AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLÍMEROS
PRECURSORES CERÂMICOS NA SINTERIZAÇÃO DE SiC e Al₂O₃**

ANA LÚCIA EXNER GODOY

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

**São Paulo
2005**

CF-5

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLÍMEROS PRECURSORES CERÂMICOS NA SINTERIZAÇÃO DE SiC e Al₂O₃

Ana Lúcia Exner Godoy

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear- Materiais.

Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

SÃO PAULO

2005

**Dedico com muito carinho
este trabalho aos meus filhos,
Rachel e Caio, e aos meus pais,
Carlota e Cyro**

AGRADECIMENTOS

Agradeço meus filhos Caio e Rachel, a quem dedico este trabalho, pela paciência, carinho, apoio e compreensão demonstrada nos momentos difíceis que passamos, nos quais muitas vezes não pude estar próxima.

Sou muito grata a Dr^a. Ana Helena de Almeida Bressiani, minha orientadora, pelo seu profissionalismo e competência.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Agradeço à Celso, Nildemar, Glauson, Pedro, René, Olandir pela ajuda, companherismo e pela amizade durante tantos anos de trabalho no CCTM.

Aos grandes mestres Dr^a. Ana Helena A. Bressiani, Dr. Arnaldo Homobono, Dr. Ângelo F. Padilha, Dr^a. Eliana Muccillo, Dr^a. Helena de Souza Santos (IFUSP), Dr. José Carlos Bressiani, Dr. Lalgudi Ramanathan, Dr. Paulo Iris Ferreira, Dr. Pedro Kyohara (IFUSP), Dr. Reginaldo Muccillo, Dr. Waldemar A. Monteiro, o meu muito obrigada pelos ensinamentos recebidos, que foram de grande valia para minha formação profissional.

Aos meus companheiros de trabalho e amigos, Kenji, Maurício, Valter, Chieko, Rosa, Odília, Hidê, pela ajuda e constante incentivo demonstrado.

À Dolores e Maurício pelo auxílio e discussões no decorrer deste trabalho.

Agradecimento especial à Rejane, minha grande amiga, companheira nos momentos alegres e difíceis.

Ao Laboratório de microscopia eletrônica do IFUSP pela utilização do microscópio eletrônico de transmissão.

Ao laboratório LABMAT do CTMSP- Marinha- ARAMAR, em especial ao MSc. Ricardo Gomide e Sandra pelos ensaios de dilatométrica.

Ao laboratório de CCN, em especial ao Felipe e ao Davilson.

Agradeço os colegas e amigos do laboratório de cerâmica do IPEN, em especial Luís Gênova e Vanderlei, e a todos que direta, ou indiretamente colaboraram com este trabalho.

Finalmente sou muito grata ao Carlos, meu companheiro, que tive a felicidade de conhecer, pela paciência, compreensão e carinho demonstrado.

**Em uma época de tanta violência,
guerras e injustiças sociais,
não diga jamais: É natural!
Para que nada passe por imutável.**

Berthold Brecht

Estudo da influência da adição de polímeros precursores cerâmicos na sinterização de SiC e Al₂O₃

Ana Lúcia Exner Godoy

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados os efeitos da adição de polímeros precursores na sinterização, microestrutura, dureza e na tenacidade à fratura de materiais cerâmicos à base de carbetos de silício e de Al₂O₃. As matérias-primas cerâmicas foram caracterizadas por análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X, difração por laser, adsorção gasosa e microscopia eletrônica de varredura. Para os polímeros utilizou-se análise termogravimétrica. A cinética de sinterização das amostras compactadas foi estudada por dilatometria. A caracterização dos materiais sinterizados incluiu medidas de densidade aparente pelo princípio de Arquimedes e/ou por picnometria de He, porosimetria por intrusão de Hg, análises de difração de raios X, de carbono total, avaliação da microestrutura e por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, análise por espectrometria de raios X por dispersão de energia, ensaios de impressão Vickers para determinação de dureza e tenacidade à fratura. No estudo de cerâmica à base de carbetos de silício foram utilizados os aditivos óxidos Al₂O₃ (4% em peso) e Y₂O₃ (4% em peso) e os aditivos poliméricos PMHS (polimetilhidrogenossiloxano) e polimetilhidrogenossiloxano com D₄V_i. O processamento envolveu a cura do material, pirólise e sinterização (1850 °C e 1950 °C/1 h, Ar ou N₂). Nas amostras à base de carbetos de silício houve elevada perda de massa, principalmente quando a atmosfera de sinterização foi argônio. As amostras à base de carbetos de silício, com adição de polímeros atingiram densidade de até 3,15 g/cm³ quando pirolisadas a 900 °C em N₂ e sinterizadas a 1950 °C, em atmosfera de nitrogênio. Para as amostras à base de alumina foram utilizados os aditivos poliméricos PMHS, PMS (polimetilsilsesquioxano) e PPS (polifenilmetilvinilhidrogenossilsesquioxano) e as sinterizações foram realizadas a 1650 °C e 1700 °C, não havendo variações significativas nas densidades obtidas nas duas temperaturas. Nos materiais com adição de PMHS foram obtidos compósitos de alumina e mulita, sendo que os grãos de mulita foram formados intergranularmente. Nas amostras contendo PMS ou PPS a distribuição das fases formadas, Si₂Al₄O₄N₄ e Si₂ON₂, foi bastante heterogênea. A obtenção de compósitos cerâmicos utilizando pequenas adições de polímeros precursores cerâmicos mostrou-se viável para materiais à base de alumina, sendo uma rota simples de conformação, com grande potencial para a obtenção de peças com geometria complexa.

Influence of the addition of precursor polymers on sintering SiC and Al₂O₃ ceramics

Ana Lúcia Exner Godoy

Abstract

The effects of the addition of precursor polymers on sintering, microstructure, hardness and fracture toughness of silicon carbide and alumina ceramics were studied. The ceramic raw materials were characterized by semi-quantitative analysis by X-ray fluorescence, particle size by laser diffraction, specific surface area by gas adsorption and microstructural analysis by scanning electron microscopy. The polymers were analyzed by thermogravimetry. The sintering kinetics of cold-pressed specimens was studied by dilatometry. The sintered materials were characterized by evaluation of apparent density by the Archimedes technique and/or helium pycnometry, by mercury porosimetry, by X-ray diffraction, by evaluation of total carbon content, by scanning and transmission electron microscopy, by energy dispersion X-ray spectrometry, and by Vickers indentation analysis for determining hardness and fracture toughness. Al₂O₃ (4wt.%) and Y₂O₃ (4wt.%) and polymethylhydrogenosiloxane and polymethylhydrogenossiloxane with D₄V_i were the sintering aids for SiC. The processing procedures were material cure, pyrolysis and sintering (1850 °C and 1950 °C/1 h, Ar or N₂). High mass loss was measured in silicon carbide based ceramics, mainly under argon. Silicon carbide based ceramics with polymer sintering aids achieved 3.15 g/cm³ density after pyrolysis at 900 °C under N₂ and sintering at 1950 °C under nitrogen. PMHS, PMS and PPS polymer sintering aids were used for alumina based ceramics sintering carried out at 1650 °C and 1700 °C, without significant difference in the final density. Addition of PMHS yielded alumina and mullite composites, with intergranular mullite grains. Heterogeneous Si₂Al₄O₄N₄ and Si₂ON₂ phases were obtained in specimens with PMS or PPS. The preparation of ceramic composites using small amounts of precursor polymers showed a suitable process for alumina-based ceramics, a simple forming route, with high potential for the fabrication of complex shape pieces.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
I- INTRODUÇÃO.....	1
II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
II.1- Carbetto de silício.....	4
II.2- Alumina.....	9
II.3- Polímeros precursores.....	12
II.4- Sinterização.....	20
II.4.1- Sinterização no estado sólido.....	20
II.4.2- Sinterização via fase líquida.....	24
II.4.3- Dureza e tenacidade à fratura.....	29
III- MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
III.1- Materiais à base de SiC.....	37
III.1.1- Processamento do material à base de SiC.....	38
III.2- Materiais à base de Al ₂ O ₃	41
III.2.1- Processamento do material à base de Al ₂ O ₃	42
III.3- Métodos de caracterização.....	45
IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
IV.1- Caracterização das matérias primas.....	51

