Aeroespacial (CTA) com o auxílio da prensa hidráulica EKA que possui capacidade de até 40 t. A carga utilizada no processo foi de 20 t (55 MPa) pelo tempo de 1 min (ALVES, 2010; GONÇALVES, 2017). A FIG. 3.11 apresenta os corpos verdes obtidos após a prensagem.

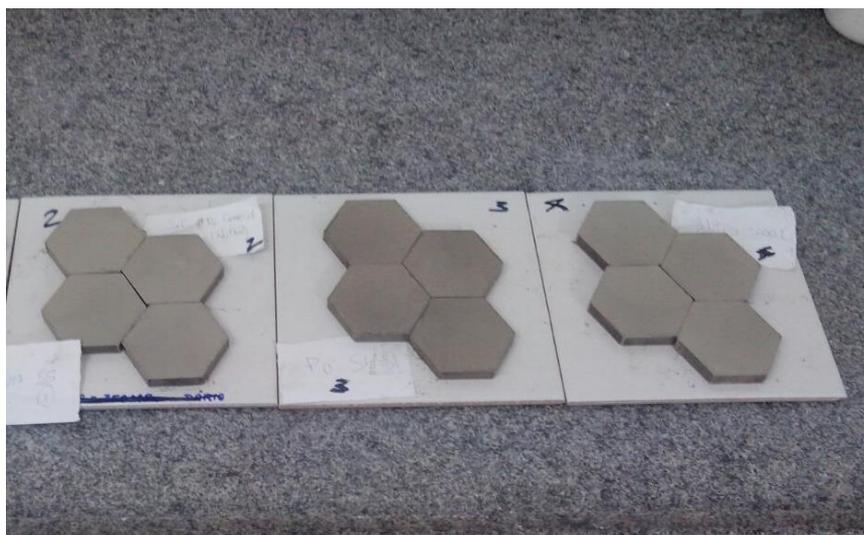


FIG. 3.11 Corpos verdes hexagonais

3.8 SINTERIZAÇÃO

A sinterização foi realizada no Instituto Tecnológico de Aeronáutica utilizando forno tubular projetado para temperaturas de até 2500 °C. A temperatura de sinterização foi de 1950° C, com patamar de 30 min, sob taxa de aquecimento de 10° C/min até 1100° C e 20° C/min até o patamar, em atmosfera inerte de argônio e sem leito de pó (ALVES, 2010). As taxas de aquecimento levaram em consideração as características do forno, no qual para altas temperaturas são necessárias altas taxas de aquecimento. O processo de resfriamento até a temperatura ambiente ocorreu dentro do próprio forno.

3.9 DENSIDADE E POROSIDADE

Para a determinação da densidade e porosidade foi utilizado-se as normas ASTM C20 e ABNT NBR 6220, que se baseiam no princípio de Arquimedes. As medidas foram feitas com o uso da balança analítica Gehaka BK 300, com resolução de 1×10^{-3} g. De acordo com a norma, as amostras foram submersas em água num béquer de 2L, e fervidas por 2 h (FIG. 3.12). Após o resfriamento das amostras foi realizada a medida da massa imersa (m_i) e em seguida a medição da massa saturada (m_u), retirando o excesso de água na superfície. As amostras foram colocadas em estufa por 12 h a 80° C, para secagem e medição da massa seca (m_s).

A massa específica aparente (Mea), em g/cm^3 , é medida em função da razão de massa seca pela soma do volume dos poros abertos e fechados multiplicados pela massa de água, ($1 g/cm^3$) conforme EQ. 3.6.

$$Mea = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot m_{\text{água}} \quad (3.6)$$



FIG. 3.12 Princípio de Arquimedes

Através da massa específica aparente (EQ. 3.6) e da densidade teórica é possível determinar a porosidade total das amostras (P_{total}) com a EQ. 3.7. Em função da porosidade total é possível obter o percentual de densificação ($D_{\%}$) pela EQ. 3.8.

$$P_{total} = \frac{\rho_{teórico} - M_{ea}}{\rho_{teórico}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

$$D_{\%} = 100 - P_{total} \quad (3.8)$$

3.10 RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA

Para os cálculos de retração e perda de massa utilizou-se apenas os grupos SiC1 e SiC2. Para o cálculo de retração volumétrica considerou-se a espessura e o diâmetro comparando o corpo verde com o sinterizado. A mesma comparação foi feita com as massas.

3.11 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.11.1 PREPARAÇÃO CERAMOGRAFICA

. Foram preparadas amostras do SiC aditivado com pó comercial (SiC1) e do SiC aditivado com pó produzidos por SHS tratado termicamente a 1200°C (SiC2). Foi escolhida uma peça de cada grupo para a preparação. As peças foram cortadas, embutidas, desbastadas e polidas no Laboratório de Metalografia do IME. Este processo foi utilizado em trabalhos anteriores no grupo de pesquisa do IME (GONÇALVES, 2017).

O corte foi realizado na cortadora de precisão Struers Minitom com o disco de corte diamantado MOD13, adequado para cerâmicas de alta resistência.

Para o carbetto de silício, material de alta dureza, recomenda-se embutimento em baquelite, por ser uma resina de alta dureza (FIG. 3.13). O embutimento foi realizado na embutidora da marca Pantec no SENAI Niterói.



FIG. 3.13 Amostras embutidas em baquelite

As operações de desbaste e polimento foram feitas na politriz de velocidade variável Arotec VV com mecanismo de polimento automatizado (FIG. 3.14). Para o desbaste utilizou-se o disco diamantado MD-Piano 120 da Struers e logo após um disco diamantado de 45 μm da Buehler, aplicando força e velocidade moderadas por cerca de 1h, obtendo uma superfície totalmente plana ou sem riscos anteriores. O lubrificante utilizado no processo foi a água. Para o polimento empregou-se as seguintes etapas com consumíveis Arotec:

- Polimento 1 – Suspensão de diamante policristalino de 6 μm (Struers) com pano duro de poliéster (branco);
- Polimento 2 – Pasta de diamante de 3 μm com pano de veludo (azul);
- Polimento 3 – Pasta de diamante de 0,25 μm com pano de veludo flocado (FLV, verde).

A viscosidade da lubrificação foi ajustada utilizando uma solução água-álcool 50% intercalando com lubrificante vermelho Arotec. Todo o processo de polimento foi feito com o auxílio de um microscópio óptico. Ao final de cada polimento foi realizada a leitura no microscópio ZEISS_AXIOVERT 40 MAT para verificar a superfície. O processo foi completado quando todas as marcas anteriores foram removidas por completo (GONÇALVES, 2017).



FIG. 3.14 Desbaste e politriz Arotec

3.11.2 DUREZA VICKERS

O ensaio de dureza foi baseado na norma ASTM C1327-15, para ensaio de dureza Vickers em cerâmicas avançadas. O equipamento utilizado foi o durômetro Shimadzu HMV-

G com penetrador Vickers pertencente ao laboratório de ensaios mecânicos do Instituto Militar de Engenharia, acreditado pelo INMETRO. De acordo com Garcia (2012), este foi criado em 1925, sendo considerado um método semelhante ao ensaio de dureza Brinell, pois relaciona a carga aplicada com a área superficial da impressão. O penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada com um ângulo de 136° entre faces opostas. Após a retirada da carga, a forma da impressão é a de um losango regular. É importante ressaltar que este ensaio é especialmente designado para materiais muito duros, ou corpos de prova muito finos, pequenos e irregulares, sendo conhecido como um ensaio universal.

A FIG. 3.15 apresenta um esquema de aplicação do método Vickers com o cálculo da diagonal média e o ângulo formado pela pirâmide de diamante.

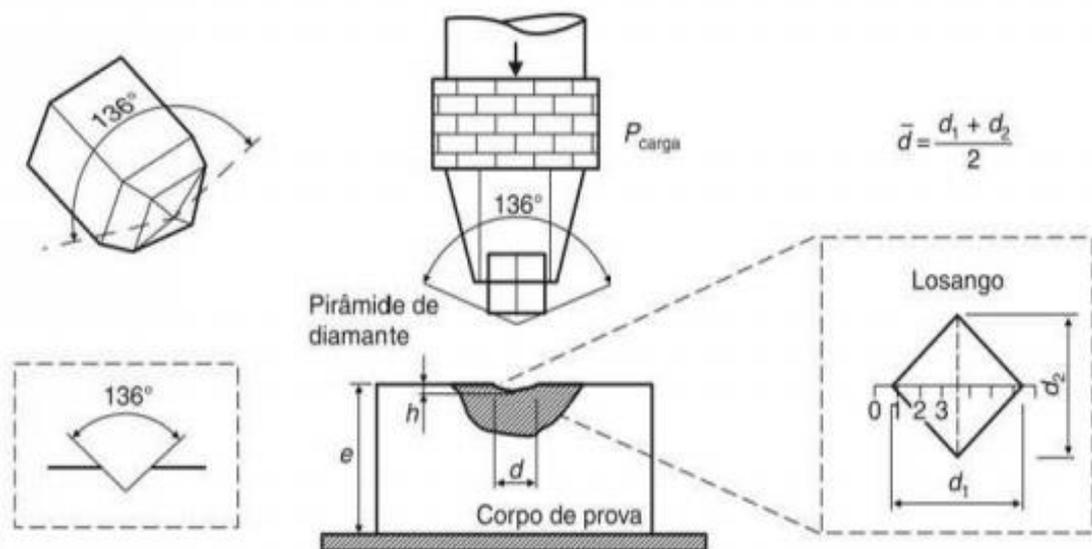


FIG. 3.15 Representação esquemática do ensaio de dureza Vickers (GARCIA, 2012)

A FIG. 3.16 apresenta o equipamento utilizado da marca Shimadzu. As cargas aplicadas foram de 300, 500 e 1000gf com tempo de 15s. As diagonais são medidas por um microscópio acoplado à máquina de teste (com exatidão de medição de 1×10^{-3} mm) e a média dessas duas medidas utilizada para a determinação da dureza Vickers. A (EQ. 3.9) apresenta o cálculo da dureza Vickers.



FIG. 3.16 Durômetro Shimadzu

$$H_v = \frac{0,018544 P}{d^2} \text{ (GPa)} \quad (3.9)$$

Onde:

P = carga (N);

d = comprimento da diagonal da impressão (mm);

A FIG 4.17 (a) e (b) apresenta as indentações corretas e aceitáveis e aquelas não aceitáveis respectivamente.

Onde:

P = carga aplicada (N) e;

d = é o comprimento da diagonal maior da impressão em milímetro (mm)

3.11.4 TENACIDADE À FRATURA

O ensaio de tenacidade à fratura possibilita compreender o comportamento dos materiais que contêm trincas ou outros defeitos internos de pequenas dimensões através da análise da máxima tensão que um material pode suportar na presença desses defeitos (GARCIA, 2012). Existem muitos métodos para a medida de tenacidade à fratura, dentre os quais o método IF (“indentation fracture”), ou seja, fratura por indentação. Este método é baseado nas medidas de indentação Vickers (FIG. 3.18) (LIMA, 2006). De acordo com o autor, o método de fratura por indentação necessita da medida do tamanho das trincas radiais, originadas pela indentação em cargas acima de um valor crítico. Estas condições são necessárias para formação das trincas em torno do indentedor.

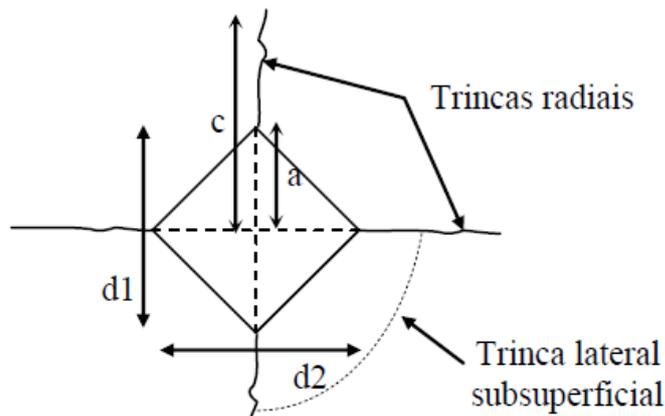


FIG. 3.18 Fratura por indentação (LIMA, 2006)

As trincas radiais formadas pela indentação Vickers podem ser de dois tipos: Palmqvist e radial-mediana. A primeira é produzida através da aplicação de pequenas cargas e se mantêm próximas à superfície. A segunda, por sua vez ocorre com a aplicação de cargas mais

elevadas. Essas trincas são geradas em formato circular, abaixo do local deformado pelo indentador (QUINN, 2007) (GODOY, 2005).

3.12 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA O ENSAIO BALÍSTICO

Para o ensaio balístico foi utilizado fibras de aramida cortadas em quadrados como camadas anterior e posterior a placa cerâmica. Pesquisas recentes no IME utilizaram esse material com sucesso nos ensaios de comportamento balístico. Na pesquisa de Santos (2016) a aramida foi utilizada no ensaio de deformação na plastilina com objetivo de auxiliar na contenção da dispersão dos fragmentos do material cerâmico alumina. No trabalho de Gonçalves (2017), as fibras de aramida foram utilizadas no ensaio de velocidade residual do SiC nanométrico aditivado com 5% de alumina-ítria com o mesmo objetivo.

As fibras de aramida de origem orgânica e sintética são formadas através da trefilagem de poliamidas aromáticas (benzeno), normalmente denominadas de KEVLAR. O módulo de elasticidade e a resistência à tração são melhores em relação as propriedades de outras fibras orgânicas (MONTEIRO *et al.*, 2014) (BRAGA, 2015). Na TAB. 3.6 são citadas as vantagens e desvantagens da fibra de aramida.

TAB. 3.6 Vantagens e desvantagens da fibra de aramida.

Vantagens	Desvantagens
-Baixa massa específica.	-Baixa resistência à compressão.
-Elevada resistência à tração.	-Elevada absorção de umidade.
-Elevada resistência ao impacto.	-Má adesão às resinas.
-Baixa condutividade elétrica.	-Custo relativamente elevado.
-Elevada resistência à abrasão.	
-Boa resistência ao fogo com capacidade de auto extinção.	
-Excelente comportamento sob temperaturas elevadas de serviço.	
-Elevada durabilidade.	

Adaptado de (ASSIS, 2016) (BRAGA, 2015) (MONTEIRO, 2014)

As placas hexagonais de carbeto de silício escolhidas para o ensaio apresentavam $7,15 \pm 0,07$ mm de espessura e massa de $48,38g \pm 0,31$ para SiC 1 e $7,53 \pm 0,057$ mm de espessura e massa $53,89 \pm 0,28$ para SiC 2. Foram selecionadas 3 placas para os grupos SiC1 e SiC2. O esquema de blindagem foi montado com placas de aramidas com 8 camadas de tecidos. Para todos os grupos utilizaram-se duas camadas de tecido com 1,2 mm de espessura posicionada à frente da cerâmica (FIG. 3.19). Durante a montagem utilizou-se cola à base de poliuretano Sikaflex. As características de cada painel são demonstradas na TAB. 3.7.

TAB. 3.7 Painéis de blindagem

Amostra	Aramida (mm)	SiC (mm)	Massa(g) placa
SiC 1	4	$7,15 \pm 0,07$	$48,38g \pm 0,31$
SiC 2	4	$7,53 \pm 0,057$	$53,89 \pm 0,28$

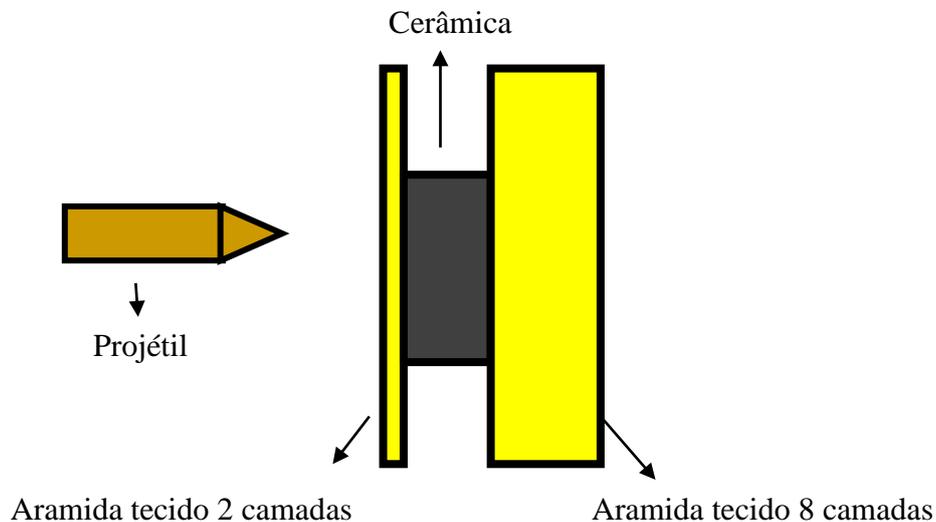


FIG. 3.19 Sistema de Blindagem (Adaptado GONÇALVES,2017)

3.13 ENSAIO DE VELOCIDADE RESIDUAL

Uma das formas de verificar se um sistema com o objetivo de blindagem é eficiente é o ensaio de velocidade residual. Este ensaio mediu a velocidade em que o projétil 7,62 x 51 mm, atravessa o sistema de blindagem. Foi utilizado como base a ABNT NBR 15000/2005. O projétil utilizado possui peso de aproximadamente 9,6g. Os ensaios balísticos foram realizados na linha de tiro IV no Centro de Avaliações do Exército. Esta linha é destinada a armamentos de calibres até 50 polegadas. A velocidade do projétil é totalmente monitorada, antes e após o impacto, pelo radar Doppler da Weibel Scientific. Com as velocidades obtidas é possível calcular a energia cinética dissipada no impacto com a blindagem. A FIG. 3.20 apresenta o sistema de blindagem preso por quatro garras e a FIG 3.21 apresenta o provete. Os alvos foram posicionados a 15 m do provete.



FIG. 3.20 Sistema para o ensaio de velocidade residual



FIG. 3.21 Provete

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão demonstrados os resultados obtidos nessa pesquisa e as discussões realizadas em comparativo com a literatura. As análises qualitativa e quantitativa revelaram que os reagentes puros apresentam 100% de pureza. No caso dos pós produzidos por SHS as análises de infravermelho indicaram a redução da carga orgânica após o tratamento térmico. As medidas de ensaios de dureza apresentaram resultados satisfatórios e similares tanto para Vickers quanto para Knoop. O comportamento balístico das placas SiC2 apresentaram melhor desempenho do que SiC1.

4.1 ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DAS FASES CRISTALINAS

Foram analisados os pós de SiC, ítria, alumina e as amostras da combustão homogênea. A FIG. 4.1 apresenta o difratograma da amostra de Ítria. Através da análise foi possível verificar a presença de uma única fase cristalina. O APÊNDICE 2 mostra os difratogramas dos pós como recebidos de alumina e SiC. No difratograma do SiC constatou-se a predominância da fase β - SiC em 97% conforme informações do fabricante. Na análise da alumina identificou-se uma única fase cristalina tipo α - alumina também conhecida como Corundum em 100%. No caso da ítria (Y_2O_3) foi encontrada também apenas uma única fase no quantitativo de 100%.

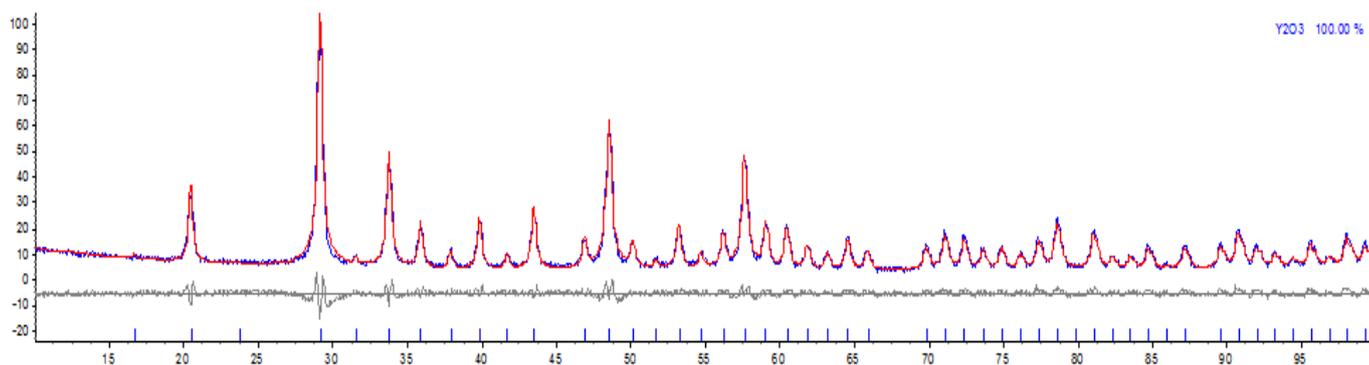


FIG. 4.1 Difratograma do pó de ítria

O APÊNDICE 3 apresenta os resultados das amostras A1T1, A1T2, A2T1, A2T2, A3T1, A3T2, A4T1, A4T2, A5T1, A5T2, A5T3 e A5T2 conforme identificação descrita no capítulo 3 e TAB 4.1. As amostras A1 são compostas da reação de 0,5 mols de nitrato de alumínio com 0,5 mols de glicina. Tanto na amostra T1 quanto na amostra T2 houve a formação de 100% de alumina Corundum.

Nas amostras A2, diferentemente do que ocorreu nas amostras A1, com o aumento da quantidade de combustível apenas nas amostras do tipo T2 foi possível formar 100% de alumina Corundum. Conforme visto anteriormente (TONIOLO, 2005) a estequiometria pode influenciar na formação do produto durante a reação SHS e na propagação da chama por toda a mistura. Nesse caso para a formação completa do produto na sua fase mais estável foi necessário uma maior temperatura de tratamento térmico.

Nas análises qualitativas e quantitativas das amostras A3T1 e A3T2 foi identificada diferença de estequiometria e da mesma forma que nas amostras do tipo A2, apenas na temperatura de 1200 °C representada por T2 foi possível obter a fase estável da alumina, conhecida como Corundum. Destaca-se que na temperatura T1 a quantidade de alumina Corundum foi maior que na amostra A2, pois a quantidade de oxidante neste caso foi maior.

As amostras A4 demonstram assim como nas amostras do tipo A1, que tanto na temperatura T1 quanto na temperatura T2 produzir 100% de alumina Corundum. Isto foi possível devido à homogeneidade da solução e pela estequiometria utilizada nas razões combustível/oxidante serem iguais. Conforme descrito por Yadav (2011), qualquer inconsistência pode resultar em uma combustão incompleta. Destaca-se que na pesquisa de Toniolo (2005) só foi possível a formação de alumina α em sua totalidade na temperatura de 1100 °C e nessa pesquisa foi possível a formação desta mesma fase a 1000°C.

As amostras do tipo A5 são as únicas que apresentam a mistura dos dois nitratos. Na análise qualitativa da amostra A5T1 verifica-se a presença da fase YAM.

Na varredura da amostra A5T2, também produto da combustão homogênea entre os nitratos de alumínio e ítria utilizando a glicina como combustível, os resultados demonstraram que houve formação de YAG em um quantitativo de 70% em peso, proporção próxima ao esperado no ponto eutético do diagrama de fases do sistema alumina ítria, conforme descrito no item 2.10.2.

Os difratogramas das amostras A5T3 e A5T4 apresentam as análises das amostras A5 na temperatura de 1400°C e 1600°C. Nessas amostras foi possível detectar a presença de YAG e

Al₂O₃ na proporção do eutético, porém de acordo com a análise de Rietveld as amostras A5T3 e A5T4 apresentaram tamanho de cristalito fora da escala nanométrica conforme TAB. 4.1.

Na pesquisa de Lima (2006) os pós foram utilizados na composição do eutético correspondendo a 36,30% e 67,70% em peso dos reagentes respectivamente. Nesta pesquisa os valores encontrados de YAG nas amostras do tipo A5 foram à faixa de 63% utilizando o eutético Al₂O₃-Y₂O₃.

TAB. 4.1 Quantificação das fases cristalinas e tamanho de cristalito

Amostra	Fases Presentes	nm	(%)	GOF
A1T1	Corundum	57,27	100	3.903
A1T2	Corundum	70	100	4.159
A2T1	Corundum	91,01	5,89	3.651
	Eta-fase	13,01	5,35	
	Beta-fase	0,6	54,12	
	Alumina gama	10,23	34,64	
A2T2	Corundum	70	100	3.975
A3T1	Corundum	10,43	7,19	2.740
	Eta-fase	11,12	6,28	
	β-fase	0,57	49,96	
	Alumina gama	7,07	36,57	
A3T2	Corundum	70	100	3.728
A4T1	Corundum	23,55	100	5.632
A4T2	Corundum	70	100	5.129
A5T1	YAM	18,91	52,25	6.933
	YAP	17,57	47,75	
A5T2	Corundum	35,36	29,74	5.530
	YAG	34,47	70,26	
A5T3	Corundum	103,60	36,73	3.035
	YAG	109,42	63,27	
A5T4	Corundum	259,78	36,32	2.545
	YAG	233,55	63,68	

4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

Após a quantificação de fases foi realizado um ensaio de DSC para verificar o comportamento dos aditivos utilizados no SiC. Para um resultado mais preciso foi feito um comparativo entre o pó comercial com o pó submetido ao tratamento térmico de 1200 °C (FIG. 4.2). Na FIG. 4.3 tem-se o DSC do pó resultante do SHS sem tratamento térmico. De acordo com o trabalho de Yang (2010) sobre os fatores de efeito na síntese de sol-gel dos compostos nanométricos de alumina-íttria utilizou-se a técnica de calorimetria diferencial exploratória para determinar o efeito do processo de pré-calcinação em seu material. A técnica de DSC também foi utilizada por Chaturvedi (2013) no estudo da decomposição térmica do nitrato de amônio verificando o efeito de alguns aditivos como: óxidos, cátions, ácidos inorgânicos, compostos orgânicos na decomposição deste nitrato. Foi possível verificar que o material tratado termicamente não sofreu nenhuma transformação significativa (linha verde) FIG 4.2. A linha azul representa o material comercial que apresentou um pico endotérmico durante a temperatura de 200 até 1000°C representando a solubilidade do óxido de ítrio na alumina alfa (RUMBAO, 2002).

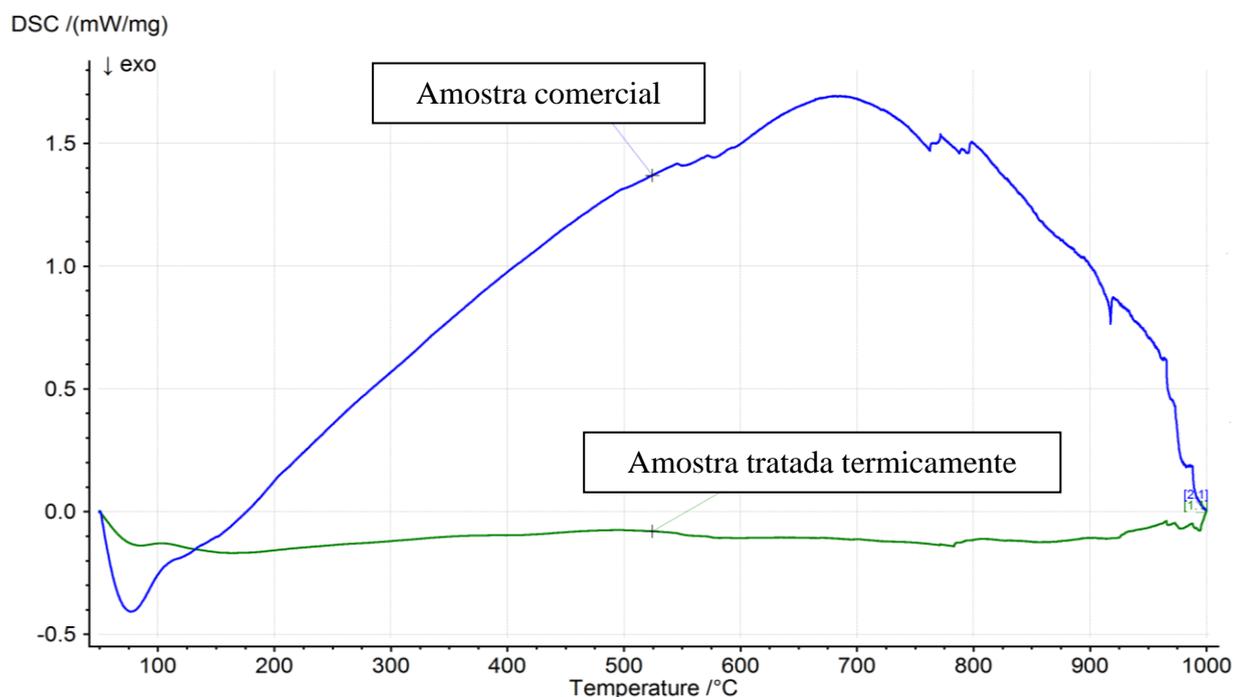


FIG. 4.2 Análise comparativa de DSC do pó comercial com o pó produzido por SHS tratado termicamente

Na FIG 4.3, a linha azul representa o material formado pela combustão homogênea sem tratamento térmico, no qual se destacam um pico endotérmico representando a liberação de água a 100°C e dois picos exotérmicos um em 300°C indicando o início da formação de alumina gama e outro a 900°C demonstrando o início da formação da fase mais estável da alumina (ROSARIO, 2011).

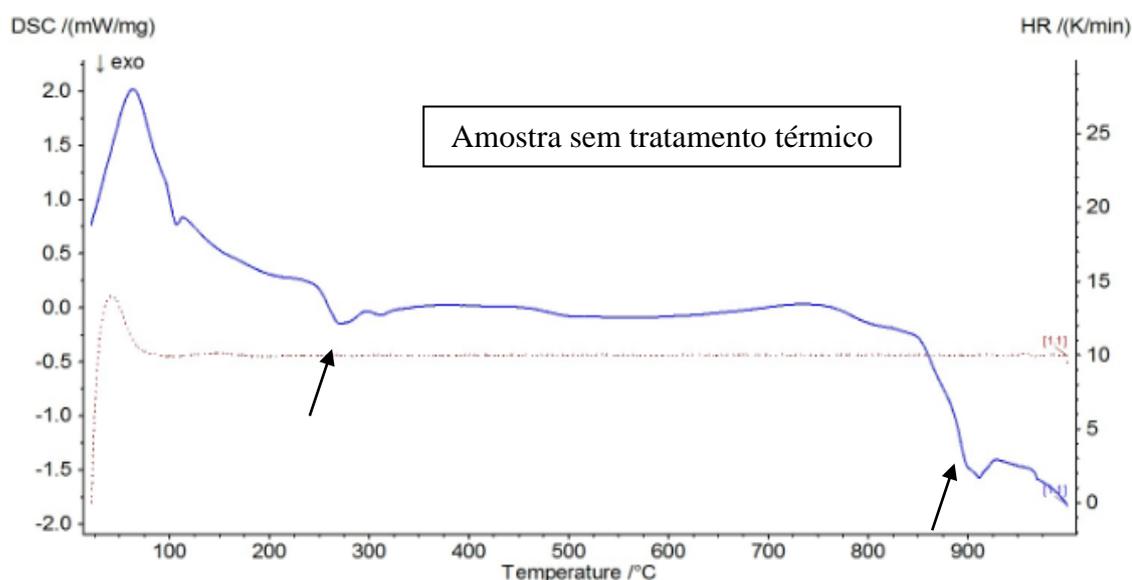


FIG. 4.3 Análise de DSC do pó produzido por SHS sem tratamento térmico

4.3 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO E EDS

A análise de infravermelho foi realizada nesta pesquisa com o objetivo de identificar a presença de carbono nas amostras após a reação de SHS. Através desta informação é possível verificar se as reações foram completas e se o combustível foi totalmente consumido nas reações com e sem tratamento térmico, como por exemplo a presença de NH_2 da glicina que corresponde a posição 1.550 nm com banda larga forte no espectro, não sendo observada nesta varredura (FIG. 4.4 e FIG 4.5). Esta técnica possibilitou também a verificação da

presença de outros compostos orgânicos. A FIG. 4.4 representa a análise realizada na amostra A5 sem tratamento térmico.

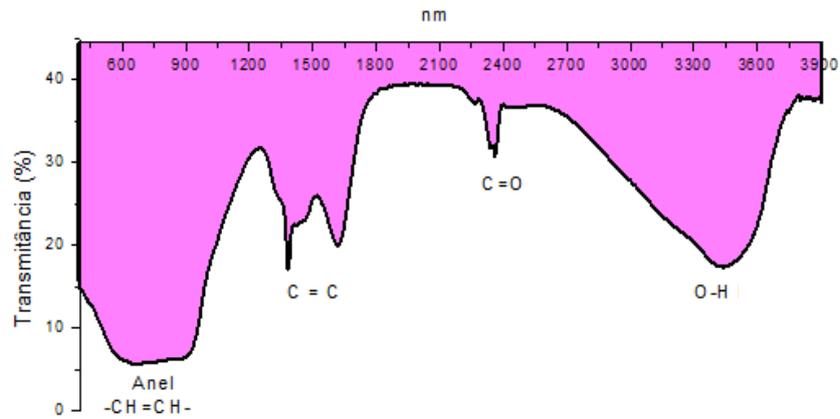


FIG. 4.4 Análise de Infravermelho da amostra A5

Nesta amostra foi possível identificada grandes bandas de carbono formadas por cadeias carbônicas insaturadas. A FIG. 4.5 apresenta a amostra A5T2 e foi possível verificar que após o tratamento térmico houve desprendimento quase que por completo de óxidos de carbono e nitrogênio. Comparado a amostra sem tratamento térmico (A5) a intensidade de carbono reduz significativamente.

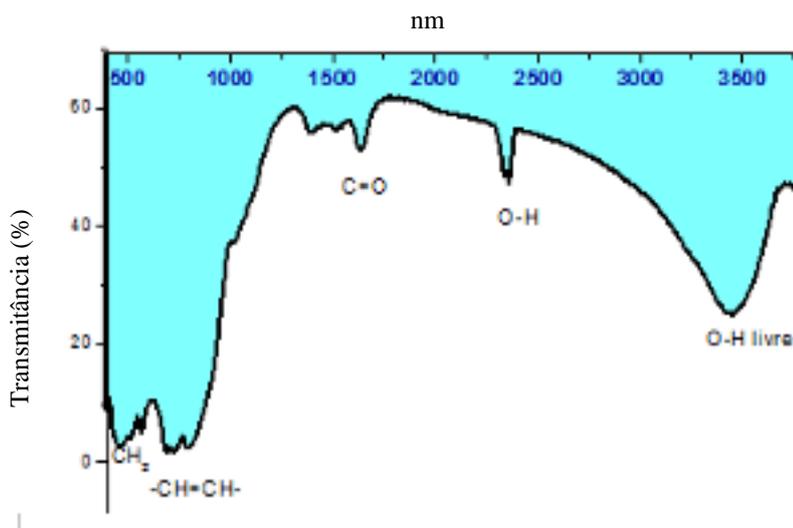


FIG. 4.5 Análise de Infravermelho da amostra A5T2

A FIG. 4.6 apresenta o ensaio de EDS na amostra sem tratamento térmico e a FIG. 4.7 apresenta o ensaio de EDS na amostra A5T2.

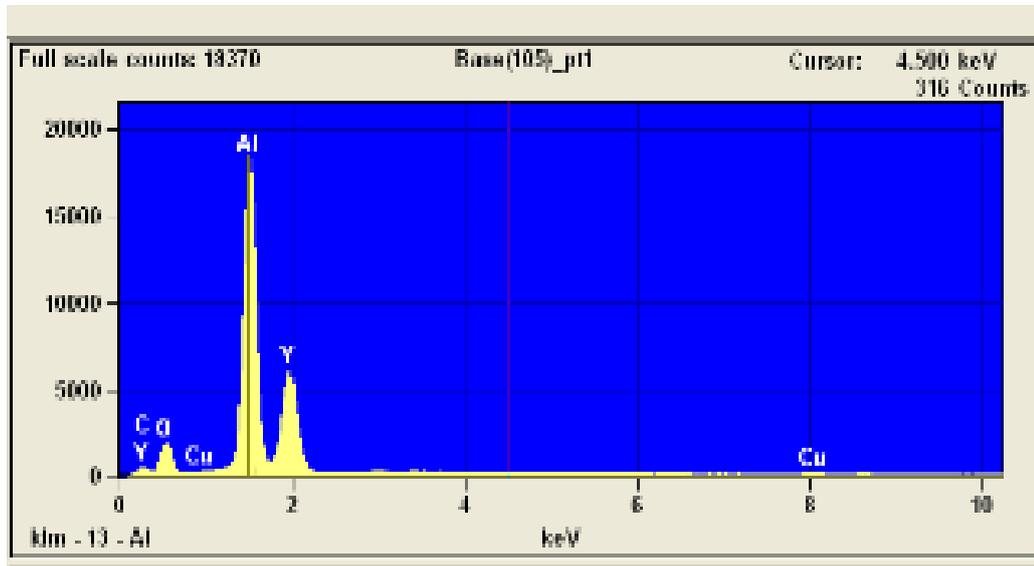


FIG. 4.6 EDS da amostra A5

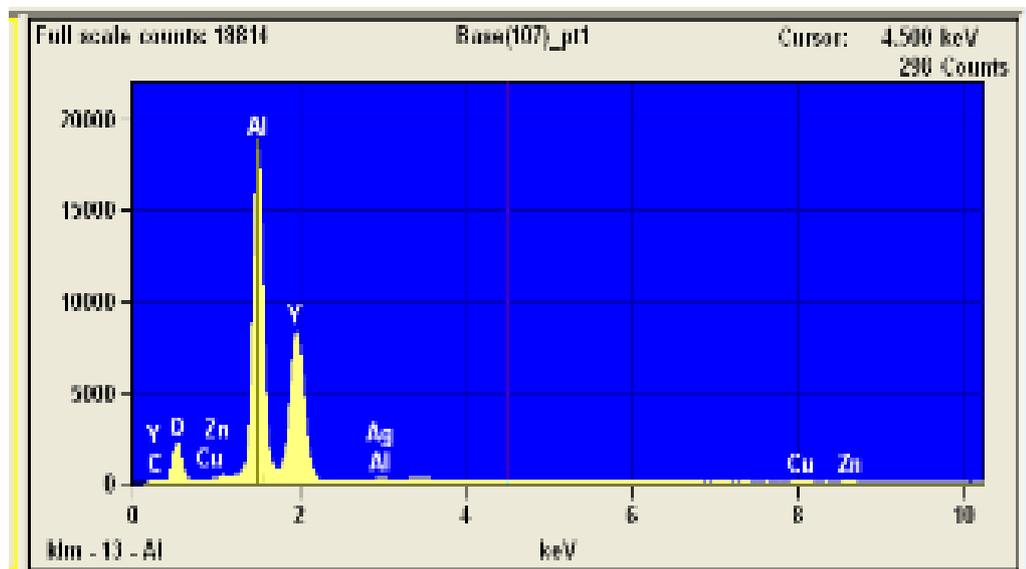


FIG. 4.7 EDS da amostra A5T2

4.4 ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA

Em continuidade ao estudo da morfologia dos pós foram realizados ensaios de tamanho de partícula. Para a análise utilizou-se álcool isopropílico como dispersante. Apesar de toda metodologia de preparo ter sido seguida para o ensaio, as amostras não apresentaram boa dispersão levando a resultados diferentes do esperado, pois os pós não desaglomeraram.

A FIG. 4.8 apresenta a análise da ítria como recebida. De acordo com a informação do fabricante o tamanho de partícula médio é de 50 à 70 nm (TAB 3.1). Os valores médios encontrados foram de 2385 nm, bem diferentes do esperado.

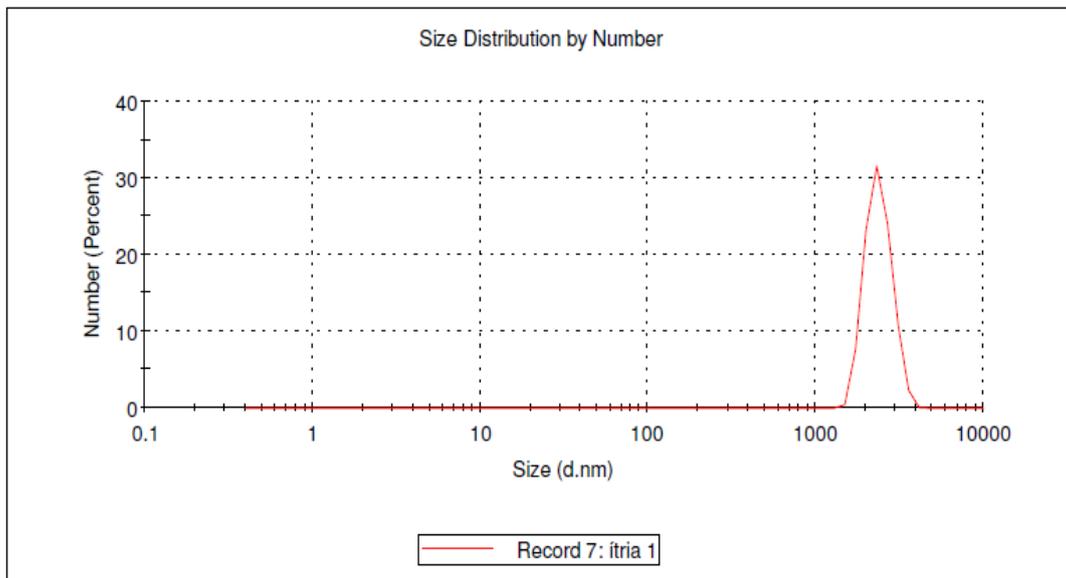


FIG. 4.8 Tamanho de partícula do pó de ítria comercial

A TAB. 4.2 apresenta os resultados de tamanho de partícula dos pós como recebidos e dos pós resultantes da combustão e o APÊNDICE 4 apresenta os gráficos referentes às amostras de SiC, alumina, e do pó SHS sem tratamento térmico. Destaca-se que devido às diferentes escalas de grandeza foram utilizados dois aparelhos distintos, sendo que cada um oferece resultados de maneiras distintas.

TAB. 4.2 Análise de Tamanho de Partícula

Pós Analisados	Tamanho de Partícula (nm)	Tamanho de Partícula (μm)		
		d 0,1	d 0,5	d 0,9
Alumina comercial	—	30.7	94.8	209.5
SiC comercial	—	31.9	106.6	293.9
Ítria comercial	2385	—		
SHS 1200°C	618,8	—		

4.5 MORFOLOGIA DO PÓ

Para verificar a morfologia dos pós foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura em todos pós utilizados nesta pesquisa. Os pós antes da análise passaram por processo de peneiramento para a desaglomeração das partículas.

As FIG. 4.9 e 4.10 (a) e (b) apresentam as análises de microscopia eletrônica dos pós comerciais de ítria e alumina respectivamente em aumentos de 40.000 X e 80.000X. As análises apresentaram escala de granulometria compatível com a informada pelo fabricante. Na FIG 4.9 (b) é possível verificar que as partículas se encontram muito aglomeradas dificultando a interpretação morfológica.

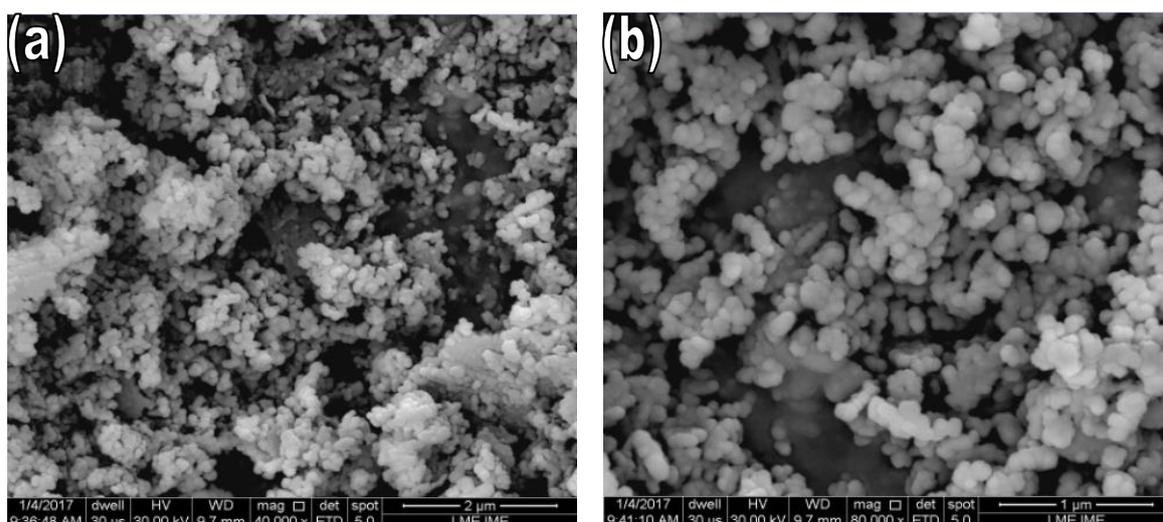


FIG. 4.9 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de ítria comercial

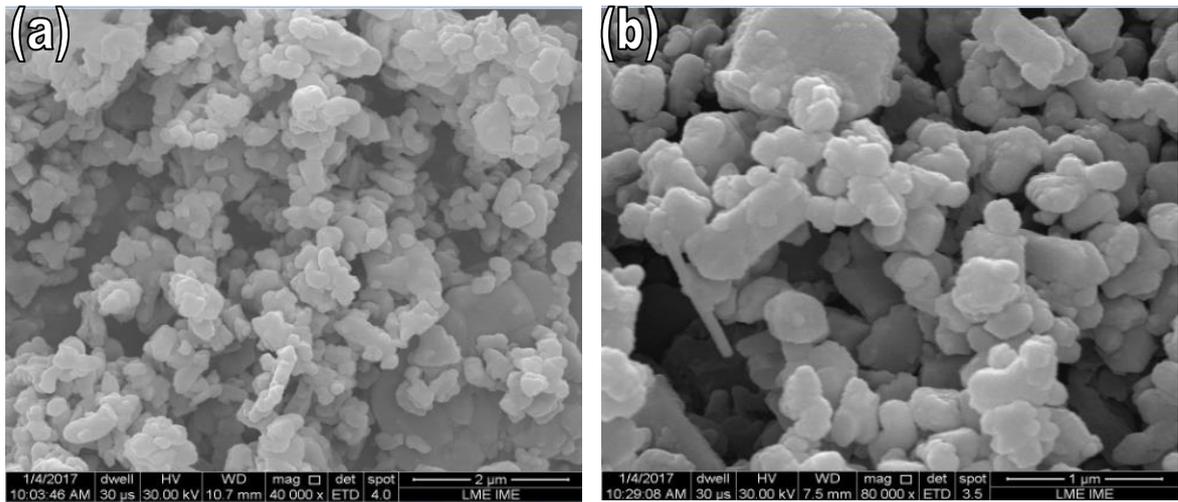


FIG. 4.10 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura do pó de alumina comercial

As FIG. 4.11, 4.12 e 4.13 (a) e (b) apresentam as micrografias do pó SHS tratado termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C. É possível verificar que as partículas nas temperaturas de 1000 e 1200 °C são bem pequenas e de tamanhos muito aproximados a escala nanométrica formando esponjas. Porém, as partículas na temperatura de 1400 °C são mais grosseiras e de acordo com a análise de Rietveld apresentaram tamanho de cristalito acima de 130 nm. Estes resultados são compatíveis com os dados encontrados na análise de Rietveld demonstrados anteriormente, em que a partir da temperatura de 1200 °C os tamanhos de cristalito apresentam tamanhos acima da escala desejada.

Destaca-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico foi possível melhor identificação das pequenas partículas formadoras da esponja. Nestas análises não foi possível verificar o formato das partículas com precisão.

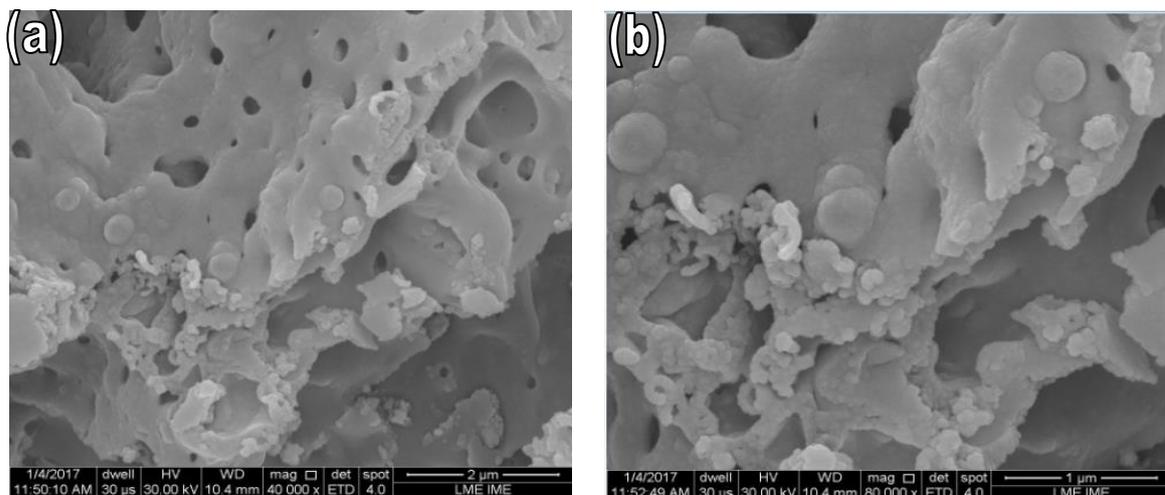


FIG. 4.11 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura pó A5T1

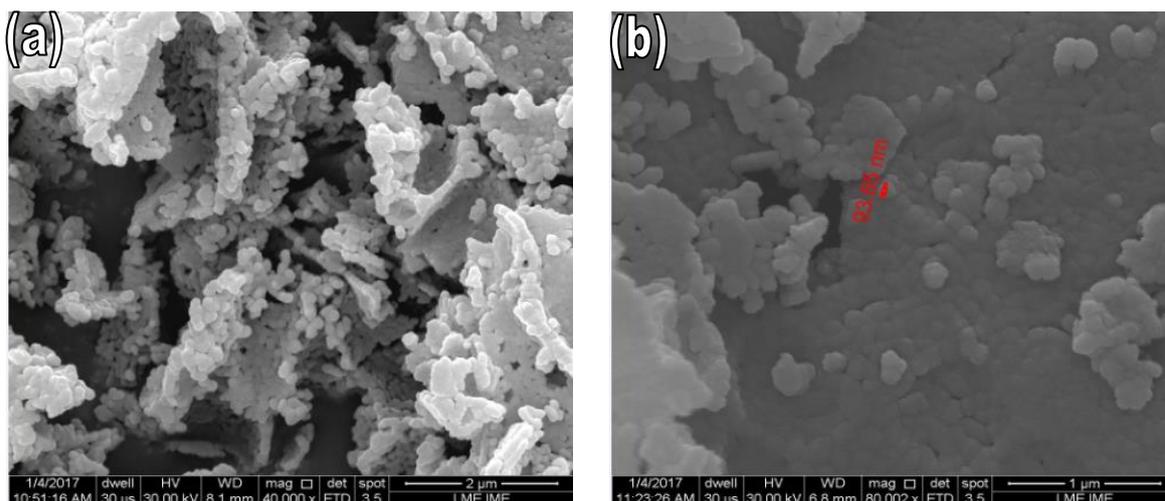


FIG. 4.12 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura pó A5T2

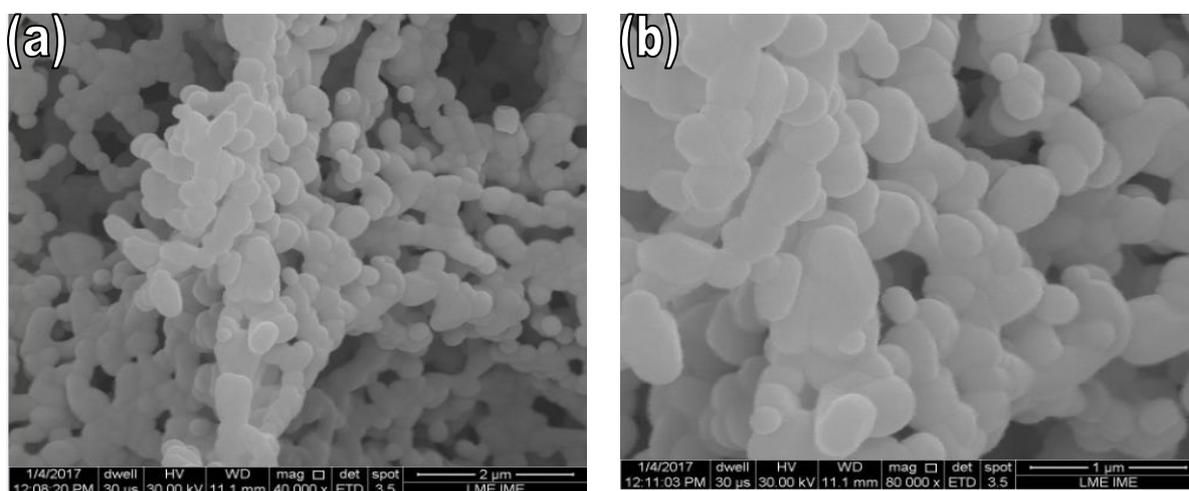


FIG. 4.13 (a) e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura pó SHS à 1400°C

Conforme descrito no capítulo 3, nesta pesquisa foi realizada a tentativa de produção de pós em larga escala utilizando o processo SHS, cujas razões utilizadas estão descritas no capítulo 3 (item 3.3).

As razões utilizadas foram aleatórias buscando apenas manter-se o padrão de maior quantidade de combustível do que de oxidante para que toda a amostra sofresse a ignição. Não foram encontradas na literatura trabalhos com o uso de pós em larga escala. No trabalho de Toniolo (2005) foram utilizadas razões de 1N/1,5G e 1N/2,5G aproximadamente. A TAB. 4.3 apresenta os percentuais de geração de gases, o rendimento em percentual em peso em cada estequiometria, as representações em mols são apresentadas na TAB 3.4.