IV.2- Caracterização dos polímeros.....	56
IV.3- Materiais à base de SiC.....	63
IV.4- Materiais à base de Al ₂ O ₃	77
 V- CONCLUSÕES.....	 124
 VI- PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	 125
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 126

ABREVIATURAS

DRX- difração de raios X

% DT- porcentagem da densidade teórica

D₄V_i- 1, 3, 5, 7- tetrametil-1, 3, 5, 7- tetravinilciclotetrassiloxano

EDS- espectrometria de raios X por dispersão de energia

H_v - dureza Vickers

ME- microscopia eletrônica

MEV- microscopia eletrônica de varredura

MET- microscopia eletrônica de transmissão

MO- microscopia óptica

PCS- policarbossilano

PM- perda de massa

PMHS- polimetilhidrogenosiloxano

PMP- perda de massa prevista

PMS- polimetilsilsesquioxano

PPS- polifenilmetilvinilhidrogenosilsesquioxano

TG- termogravimetria

I- INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de cerâmicas de alto desempenho é motivado principalmente pela necessidade de atender a condições de trabalho em temperaturas elevadas. Na Figura I.1 são mostradas as temperaturas máximas de serviço de alguns materiais; a superioridade de materiais cerâmicos é evidente; pode-se notar também que as ligas metálicas estão próximas ao seu limite de aplicabilidade e desenvolvimento, no que se refere à temperatura [1].

Figura I.1- Temperaturas máximas de operação de algumas ligas metálicas, compósitos e cerâmicas [1].

Na Figura I.2 é mostrado um quadro geral das faixas de custo de alguns materiais por unidade de massa (US\$/kg). A primeira vista, o custo das cerâmicas avançadas e dos compósitos, em relação aos metais, parece antieconômico. Porém é bom ter em mente que muitas vezes trabalhando com materiais cerâmicos há economia na quantidade de material utilizada, que tem efeito cascata sobre vários aspectos ligados a desempenho e a projeto. Como exemplos, a diminuição na quantidade de material em indústria aeronáutica significa possibilidade de aumento de carga paga, gerando maior lucro para a empresa aérea, e na indústria automotiva pode refletir na economia de combustível [1].

Figura I.2- Faixas de preço, por kg, de materiais cerâmicos, polímeros e ligas metálicas [1].

Neste trabalho foram utilizados, basicamente, dois materiais cerâmicos, SiC e Al_2O_3 , que possuem um custo mais elevado que as cerâmicas convencionais, mas seu desempenho justifica, em situações especiais, seu uso. O importante é o custo/benefício em contraposição ao custo absoluto.

As cerâmicas podem ser definidas como materiais inorgânicos formados, muitas vezes, durante reações à alta temperatura, sendo utilizadas desde a pré-história. A palavra “cerâmica” é originária do grego *keramos*, que significa peças de barro queimado. Além das cerâmicas tradicionais tais como argila, vidro e cimento, as cerâmicas avançadas mais utilizadas são óxidos, carbetos e nitretos [2].

Dentre os materiais cerâmicos covalentes, nitretos e carbetos são os mais utilizados e o início das pesquisas com estes materiais data da década de 1970. Os carbetos podem ser expressos pela fórmula geral Me_xC_y (Me: metal), sendo os mais usados, carbetos

de silício (SiC), de boro (B_4C), de vanádio (VC), de tântalo (TaC), de nióbio (NbC), de titânio (TiC), de molibdênio (Mo_2C), e de tungstênio (WC) [3].

Óxidos cerâmicos são muito estudados, mas poucos possuem uma combinação de propriedades necessárias para aplicações à alta temperatura, tais como alto ponto de fusão e estabilidade química. Dentre os mais usados estão: Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, SiO_2 e MgO . O Al_2O_3 , que também foi objeto de estudo do presente trabalho, pode ser sinterizado no estado sólido e o SiC normalmente é sinterizado via fase líquida. O processo de sinterização será descrito posteriormente.

Polímeros inorgânicos possuem muitas utilidades no processamento cerâmico, seja como auxiliar na conformação de peças ou como precursor cerâmico. Os polímeros precursores permitem, com tratamentos adequados, a obtenção de cerâmicas em diversos sistemas e, ao contrário de polímeros utilizados como auxiliares de conformação, não precisam ser retirados do material, podendo ser preservada até ~ 90 % da sua massa inicial [4,5,6].

OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é o estudo do efeito da adição de polímeros precursores cerâmicos na sinterização, na microestrutura e na dureza de carbetos de silício contendo óxidos de alumínio e ítrio, e de Al_2O_3 de alta pureza.

II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão abordados aspectos relevantes dos materiais em estudo, carbetos de silício, alumina, polímeros precursores cerâmicos e algumas propriedades como sinterização, dureza e tenacidade das cerâmicas em questão.

II.1- CARBETO DE SILÍCIO

Segundo K. Yamada e M. Mohri [7], o SiC foi descoberto por E. G. Acheson em 1891, durante uma experiência com síntese de diamantes. Acheson supôs que a substância obtida fosse um composto de carbono e de Al_2O_3 (“corundum”) contido na argila, que foi denominado carborundum. O SiC raramente ocorre na natureza e o método de produção em massa também foi desenvolvido por Acheson [7].

Atualmente ainda se utiliza este método, que é baseado em redução carbotérmica, de acordo com a equação:

Neste processo areia (sílica) e coque (carbono) são misturados, reagindo em temperaturas superiores a 2400 °C, obtendo-se o SiC cristalino. O material produzido é moído, refinado e classificado para a obtenção de pós de SiC adequados à aplicação do mesmo [7]. A descoberta da produção de SiC conduziu à formação da Carborundum Co., onde inicialmente o SiC era utilizado como abrasivo, depois como refratário e aditivo metalúrgico. As pesquisas utilizando SiC cresceram muito, visando a correlação de suas propriedades, métodos de obtenção e características finais do produto obtido. Segundo dados publicados por D. Laughton [8], em 1999, cerca de um milhão de toneladas de SiC são produzidos anualmente. Aproximadamente 500 000 toneladas por ano são provenientes de cerca de 125 fábricas existentes na China. A Noruega exporta por volta de 100 000 toneladas/ano, enquanto praticamente a mesma quantidade é produzida pelos Estados Unidos e Canadá. A maior parte das 300 000 toneladas remanescentes são fabricadas na Europa, Rússia, Índia, Venezuela, Argentina e Brasil [8].