TAB. 4.3 Produção de óxidos de alumina e ítria

N Al ₂ O ₃ (g)	N Y ₂ O ₃ (g)	Glicina (g)	Rendimento em pó (%)	Quantitativo	Formação de gases (%)
3,051	1,08	0,7290	25,16	1,223	74,83
30,248	7,051	4,506	23,66	9,889	76,34
42,350	10,001	6,004	23,06	13,459	76,93
121,001	20,80	15,762	22,82	35,967	77,17

Nesta pesquisa foi possível verificar que o rendimento da reação e a formação de gases se mantiveram relativamente constantes com o aumento da estequiometria da reação. O rendimento de 25% é um resultado muito pequeno para a produção em larga escala, teriam que ser avaliadas condições de mistura, temperatura de partida e temperatura da reação.

4.6 CÁLCULO DO PERCENTUAL DE LIGANTE

Para verificar a real quantidade de PVA adicionada às amostras foram calculados os percentuais baseados em funções das massas antes e após a evaporação da água presente na solução de 0,04% de ligante. As misturas com ligante ficaram a 100°C em estufa por 48h. A TAB. 4.4 apresenta os percentuais calculados.

TAB. 4.4 Percentual de Ligante

Amostras	P1(g)	P2(g)	P3(g)	% Ligante em Massa
SiC1	189,14	208,05	189,141	1,48
SiC2	191,00	210,10	191,039	1,56
SiC3	188,58	207,43	188,558	1,22

Os valores de ligante utilizados estão dentro do valor utilizado em trabalhos anteriores utilizando cerâmicas avançadas, entre 1 e 2% (SANTOS, 2012, GONÇALVES, 2017).

4.7 PROCESSAMENTO DOS CORPOS DE PROVA

Após as análises de morfologia do pó, os corpos de prova foram produzidos com as concentrações de 5% de aditivos comerciais e de aditivos oriundos das reações por SHS. A primeira etapa consistiu em realizar uma curva de compactação dos corpos de prova para cada de tipo de aditivo. A realização da curva possibilitou escolher a melhor carga para prensagem uniaxial em cada condição.

As FIG. 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam respectivamente as curvas de compactação da mistura de SiC 1, SiC 2 e SiC 3. A curva de compactação teve como objetivo escolher a melhor carga de prensagem para os corpos cilíndricos que apresentaram uma média em altura de $1, 105 \pm 0,058$. As cargas escolhidas foram SIC1(14kN), SIC2(10kN) e SIC3(6KN). Nestas cargas foram encontrados os melhores valores de densidade a verde.

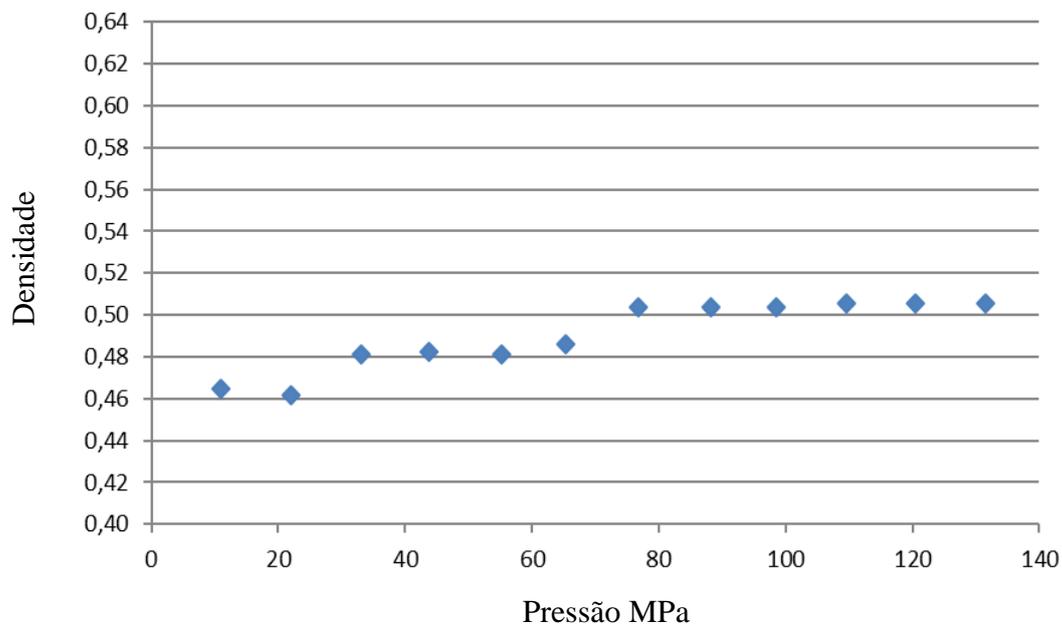


FIG. 4.14 Curva de compactação de SiC 1

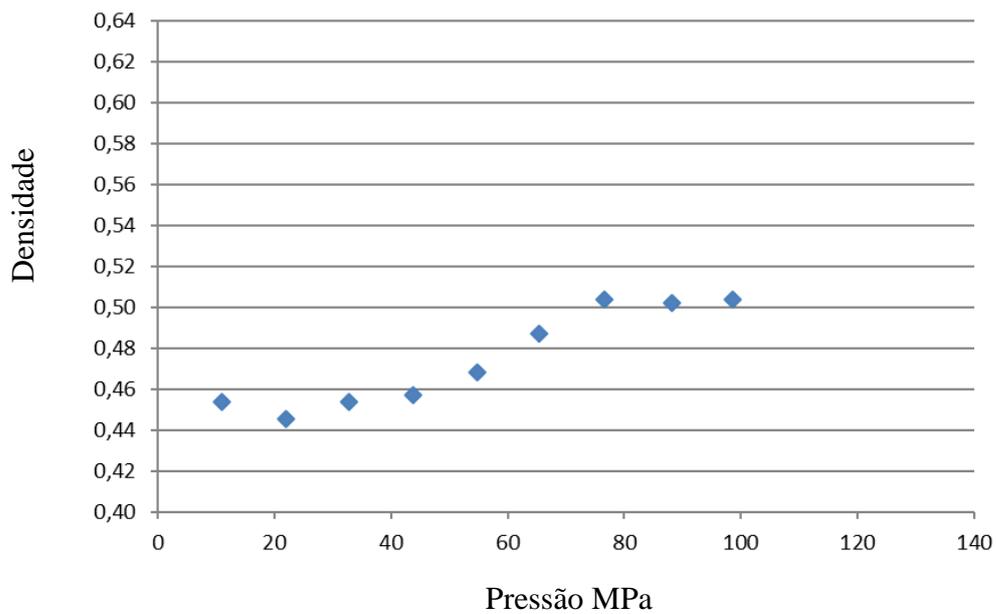


FIG. 4.15 Curva de compactação de SiC 2

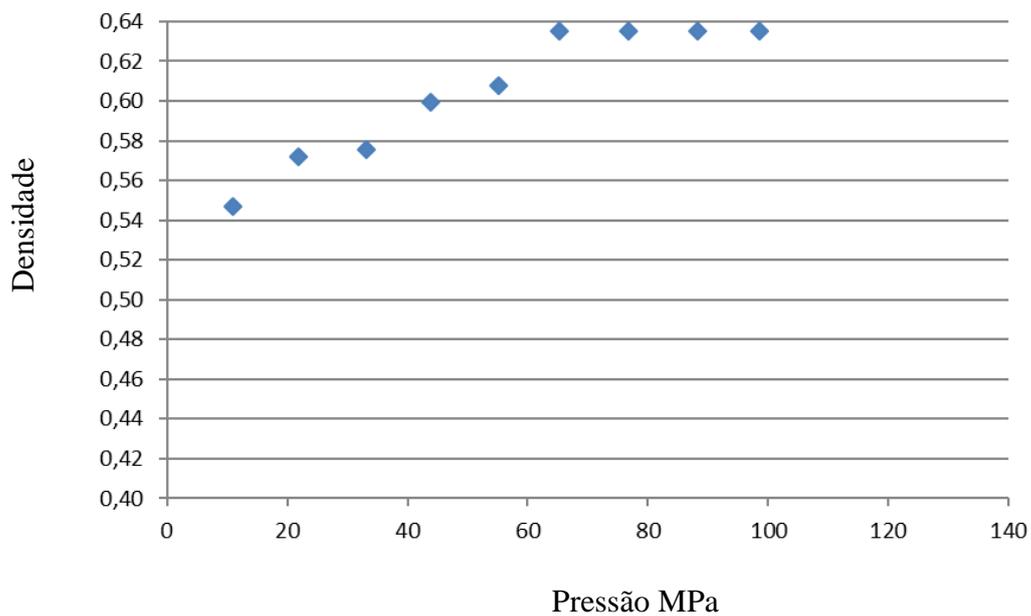


FIG. 4.16 Curva de compactação de SiC 3

4.8 SINTERIZAÇÃO

Após a compactação os corpos verdes foram pesados e medidos para posterior sinterização cujos resultados são encontrados no APÊNDICE 5. A sinterização foi realizada da mesma forma para os dois tipos de peça: cilíndricas e hexagonais. As amostras foram alocadas em cadinhos de grafite rosqueados e separadas por uma tira de grafite flexível. A FIG. 4.17 e 4.18 apresenta os corpos de prova cilíndricos sinterizados e as FIG. 4.19 e 4.20 os corpos hexagonais sinterizados.



FIG. 4.17 Corpos de prova cilíndricos sinterizados à 1950°C



FIG. 4.18 Corpo de prova cilíndrico com defeitos

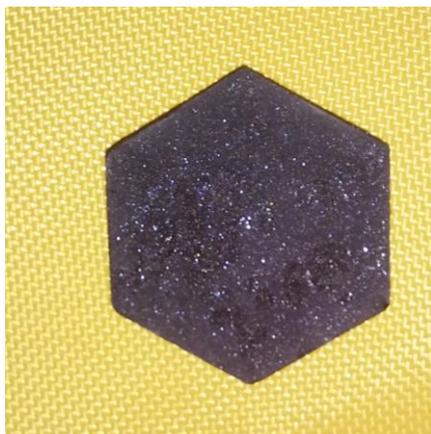


FIG. 4.19 Corpo de prova hexagonal sinterizado à 1950°C



FIG. 4.20 Corpo de prova hexagonal com defeito

Nos três grupos cilíndricos foi possível encontrar peças que apresentaram trincas. As placas cilíndricas apresentaram grande quantidade de defeitos oriundos de problemas não visíveis na fase de prensagem e da perda de massa devido a volatilização de compostos oriundos das reações entre o SiC e aditivos (item 2.9.4). No caso dos grupos de placas hexagonais apenas no grupo SiC3 as peças apresentaram visivelmente trincas que levaram à desintegração da peça dentro do forno, conforme indicado na FIG 4.20. Este fato é explicado pela ausência de tratamento térmico do aditivo e da dificuldade de mistura dessa amostra. Foi possível verificar que o aditivo se concentrou no centro da peça.

4.9 DENSIDADE TEÓRICA

Após a sinterização foram feitas análises de raios X e posterior análise de Rietveld nas amostras hexagonais para identificar as fases e os seus respectivos quantitativos. A densidade teórica foi calculada com base no percentual em peso de cada fase (item 3.9). O APÊNDICE 3 apresentam as análises de raios X e de Rietveld da amostra SiC1, SiC2 e SiC3 respectivamente. A TAB 4.5 demonstra o percentual das fases encontradas em cada amostra.

TAB. 4.5 Análise de Rietveld

Amostra	Análise de Rietveld (%)				
	YAG	SiC 3C	SiC 4H	SiC 6H	Total
SiC 1	1,42	34,43	31,05	33,10	100
SiC 2	0,88	39,29	27,10	32,72	100
SiC 3	0,13	22,38	44,82	32,67	100

De acordo com esta análise foi possível verificar que houve conversão do carbeta de silício β em α , devido a presença dos politipos 4H e 6H. Conforme descrito anteriormente, o carbeta utilizado nesta pesquisa é do tipo beta, cuja análise de Rietveld demonstrou 97% desta fase (APÊNDICE 2). Após a sinterização verificou-se em torno de 30% de fase β nas amostras. Vale destacar que de acordo com a literatura esta conversão ocorre completamente em temperaturas acima de 2000 °C e neste caso a sinterização ocorreu à temperatura de 1950 °C justificando a não totalidade da transformação (CHAIRA, 2007) (LIMA, 2006). Não foram encontrados traços de alumina. Destaca-se que em toda mistura foram adicionados apenas 5% em peso de aditivo e a quantidade de YAG foi encontrada em maior percentual em peso quando comparada a alumina Corundum (TAB. 4.1)

A menor quantidade de YAG foi encontrada nas amostras SiC 3, não foi possível detectar alumina. Este fato é justificável e esperado, pois estas amostras foram aditivadas com pós do SHS sem nenhum tratamento térmico antes da sinterização. Foi observado uma banda amorfa nos materiais sem tratamento térmico.

4.10 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO E SINTERIZAÇÃO

Os corpos de prova cilíndricos SiC1 apresentaram valores médios de densificação mais baixos do que os corpos de prova SiC2 (APÊNDICE 6). Este fato é justificável devido as condições diferentes dos aditivos, no qual a amostra SiC2 recebeu aditivos já tratados termicamente diminuindo a liberação de gases no processo de sinterização, o percentual de água antes de ser adicionado ao SiC e a perda de massa. A perda de massa é justificada pela reação formada entre o SiC e os aditivos gerando compostos voláteis conforme descrito no item (2.9.4).

Destaca-se que os valores de densificação em ambas as amostras estão abaixo do esperado, porém são justificadas, pelas dificuldades de prensagem, nos quais alguns corpos de prova demonstraram defeitos durante a sinterização (FIG 4.20). As placas cilíndricas SiC3 sofreram danos durante a sinterização o que impediu uma medição significativa de valores de perda de massa, densificação, MEA e dureza.

Os corpos de prova hexagonais apresentaram melhores resultados, conforme TAB. 4.6, quando comparados aos corpos de prova cilíndricos. Os mesmos apresentaram maiores valores de densificação. Comparando SiC1 com SiC2 nos corpos de prova hexagonais é possível observar que as amostras aditivadas com SHS e tratamento térmico a 1200 °C apresentaram menor perda de massa e maiores valores de densificação. Este fato relaciona-se ao tratamento térmico, no qual o aditivo sofreu liberação de gases e transformações antes de ser misturado ao SiC.

Foi possível verificar durante a reação o desprendimento de gases com coloração amarelo-amarronzado, característicos de CO₂ e NO_x (FIG 4.21). No caso dos aditivos comerciais não houve tratamento térmico antes da mistura e neste caso a liberação de gases, tais como: CO, CO₂, AlO, YO foi promovida apenas no processo de sinterização propiciando maiores probabilidades de defeitos.

A densidade teórica foi calculada a partir dos dados obtidos na análise de Rietveld levando em consideração o percentual de cada fase e sua respectiva densidade. Os valores de MEA foram calculados com base no item 3.9. No APÊNDICE 6 são apresentados os resultados obtidos para as três peças de cada grupo.

TAB. 4.6 Corpos de Prova Hexagonais

Corpo de prova Hexagonal	Retração Linear (%)	MEA	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densificação %	Perda de Massa (%)	Porosidade Aparente (%)
SiC1	51,87 ± 0,99	2,90 ± 0,01	3,23	90,05 ± 0,30	19,13 ± 0,60	4,30 ± 1,30
SiC2	53,17 ± 0,77	2,93 ± 0,01	3,22	91,03 ± 0,03	8,99 ± 0,59	1,08 ± 0,12



FIG. 4.21 Liberação de gases NO_x

Lima (2006) e Santos (2011) utilizaram carbetos de silício micrométrico enquanto Gonçalves (2017) utilizou SiC nanométrico. Todos em suas pesquisas mantiveram como percentuais de aditivos do sistema alumina-ítria de 5 à 10% em peso. Nos dois primeiros trabalhos não foi utilizado nenhum tipo de ligante, enquanto que no trabalho de Gonçalves (2017) houve uso de PVA, o mesmo utilizado nesta pesquisa. A TAB. 4.7 apresenta o comparativo desta pesquisa com os trabalhos citados anteriormente.

TAB. 4.7 Retração Volumétrica e Perda de Massa

Amostra	Retração		Perda de Massa (%)	Temperatura
	Linear	Volumétrica		
SiC 1 Hexagonal	$51,87 \pm 0,99$	-----	$19,13 \pm 0,60$	1950 °C
SiC 2 Hexagonal	$53,17 \pm 0,77$	-----	$8,99 \pm 0,59$	1950 °C
SiC 1 Cilíndrico	-----	$40,20 \pm 0,88$	$13,11 \pm 1,32$	1950 °C
SiC 2 Cilíndrico	-----	$36,45 \pm 1,24$	$9,70 \pm 1,09$	1950 °C
(LIMA, 2006)	-----	$53,58 \pm 0,16$	$14,70 \pm 0,38$	1900 °C
(SANTOS, 2011)	-----	$21,67 \pm 0,01$	$17,76 \pm 0,03$	1100 °C
(GONÇALVES, 2017)	-----	$37,73 \pm 1,70$	$24,80 \pm 1,23$	1950 °C

O trabalho de Santos (2011) utilizou uma temperatura muito baixa de sinterização, portanto é possível destacar que a densificação neste caso foi menor culminando em uma baixa retração volumétrica. Comparando esta pesquisa aos trabalhos descritos na TAB 4.7 observa-se que a perda de massa foi satisfatória levando-se em consideração que nos trabalhos de Santos e Lima não houve uso de ligantes, que também sofrem oxidação e volatilização durante a sinterização. Baseando-se no trabalho de Gonçalves (2017) que utilizou o PVA em quantitativos semelhantes a esta pesquisa observou-se uma perda de massa menor, resultante do tratamento térmico realizado na amostra SiC 2 em ambos os tipos de corpos de prova. É importante que o tipo de carbetos utilizado por Gonçalves em sua pesquisa é nanométrico, o que o torna mais reativo e susceptível a volatilização justificando os altos valores de perda de massa.

De acordo com Izhevsky (2000) e Kelly (2001) o uso de aditivos óxidos no carbetos de silício promove a formação de fases gasosas tendo como consequência a significativa perda de massa e menores densidades geométricas (IZHEVSKY, 2000; KELLY, 2001).

4.11 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Após o processo de sinterização foram feitas análises de MEV dos corpos cilíndricos e hexagonais para verificar a disposição dos aditivos e a morfologia das partículas. Ocorreram falhas nas peças por erro no processo de mistura no sistema aditivo/matriz. Isto pode ser visivelmente verificado na amostra SiC3 (FIG. 4.20) em que os aditivos se concentraram no centro do hexágono.

4.11.1 MORFOLOGIA DOS CORPOS CILÍNDRICOS

As FIG. 4.22, 4.23 e 4.24 (a) e (b) apresentam micrografias dos corpos cilíndricos a verde e sinterizado respectivamente. A magnitude utilizada foi 10.000 vezes.

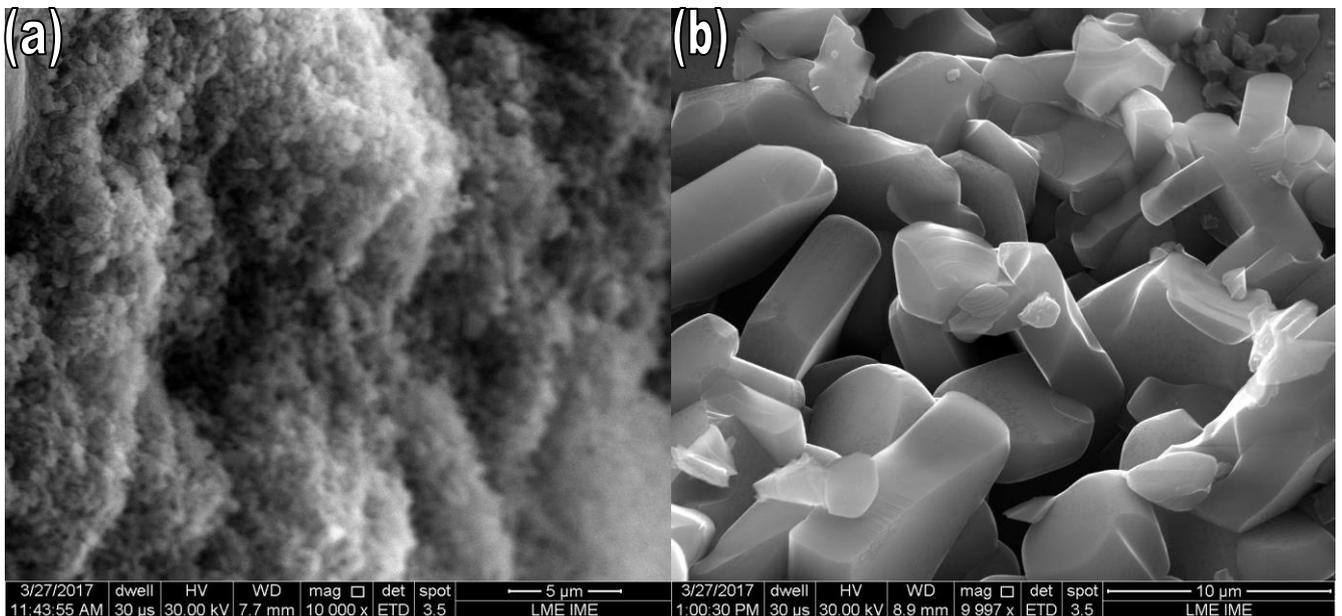


FIG. 4.22 (a) e (b) Micrografias das amostras cilíndricas de SiC aditivado com pós comerciais

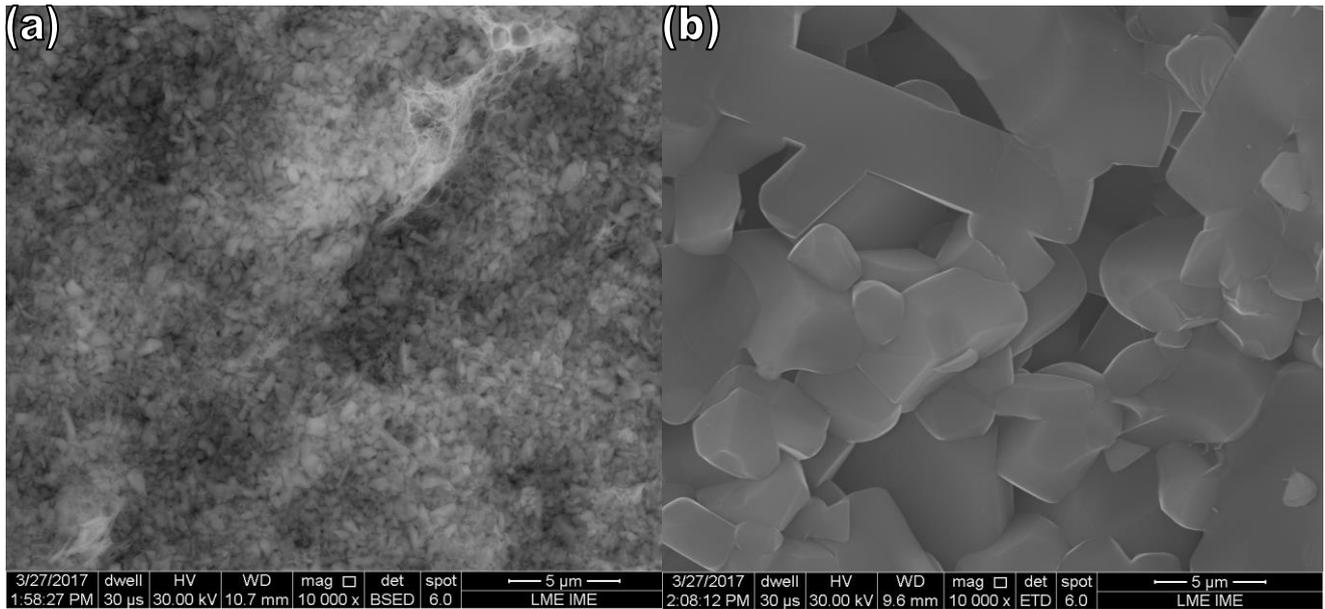


FIG. 4.23 (a) e (b) Micrografias das amostras cilíndricas de SiC aditivado com pós produzidos por SHS e tratados termicamente a 1200°C

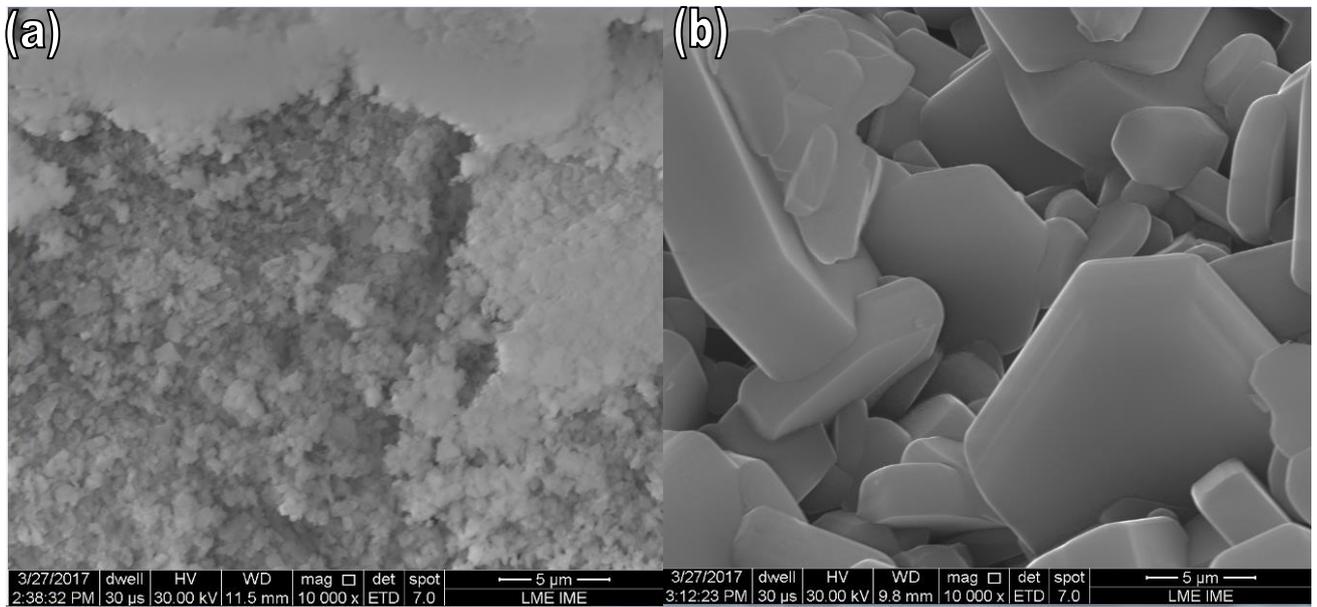


FIG. 4.24 (a) e (b) Micrografias das amostras cilíndricas de SiC aditivado com pós produzidos por SHS sem tratamento térmico

De acordo com as micrografias apresentadas é possível verificar que não há mudança significativa na microestrutura em relação à presença dos diferentes tipos de aditivos. Neste caso a sinterização promoveu o aumento do tamanho das partículas que inicialmente se apresentavam em aglomerados.