O SiC apresenta dureza elevada, sendo considerado o material mais duro depois do diamante, do nitreto de boro cúbico e do carbeto de boro [7]. Sua estabilidade térmica é alta não sendo possível fundi-lo sob pressão atmosférica. Além da dureza e estabilidade térmica relativamente altas, possui excelente resistência à oxidação, alta condutividade térmica, boa resistência ao desgaste e ao choque térmico e resistência mecânica elevada a altas temperaturas [9,10]. O carbeto de silício é protegido contra oxidação por uma camada de SiO_2 que se forma na superfície das partículas. Uma das aplicações mais importantes deste material é como refratário, devido a sua estabilidade térmica e resistência à oxidação [11]. Além disso, os materiais à base de SiC possuem outras aplicações, como, mobília de fornos para indústrias de porcelanas e de sinterização de metais duros, rebolos, pós abrasivos, tubulações para trocadores de calor industriais e componentes para indústria automotiva [12,13].

A unidade básica de todos os politipos do SiC é um tetraedro de SiC_4 , com um átomo de silício no centro e 4 átomos de carbono nos vértices, ou CSi_4 , com um átomo de carbono no centro e 4 átomos de silício nos vértices (Figura II.1).

Figura II.1- Representação esquemática da estrutura básica de carbeto de silício [14].

Uma característica marcante do SiC é o politipismo, ou seja, as estruturas cristalinas possuem camadas idênticas, com diferentes arranjos na direção [0001], hexagonal/ romboédrica ou [001], cúbico. Embora um grande número de politipos seja conhecido, refere-se ao β -SiC como sendo politipo cúbico e às outras estruturas não cúbicas (hexagonal e romboédrica) como sendo α -SiC [14]. Para explicar a formação de politipos de SiC foi sugerido que a mesma seria controlada por impurezas. Há muitos dados experimentais que demonstram que certas impurezas podem estabilizar alguns politipos

mais comuns de periodicidade curta, embora esta teoria não seja totalmente aceita, levando-se em conta politipos de períodos longos [14]. As impurezas com maior influência na formação de politipos do SiC são as com elementos dos grupos III e V da Tabela periódica, ou seja, os receptores eletrônicos (Al, B, entre outros) e os doadores de elétrons (N, P). Um grande número de politipos de SiC é conhecido e bem documentado, porém poucos são considerados termodinamicamente estáveis. Os diversos tipos de politipos são diferenciados basicamente pelo número de camadas necessárias para que o arranjo se repita, ou seja, o número de camadas por célula unitária. Uma das maneiras de identificar qualquer politipo consiste do número de camadas seguido da letra “H” se a célula unitária for hexagonal (2H, 4H, 6H), “R” se for romboédrica (15R, 21R) e “C” se for cúbica (3C) [15]. Os politipos mais comuns são: 3C, 2H, 4H, 6H e 15R.

Na Figura II.2 são mostradas, de maneira esquemática, seqüências de empilhamento de alguns politipos [16].

Figura II.2- Seqüência de empilhamento de politipos de SiC: (a)- 3C; (b)- 6H; (c)- 4H e (d)- 15R [16].

O carbetto de silício é um material importante para a utilização em cerâmicas estruturais. Na Tabela II.1 são apresentadas algumas propriedades do SiC.

Tabela II.1- Algumas propriedades do SiC [7].

PROPRIEDADES	SiC
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
Tensão de escoamento (MPa)	140
Tenacidade , K _{1c} , (MPa.m ^{1/2})	2,5 a 4,0

A combinação das propriedades do SiC é determinada pelo forte caráter covalente (até 88%) das ligações químicas entre silício e os átomos de carbono, o que dificulta sua densificação. Uma maneira de contornar este problema é a utilização de aditivos, podendo obter SiC com altas densidades, por sinterização via fase líquida [17].

Prochazka e Scanlau [18] constataram que pequenas quantidades de boro e carbono melhoram a retração do SiC no processo de sinterização no estado sólido. A sinterização normalmente necessita de temperaturas superiores a 2100 °C e comumente resulta em crescimento de grão exagerado, o que pode prejudicar as propriedades mecânicas, e em alguns casos inibe a densificação.

Em 1975 F.F. Lange [19] propôs um método para a densificação de cerâmicas à base de carbetos de silício. Este pesquisador obteve SiC por prensagem a quente, a 1950 °C, utilizando Al₂O₃ como aditivo de sinterização. O Al₂O₃ reage com o SiO₂ presente na superfície das partículas de SiC formando um líquido eutético, de forma que a densificação é obtida por sinterização via fase líquida. Böcker et alli [20] estudaram a densificação do SiC via fase líquida com Y₂O₃ e AlN sinterizando a 1900 °C e observaram que tanto o Al como o N difundiram-se nos grãos de SiC. No início da década de oitenta Omori e Takei [21] observaram que muitos aditivos óxidos facilitam a densificação do SiC também no processo de sinterização via fase líquida. Estes pesquisadores utilizaram grande variedade de óxidos de terras raras em combinação com compostos de alumina e boro para densificar SiC, havendo necessidade que a fase sólida tenha grande solubilidade no

líquido. Estudos recentes demonstraram que pós de α -SiC e de β -SiC podem ser densificados a temperaturas relativamente baixas, 1850 °C a 2000 °C, com a adição de Al_2O_3 e Y_2O_3 por sinterização via fase líquida [22]. O interesse por este tipo de sinterização de SiC cresceu muito nos últimos anos porque tanto sua resistência mecânica quanto sua tenacidade superam as obtidas pelo processo de sinterização convencional [23].

Embora possua excelentes propriedades, o SiC apresenta tenacidade à fratura relativamente baixa (2,5 a 4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) [24], o que pode limitar suas aplicações. Alguns pesquisadores demonstraram que a tenacidade à fratura pode ser melhorada controlando-se a microestrutura do material por meio da tenacificação “in situ” [14], sendo uma das maneiras de conseguir tenacidade maior é colocar aditivos. A morfologia dos grãos do SiC depende das condições de sinterização e das características do pó inicial de SiC: politipos α não se transformaram durante a sinterização, obtendo-se microestrutura homogênea com grãos equiaxiais, enquanto grãos de β -SiC se transformaram em α -SiC, ocorrendo crescimento de grão com forma alongada, que, de maneira geral, aumenta a tenacidade do material [22]. A transformação “in situ” foi desenvolvida para materiais à base de Si_3N_4 e apresenta vantagens em relação aos métodos tradicionais, nos quais são colocados aditivos na forma “whiskers”, plaquetas ou mesmo materiais particulados. Algumas das vantagens são não causar dano à saúde, como ocorre com “whiskers”, ter potencial para se fabricar componentes grandes com formas complexas, o custo da produção ser relativamente baixo [14], entre outras.

Kim, Mitomo e Hirotsuru [25] estudaram o efeito de sementes de α -SiC e de β -SiC na microestrutura e na tenacidade à fratura de SiC com 7% em peso de Al_2O_3 , 2% em peso de Y_2O_3 e 1% em peso de CaO. O material foi submetido à prensagem a quente a 1750 °C e a tratamento térmico a 1850 °C para aumentar o tamanho dos grãos. O SiC com sementes de β -SiC apresentou microestrutura da matriz com grãos pequenos e grãos grandes e alongados. O SiC com sementes de α -SiC tem microestrutura mais uniforme que com sementes de β -SiC. Pela teoria os grãos alongados podem levar a um aumento na tenacidade devido à tenacificação “in situ” nos materiais, embora a tenacidade à fratura obtida foi de 5,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para os dois materiais. Segundo os autores a tenacidade pode ser melhorada controlando e otimizando a fração volumétrica dos aditivos, o diâmetro e a taxa de grãos alongados.