4.11.2 MORFOLOGIA DAS PLACAS HEXAGONAIS

A FIG. 4.25 (a) e (b) apresentam micrografias por elétrons secundários e retroespalhados para as placas hexagonais respectivamente. Através da microscopia com elétrons retroespalhados foi possível observar a presença dos aditivos através do contraste. O aditivo representa as partes mais claras. Os tamanhos de partícula variaram entre 3 e 5 μm .

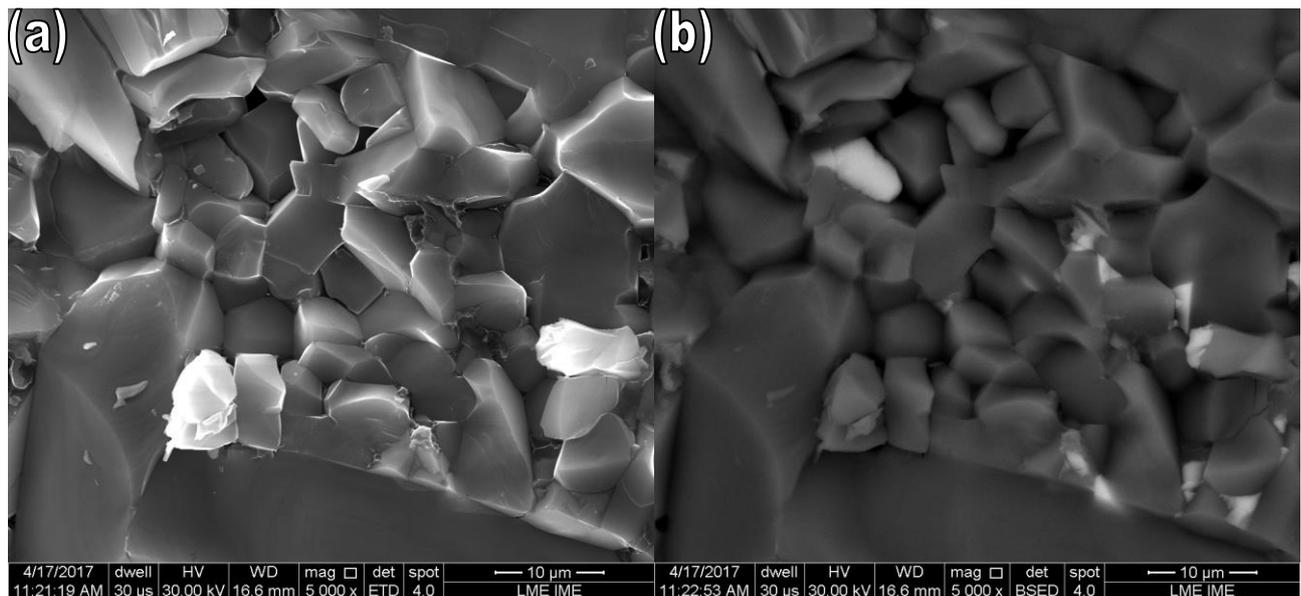


FIG. 4.25 (a) e (b) Micrografias das amostras hexagonais de SiC aditivado com pós comerciais.

Para uma melhor avaliação da presença de aditivos foi realizada uma análise de EDS da amostra por completo e do ponto 29 (FIG. 4.26 (a) e (b))

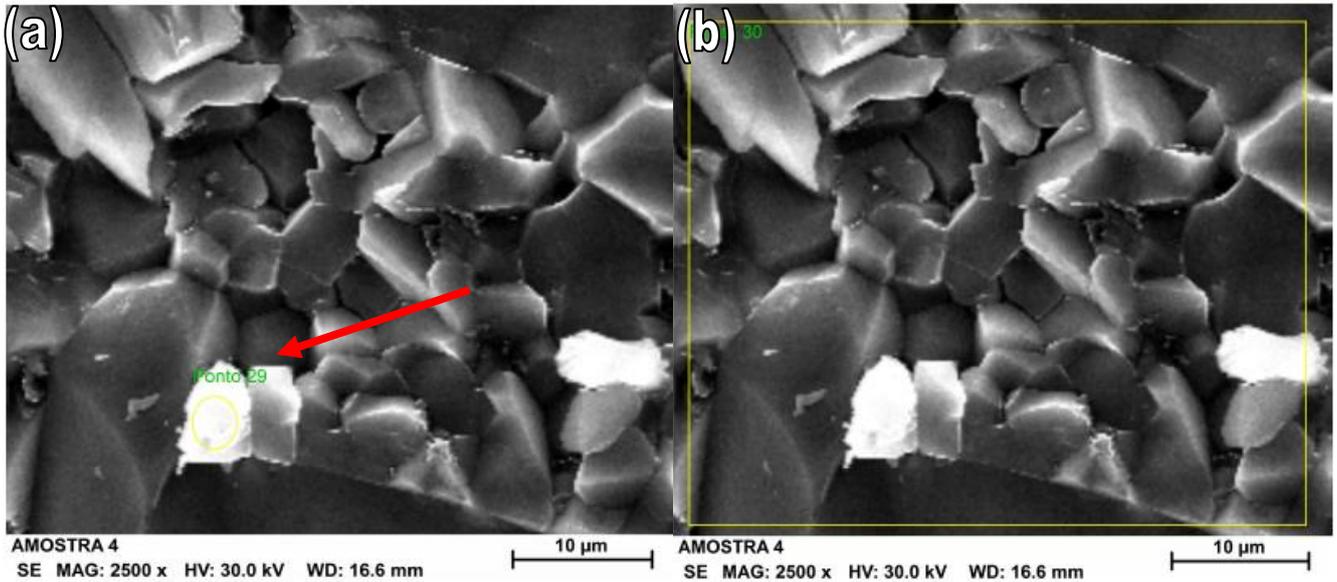


FIG. 4.26 (a) e (b) Micrografias do EDS das amostras hexagonais de SiC aditivado com pós comerciais.

De acordo com a análise de EDS foi possível detectar neste ponto a presença de ítrio e alumínio. A FIG. 4.27 (a) e (b) apresenta respectivamente os gráficos com os elementos encontrados na amostra como um todo ponto 30 e no ponto 29 respectivamente. De acordo com a análise verifica-se que os pontos brancos demonstram a presença do YAG.

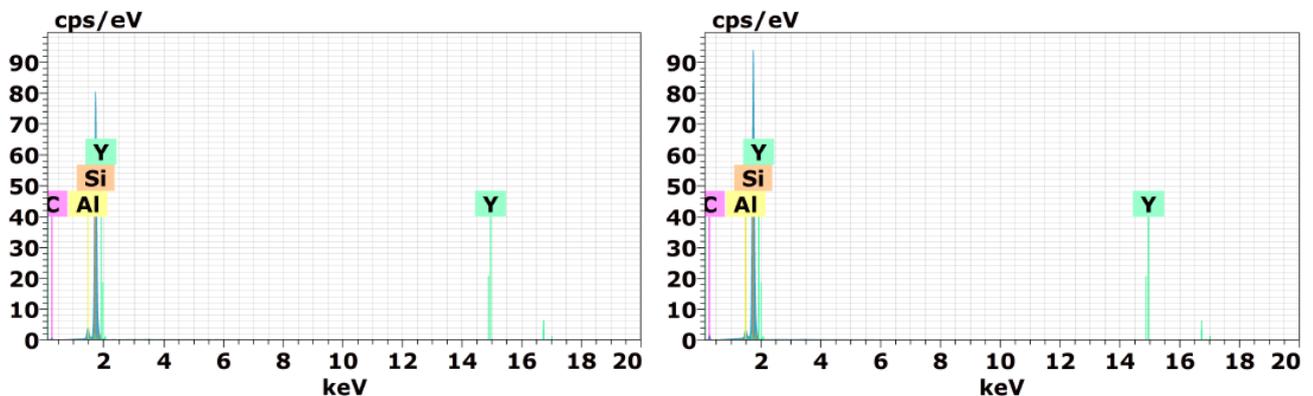


FIG. 4.27 (a) e (b) Análise de EDS das amostras hexagonais de SiC aditivado com pós comerciais dos pontos 29 e 30 respectivamente.

O APÊNDICE 7 apresenta o percentual encontrado de cada elemento na amostra total comercial e no ponto 29.

A FIG. 4.28 (a) e (b) apresentam a microscopia por elétrons secundários das placas hexagonais aditivadas com pós produzidos por SHS e tratados termicamente a 1200 °C.

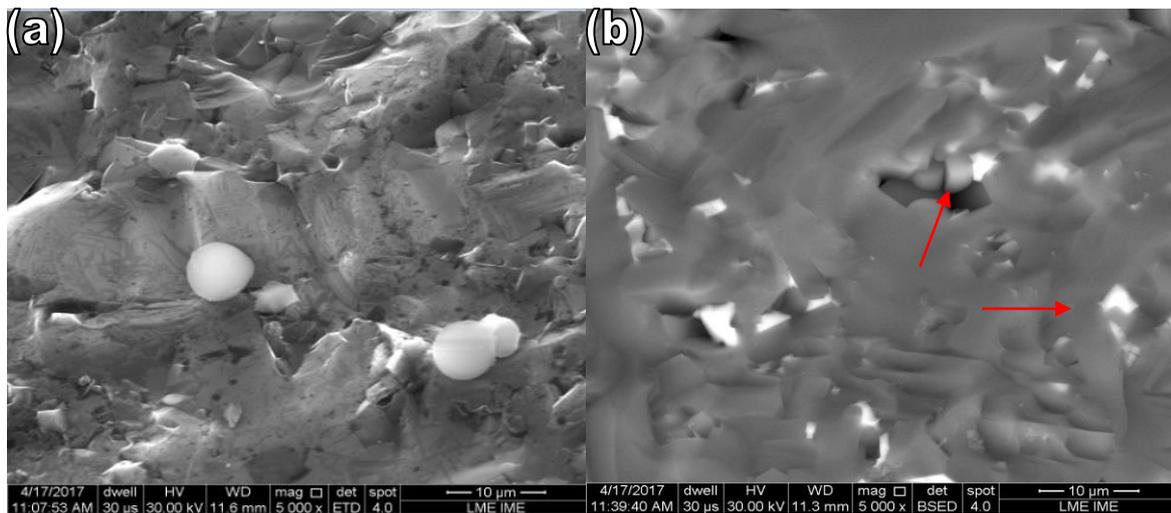


FIG. 4.28 (a) e (b) Micrografias das amostras hexagonais de SiC aditivado com pós de SHS tratados a 1200°C

Os aditivos produzidos por SHS apresentam escala próxima a nanométrica, o que favorece a ocupação de espaços vazios no SiC que possui escala micrométrica. É possível observar que em algumas regiões houve o preenchimento de espaços vazios indicados pelas setas e em algumas regiões o aditivo não se misturou corretamente ao SiC. Nesta amostra escolheram-se três pontos identificados como 31, 32 e 33 (FIG. 4.29). Os pontos 31 e 32 representam áreas pontuais que após o EDS verificou se tratar dos aditivos alumina e YAG.

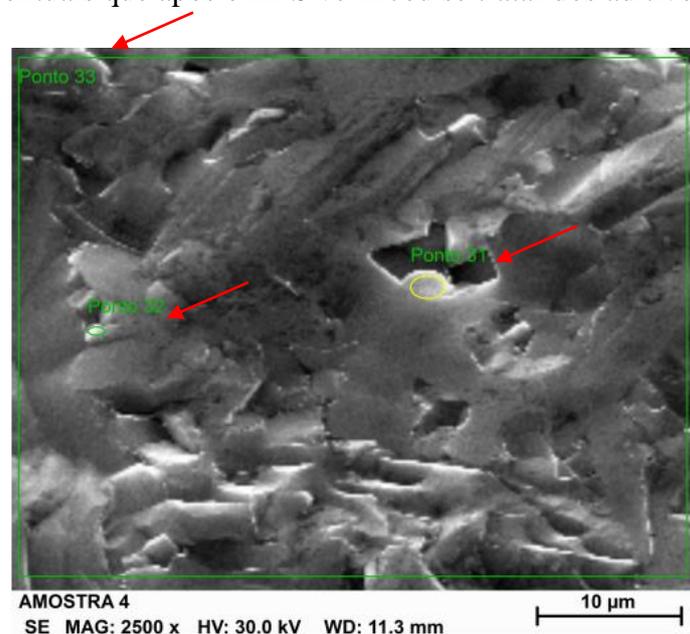


FIG. 4.29 Micrografia EDS da amostra hexagonal de SiC aditivado com pós de SHS tratados termicamente a 1200 °C.

De acordo com as análises de EDS é possível observar que em ambos os pontos 31 e 32 foram encontrados presença dos elementos alumínio e ítrio que fazem parte da composição dos aditivos (FIG. 4.30) (FIG. 4.31). A análise de EDS da amostra completa e as tabelas de percentual dos elementos químicos estão disponibilizadas nos APÊNDICE 7.

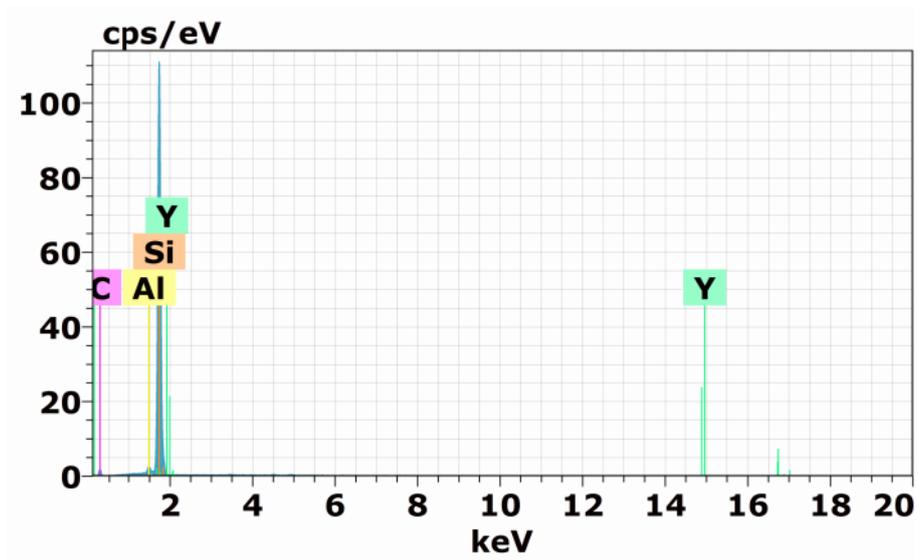


FIG. 4.30 Análise de EDS das amostras hexagonais de SiC aditivado com pó SHS tratado termicamente a 1200°C (ponto 31)

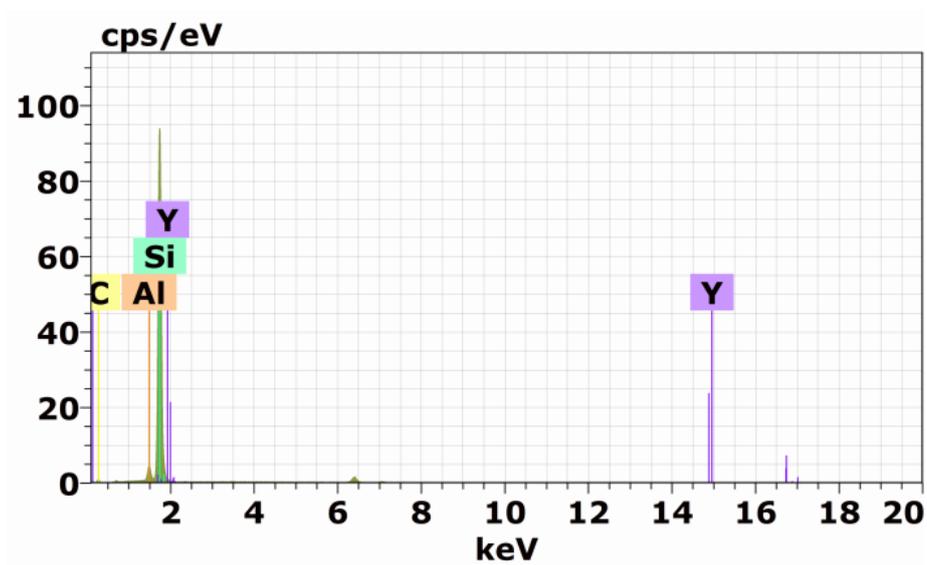


FIG. 4.31 Análise de EDS das amostras hexagonais de SiC aditivado com pó SHS tratado termicamente a 1200°C (ponto 32)

A FIG. 4.32 (a) e (b) apresentam a microscopia por elétrons secundários das placas hexagonais aditivadas com pós produzidos por SHS sem tratamento térmico. A micrografia por elétrons secundários revelou partículas de formatos aproximadamente hexagonais.

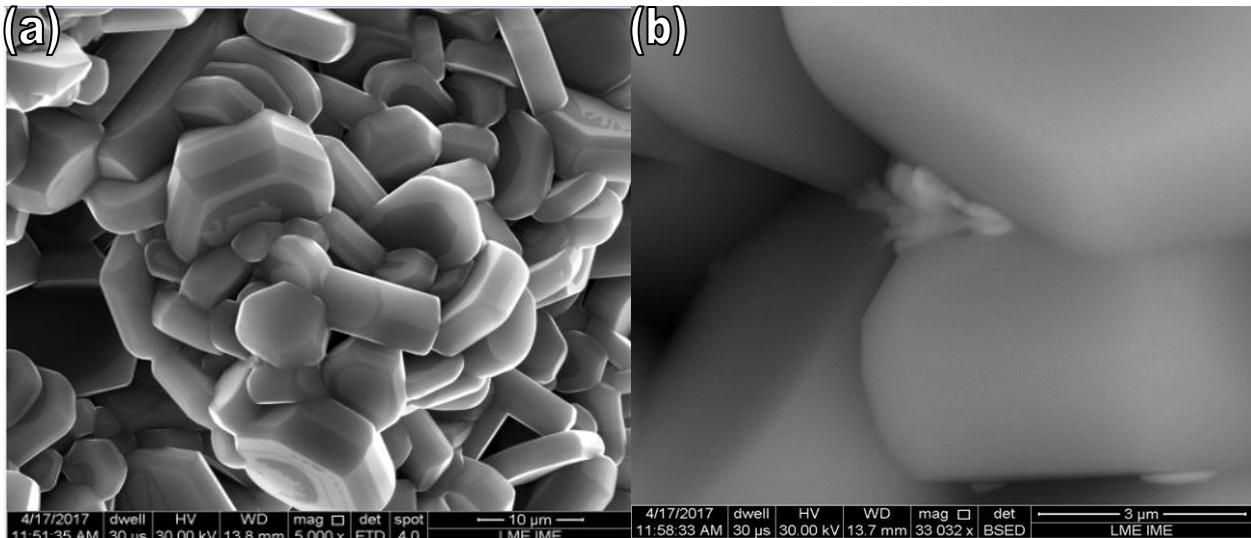


FIG. 4.32 (a) e (b) Micrografias do corpo de prova hexagonal de SiC aditivado com pós sem tratamento térmico.

De acordo com a micrografia por elétrons retroespalhados foi identificada uma área branca identificada como ponto 36. Esta área foi verificada por análise de EDS (FIG. 4.33) (FIG. 4.34) para identificar os tipos de elementos que compõem esta região.

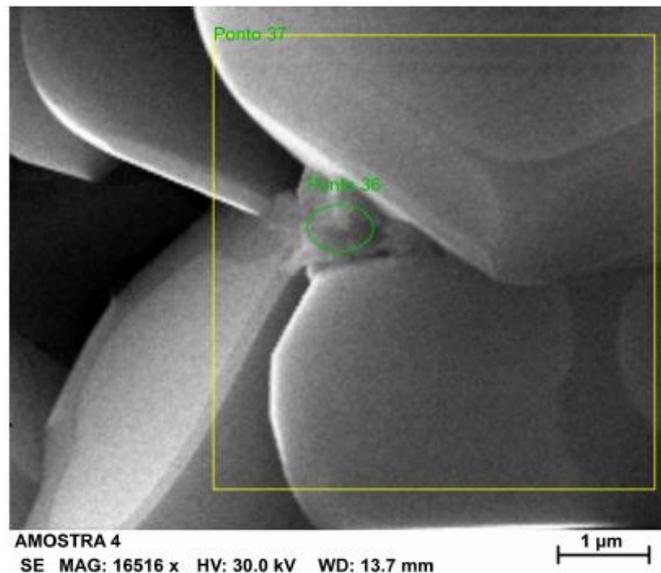


FIG. 4.33 Micrografia EDS do corpo de prova hexagonal de SiC aditivado com pós de SHS sem tratamento térmico

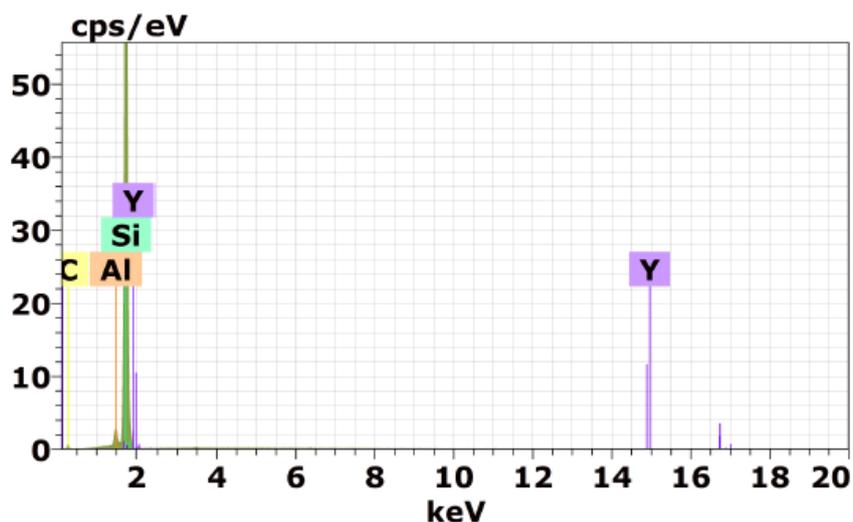


FIG. 4.34 Análise de EDS do corpo de prova hexagonal de SiC aditivado com pó SHS (ponto 36).

O APÊNDICE 7 apresenta o percentual dos elementos nos pontos 36 e 37. Ressalta-se que em todas as amostras os pontos de coloração branca revelaram se tratar de aditivos de acordo com a identificação via EDS. Não foi possível verificar uma boa dispersão dos aditivos nas misturas. Os aditivos são de escala nanométrica enquanto a matriz de carbetto de silício é micrométrica de acordo com o fabricante e neste caso esperava-se que os aditivos preenchessem todos os espaços vazios.

A FIG. 4.35 (a), (b) e (c) e a TAB. 4.8 apresentam o mapeamento rápido das amostras SiC1, SiC2 e SiC3 respectivamente e a identificação dos elementos.

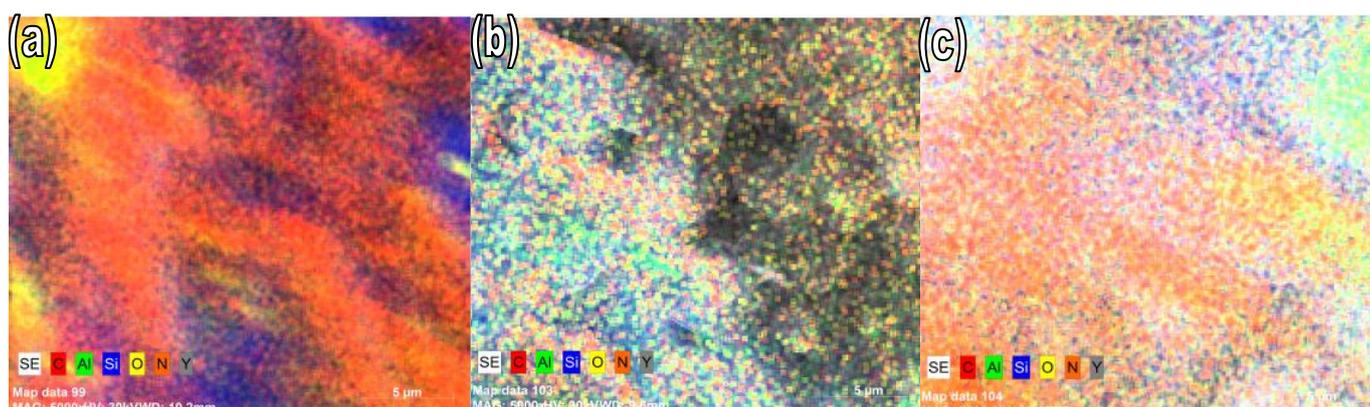


FIG. 4.35 Mapeamento rápido (a) SiC1 (b) SiC2 e (c) SiC3.

TAB. 4.8 Identificação do Mapeamento Rápido

Elemento	Identificação (cor)
Carbono	Vermelho
Alumínio	Verde
Silício	Azul
Oxigênio	Amarelo
Nitrogênio	Laranja
Ítrio	Cinza

De acordo com o mapeamento foi possível verificar que os aditivos não ficaram totalmente dispersos na matriz principalmente na amostra SiC3. Foi possível perceber a olho nu a concentração do aditivo em apenas uma região, conforme demonstrado na FIG. 4.36. Este fato está associado a dificuldade de mistura do aditivo com a matriz de SiC e da ausência de tratamento térmico do aditivo aumentando a liberação de gases na sinterização e facilitando a aglomeração do pó.

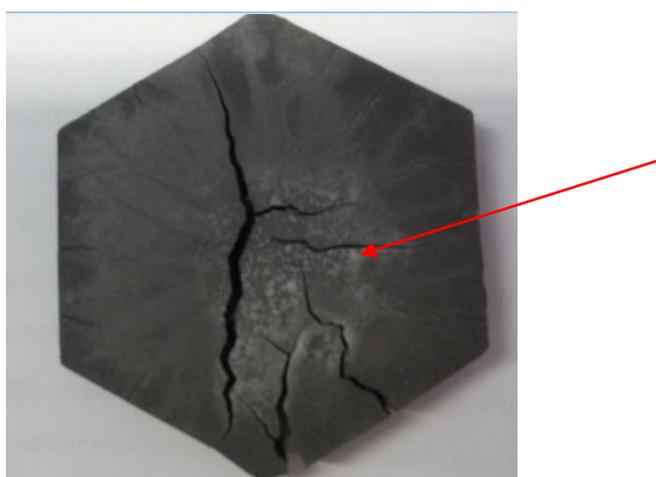


FIG. 4.36 Amostra SiC3

4.12 DUREZA

As medidas de dureza foram feitas por microindentação Vickers e microindentação Knoop. Foram embutidas três peças de cada. Neste ensaio foi possível capturar a imagem da indentação.

As cargas utilizadas foram: 2,942, 4,903 e 9,807 N. A FIG. 4.37 corresponde a amostra SiC1 microindentada por Vickers na carga de 2,942N. O quadrado vermelho equivale às medidas das diagonais.