II.2- ALUMINA

As primeiras pesquisas científicas com óxido de alumínio, (Al_2O_3), foram feitas no século XIX. O uso comercial da alta alumina, praticamente livre de impurezas, teve início em 1907 e sua produção e aplicação em larga escala começou no final de 1920, começo de 1930. A história do aumento do potencial de utilização da alta alumina está intrinsecamente relacionada ao avanço da tecnologia de fornos de alta temperatura, já que a mesma pode ser usada como cadinho, tubos e mobília para fornos [26].

A principal fonte de alta alumina é a bauxita, que é encontrada em grandes quantidades por todo o mundo, o que torna este material com custo relativamente baixo. É um material heterogêneo composto principalmente de hidróxido de alumínio e misturas de sílica, óxido de ferro, titânia, silicatos de alumínio e outras impurezas em menor quantidade. A alumina é obtida normalmente pelo processo Bayer que, embora tenha mais de 100 anos, ainda é o método mais econômico. Pós de alumina muito finos e reativos, tornaram-se viáveis a partir de cerca de 1960, havendo, de modo geral, grande melhora nas suas propriedades e aumento nas aplicações de componentes produzidos com este material [27,28,29].

A alumina possui diversas formas cristalográficas, como, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, fase termodinamicamente estável, possui superfície específica relativamente baixa, alta dureza, estabilidade química alta, tendo como principais aplicações peças estruturais e refratário. É chamada de corindon e, como monocristal, safira. Quanto a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido a sua alta superfície específica, é adequada para utilização em catalisadores [30].

O Al_2O_3 tem relação entre os tamanhos de íons que favorecem o número de coordenação 6 e a estrutura do corindon possui os íons O^{2-} formando um arranjo com estrutura hexagonal compacta. Os cátions (Al^{3+}) preenchem somente 2/3 dos interstícios. Em geral, a forma hexagonal compacta é estável pelo fato da distância mínima entre os cátions ser relativamente grande [31,32]. Na Figura II.3 é mostrada a célula unitária do corindon, mostrando somente a sub-rede do cátion Al^{3+} e vacâncias, formando uma estrutura hexagonal. Nota-se que esta sub-rede de cátions se repete após 3 camadas.

Figura II.3- Representação esquemática da estrutura cristalina do α - Al_2O_3 , ressaltando as posições de Al^{3+} e vacâncias [32].

Al_2O_3 é um material cerâmico muito utilizado devido à excelente combinação de propriedades físicas e químicas tais como boa resistência ao calor, ao desgaste, e boa resistência à oxidação. Apresenta grande inércia química, sendo considerado óxido refratário pela sua capacidade de resistir a elevadas solicitações térmicas sem sofrer grandes alterações na sua natureza química [33]. Além destas propriedades possui baixa expansão térmica e alta resistência a choque térmico [27,34,35]. Geralmente procura-se obter materiais com baixa porosidade e tamanho de grão pequeno visando alta resistência mecânica. Entretanto, há várias aplicações que não necessitam desta propriedade, como por exemplo, refratários. A maioria dos refratários possuem grãos grandes e alta porosidade para a obtenção das propriedades desejadas tais como baixa condutividade e alta resistência à choque térmico [26].

Na Tabela II.2 são apresentadas algumas propriedades do Al_2O_3 .

Tabela II.2- Algumas propriedades do Al_2O_3 [29,33,36,37,38].

PROPRIEDADES	Al_2O_3
Densidade (g/cm^3)	3,98
Módulo de elasticidade (GPa)	390
Temperatura de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	2050
Resistência à tração (MPa)	206
Resistência à compressão (MPa)	31 000
Tensão de escoamento (MPa)	262
Tenacidade , K_{IC} , ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	2,5 - 4,5

Além das aplicações citadas anteriormente, a alumina é utilizada como cadinhos, tubos para fornos, revestimento cerâmicos, abrasivos, mobília para fornos, esferas como meio de moagem, materiais para polimento, componentes para uso médico e odontológico [28,35], entre outras.

O maior problema em utilizar alumina como material estrutural é sua fragilidade que é uma característica comum em materiais cerâmicos. Com o objetivo de se obter tenacidade à fratura mais elevada de materiais cerâmicos, foram feitos muitos estudos colocando-se aditivos.

A escolha dos aditivos pode promover tanto a densificação, como o crescimento exagerado de grão. A seguir encontram-se exemplos de efeitos provocados pela ação de alguns aditivos em matriz de alumina. O MgO promove densificação e impede crescimento exagerado de grão, já que segrega no contorno de grão, reduzindo a mobilidade do mesmo; o TiO_2 promove densificação e crescimento exagerado de grão; o Ni_2O_3 impede densificação e impede crescimento exagerado de grão e o SiO_2 impede densificação e promove crescimento exagerado de grão [26].

Cahoon e Christensen foram os primeiros pesquisadores, em 1956, e alguns anos depois, Coble, que demonstraram que o Al_2O_3 pode ser sinterizado no estado sólido, até atingir densidades elevadas. Estes autores mostraram que um pré-requisito para completa remoção dos poros é evitar crescimento exagerado de grão, o que pode ser obtido usando como aditivo pequenas quantidades de MgO [26].

Foi apresentado, por vários pesquisadores [37,38,39,40], que impurezas e aditivos influenciam no crescimento de grão e propriedades de cerâmicas à base de Al_2O_3 . Os autores destes trabalhos utilizaram MgO para inibir crescimento exagerado de grão.

Compósitos de Al_2O_3 -SiC têm sido estudados principalmente desde o trabalho de Niihara, em 1991 [41]. Jeong, Nakahira, e Niihara [42] também utilizaram MgO , como aditivo de sinterização, que auxilia não só na densificação, como também no controle da microestrutura de nanocompósitos de Al_2O_3 -SiC. Em trabalho realizado recentemente por Deng et alli [43], foram estudados os efeitos da adição de terras raras no modo de fratura e na tenacidade à fratura de compósitos de Al_2O_3 -SiC. Foram preparadas amostras de Al_2O_3 -5% vol. SiC, com pequenas quantidades de terras raras, 800 ppm de Y^{3+} , Nd^{3+} e La^{3+} . As amostras foram prensadas a quente, a $1550^\circ\text{C}/1\text{ h}$, 40 MPa em atmosfera de argônio, apresentaram aproximadamente 99,5% da densidade teórica e os valores de tenacidade à fratura dos compósitos de Al_2O_3 -SiC dopados com terras raras são mais altos do que dos compósitos sem dopagem, devido a mecanismo tenacificadores, como deflexão de trincas.

II.3- POLÍMEROS PRECURSORES CERÂMICOS

O desenvolvimento de novos polímeros inorgânicos ou organo-metálicos tem permitido a obtenção de novos materiais, para uso em diversas áreas, principalmente para uso em altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos [5,44].

A síntese de cerâmicas à base de Si a partir de polímeros precursores, como fibras [45], espumas [46,47], ligantes [48], microtubos [49], recobrimentos [50], filmes finos [51], vidros [52], materiais compactados [53], tem sido alvo de atenção especial por parte de pesquisadores. Os materiais à base de Si a partir de polímeros precursores possuem aplicações bastante promissoras, e são muito difíceis ou praticamente impossíveis de se obter por rotas convencionais. O desenvolvimento de polímeros inorgânicos e organometálicos para utilização como precursores de materiais cerâmicos de alto desempenho, como carбето de silício, nitreto de silício, oxinitreto de silício (Si_2ON_2) e nitreto de boro apresentam várias vantagens em relação aos processos convencionais de processamento; a principal delas é a facilidade de preparação a temperaturas mais baixas que as utilizadas normalmente para estes materiais.

O conceito deste novo tipo de processamento cerâmico pode ser entendido fazendo-se uma analogia com o processamento de materiais à base de carbono que, muitas vezes, envolve a pirólise de polímeros. Estes materiais, compostos por C e H, são submetidos a tratamentos térmicos a algumas centenas de graus centígrados e os átomos de hidrogênio são liberados, deixando apenas a estrutura de carbono do polímero original. O processamento para a transformação de polímeros precursores cerâmicos em produtos cerâmicos, pode envolver a conformação da mistura de pó com o polímero precursor, subsequente cura e pirólise a temperaturas superiores a 800 °C [44]. Diferentes polímeros precursores possuem comportamentos distintos na pirólise devido, essencialmente, à sua estrutura molecular [54,55]. Existem diversos trabalhos [56-62] envolvendo o uso de polímeros precursores cerâmicos. Misturas de pós e polímeros precursores constituem sistemas com grandes vantagens e potencial para a preparação de compósitos e para a formação de cerâmicas estruturais com formas complexas, devido à facilidade na conformação destes materiais.

Em 1975, Yajima e colaboradores [63] publicaram trabalho sobre a conversão térmica de polissilanos em SiC, iniciando-se assim pesquisas nesta área. Foram preparadas fibras de SiC pelo método proposto por estes pesquisadores, patenteadas e comercializadas com o nome de NICALON (Nippon Carbon Co. Ltd.-Japão) e TYRANNO (Ube Industries Ltd.-Japão).

A obtenção de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos geralmente envolve várias etapas, como pode ser observado no fluxograma da Figura II.4.

Este processo consiste na síntese de polímeros a partir de monômeros ou oligômeros, obtendo-se polímero precursor. É feita uma mistura entre o pó cerâmico e o polímero, depois a conformação a quente do material onde ocorre a cura do mesmo. Antes da moldagem e cura o material encontra-se na forma de um líquido viscoso ou de pó. Em seguida faz-se pirólise, em geral a temperaturas superiores a 800 °C, e tratamento térmico para cristalização.

Figura II.4- Fluxograma apresentando a obtenção de materiais cerâmicos a partir de polímeros precursores cerâmicos [64].

Nos últimos anos foram desenvolvidos diversos polímeros inorgânicos. Os mais utilizados, baseados em silício, são [53]:

- a) polissiloxanos $[-R_2Si-O-]_n$
- b) polissilanos $[-R_2Si-]_n$
- c) polycarbossilanos $[-R_2Si-CH_2-]_n$
- d) polissilazanos $[-R_2Si-NH-]_n$

O comportamento químico do polímero depende da natureza dos grupos funcionais R ligados aos átomos de Si, os quais podem ser pertencentes aos grupos alquil ou aril, ou até mesmo hidrogênio. Os clorossilanos são precursores dos polissiloxanos e polissilazanos. Polissiloxanos, ou siliconas, são termos utilizado para descrever uma família de compostos baseados em cadeia molecular que alternam átomos de silício e oxigênio [65], como pode se observar na fórmula química mostrada na Figura II.5 (a) [66]. O silício

pode ter dois grupos funcionais ligados a ele, como por exemplo, grupos metílicos e fenílicos, Figura II.5 (b).

(a)

Polidimetilsiloxano

Polimetilfenilsiloxano

Polidifenilsiloxano

(b)

Figura II.5- (a)- Cadeia molecular alternando átomos de silício e oxigênio [66]; (b)- Exemplos de grupos orgânicos ligados na cadeia principal das siliconas [67].

A ligação entre os átomos de Si e O na silicona é forte, porém flexível, de forma que este material tenha alta resistência térmica, sem se decompor. O ângulo formado pelas ligações entre o Si e o O pode abrir e fechar, Figura II.6, o que faz com que a cadeia principal tenha bastante flexibilidade [67,68]. Dependendo do comprimento da cadeia e dos grupos orgânicos ligados aos átomos de silício, pode-se obter desde óleos pouco viscosos até graxas, gels, borrachas, resinas sólidas, selantes, óleos lubrificantes, fluidos para uso em hidráulica, biomateriais, cosméticos, entre outros [65]. Siliconas, que não são derivadas do petróleo, têm sido comercializadas desde meados dos anos 1940, e desde então tem aplicações em muitas grandes indústrias [65]. Podem resultar também em materiais

cerâmicos do tipo Si/C/O, chamados oxycarbeto de silício, oferecendo uma rota fácil e barata [54,69] na formação deste sistema.

Figura II.6- Esquema representando o movimento da cadeia principal de siliconas, conferindo flexibilidade ao material [67].

Polissilazanos produzem carbonitreto de silício, que são materiais à base de Si/C/N. Polissilanos e polycarbossilanos são materiais interessantes na produção de SiC. Para cerâmicas à base de SiC tem sido muito utilizado polycarbossilano (PCS), obtendo-se pós finos, “recobrimentos” e fibras.

Na Figura II.7 é mostrada a representação esquemática das transições moleculares e microestruturais que ocorrem a partir de polímeros precursores, durante a preparação de materiais cerâmicos [70].

Figura II.7- Representação esquemática de transições moleculares e microestruturais que ocorrem durante a preparação de materiais cerâmicos a partir de polímeros precursores [70].

A microestrutura dos materiais produzidos a partir de polímeros precursores pode variar de amorfa a nanocristalina, dependendo das matérias-primas e da temperatura de tratamento térmico utilizada. Tanto a composição química quanto a microestrutura do produto final são fortemente influenciadas pela composição do polímero empregado, temperatura de tratamento térmico e pela atmosfera [71,72]. Segundo Hörz et alli [73], a conversão polímero-cerâmica geralmente é acompanhada por retração alta, e volatilização de orgânicos causando perda de massa.

Nas Figuras II.8 e II.9 são mostrados alguns exemplos de microestruturas de materiais preparados com polissiloxanos e polycarbossilano, podendo observar as diferenças entre os mesmos, dependendo dos materiais e das condições empregadas na preparação.

Nas Figuras II.8 (a) e (b) são mostradas as microestruturas de amostras de alumínio / polissiloxano (PA), 35% vol de Al, e 65% vol de polidimetilssiloxano e de alumínio / alumina / polissiloxano (PAAO), 19% vol de Al, 19% vol de α -Al₂O₃ e 62% vol de polidimetilsiloxano, respectivamente. Estas amostras foram sinterizadas a 1550 °C por 3 horas, polidas e atacadas termicamente. Houve formação de mulita e pode-se observar nas micrografias que a PA possui muitos poros grandes e a PAAO apresenta poros pequenos, com distribuição homogênea. Com resultados de MET, observou-se que a mulita possui grãos extremamente finos e, devido a este fato, a temperatura de mulitização diminuiu em aproximadamente 200 °C [74].

Figura II.8- MEV da superfície de fraturas das amostras: (a)- PA, (b)- PAAO [74].

Na Figura II.9 é mostrada uma micrografia da superfície de fratura de amostra de polissiloxano com carga ativa de α -alumina (Alcoa, A16SG). Segundo Sorarù et al. [6], a distribuição da alumina foi uniforme, com tamanho de grão menor que $1\ \mu\text{m}$ (grãos claros) e após pirólise a $1500\ ^\circ\text{C}$ obteve-se nanocompósitos de mulita-SiC.

Figura II.9- Micrografia obtida por MEV de superfície de fratura de amostra de polissiloxano com carga de α - Al_2O_3 [6].