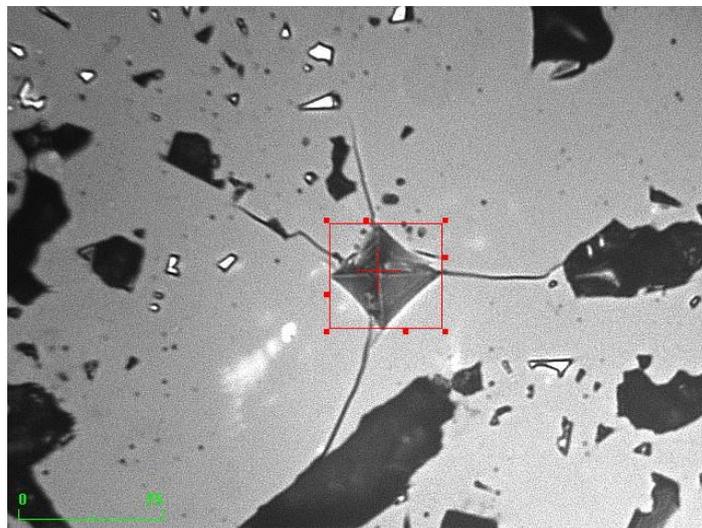


FIG. 4.37 Dureza amostra SiC1

Durante o processo de medida esta amostra apresentou várias indentações inválidas devido à dificuldade de áreas porosas e com concentrações de aditivos (coloração branca) que compreendem uma região de área macia dificultando a indentação.

A amostra SiC2 tem sua medida de dureza apresentada na FIG. 4.38 também microindentada por Vickers. As regiões claras em ambas as imagens representam os aditivos dispersos na matriz, enquanto as regiões de coloração cinza escuro representam os poros.

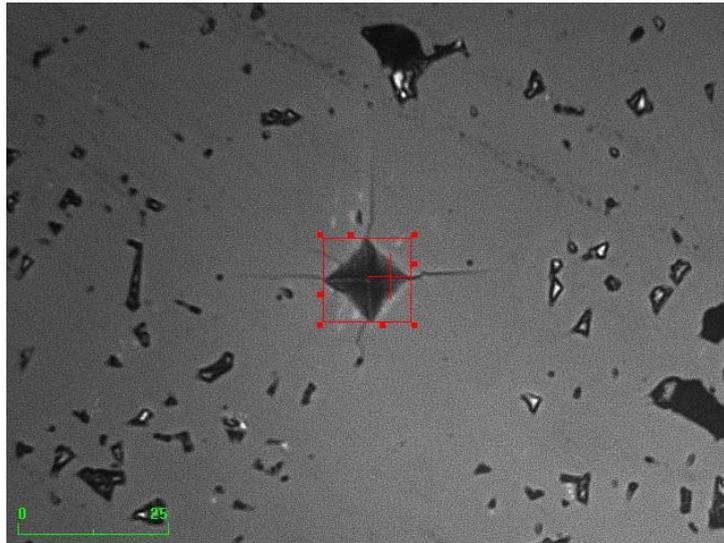


FIG. 4.38 Dureza da amostra SiC2

É possível observar que ambas as amostras apresentam regiões com concentração de poros, sendo que a amostra SiC1 apresentou uma maior quantidade de poros. Na dureza por microindentação Vickers não foi possível medir trincas para a tenacidade a fratura, pois as trincas eram interrompidas por poros, ou encontravam-se fora da norma (item 3.11.2) e padrões estipulados (FIG 3.17). De acordo com a FIG. 4.39 é possível verificar que com o aumento da carga houve redução da dureza. Este efeito é chamado de ISE (“indentation size effect” – efeito da carga de indentação), no qual há uma diminuição no valor da dureza de acordo com o aumento da carga até atingir a estabilização.

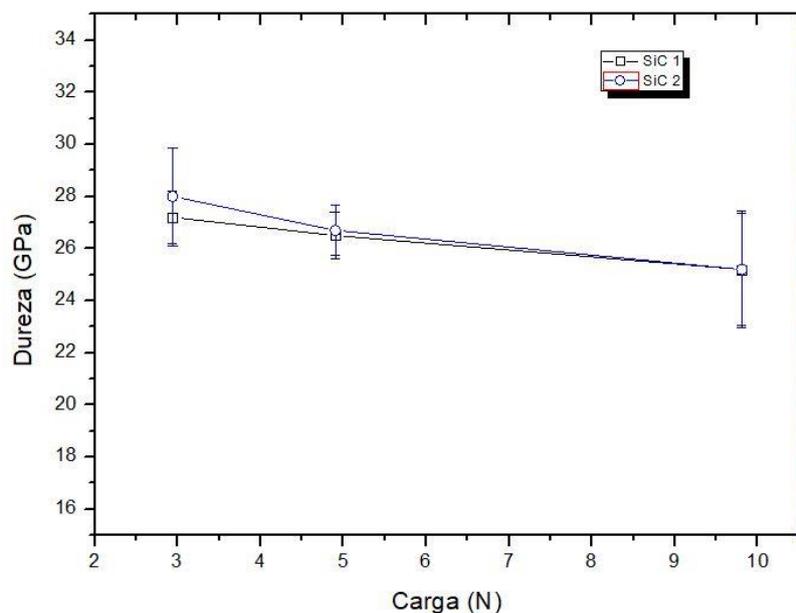


FIG. 4.39 Dureza por microindentações nas cargas de 2,942, 4,903 e 9,807 N

As FIG. 4.40 e 4.41 (a, b e c) apresentam as medidas de dureza Knoop nas cargas de 2,942, 4,903 e 9,807 N respectivamente.

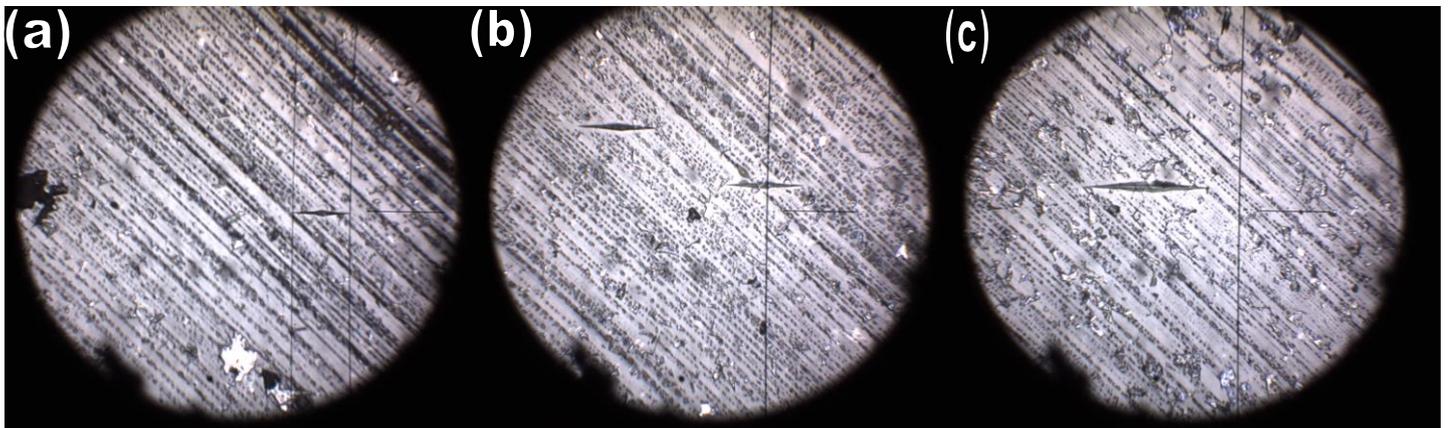


FIG. 4.40 Microdureza Knoop da amostra SiC1

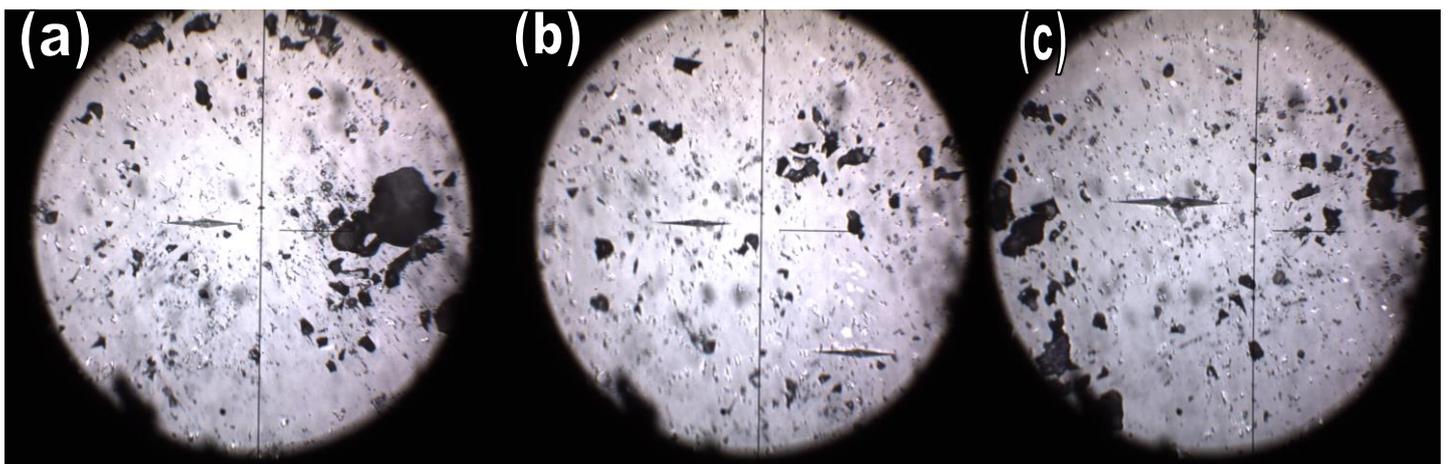


FIG. 4.41 Microdureza Knoop da amostra SiC2

Assim como na dureza Vickers, a dureza Knoop diminuiu com o aumento da carga. Os valores de dureza Knoop foram muito próximos aos valores encontrados na dureza Vickers com exceção da carga de 9,807 N que se apresentou um pouco abaixo do encontrado (FIG. 4.42).

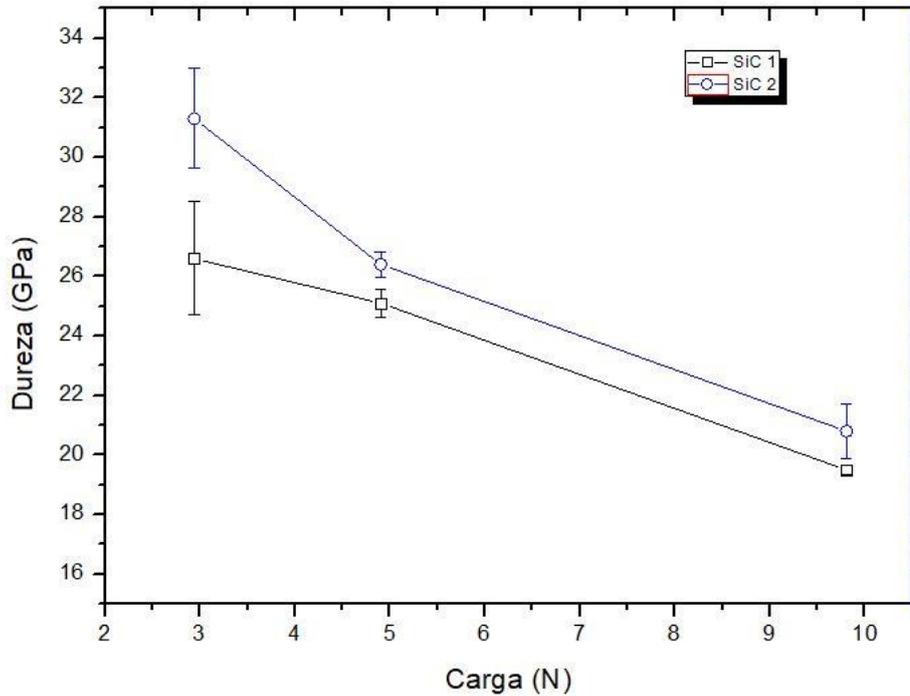


FIG. 4.42 Dureza por microindentação Knoop nas cargas de 2,942, 4,903 e 9,807 N

Em comparação, as amostras do tipo SiC2 apresentaram melhores resultados do que as amostras SiC 1. Este resultado era esperado, visto que as amostras SiC2 apresentaram maior densificação e menor porosidade total.

A TAB. 4.9 apresenta os resultados de dureza, porosidade aberta, porosidade total e a densificação das amostras SiC1 e SiC2.

TAB. 4.9 Propriedades Mecânicas e Físicas

Amostras	Dureza (GPa) 2,943 N	Porosidade Total %	Densificação %
SiC1	$27,0 \pm 0,5$	9,7	$90,3 \pm 0,3$
SiC2	$28,0 \pm 1,88$	8,2	$91,8 \pm 0,1$

Os resultados da TAB 4.9 afirmam a influência da porosidade nas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos. Comparado a outros trabalhos anteriores utilizando o carbeta de silício aditivado com alumina e ítria, pode-se citar o trabalho apresentado por Lima (2006), no qual os valores encontrados para dureza para óxidos do sistema alumina ítria estão

na faixa de 20 a 25 GPa. Comparando os dados desta pesquisa com a literatura os valores esperados de dureza Vickers para o carbetto de silício estão na faixa de 20- 30 GPa. O valor apresentado na mistura SiC 2 foi maior do que o encontrado em pesquisas anteriores, incluindo outros sistemas e materiais e compreende a faixa esperada (CUTLER, 2005). Gonçalves (2017), utilizando o mesmo percentual de aditivos e ligante encontrou valores muito próximos aos demonstrados nesta pesquisa para corpos de prova com prensagem a quente. Os valores deste autor compreendem valores de 25,4, 24,5 e 24 GPa para as cargas de 0,3 HV, 0,5HV e 1HV respectivamente.

No trabalho de Liu (2013) foram utilizadas concentrações de 10 à 15% de Al_2O_3 - Y_2O_3 com temperatura de sinterização próxima a utilizada nesta pesquisa. O valor para HV1 foi de 20,1 GPa, menor do que o conquistado nesta pesquisa para esta carga utilizando os mesmos aditivos.

Em relação a densificação era esperado um valor mais alto devido à diferença de tamanho de partícula da matriz e do aditivo. De acordo com o alto valor de porosidade total encontrada em ambas as amostras não se visualizaram durante o ensaio de dureza Knoop a propagação das trincas, portanto também não foi possível medir a tenacidade a fratura (GARCIA,2012).

Outro fato a ser considerado é o pequeno percentual de aditivos em comparação ao percentual da matriz. O APÊNDICE 8 apresenta em forma de tabela os valores obtidos de dureza Vickers e Knoop para as peças SiC1 e SiC2.

4.13 COMPORTAMENTO BALÍSTICO

O comportamento balístico foi avaliado nas placas hexagonais SiC1 e SiC2 através do ensaio de velocidade residual com base na norma NBR 15000. Este ensaio tem como objetivo mensurar a energia absorvida pela placa cerâmica. Esta medida é feita através da variação das energias cinéticas antes e após o impacto com o projétil. O ensaio foi realizado com três placas de cada grupo. A leitura das velocidades foi feita por sensores ópticos.

Os resultados obtidos estão mostrados na TAB. 4.10. Comparando o grupo de amostras SiC1 com SiC2 verifica-se que as amostras aditivadas com pós comerciais absorveram menos energia do que as amostras com pós produzidos por SHS tratados termicamente, porém não

houve fragmentação do projétil em nenhum dos sistemas. A tabela completa é apresentada no APÊNDICE 9.

TAB. 4.10 Ensaio de Velocidade Residual

Amostra	Massa Projétil (kg)	Energia Inicial (J)	Energia Final (J)	Energia Absorvida (J)	%
SiC1	0,0096	3281,69 ± 21,27	2070,77 ± 98,57	1210,91 ± 82,05	36,90
SiC2	0,0096	3191,43 ± 13,58	1646,61 ± 107,67	1549 ± 118,5	48,49

A FIG. 4.43 apresenta os fragmentos da placa rompida pelo impacto do projétil.



FIG. 4.43 Fragmentos do corpo de prova hexagonal

O APÊNDICE 10 demonstra os gráficos dos ensaios de velocidade residual para as três placas de cada amostra, indicando a velocidade inicial e final. Gonçalves (2017) utilizou três grupos distintos de quantitativo de camadas de reforço de aramida para as placas de SiC aditivadas com 5% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Os resultados demonstraram valores de energia absorvida maiores do que os valores encontrados nesta pesquisa. Ainda de acordo com este autor foi possível encontrar pequenos fragmentos do projétil retidos nas camadas de aramida. Credmann (2016), estudou o comportamento balístico do carbetto de silício aditivado com alumina e ítria nas proporções de 1 e 5%. Para as amostras de carbetto de silício aditivados em 5% foram encontrados os valores de energia inicial de $3597,52 \pm 20,92\text{J}$ e energia final $2988,75 \pm 31,09\text{J}$. Comparando o trabalho de Credmann ao sistema desta pesquisa verificou-se que os valores de energia final de SiC1 e SiC2 apresentaram melhores resultados. Santos

(2016) utilizou condições mais críticas comparadas ao ensaio deste trabalho para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-LiF}$. O mesmo não utilizou aramida, as placas receberam o impacto diretamente. Porém, o maior valor em percentual de energia absorvida nessa pesquisa foi de $30,75 \pm 9,06$ demonstrando que o sistema SiC aditivado com pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ apresenta bons resultados comparado a alumina aditivada.

Analisando os aditivos utilizados nesta pesquisa, observa-se que as placas balísticas aditivadas com pós produzidos por SHS tratadas termicamente a 1200°C (SiC 2) apresentaram melhores resultados de energia absorvida. Estes valores eram esperados, pois as placas SiC 2 obtiveram melhor propriedade mecânica com valores mais altos de dureza nas cargas de 0,3, 0,5 e 1HV respectivamente quando comparadas à amostra SiC1. Outro fator que influenciou neste processo é a porosidade total, quanto maior a concentração de poros na amostra maior a dificuldade de absorção de energia (SANTOS, 2016). Os valores de densificação também estão associados ao melhor desempenho de SiC 2, pois quanto menor a densificação, menor a tenacidade da placa justificando a menor absorção de energia (CHAGAS, 2014). A TAB. 4.11 apresenta os resultados de dureza em três cargas, a absorção de energia e a densificação das placas SiC1 e SiC2.

TAB. 4.11 Propriedades Mecânicas X Comportamento Balístico

Amostras	Dureza (GPa) 300gf	Dureza (GPa) 500gf	Dureza (GPa) 1000gf	Porosidade Total (%)	Densificação (%)	Absorção de Energia (%)
SiC1	$27,0 \pm 0,5$	$26,5 \pm 0,92$	$24,3 \pm 2,24$	9,7	$90,3 \pm 0,3$	36,90
SiC2	$28,0 \pm 1,88$	$26,7 \pm 0,96$	$25,2 \pm 2,15$	8,2	$91,8 \pm 0,1$	48,49

Após o ensaio balístico foram realizados ensaios de MEV para verificar o tipo de fratura resultante do impacto do projétil com o corpo de prova. As FIG. 4.44, 4.45 e 4.46 apresentam a microscopia eletrônica de varredura das amostras SiC 1 e SiC 2 após o impacto da placa com o projétil.

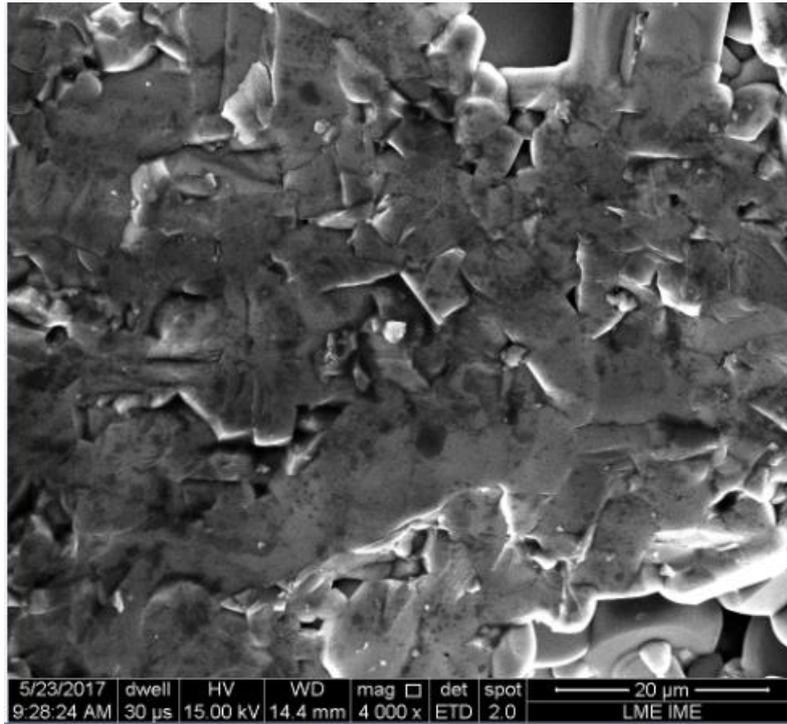


FIG. 4.44 Micrografia corpo de prova 1 SiC2

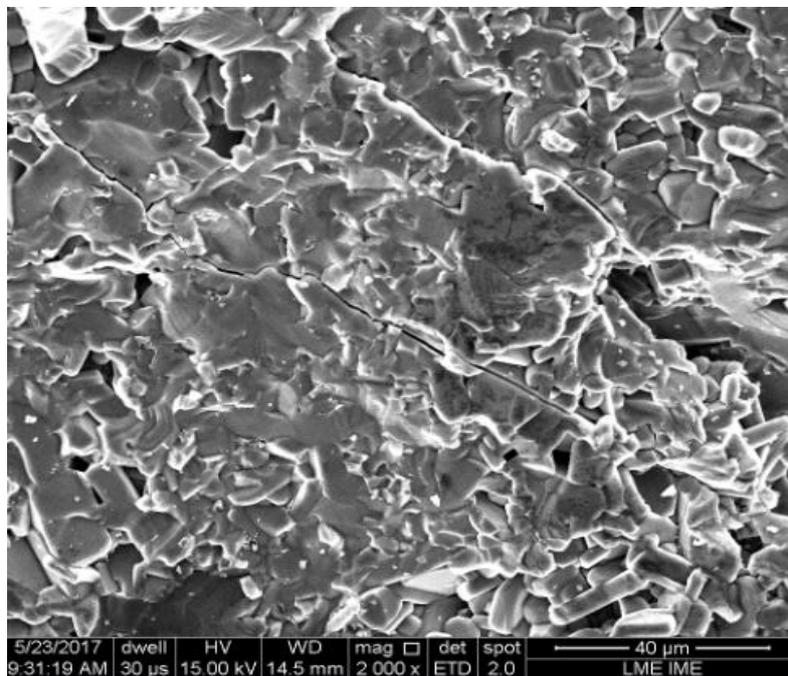


FIG. 4.45 Micrografia corpo de prova 2 SiC2

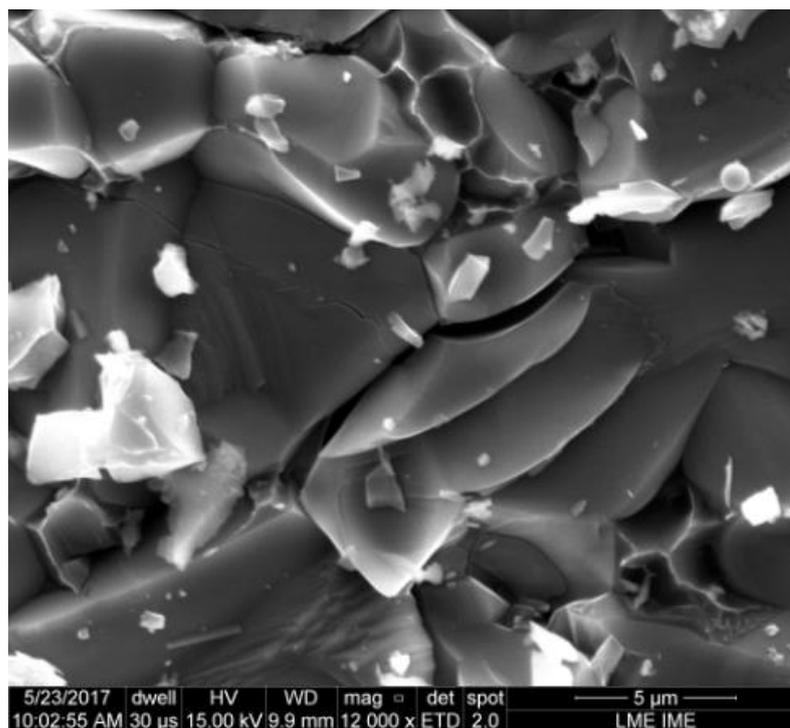


FIG. 4.46 Micrografia corpo de prova 1 SiC1

Todos os corpos de prova se romperam totalmente durante o ensaio balístico. As micrografias demonstraram que em ambos os grupos houve predominância de fratura transgranular. Gonçalves (2017) observou fratura do tipo transgranular no ensaio balístico. De acordo com o autor foi possível observar em sua pesquisa na superfície de fratura a presença de trincas secundárias, ou seja, trincas perpendiculares à direção de carregamento atravessando os grãos.

Santos (2016) em seu sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-LiF}$ verificou a presença de fratura intergranular justificada pela presença do aditivo fluoreto de lítio, que promoveu melhor densificação e diminuição da porosidade do material.

Na pesquisa de Liu (2013), foi avaliado o impacto balístico do carbetto de silício sinterizado com 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ como aditivo verificando fraturas do tipo intergranular. A fratura do tipo intergranular é a mais desejada, pois ao contornar os grãos a fratura percorre um trajeto mais longo consumindo mais energia (CHAGAS, 2014; SANTOS, 2016).

Observando os dados de MEV das amostras SiC1 e SiC2, ambas apresentaram predominância de fratura do tipo transgranular. Nesta pesquisa utilizou-se uma proporção de apenas 5% de aditivo. De acordo com a literatura os aditivos permitem que a trinca se

propague entre os grãos, pois as fases formadas pelos aditivos possuem coeficiente de expansão térmica diferentes do SiC (LIU, 2013) (GONÇALVES, 2017). Comparado a pesquisa de Liu (2013) à quantidade de aditivos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ utilizada nesta pesquisa foi 50% menor, não sendo suficiente para promover a fratura intergranular no ensaio de velocidade residual.

Comparando com outros materiais utilizados para blindagem balística, Assis (2016) verificou o comportamento balístico do compósito de matriz poliéster reforçado com fibras de juta nas configurações manta e tecido, com diferentes frações volumétricas (10%, 20% e 30%). Tanto no uso de manta quanto de tecido também foi observado fratura do tipo transgranular, porém em nenhum dos casos houve retenção do projétil.

5 CONCLUSÕES

Foi comprovado que no método SHS, a manutenção das razões estequiometrias permite a formação de 100% de fase estável de alumina independente da temperatura de tratamento térmico (1000 °C ou 1200 °C).

Verificou-se que abaixo da temperatura de partida de 150 °C não é possível formar 100% de pó na combustão homogênea.

De acordo com as curvas de compactação das peças cilíndricas observou-se que a partir da carga de 14 kN correspondente a pressão de aproximadamente 76 MPa atinge-se um patamar estável, sem variações.

Algumas peças cilíndricas apresentaram defeitos durante a prensagem que foram visíveis após a sinterização. Estas peças foram excluídas dos ensaios de densidade de Arquimedes.

Identificou-se através da microscopia eletrônica de varredura que em todos os tipos de aditivos apresentaram a mesma morfologia de partículas com formatos próximos ao hexagonal.