SiC e Al_2O_3 utilizando precursores poliméricos

Em trabalho publicado por Ha et alli [75], com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, foi investigado um novo método de obtenção de nanocompósitos modificando a rota de introdução do polímero precursor cerâmico. Uma solução de hexano e polycarbossilano (PCS) foi infiltrada em amostras porosas de Al_2O_3 , que foram sinterizadas a $1600\ ^\circ\text{C}$ por 2 h, em atmosfera de nitrogênio ou argônio. As fases formadas se mostraram dependentes da atmosfera utilizada. Com argônio obteve-se SiC (3C e 2H) e com nitrogênio constatou-se a presença de β - Si_3N_4 , 15R SiAlON, além de SiC. O material mais denso foi obtido para amostras com 20% em peso de PCS. A maior densidade final obtida foi 93% da densidade teórica. As partículas de SiC, com aproximadamente 400 nm, ficaram localizadas tanto inter como intragranularmente. Os autores sugeriram que para obter melhores resultados de densidade pode-se usar temperatura de sinterização mais alta ($1800\ ^\circ\text{C}$, por exemplo) e pós

de alumina mais finos. Foi estudado como a concentração da solução precursora, PCS, e as condições de sinterização afetaram a quantidade de SiC, a densificação, as fases formadas e a microestrutura. Concluiu-se que a quantidade de SiC das amostras infiltradas com PCS aumentou proporcionalmente com a concentração de PCS na solução. É possível aumentar a quantidade de SiC para 5% vol repetindo-se o processo de infiltração, e/ou usar solução de hexano com maior concentração de PCS.

Trabalho realizado por Schiavon [76] envolveu a preparação de diferentes polímeros precursores cerâmicos, polissiloxano e polissilazano, e suas conversões, por pirólise em atmosfera controlada, a materiais amorfos de oxycarbeto de silício (SiOC) e carbonitreto de silício (SiCN), respectivamente. Compósitos de matriz cerâmica, como SiC/SiC_xO_{4-x} e Si₃N₄/SiC_xO_{4-x}, foram preparados utilizando polissiloxano e cargas inertes de SiC e Si₃N₄. As misturas dos polímeros com CrSi₂, como carga reativa, gerou os compósitos SiC/CrSi₂ e Si₃N₄/Cr₃C₂, em atmosferas de argônio e nitrogênio, respectivamente. O polissiloxano atuou como agregante das partículas do pó e como precursor da fase cerâmica rica em SiC. Estes materiais apresentaram boas propriedades mecânicas e boa resistência à abrasão.

O processo AFCOP (“Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis”), isto é, pirólise controlada de polímeros e carga ativa tem sido bastante estudado, com a utilização de diferentes cargas, ativas ou inertes [53]. Nesse método a pirólise dos polímeros precursores cerâmicos com as cargas é realizada em temperaturas entre 1000 °C e 1600 °C, em atmosfera adequada, por exemplo, nitrogênio ou ar, permitindo que ocorra a reação dos produtos de decomposição dos polímeros com as cargas ativas e/ou com a atmosfera, reduzindo a perda de massa do material. Cerâmicas no sistema Si-Al-O-N-C foram obtidas a partir de polissiloxanos, cargas ativas e inertes, Si, Al, Al₂O₃ e SiC, e atmosfera de nitrogênio contendo as fases: β-SiC, β-SiAlON, O’ SiAlON, politipóide-SiAlON, X-SiAlON, Si₂ON₂, AlN, Al₂O₃ e mulita. A metodologia adotada permitiu a obtenção de pastilhas (por prensagem), substratos (por “tape casting”) e espumas (expansão por irradiação com feixe eletrônico), mostrando a sua versatilidade [67].

II.4- SINTERIZAÇÃO

Nesta revisão são abordados resumidamente os processos de sinterização, por serem importantes neste estudo. A sinterização pode ser definida como um processo no qual partículas em contato agregam-se quando aquecidas a uma temperatura adequada [77]. O processo é termicamente ativado, envolve transporte de matéria, podendo ocorrer tanto no estado sólido ou via fase líquida. A sinterização é um dos processos mais antigos de fabricação de corpos sólidos e cerâmicos, sendo utilizada há milhares de anos. Os egípcios utilizavam materiais sinterizados (metálicos e cerâmicos) por volta de 3000 a. C. Um dos primeiros produtos sinterizados que se tem notícia é tijolo submetido à tratamento térmico para aumentar sua resistência. Outro uso histórico deste processo foi na confecção de moedas a partir de pó de cobre e de prata. Já na era moderna, a sinterização foi usada por Coolidge para fabricar, com pó de tungstênio, filamentos de lâmpadas mais duráveis, a pedido de Thomas Edison. Atualmente a sinterização é utilizada na produção da maioria de materiais cerâmicos como refratários, tijolos, porcelanas, materiais para construção, peças para indústria automobilística, implantes dentários, próteses ortopédicas, combustíveis nucleares entre outros [78].

O processo de sinterização é influenciado por vários parâmetros como:

- temperatura e tempo de sinterização,
- tamanho e distribuição de partículas e poros na amostra,
- homogeneidade da mistura,
- composição do material, incluindo-se aditivos,
- atmosfera de sinterização,
- pressão de compactação.

II.4.1- Sinterização no estado sólido

A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema que é possível pela diminuição das áreas específicas e interfaces da amostra. Pode ocorrer pela densificação e crescimento de grão. A densificação se dá com a mudança de interface sólido-gás, partícula-poro, para interface sólido-sólido de menor energia. O crescimento de

grão acontece com a transformação de muitos grãos pequenos, originários das partículas do compactado, para um número menor de grãos maiores, Figura II.10. Portanto, as modificações na microestrutura durante a sinterização são devido à combinação da densificação e crescimento de grão, obtendo-se, em condições adequadas, amostras densas, sem crescimento exagerado de grãos [79].

Na Figura II.10 é mostrado o esquema das mudanças microestruturais durante o processo de sinterização, densificação e crescimento de grão [80].

Figura II.10- Representação esquemática de mudanças microestruturais durante a sinterização devido à densificação e crescimento de grãos [80].

Segundo vários pesquisadores [81,82,83,84], no processo de sinterização pode-se distinguir três estágios, de acordo com a forma característica assumida pelos poros durante a densificação de um aglomerado de partículas.

No estágio inicial de sinterização ocorre o arredondamento das partículas, a formação de pescoço, ou seja, há um aumento na área de contato entre as partículas. Durante este estágio as partículas iniciais de pó ainda são distinguíveis. Há pouco crescimento de grão, significativa redução na área específica de superfície e na porosidade.

No estágio intermediário, a inibição à movimentação do contorno de grão desaparece, depois de um crescimento considerável do pescoço, sendo possível o

crescimento de grão. Durante este estágio as partículas individuais perdem suas identidades, há fechamento de poros acompanhado de densificação devido à ação das respectivas energias de tensões superficiais. Ainda neste estágio ocorre a maior parte da densificação.

No estágio final pode ocorrer a remoção completa dos poros remanescentes, conduzindo à densificação completa do material. Porém, pode ocorrer um crescimento descontínuo dos grãos maiores às custas dos menores [82], e é possível que os poros fechados, como consequência, fiquem isolados nos contornos de grãos, localizando-se no interior dos mesmos. Se isto acontecer, a densificação completa torna-se extremamente difícil.

Pode-se associar os estágios de sinterização às curvas de retração linear em função do tempo ou temperatura. Na Figura II.11 é mostrado um esquema da curva de retração linear $\Delta L/L_0$ até a densidade teórica e, paralelamente, é representada a variação microestrutural do material cerâmico durante o processo de sinterização [84].