A sinterização em 1950 °C demonstrou a transformação do carbeta de silício β em α . De acordo com a literatura esta transformação ocorre em temperaturas acima de 2000 °C.

A caracterização por MEV demonstrou crescimento das partículas durante o processo de sinterização. Através da microscopia por elétrons retroespalhados foi possível verificar a presença dos aditivos por diferença de pesos atômicos e confirmação pela análise de EDS. Foi verificado através de microscopia das placas hexagonais que a fratura foi do tipo transgranular.

Verificou-se que a amostra SiC₃ não apresentou boa mistura o que gerou a defeitos internos durante a sinterização. Destaca-se que em todas as quatro peças houve fraturas e trincas, o que inutilizou esse grupo para ensaios de propriedades mecânicas e balísticas. Ao final da sinterização foi possível visualizar a olho nu que o aditivo se concentrou no centro das placas hexagonais. Esse processo foi comprovado através da microscopia eletrônica que revelou a ineficiência no processo de mistura.

Na preparação ceramográfica foram utilizados procedimentos padrões que foram seguidos de forma eficiente. Estes procedimentos foram suficientes para o ensaio de dureza Vickers, porém devido aos altos valores de porosidade não foi possível medir a tenacidade a fratura.

Verificou-se que as placas aditivadas com pós produzidos por SHS e tratados termicamente apresentaram melhores propriedades mecânicas quando comparadas as placas aditivadas com pós comerciais.

O comportamento balístico das amostras SiC1 e SiC2 foram determinados através do ensaio de velocidade residual. Os resultados encontrados foram analisados e comparados a literatura. Se tratando de matriz de carbetto de silício constatou-se que os valores encontrados de energia e a quantidade de energia absorvida foram maiores do que os encontrados em trabalhos anteriores. Comparando as amostras SiC1 e SiC2 foi possível identificar que as amostras aditivadas com pós de SHS tratados termicamente apresentaram maior energia absorvida. Este fato era esperado, pois estas amostras apresentaram maiores valores de dureza e menor porosidade total. Quando comparado a alumina com outros tipos de aditivo como o fluoreto de lítio, por exemplo, verifica-se que apesar da energia absorvida ser menor do que a energia absorvida por placas de carbetto de silício, as placas apresentaram fratura do tipo intergranular.

Constatou-se que a placa cerâmica de SiC aditivada juntamente com a camada de aramida não foram suficientes para reter o projétil 7,62mm. Porém, de acordo com outros materiais o carbetto de silício apresentou-se como material com melhor capacidade de absorção de energia, destacando-se que os melhores resultados foram conquistados com a aditivação por pós produzidos por SHS.

Através da tentativa de produção de aditivos por SHS em maior escala verificou-se um percentual de rendimento de aproximadamente 23% na formação de produtos. Este fato é constatado pela alta liberação de gases que ocorre durante o processo de combustão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar outras temperaturas de partida para a produção do SHS, bem como estudar outras temperaturas de tratamento térmico.

Investigar os valores de retração linear das placas hexagonais.

Verificar a possibilidade de produção do SHS em escalas maiores, tais como 50mols de nitratos ou molares mais altos.

Utilizar a prensagem a quente nas placas cilíndricas com o objetivo de alcançar melhores resultados de densificação e menores valores de porosidade total.

Produzir placas hexagonais com maior massa e espessura com objetivo de maior absorção de energia.

Aumentar o tempo de mistura na preparação do pó para que haja melhor dispersão dos aditivos na matriz.

Realizar a secagem do pó produzido por SHS em estufa por 24h para evitar a aglomeração e concentração do mesmo no centro das placas.

Aumentar a quantidade de aditivos para 10 e 15% com objetivo de reduzir a temperatura de sinterização do carbetto de silício.

Avaliar o comportamento mecânico e balístico das placas aditivadas com maiores quantidades de aditivos com objetivo de verificar a formação de fratura intergranular.

Avaliar o custo de produção do SHS em larga escala.

Aditivar o SiC micrométrico com aluminas em fases metaestáveis.

7 REFERÊNCIAS

ABEL, J. L., **Obtenção do Carboneto de Silício pela Redução Carbotérmica da Sílica**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2009.

ABNT NBR 15000. **Blindagens para impactos balísticos - classificação e critérios de avaliação**, 2005.

ALBARO, J. L. **A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte III: Variáveis do Processo de Compactação**, Cerâmica Industrial, 6 (1) Janeiro/Fevereiro, 2001

ALVES, J. T.; ASSIS, J. M. T.; MELO, F. C. L.; LOPES, C. M. A. **Produção e caracterização de cerâmicas para blindagem balística**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010.

ASSIS, F. S. **Comportamento balístico de blindagem multicamadas com compósitos de poliéster reforçados com fibras de juta**, Dissertação de Mestrado, IME, 2016.

Associação Brasileira de Cerâmica

Disponível em: <http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>

Acesso em: 04/05/2016

ASTM C1327-15, Standard Test Methods for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, **ASTM**, 2015.

ASTM C1326-13, Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of Advanced Ceramics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM C20-00, Standard Test Methods for Apparent porosity, Water absorption, Apparent

Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, ASTM, 2000.

BANSAL, N.P. BOCCACCINI, A.R. **Ceramics and Composites Processing Methods**. 1st ed. John Wiley Sons, Inc. Hoboken, USA, p. 596, 2012.

BARSOU, M.W. **Fundamentals of ceramics (Series in Materials Science and Engineering)**. 1st ed. Taylor Francis Group, Cornwall, UK, p. 624, 2003.

BHADURI S., ZHOU E., BHADURI S.B. **Auto Ignition Processing of Nanocrystalline α - Al_2O_3** , Nanostructure Materials. 7, p. 487-496, 1996.

BRAGA, F. O. **Comportamento balístico de uma blindagem multicamada utilizando compósito poliéster-curauá como camada intermediária**. Dissertação de Mestrado, IME, 2015.

BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química: a ciência central**. 9 ed. Prentice-Hall, 2005.

BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A. H. A, GODOY, A. L., **Cerâmicas à base de SiC: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ com adição de polímeros precursores**, Cerâmica, v. 54, p. 110-119, 2008.

CABRAL, R. F.; **Produção do Compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ com adição de Nb_2O_5** , Dissertação de Mestrado, IME, 2008

CASADY, J. B., JOHNSON, R. W., **Status of Silicon Carbide (SiC) as a Wide-Bandgap Semiconductor for High-Temperature Applications: a Review**, Solid-State Electronics, v. 39, n. 10, p. 1409-22, 1996.

CASTRO, S. **A Study of the Combustion Method to Prepare Fine Ferrite Particles**, Journal of Solid State Chemistry 134, p. 227-231, 1997.

CHAGAS, C. F. M., **Minimização do efeito de aresta em blindagem cerâmica à base de alumina**, Tese de Doutorado, IME, 2014.

CHAIRA D.; MISHRA B.; SANGAL, S. **Synthesis and characterization of silicon carbide by reaction milling in a dual-drive planetary mill**. *Materials Science and Engineering A*, v. 460–461, p. 111–120, 2007.

CHATURVEDI S.; DAVE, P. N. **Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate**, *Journal of Energetic Materials*, 31: 1–26, 2013.

CHICK L.A., PEDERSON L.R., MAUPIN G.D., BATES J.L., THOMAS L.E., EXARHOS G.J. **Glycine-nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders**, *Mater. Lett.* 10, p. 6-12, 1990.

CHIMELLI, C. P., **Processamento, caracterização e propriedades do carbetto de silício obtido por sinterização em fase líquida**, Projeto de Graduação, UFRJ, 2010.

CIVERA A., PAVESE M., SARACCO G., SPECCHIA V. **Combustion Synthesis of Perovskite-Type Catalysts for Natural Gas Combustion**, *Catalysis Today*, 83, p. 199-211, 2003.

CREDMANN, P. C. **Estudo do SiC em Blindagens Balísticas**, Trabalho de Conclusão de Curso, IME, 2016.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., p. 514, 1967.

CUTLER, R. A.: **High-Toughness Silicon Carbide as Armor**, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 8, p. 2217-2226, 2005.

DA DALT, S. **Síntese por Combustão em Solução de MgFe₂O₄ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2008.

DA SILVA, M. C. **Síntese por reação de combustão e caracterização de nanoferritas Ni-Zn: estudo dos combustíveis anilina, ácido cítrico e sua mistura**, 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2012.

DA SILVA, M.V.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H.A.; HOTZA, D. **Blindagens Cerâmicas para Aplicações Balísticas: Uma Revisão**. Cerâmica, Vol. 60, p. 323-331. 2014.

DEDAVID, B. A, GOMES, C.I, MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura- Aplicação e Preparação de Amostras, EDIPUCRS, 2007.

DENG, J., SU, E., WANG, X., ZENG, Q., **Thermodynamics of the gas-phase reactions in chemical vapor deposition of silicon carbide with methyltrichlorosilane precursor**, Theory Chemistry Account V. 122, p. 1–22, 2009.

GARCIA, A., **Ensaio dos Materiais**, 2 ed., LTC, 2012.

GIOLITO, I. LONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**, Giz Editorial, 2004.

GODOY, A. L., **Estudo da Influência da Adição de Polímeros Precursores Cerâmicos na Sinterização de SiC e Al₂O₃** (Tese em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), IPEN, 2005.

GONÇALVES, D. C. et al . **Microstructural Characterization and Influence of Ceramography Method on the Microhardness of Sintering Agents Added Silicon Carbide**. Materials Research Ibero-american Journal of Materials, v. 10, p. 1590, 2017.

GONÇALVES, D. C. **Estudo do Processamento e Comportamento Balístico de SiC Nanométrico com adição Al₂O₃ e Y₂O₃**, Dissertação de Mestrado, IME, 2017.

GUPTA, G. S., **Heat-Transfer model of the Acheson Process**, Metallurgical and Materials Transaction, v. 32, p. 1301-1308, 2001.

HOTZA, D. **Influência da Adição de Defloculante, Ligante e Partículas de Alumina no Comportamento Reológico de Suspensão à Base de Frita e Caulim.** QUÍMICA NOVA, 21(4) (1998)

INDUSTRIES UBE 2017

Disponível em:

https://www.ube.com/contents/en/chemical/continuous_inorganic_fiber/tyranno_fiber.html

Acesso em: 27/08/2017

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.

IZHEVSKYI, V. A. et al. **Liquid phase sintered SiC ceramics from starting materials of different grade.** Cerâmica, v. 50, n. 315, p. 261-267, 2004.

KANG, S-J.L. **Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure.** 1st ed. Ed. Elsevier. Oxford, UK, p. 265, 2005.

KELLY, C. A.; RIBEIRO, S. **Sinterização do Carbetto de Silício aditivado com Al₂O₃ / Y₂O₃.** 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001.

KIMOTO, T., COOPER, J. A., **Fundamentals of Silicon Carbide Technology**, Wiley, 2014.

KINGSLEY J.J., PATIL K.C. **A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle α -Alumina and Related Oxide Materials**, Materials Letter 6, p. 427-432, 1988.

KINGSLEY, J.J.; PEDERSON, L.R. **Energetic Materials in Ceramics Synthesis**, MRS Proceedings, 296, 1992.

LANGMUIR, I. **The constitution and Fundamental Proprieties of Solids and Liquids.** Journal American Ceramics Society, 1916, 38 (11).

LEE, S. H., **Low Temperature Pressureless Sintering of SiC Using an Aluminum Borocarbide Additive**, Journal American Ceramics Society, v 94, p. 2746–2748, 2011.

LEE, S. H., ANH, Y. S. **Effect of Al₄SiC₄ additive on the densification of β-silicon carbide under vacuum**, Journal of the European Ceramic Society v.32 p. 619–625, 2012

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio**, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 2, 2504 (2012).

LI, J., IKEGAMI, T., LEE, J., et al, **Co-Precipitation Synthesis and Sintering of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders: the Effect of Precipitant**, Journal of the European Ceramic Society, v. 20, p. 2395-405, 2000.

LI, W. Q., GAO, L., **Processing, Microstructure and Mechanical Properties of 25 vol% YAG-Al₂O₃ Nanocomposites**, Nanostructure Materials, v. 11, n. 8, p. 1073–80, 1999.

LIANG, H., YAO, X., ZHANG, J., LIU, X., HUANG, Z., **Low temperature pressureless sintering of α-SiC with Al₂O₃ and CeO₂ as additives**, Journal of the European Ceramic Society v. 34 p. 831-835, 2014.

LIMA, E. S., **Produção de Carbetto de Silício por SHS**, Projeto de Final de Curso, IME, 1996.

LIMA E. S., **Caracterização de Pós do Compósito Al₂O₃ – TIC Produzidos por SHS.** Dissertação de Mestrado, IME, 2000.

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

LIU, C-Y.; TUAN, W-H.; CHEN, S-C., **Ballistic performance of liquid-phase sintered**

silicon carbide. *Ceramics International*, v. 39, n. 7, p. 8253-8259, 2013.

MANUKYAN, K. V. **Combustion and Materials Synthesis**, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2017, Vol. 26, No. 3, pp. 143–144.

MIMANI T., PATIL K.C. **Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and their Composites**, *Mater. Phys. Mech.* 4, p. 134-137, 2001.

MONTEIRO, S.N.; LIMA JR., E.P.; LOURO, L.H.L.; DA SILVA, L.C.; DRELICH, J.W. **Unlocking Function of Aramid Fibers in Multilayered Ballistic Armor**. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 46A, p. 37-40, 2014.

MOTTA, J. F., ZANARDO, A., JUNIOR, M. C., **As Matérias-Primas Cerâmicas Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos**, *Cerâmica Industrial*, v.6 p. 28- 39, 2001

MORANCAIS, A., LOUVET, F., SMITH, D. S., BONNET, J. P., **High Porosity SiC Ceramics Prepared via a Process Involving an SHS Stage**, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 1949–56, 2003.

MUNIR, Z. A., **Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods**, *Ceramic Bulletin*, v. 67, p. 342-9, 1988.

NASSAU, KURT. **Synthetic Moissanite: a new man-made jewel**. *Current Science*, v. 79, n. 11, Dec. 2000.

NOVIYANTO, A. YOON, D. H., **One Component Metal Oxide Sintering Additive for β -SiC Based on Thermodynamic Calculation and Experimental Observations**, *Met. Mater. Int.*, Vol. 18, N°. 1 p. 63-68, 2012.

OCHIAI, S., HOJO, M., MITANI, A., NAKAGAWA, N., SAKATA, S., SATO, K., TAKAHASHI, T., UEDA, T., WAKU, Y., **Deformation and Fracture Behavior of an**

Al₂O₃/YAG Composite from Room Temperature to 2023 K, Composites Science and Technology, v. 61, p. 2117-28, 2001.

PALMERO, P., SIMONE, A., ESNOUF, C., FANTOZZI, G. and MONTANARO, L., **Comparasion among different sintering routes for preparing alumina-YAG nanocomposites**, Journal of European Ceramic Society, v. 26, p. 941-947, 2006.

PARTHASARATHY, T.; MAH, T.; MATSON, L. E. **Processing, structure and properties of alumina-YAG eutectic composites**. Journal of Ceramic Processing Research, v. 5, n. 4, p. 380-390, 2004.

PATHAK, L. C.; BANDYOPADHYAY, S. S.; KUMAR S. **Effect of Heating Rates on the Synthesis of Al₂O₃-SiC Composites by the Self- Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Technique**, Journal American Ceramic Society, 84: 915-920, 2001.

PATIL, K. C., ARUNA, S. T. **Combustion Synthesis**, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2:156-165, 1997.

PENG, J., BINNER, J., BRADSHAW, S., **Microwave Initiated Self-Propagating High-Temperature Synthesis of SiC**, Journal of Materials Synthesis and Processing, v. 9, n. 6, p. 363-8, 2001.

PUROHIT R.D., SHARMA B.P., PILLAI K.T., TYAGI A.K. **Ultra-fine Ceria Powders via Glycine-nitrate Combustion**, Materials Research Bulletin, 36, p. 2711-2721, 2001.

QUINN, G.D; BRADT, R. C. **On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test**, J. American Ceramic Society., 90 [3] 673-680, 2007.

RAHAMAN, M.N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2^aed. Marcel Dekker, Inc. New York, USA, p. 875, 2003.

RITCHIE, W. M.; DALE, E.; NICHOLAS, N. **Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS)**, Journal Materials Science, 50:493–518, 2015.

REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons, 1995.

ROGACHEV, A. S.; BARAS, F. **Models of SHS: An Overview**, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol. 16, No. 3, pp. 141–153, 2007.

ROSÁRIO, D. C. C.; Gouvêa, D. **Influência de Aditivos na Estabilidade das Fases da Alumina**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2011.

RUMBAO, A. H.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. **Influência da Ítria nas Propriedades do Compósito Al_2O_3 -NbC**. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002.

SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, UNESP, 2008.

SALEIRO, G. T. **Sinterização de cerâmica vermelha sob condições de queima rápida**. (Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual do Norte Fluminense), 2010.

SANTOS, A. **Estudo das Variáveis no Processo de Compactação em Pós à Base de Pós de Alumina**, Dissertação de Mestrado, IPEN, 2012

SANTOS, S. A. S., **Sinterização do SiC aditivado com pós nanométricos de Al_2O_3 - Y_2O_3** , Dissertação de Mestrado, IME, 2011.

SANTOS, J.L. **Comportamento Balístico de Componente Cerâmico a Base de Al_2O_3 - Nb_2O_5 -LiF em blindagem** (Tese de Doutorado- IME), 2016.

SCHOONMAN, J. KAMLAG, Y. GOOSSENS, A. **Laser CVD of cubic SiC nanocrystals**, Applied Surface Science v. 184 p. 118–122, 2001.

SILVA, R. P. **Estudo do processamento e microestrutura do carbeto de silício ligado por reação**. Projeto de Graduação- UFRJ, 2009.

SUBRAHMANYAM, J., VIJAYAKUMAR, M. Review: Self-Propagating High-Temperature Synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 6249-58, 1992.

SUYAMA, S., KAMEDA, T., ITOH, Y., **Development of High-Strength Reaction-Sintered Silicon Carbide**, Diamond and Related Materials, v. 12, p. 1201-4, 2003.

SWIHART, M. T., **Vapor-Phase Synthesis of Nanoparticles**, Current Opinion in Colloid and Interface Science, v. 8, p. 127-33, 2003.

TONIOLO, J. C.; LIMA, M. D.; TAKAMI, A. S.; BERGMANN, C. P. **Synthesis of alumina powders by the glycine–nitrate combustion process**, Materials Research Bulletin,(2005), 40:561-571.

TONIOLO, J. C. **Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução**. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2004.

UFRJ, 2016

Disponível em:

http://www.if.ufrj.br/~micha/ensino/Disciplinas/QG/Textos/solidos_UFPA.pdf

Acesso em: 10/03/2016

UPASANI, M. YADAV, P. J., **Combustion Synthesis and Structural Characterization of YAG: Influence of Fuel and Si Doping**, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol. 26, No. 1, pp. 22–32, 2017.

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

WANG, H., GAO, L., **Preparation and Microstructure of Polycrystalline Al₂O₃-YAG Composites**, Ceramics International, v. 27, p. 721-3, 2001.

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

YAMADA, K., MOHRI, M. **Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics**. Silicon Carbide Ceramics v.1, 1991.

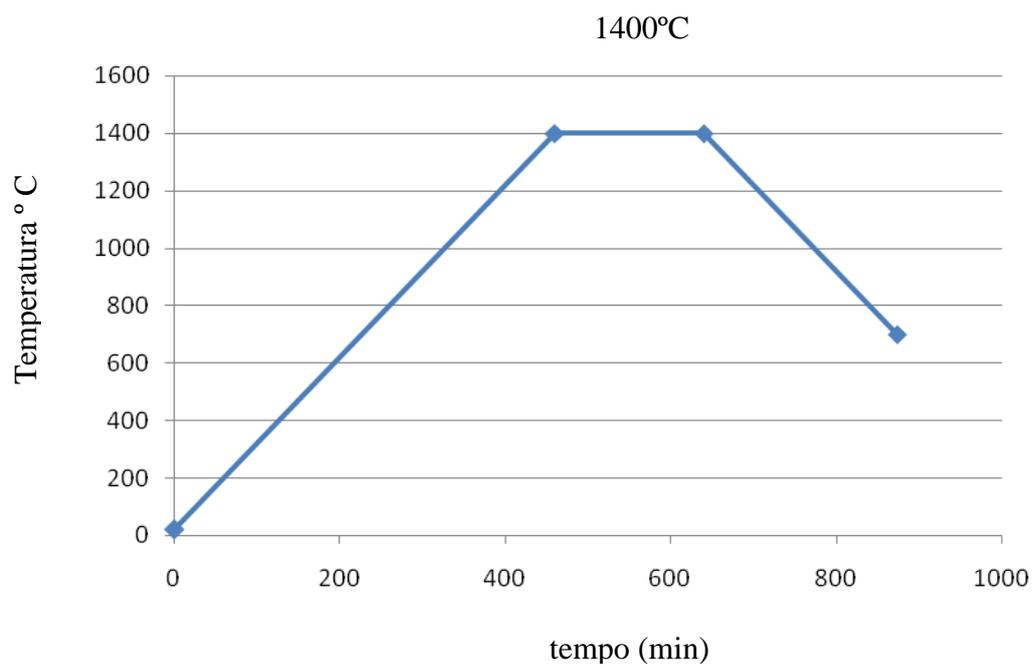
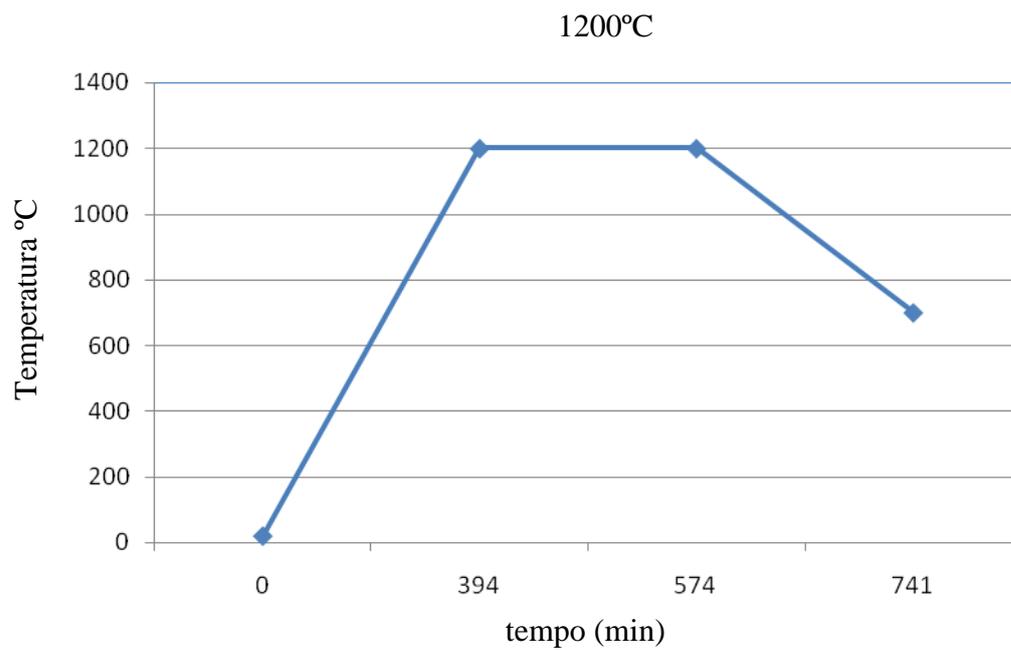
YANG, L. LU, T. **A study on the effect factors of sol-gel synthesis of yttrium aluminum garnet nanopowders**, Journal of Applied Physics 107, 2010.

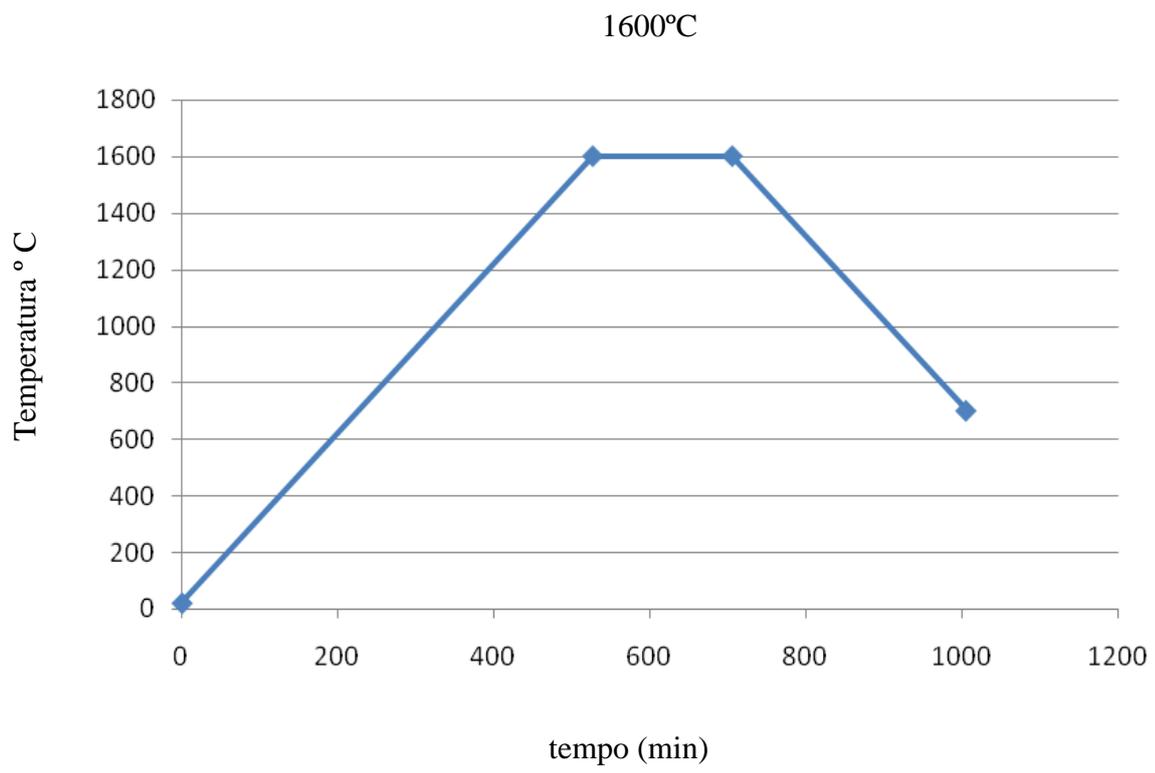
YADAV, P; MULEY, A. A., JOSHI, C. P. **Combustion Synthesis of Compounds in the Y₂O₃-Al₂O₃ System**, International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 21:124-133, 2011.

YASUDA, H., OHNAKA, I., MIZUTANI, Y. and WAKU, Y., **Selection of Eutectic Systems in Al₂O₃-Y₂O₃ Ceramics**, Science and Techn. of Adv. Mater., v. 2, n. 1, p. 67-71, 2001.

8 APÊNDICES

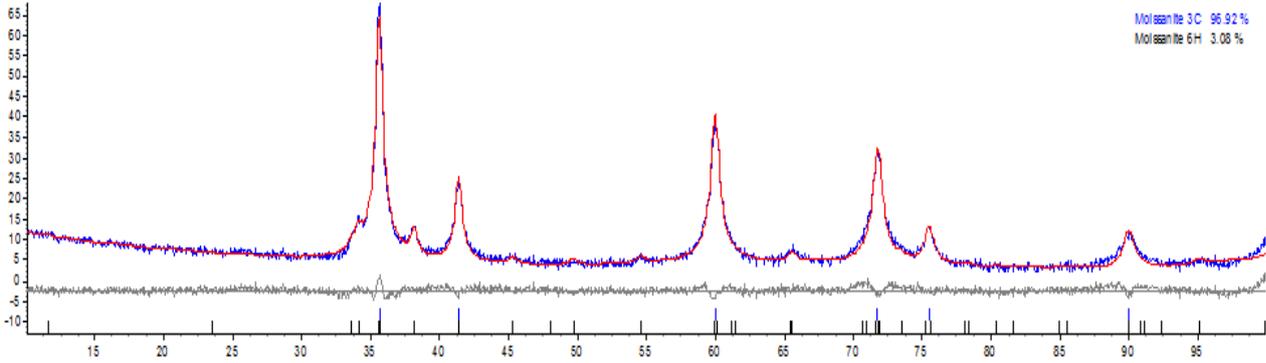
8.1 APÊNDICE 1: TRATAMENTO TÉRMICO DOS PÓS



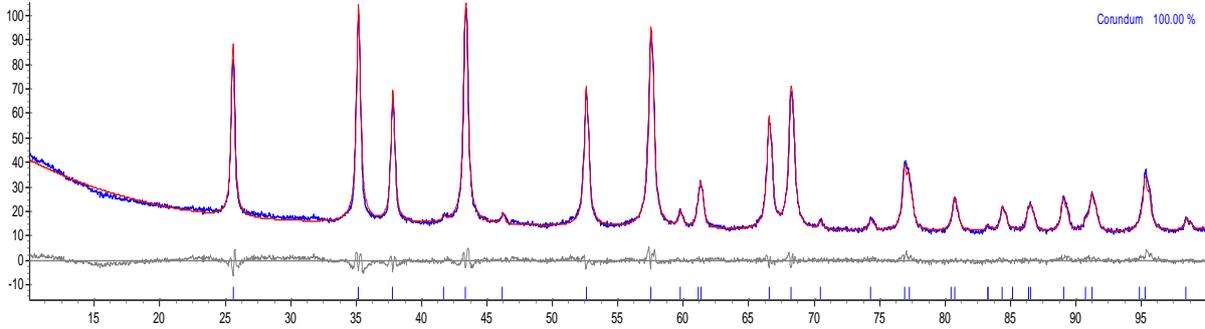


8.2 APÊNDICE 2: ANÁLISE QUALITATIVA DOS PÓS COMO RECEBIDOS

SiC

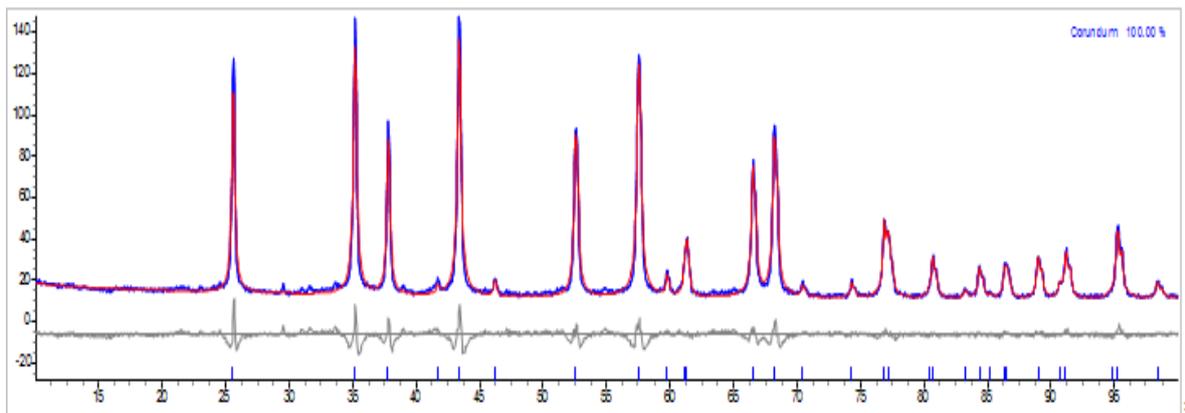


Al₂O₃

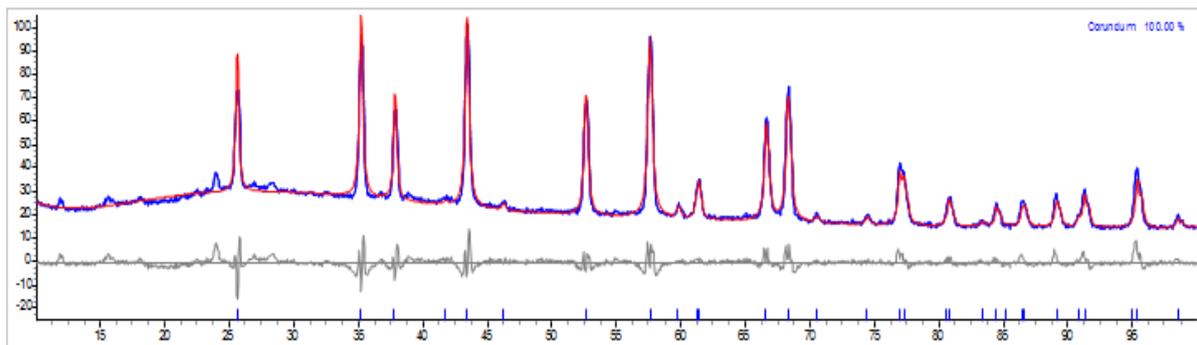


8.3 APÊNDICE 3: ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DAS AMOSTRAS

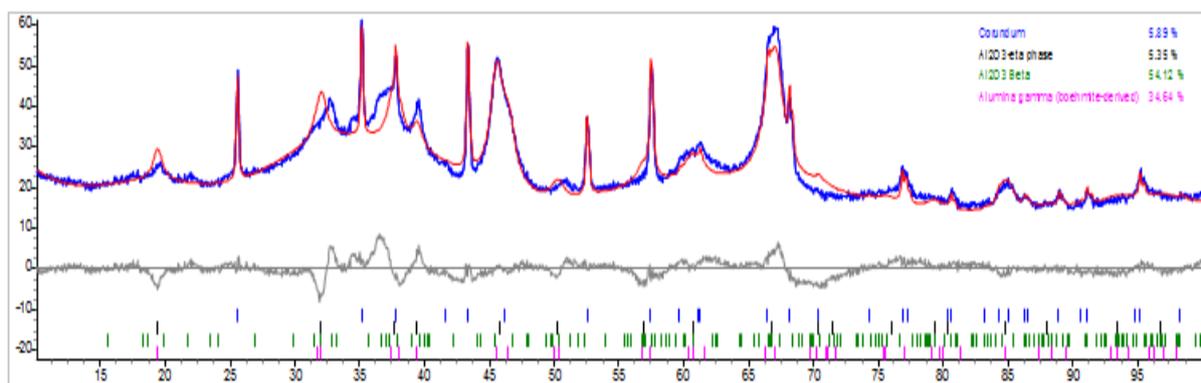
A1T1



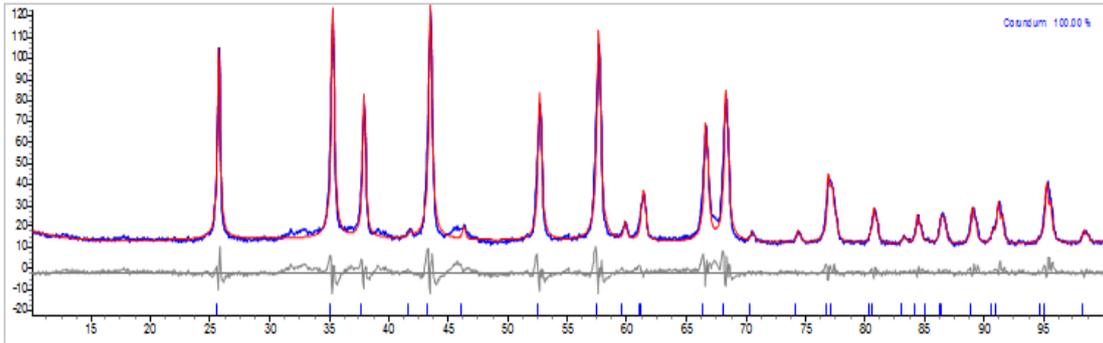
A1T2



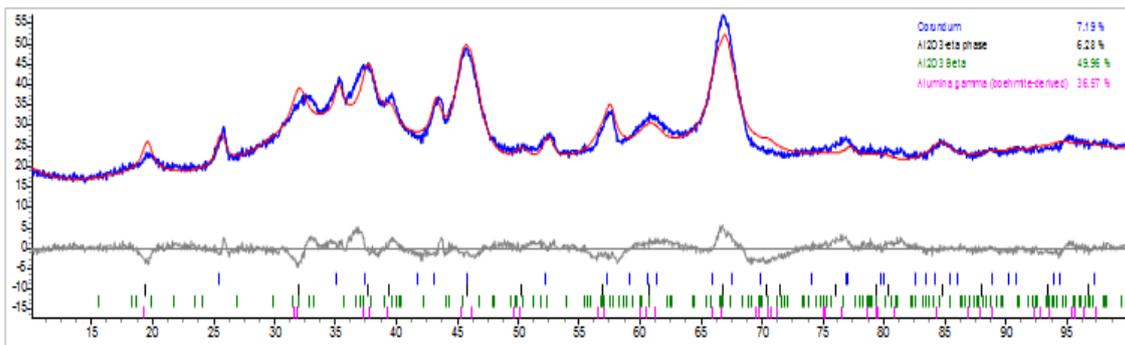
A2T1



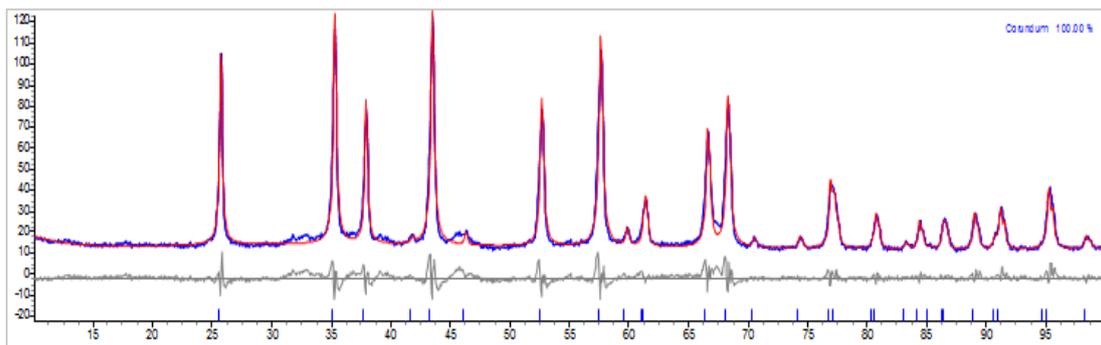
A2T2



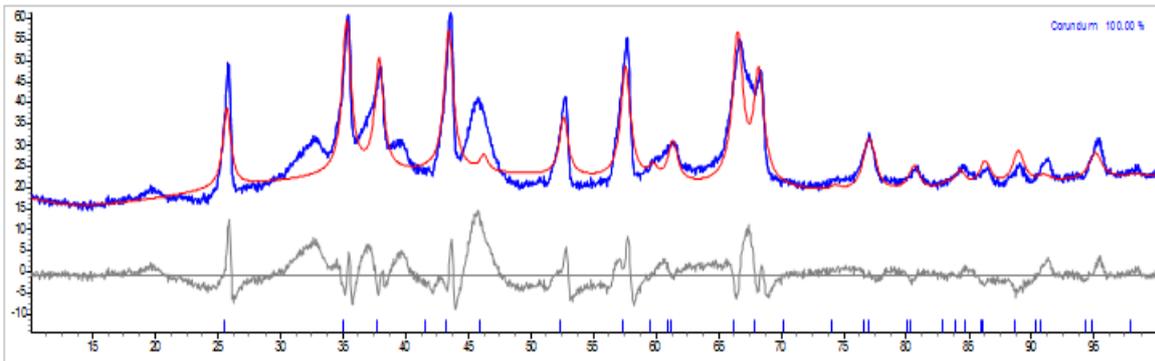
A3T1



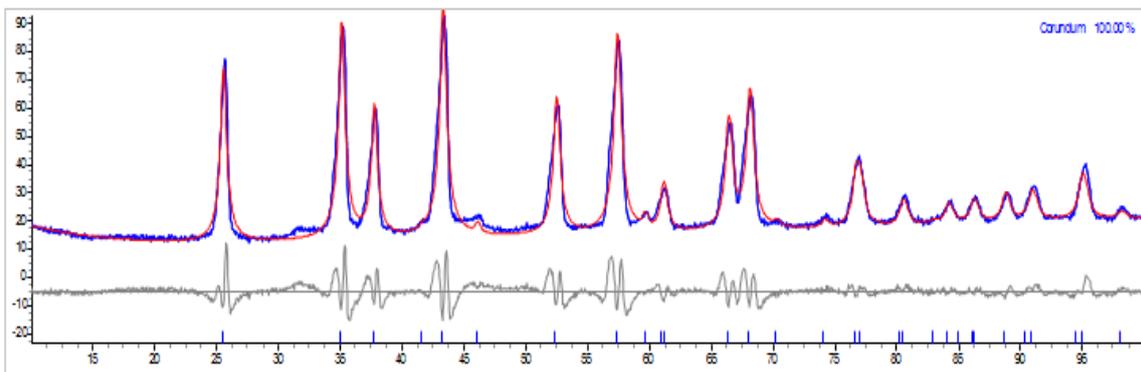
A3T2



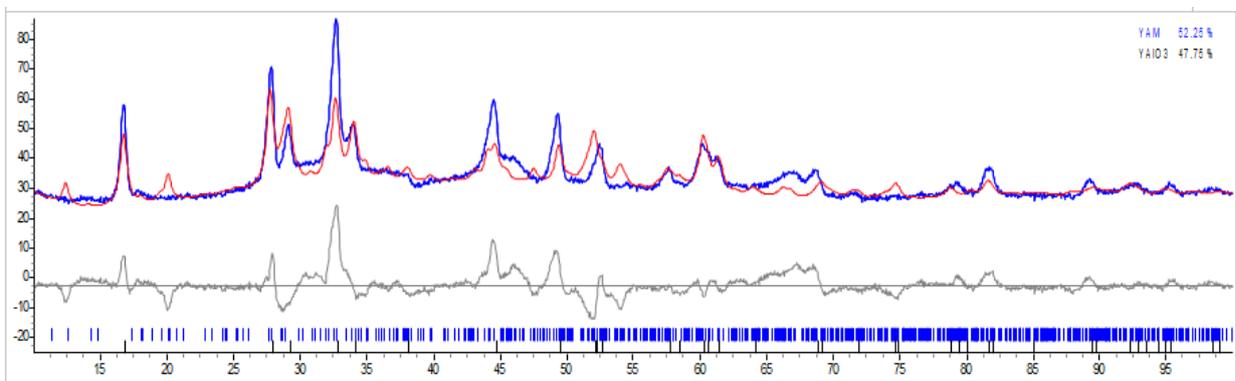
A4T1



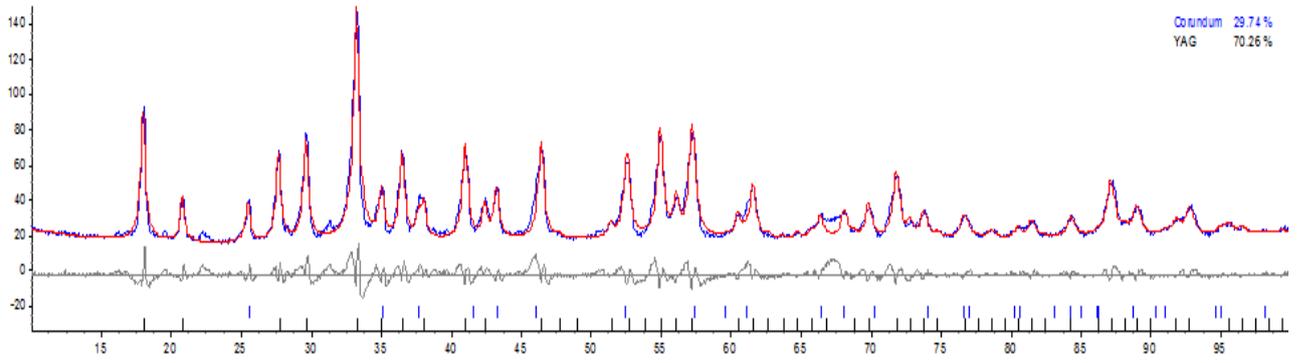
A4T2



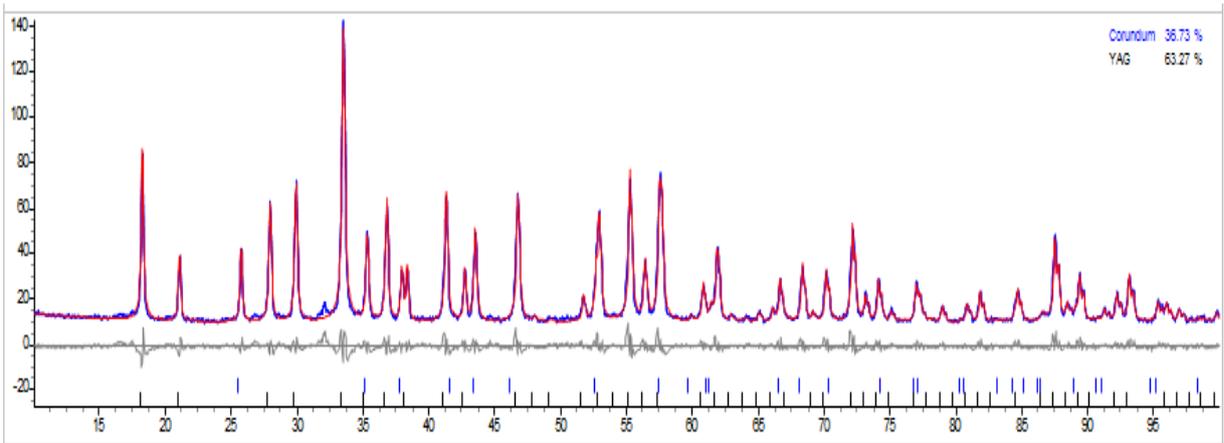
A5T1



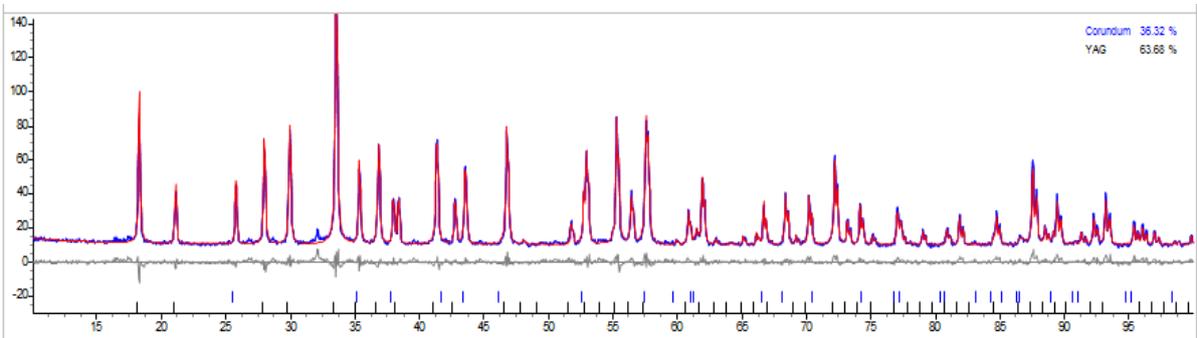
A5T2



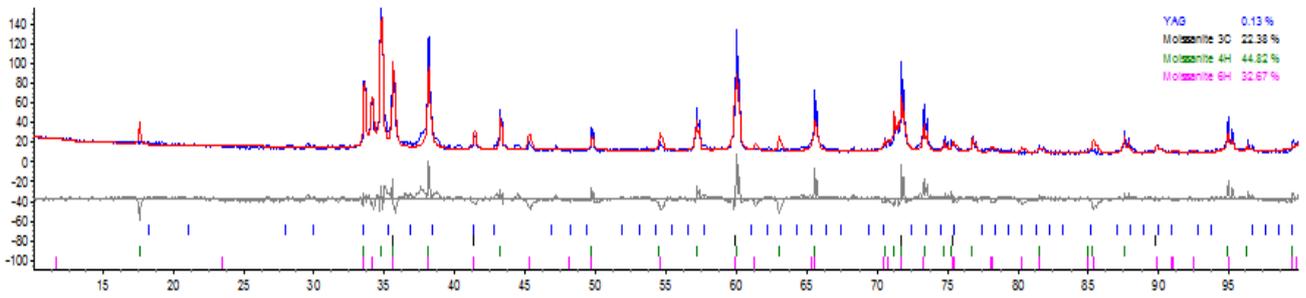
A5T3



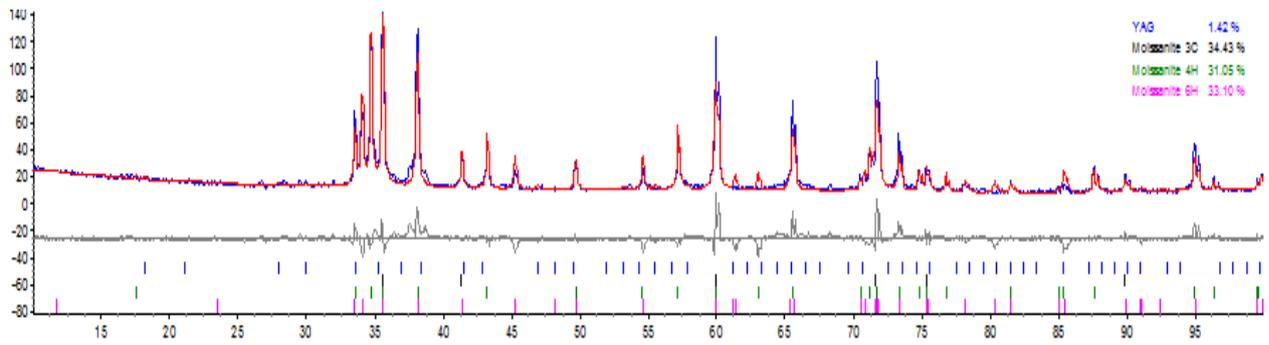
A5T4



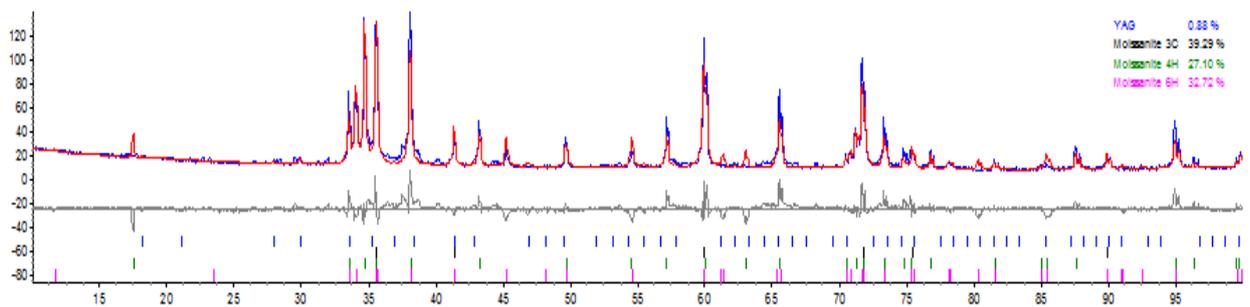
SIC1



SIC2

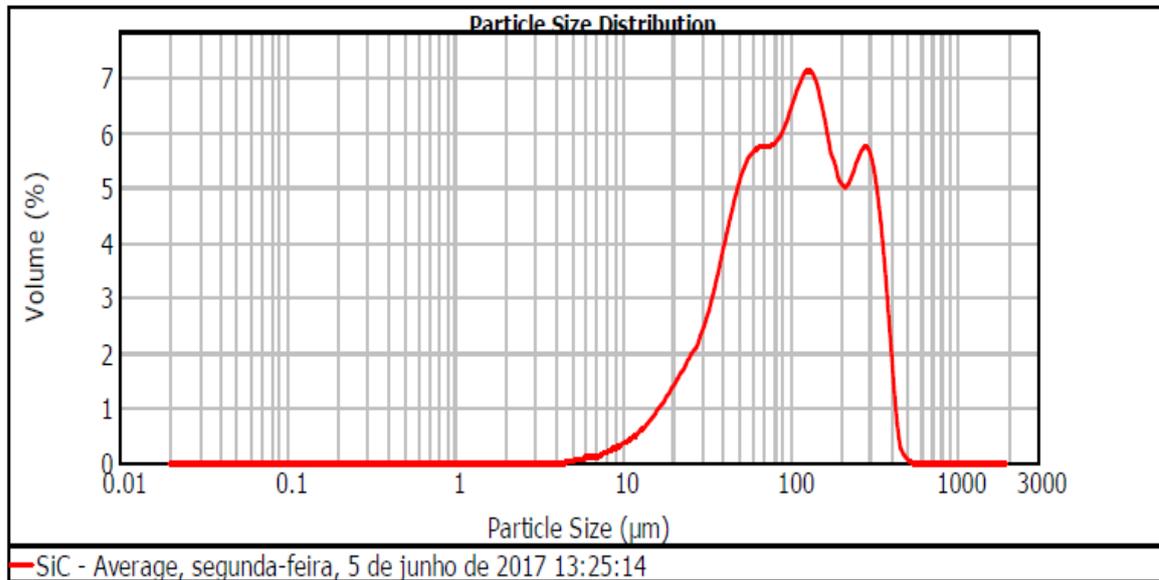


SIC3

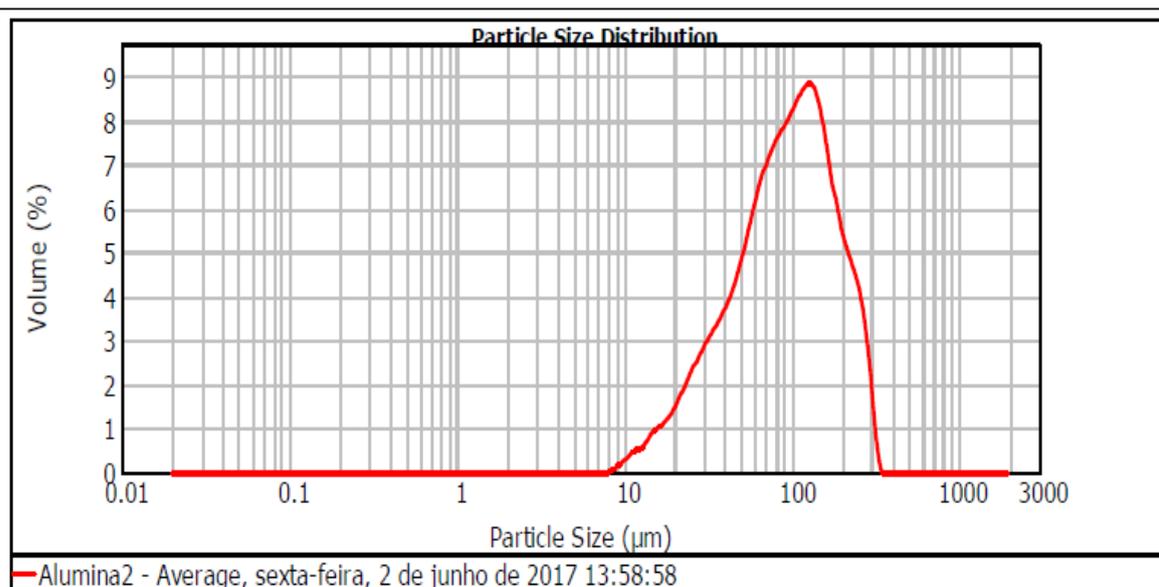


8.4 APÊNDICE 4: ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA

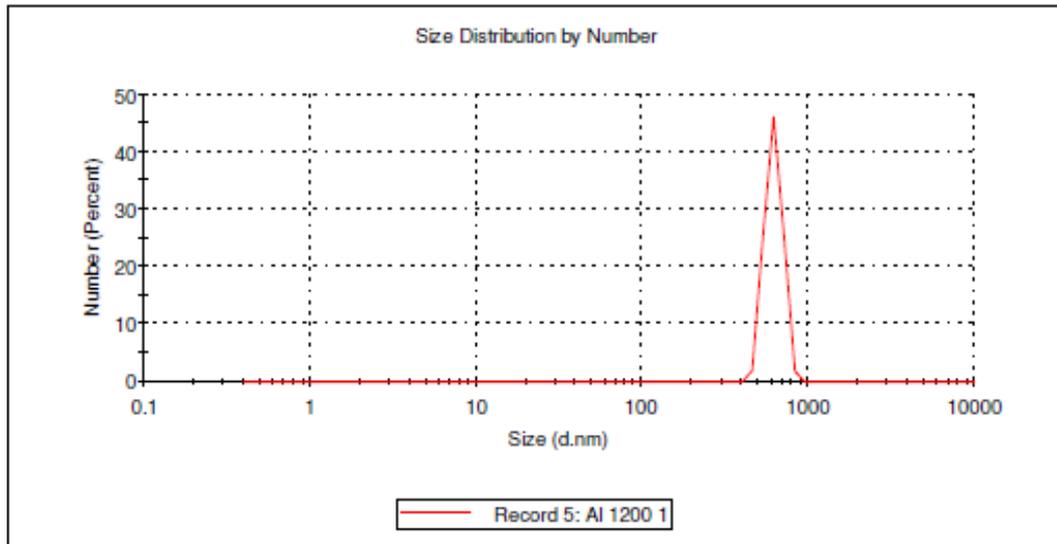
SIC



ALUMINA



AMOSTRA A5



8.5 APÊNDICE 5: CORPOS VERDES

INFORMAÇÕES SOBRE OS CORPOS VERDES HEXAGONAIS

Corpos de Prova Aditivados com pó SHS Tratados Termicamente a 1200 °C							
	Massa (g)	Espessura (cm)	Lado (cm)	Dist. Faces paralelas (mm)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)	% Densificação
I	59,59	1,088	3,700	64,42	38,70	1,540	47,8
II	59,45	1,080	3,700	64,42	38,41	1,548	48,1
III	59,33	1,060	3,700	64,42	37,70	1,574	48,9
Corpos de Prova Aditivados com Pó Comercial							
I	59,62	1,030	3,700	64,38	36,63	1,627	50,5
II	60,06	1,030	3,700	64,38	36,63	1,639	50,9
III	59,80	1,018	3,700	64,38	36,21	1,652	51,3