Na Figura II.11 é mostrada uma fase (1) na qual há pequena retração linear variando de 0% a aproximadamente 3%, seguida do estágio inicial (2) de 3% a 10%, passando pela fase intermediária (3) de 10% até cerca de 22% e o estágio final (4) no qual a retração linear varia de aproximadamente 22,5% a 25%.

Figura II.11- Representação esquemática de crescimento de grãos, pescoços e redução de poros do processo de sinterização, quando comparado à curva de retração linear [84].

No processo de sinterização no estado sólido são identificados 6 mecanismos de transporte de matéria, Tabela II.3, que indicam os caminhos do fluxo de massa devido à força motriz [81].

Tabela II.3- Caminhos de transporte de matéria durante o estágio inicial de sinterização [81].

Mecanismos	Meios de Transporte	Fonte	Absorvedor
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão pelo reticulado	Superfície	Pescoço
3	Transporte de vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão pelo reticulado	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pelo reticulado	Discordâncias	Pescoço

Na Figura II.12 são mostrados os caminhos de transporte de matéria durante o estágio inicial de sinterização, com as possíveis fontes, caminhos e absorvedores de matéria. Estes mecanismos contribuem para a formação do pescoço e para a densificação do material. As partículas de pós raramente são esféricas, mas utiliza-se esta simplificação para facilitar o entendimento da cinética de sinterização.

Figura II.12- Caminhos de transporte de matéria entre duas partículas durante o estágio inicial da sinterização [81].

Todos os mecanismos podem contribuir simultaneamente para o crescimento do pescoço. Porém, somente os mecanismos 4, 5 e 6 (Figura II.12) conduzem à densificação, já que o material não é proveniente da superfície. Normalmente, em temperaturas relativamente baixas o mecanismo predominante é a difusão por superfície enquanto que a difusão volumétrica e por meio de contorno de grão predomina em temperaturas elevadas [85]. Um problema na sinterização no estado sólido é a possibilidade de crescimento exagerado de grão no estágio final, com aprisionamento de poros no seu interior, o que dificulta a eliminação da porosidade remanescente. Alguns aditivos permitem o controle da difusão, evitando o crescimento exagerado de grãos. Muitos materiais cerâmicos são obtidos por sinterização no estado sólido, principalmente óxidos tais como Al_2O_3 , BeO , Y_2O_3 , UO_2 , ThO_2 , ZrO_2 , entre outros [37].

II.4.2- Sinterização via fase líquida

Cerâmicas estruturais covalentes, como SiC e Si_3N_4 , são difíceis de serem sinterizadas no estado sólido, mesmo a altas temperaturas, sendo frequentemente sinterizadas via fase líquida, usando aditivos óxidos. Para os dois tipos de sinterização o efeito de aditivos em cerâmicas vem sendo pesquisado há muitos anos, sendo hoje, objeto de intensos estudos.

A sinterização via fase líquida envolve a presença de um líquido viscoso na temperatura de sinterização e é muito utilizada na densificação da maior parte de cerâmicas covalentes. A quantidade de aditivos afeta diretamente a fração volumétrica de líquido, que influencia a taxa de sinterização e a microestrutura do material. Características tais como tamanho e forma dos grãos, proximidade entre os mesmos, dependem da quantidade de fase líquida [86]. O principal fator para que este processo ocorra é haver boa molhabilidade do líquido no sólido, de forma que este envolva a parte sólida. Outro fator importante é a solubilidade do sólido no líquido. A taxa de sinterização via fase líquida é controlada pelo tamanho e distribuição das partículas, pela viscosidade do líquido formado e pela tensão superficial do mesmo. As características de cerâmicas sinterizadas via fase líquida são influenciadas não só pela morfologia dos grãos mas também pelo tipo, quantidade de fases e sua homogeneidade no material [87].

Neste processo, o pó compactado é aquecido a uma temperatura na qual há formação de líquido que, normalmente, é proveniente de uma composição eutética. Durante o aquecimento, antes da formação da fase líquida inicial, há transporte de massa no estado sólido devido, em parte, ao gradiente de potencial químico no material. Na difusão no estado sólido há, freqüentemente, densificação considerável antes da formação do líquido. Uma vez que o líquido se forma ele flui de forma a molhar as partículas. A quantidade de fase líquida presente e a molhabilidade do líquido no sólido determinam o grau de sinterização até o final do processo [86].

Molhabilidade

Quando o líquido é formado, normalmente, existem três fases: sólida, líquida e vapor. Da mesma forma que na sinterização no estado sólido a superfície livre de um material e os contornos entre as fases, tem energias associadas (γ), como sólido-sólido, γ_{ss} , sólido-vapor, γ_{sv} , sólido-líquido, γ_{sl} , líquido-vapor, γ_{lv} . A energia de interface, γ , é definida como a energia necessária para formar uma unidade de área de nova interface no sistema. A relação entre a superfície e as energias interfaciais determina a extensão da molhabilidade de um líquido no sólido. A molhabilidade está associada também às reações químicas na interface e depende da solubilidade do sólido no líquido, da formação de compostos intermediários e de interdifusão.

A molhabilidade define o equilíbrio entre as três fases de forma que a energia de interface total dos grãos presentes seja mínima. O ângulo de contato, θ , é uma característica física que representa o balanceamento entre as energias de interface, (Figura II.13). Para um líquido molhar um sólido, deve haver um decréscimo na energia livre total. Quando a energia de interface sólido-líquido (γ_{sl}) é alta, o líquido forma um semi-círculo, apresentando uma área de interface sólido-líquido pequena (Figura II.13.a). Neste caso há pouca molhabilidade e $\theta > 90^\circ$. Quando $\theta < 90^\circ$ há molhabilidade (Figura II.13.b). $\theta = 90^\circ$ é definido como o limite entre a condição de molhabilidade e a de não molhabilidade. Quando $\theta = 0^\circ$ ocorre espalhamento, ou seja, o líquido cobre completamente a superfície do sólido (Figura II.13.c) [27].

Figura II.13- Molhabilidade de um líquido em um sólido: (a)- não há molhabilidade ($\theta > 90^\circ$); (b)- há molhabilidade ($\theta < 90^\circ$); (c)- quando $\theta = 0^\circ$ há espalhamento do líquido no sólido [27].

Um parâmetro importante na microestrutura de corpos policristalinos é o contato entre grãos e fase líquida, representado pelo ângulo diedro ϕ , Figura II.14. O ângulo diedro ϕ é determinado pela razão entre as energias dos contornos de grãos e as das superfícies sólido-líquido ou energia de interface sólido-vapor [86].

Figura II.14- Ângulo diedro ϕ em equilíbrio onde o contorno de grão encontra a superfície.

Na Figura II.15 são mostrados alguns exemplos de sistemas de três grãos com o líquido no ponto triplo. As partículas separadas por contornos de grão de baixo ângulo frequentemente entram em contato direto uma com as outras durante a sinterização via fase líquida. Este contato conduz a uma possível coalescência dos grãos, resultando em tamanhos de grãos maiores à medida que o processo continua.

Figura II.15- Efeito do ângulo diedro ϕ na forma da fase líquida na intersecção de três ângulos sólidos [86].

Na Figura II.16 é mostrada, resumidamente, a sinterização via fase líquida, com um esquema de processos de densificação em função do volume de líquido. Tem-se inicialmente a densidade a verde do material compactado. Durante o aquecimento ocorre a formação de líquido, rearranjo de partículas, solução-reprecipitação. A influência de cada um desses processos vai depender da quantidade de líquido presente. Observando-se a Figura II.16, nota-se que se a quantidade de líquido for excessiva não haverá o processo de solução-reprecipitação, ocorrendo somente sinterização por rearranjo.