INFORMAÇÕES SOBRE OS CORPOS VERDES CILÍNDRICOS

Corpos de Prova Aditivados com pó SHS Tratados Termicamente a 1200								
	Pressão (Mpa)	Carga (kN)	Massa antes (g)	Massa depois (g)	Altura media (cm)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)	Densidade Verde (%)
I	10,96	2	3,06	2,96	1,150	2,03	1,457	0,4540
II	21,91	4	3,07	3,03	1,200	2,12	1,430	0,4454
III	32,87	6	3,05	2,96	1,150	2,03	1,457	0,4540
IV	43,82	8	3,05	2,98	1,150	2,03	1,467	0,4570
V	54,78	10	3,04	2,92	1,100	1,94	1,503	0,4682
VI	65,30	12	3,04	2,90	1,050	1,85	1,564	0,4871
VII	76,69	14	3,04	3,00	1,050	1,85	1,618	0,5039
VIII	88,22	16	3,05	2,99	1,050	1,85	1,612	0,5023
IX	98,60	18	3,06	3,00	1,050	1,85	1,618	0,5039
Corpos de Prova Aditivados com Pó Comercial								
I	10,88	2	3,05	3,03	1,150	2,03	1,492	0,4647
II	21,91	4	3,05	3,01	1,150	2,03	1,482	0,4616
III	33,08	6	3,05	3,00	1,100	1,94	1,544	0,4810
IV	43,82	8	3,05	3,01	1,100	1,94	1,549	0,4826
V	55,14	10	3,05	3,00	1,100	1,94	1,544	0,4810
VI	65,30	12	3,05	3,03	1,100	1,94	1,560	0,4858
VII	76,69	14	3,05	3,00	1,050	1,85	1,618	0,5039
VIII	88,22	16	3,05	3,00	1,050	1,85	1,618	0,5039
IX	98,60	18	3,05	3,00	1,050	1,85	1,618	0,5039
X	109,55	20	3,05	3,01	1,050	1,85	1,623	0,5056
XI	120,51	22	3,05	3,01	1,050	1,85	1,623	0,5056
XII	131,46	24	3,05	3,01	1,050	1,85	1,623	0,5056
Corpos de Prova Aditivados com pó SHS sem tratamento térmico								
I	10,88	2	3,12	3,1	1,000	1,77	1,755	0,5468
II	21,91	4	3,11	3,08	0,950	1,68	1,836	0,5718
III	33,08	6	3,1	3,1	0,950	1,68	1,848	0,5755
IV	43,82	8	3,1	3,06	0,900	1,59	1,925	0,5997
V	55,14	10	3,11	3,1	0,900	1,59	1,950	0,6075
VI	65,30	12	3,1	3,06	0,850	1,50	2,038	0,6350
VII	76,69	14	3,1	3,06	0,850	1,50	2,038	0,6350
VIII	88,22	16	3,1	3,06	0,850	1,50	2,038	0,6350
IX	98,60	18	3,1	3,06	0,850	1,50	2,038	0,6350

8.6 APÊNDICE 6: CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

CORPOS CILÍNDRICOS SINTERIZADOS

Corpo de prova Cilíndrico	Retração em Volume (%)	Perda de Massa (%)	Densificação (%)	Porosidade Aparente (%)
SiC1	40,20 ± 0,88	13,11 ± 1,32	82,02 ± 1,09	9,37 ± 0,61
SiC2	36,45 ± 1,24	9,70% ± 1,09	85,33 ± 0,88	9,35 ± 1,29

CORPOS HEXAGONAIS SINTERIZADOS

Corpo de prova Hexagonal	Retração Linear (%)	MEA	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densificação %	Perda de Massa (%)	Porosidade Total (%)
SiC1	52,65	2,91	3,23	90,3	18,50	9,7
	51,10	2,89	3,23	89,7	19,19	10,3
	52,65	2,91	3,23	90,1	19,69	9,9
SiC2	53,25	2,93	3,22	91,8	9,36	8,2
	53,09	2,93	3,22	91,7	9,69	8,3
	53,17	2,93	3,22	91,9	8,96	8,1

8.7 APÊNDICE 7: EDS

PERCENTUAL SEMI- QUANTITATIVO SIC 1- PONTO 30- FIG 4.27 (b)

Spectrum: Ponto 30

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	16.71	19.14	36.96	3.60
Al	13	K-series	2.41	2.76	2.37	0.15
Si	14	K-series	62.29	71.34	58.91	2.80
Y	39	K-series	5.90	6.76	1.76	0.36
Total:			87.32	100.00	100.00	

PERCENTUAL SEMI- QUANTITATIVO SIC 1- PONTO 29- FIG 4.27 (a)

Spectrum: Ponto 29

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	24.37	30.33	50.52	4.53
Al	13	K-series	1.36	1.70	1.26	0.10
Si	14	K-series	54.28	67.55	48.12	2.44
Y	39	K-series	0.34	0.43	0.10	0.09
Total:			80.36	100.00	100.00	

PERCENTUAL SEMI- QUANTITATIVO SIC 2- PONTO 31- FIG 4.29

Spectrum: Ponto 31

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	21.61	30.80	51.06	4.03
Al	13	K-series	0.62	0.88	0.65	0.06
Si	14	K-series	47.72	68.02	48.22	2.15
Y	39	K-series	0.21	0.31	0.07	0.07
Total:			70.15	100.00	100.00	

PERCENTUAL SEMI- QUANTITATIVO SIC 2- PONTO 32 FIG -4.29

Spectrum: Ponto 32

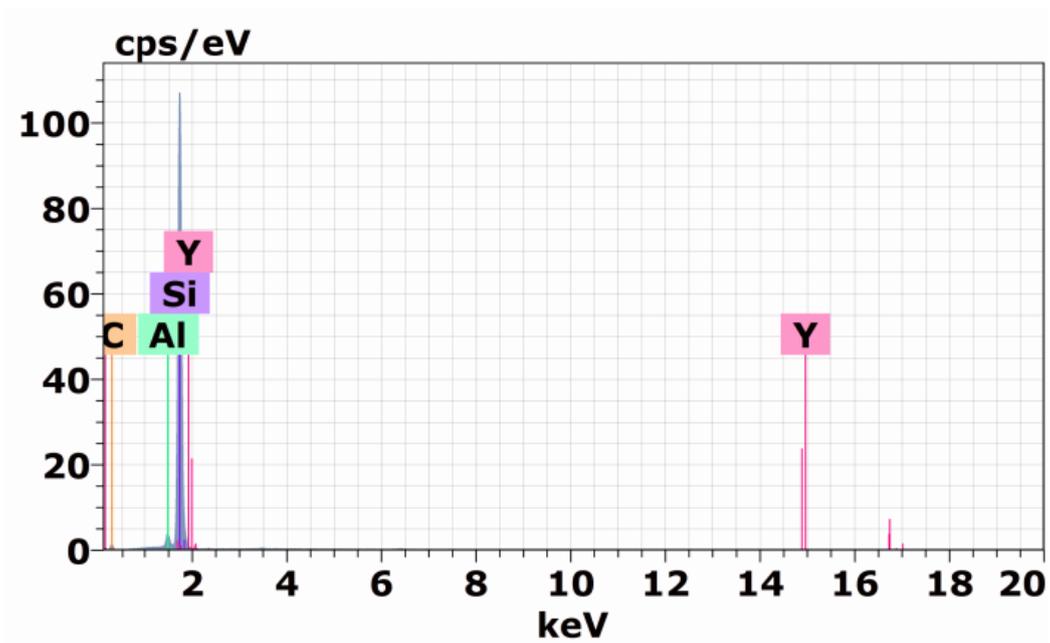
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	15.13	18.94	37.55	3.27
Al	13	K-series	1.94	2.43	2.15	0.13
Si	14	K-series	54.06	67.67	57.37	2.43
Y	39	K-series	8.76	10.96	2.94	0.45
Total:			79.88	100.00	100.00	

PERCENTUAL SEMI- QUANTITATIVO SIC 2- PONTO 33- FIG -4.29

Spectrum: Ponto 33

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	19.84	23.26	43.19	3.98
Al	13	K-series	1.45	1.70	1.40	0.10
Si	14	K-series	57.45	67.34	53.47	2.58
Y	39	K-series	6.57	7.70	1.93	0.38
Total:			85.31	100.00	100.00	

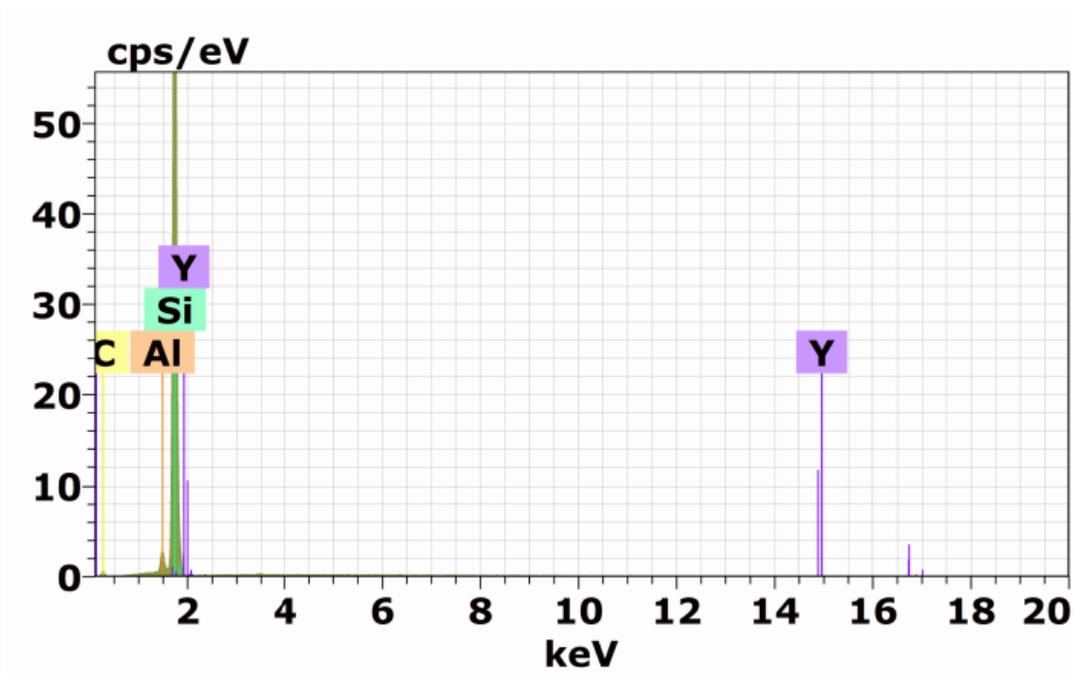
ANÁLISE EDS PONTO 33 FIG -4.29



PERCENTUAL SEMI- QUANTITATIVO SIC 3- PONTO 36- FIG 4.36

Spectrum: Ponto 36

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	11.72	9.59	24.58	2.89
Al	13	K-series	4.01	3.28	3.74	0.24
Si	14	K-series	67.65	55.35	60.67	3.04
Y	39	K-series	38.85	31.78	11.01	1.33
Total:			122.23	100.00	100.00	



PERCENTUAL SEMI- QUANTITATIVO SIC 3- PONTO 37- FIG 4.36

Spectrum: Ponto 37

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	14.81	16.56	33.13	3.35
Al	13	K-series	1.59	1.78	1.58	0.11
Si	14	K-series	66.03	73.83	63.17	2.97
Y	39	K-series	7.00	7.83	2.12	0.40
Total:			89.43	100.00	100.00	

8.8 APÊNDICE 8: DUREZA

Dureza Vickers (GPa)

Carga	300gf	500gf	1000gf
SiC1	$27,0 \pm 0,5$	$26,5 \pm 0,92$	$24,3 \pm 2,24$
SiC2	$28,0 \pm 1,88$	$26,7 \pm 0,96$	$25,2 \pm 2,15$

Dureza Knoop (GPa)

Carga	300gf	500gf	1000gf
SiC1	$26,6 \pm 1,9$	$25,1 \pm 0,48$	$19,5 \pm 0,14$
SiC2	$31,3 \pm 0,68$	$26,4 \pm 0,42$	$20,8 \pm 0,92$

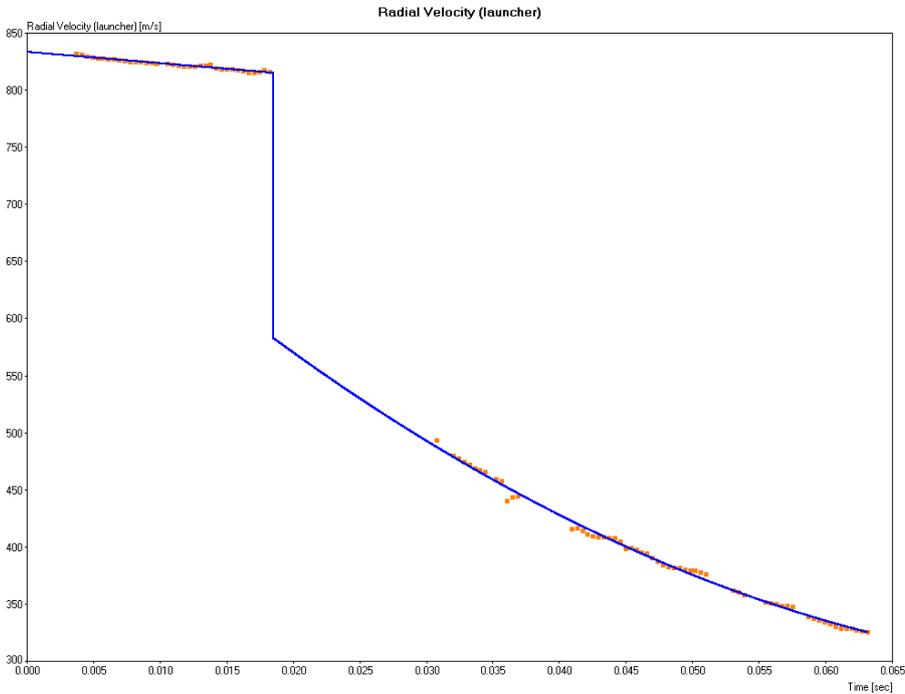
8.9 APÊNDICE 9: ENSAIO DE VELOCIDADE RESIDUAL

Aditivo Comercial

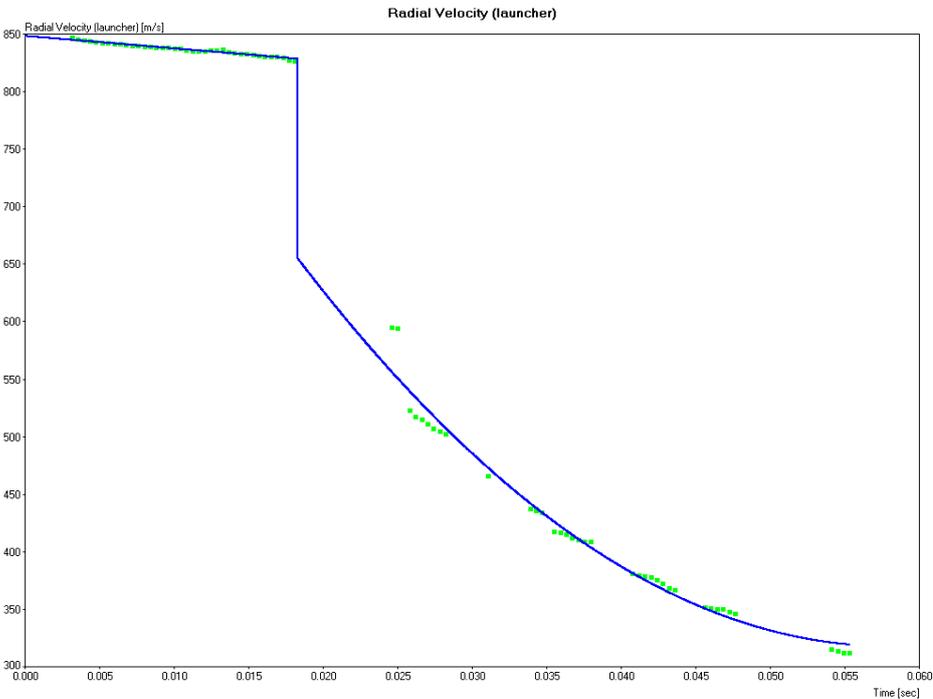
Massa depois (kg)	Velocidade tiro inicial	Energia	Velocidade tiro final	Energia	Energia Absorvida (J)	%
0,0096	828,46	3294,44	673,13	2174,96	1119,48	33,98
0,0096	828,34	3293,50	654,85	2058,38	1235,12	37,50
0,0096	823,75	3257,12	642,09	1978,99	1278,14	39,24
Aditivo 1200						
0,00960	814,99	3188,17	582,797	1630,33	1557,84	48,86
0,00960	818,04	3212,11	567,89	1548,00	1664,11	51,81
0,00960	815,09	3189,00	605,787	1761,49	1427,51	44,76

8.10 APÊNDICE 10: GRÁFICOS DE VELOCIDADE RESIDUAL

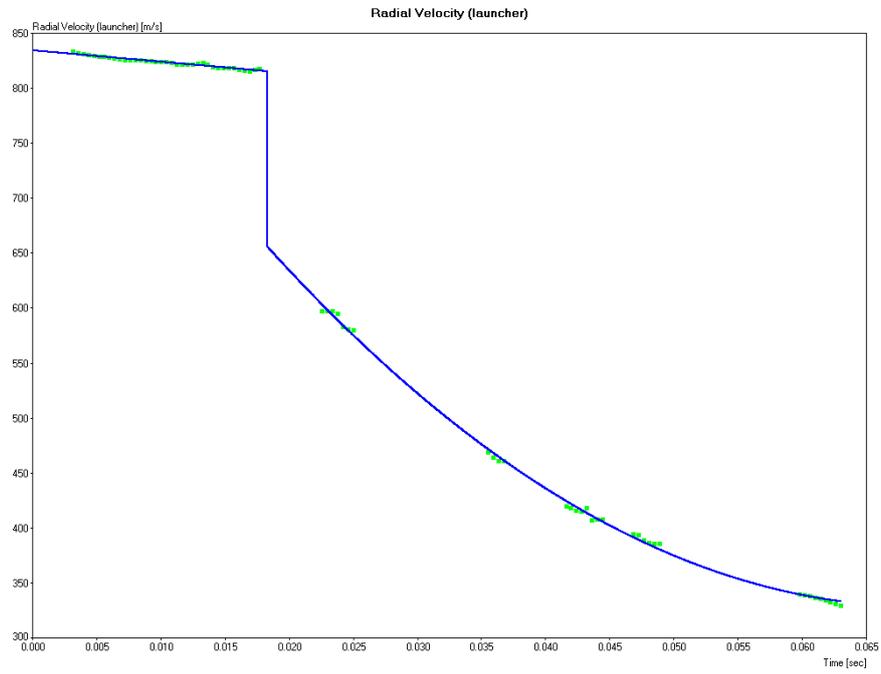
GRÁFICO VELOCIDADE RESIDUAL TIRO 1



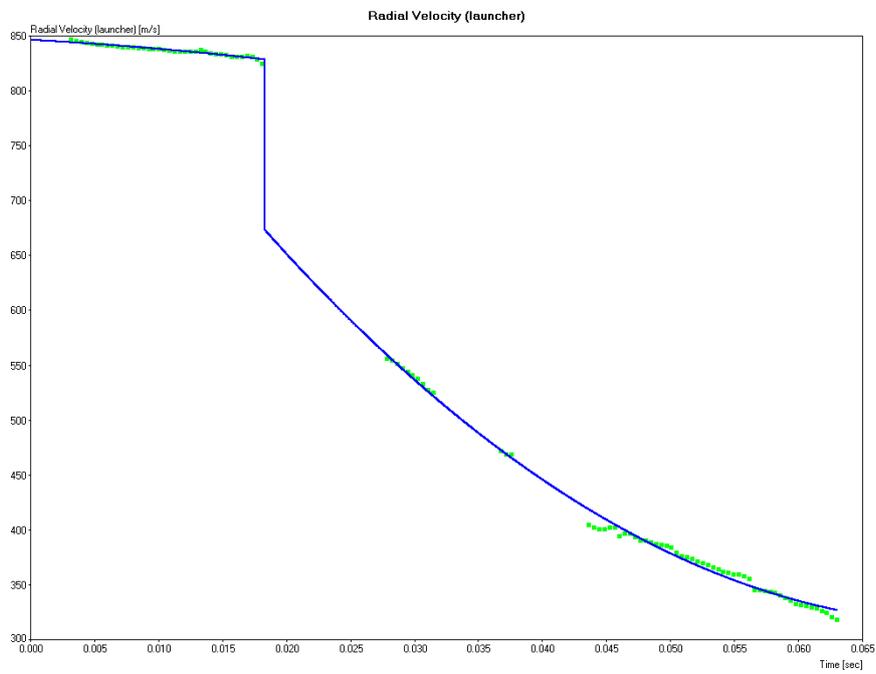
VELOCIDADE RESIDUAL TIRO 2



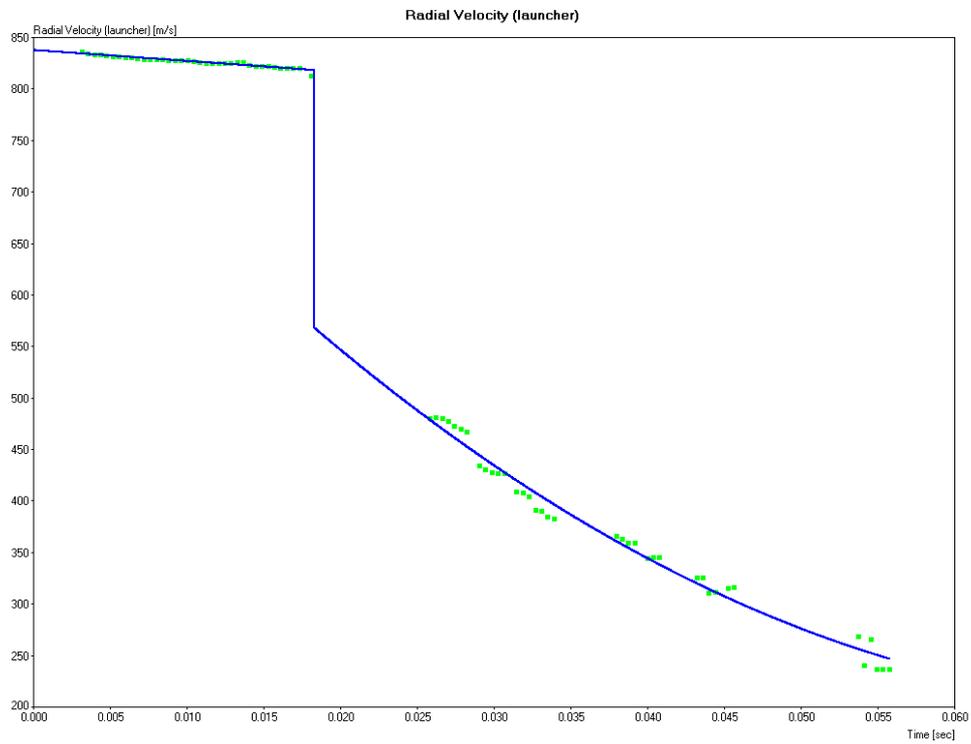
VELOCIDADE RESIDUAL TIRO 3



VELOCIDADE RESIDUAL TIRO 4



VELOCIDADE RESIDUAL TIRO 5



VELOCIDADE RESIDUAL TIRO 6