Figura II.16- Variação da densidade em função do volume de líquido mostrando os estágios de sinterização [35].

Na sinterização via fase líquida, mostrada esquematicamente na Figura II.17, podem ocorrer 3 estágios distintos, com diferentes taxas de densificação, resumidos a seguir:

- rearranjo das partículas,
- solução-reprecipitação,
- coalescência.

Figura II.17- Estágios da sinterização via fase líquida [35].

No estágio inicial (escoamento líquido e rearranjo) a presença de fase líquida é devido à formação de líquido eutético que, dependendo da molhabilidade na fase sólida, pode promover o rearranjo do sistema.

O segundo estágio é caracterizado pelo arredondamento e crescimento dos grãos, dissolução de grãos pequenos, formação de um esqueleto rígido pela fase sólida e densificação. O processo predominante é o de solução-reprecipitação, que tem como força motriz o gradiente químico e a diminuição da área específica de superfície das partículas. Por meio da difusão no líquido ocorre a dissolução das partículas menores e reprecipitação

nas partículas maiores. Este mecanismo possibilita maior densificação, pois a velocidade de transporte de matéria pela fase líquida é maior que no estado sólido, desde que haja solubilidade da matriz no líquido.

O terceiro estágio tem como características principais o crescimento de grão e o fechamento de poros, sendo quase uma extensão do processo de solução-reprecipitação. Nesta fase o transporte de matéria ocorre no estado sólido, por difusão volumétrica e por meio dos contornos de grão e, conseqüentemente, a taxa de densificação é bem menor que nas outras etapas [27,35,78].

Se a quantidade de líquido no sistema for suficiente e apresentar boa molhabilidade em relação ao sólido, pode-se obter densidades elevadas durante o rearranjo. O líquido concentrado nos pontos de contato entre as partículas é equivalente ao pescoço formado na sinterização no estado sólido.

Na sinterização via fase líquida é muito importante que tanto o líquido quanto os pós estejam distribuídos homogeneamente, acarretando, assim, boas propriedades no material sinterizado. A quantidade de aditivo influencia diretamente a fração volumétrica do líquido, que por sua vez influencia a taxa de sinterização e a microestrutura do material.

A atmosfera, ou o tipo de gás utilizado, tem efeito na sinterização, podendo envolver reações de oxidação e redução. Sinterizar SiC, Si₃N₄, ou outros materiais que não óxidos, ao ar resultará em oxidação. Por outro lado, sinterizar óxidos em atmosfera redutora ou que contenha carbono pode ocorrer redução. Por exemplo, sinterizar ZrO₂ em atmosfera redutora, o material terá deficiência de oxigênio resultando em ZrO_{2-x}, mudando sua coloração (poderá ser cinza escuro ou preto).

II.4.3- Dureza e Tenacidade à Fratura

Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica importante a ser considerada, independente de seus valores serem utilizados para medidas de tenacidade. Pode ser definida como a medida da resistência à deformação do material por indentação superficial [77]. Antigamente os testes de dureza eram baseados somente na habilidade de alguns minerais naturais riscarem outros mais moles. A escala empregada era Mohs e variava de 1 para o

material mais mole até 10 para o mais duro, diamante. As técnicas de medida de dureza foram se desenvolvendo ao longo dos anos e, atualmente, utiliza-se um pequeno indentador, que aplica uma força na superfície do material a ser submetido ao ensaio, sob condições controladas de carga e tempo de aplicação [77]. A medida de dureza Vickers é associada a um valor numérico, é simples e é a mais utilizada para materiais cerâmicos. Esta técnica foi introduzida em 1925 por Smith e Sandland e tem este nome devido à Companhia Vickers-Armstrong Ltd., que fabricava as máquinas mais conhecidas para a obtenção destas medidas [88]. É importante que se determine a carga crítica a ser aplicada, pois cargas muito baixas levam a valores muito elevados, que não refletem a dureza do material.

Os testes de dureza dependem de vários parâmetros: (a) carga crítica- aplicando-se cargas muito baixas a impressão é muito superficial; (b) superfície- deve ser plana e muito bem polida; (c) tamanho de grão- de maneira geral, quanto menor o tamanho de grão mais duro é o material; (d) pureza do material- impurezas podem causar o endurecimento do material ou se houver fase secundária vítrea pode acarretar a diminuição da dureza; (e) porosidade- a densidade é um fator muito importante; amostra com alta porosidade possui dureza reduzida [89].

A tenacidade à fratura é definida como a medida da quantidade de energia absorvida por um material até que o mesmo fracture [77]. É fortemente influenciada pela microestrutura da cerâmica e pelo caminho da trinca à medida que a mesma se propaga pelo material. Esta propriedade mecânica, característica de cada material, é representada por K_{Ic} , que é o fator crítico de intensidade de tensão e é um indicativo do estado de tensão na ponta da trinca no momento da fratura. O K_{Ic} pode ser determinado aplicando-se uma carga, gerando trincas nas extremidades da indentação, que serão medidas e aplicadas em uma equação que depende do tipo de impressão obtida. A zona de deformação e a propagação das trincas são observadas depois de retirada a carga.

Há 2 tipos principais de trinca radial formadas no ensaio de impressão Vickers, cujo esquema idealizado é mostrado na Figura II.18. As trincas do tipo Palmqvist são radiais, geradas devido à aplicação de cargas baixas e têm início nos vértices da impressão permanecendo próximas à superfície. Aplicação de carga adicional conduziria à formação de outro tipo de trinca, a radial-mediana, que sob ação de cargas suficientemente elevadas

determina o comportamento de fratura. As trincas tipo radial-mediana são geradas na forma de círculos, abaixo da região deformada pelo indentador [90, 91].

Há discussão entre pesquisadores se as trincas do tipo Palmqvist sempre antecedem a formação de trincas tipo radial-mediana e, portanto, antes dos círculos característicos deste tipo de trinca poderia se observar segmentos circulares típicos de trincas do tipo Palmqvist [94].

Na Figura II.18 são mostrados os esquemas de trincas radial-mediana e Palmqvist.

Sabe-se que a microestrutura é determinante nas propriedades macroscópicas dos materiais e é função do processamento. Isto torna a caracterização microestrutural um controle efetivo do processo de fabricação, podendo-se fazer uma pré-avaliação das propriedades mecânicas dos materiais. Controlando-se a microestrutura, por intermédio de mecanismos tenacificadores, é possível impedir, ou pelo menos dificultar, a propagação de trincas, aumentando a tenacidade do material.

Tenacidade à Fratura

A tenacidade é de extrema importância para a área de materiais. A tenacificação ocorre quando o campo de tensão na ponta da trinca diminui. Este comportamento é devido à tensão na ponta da trinca, que é reduzida por mecanismos tenacificadores, acarretando aumento da resistência à fratura. Há vários mecanismos, Figura II.19, que podem resultar em aumento de tenacidade, tais como:

- deflexão de trincas,
- ramificação de trincas,
- descolamento e arrancamento de grãos,
- ponteamento na cauda da trinca,
- microtrincas,
- tenacificação por transformação de fases.

(a)

(d)

(b)

(e)

(c)

(f)

Figura II.18- Sistema de trincas tipo radial-mediana (a) e Palmqvist (d): As vistas de topo das impressões, antes e após polimento realizado para identificação do tipo de trinca, são mostradas, respectivamente, para as trincas radial-mediana (b) e (c) e Palmqvist (e) e (f) [92].

Figura II.19- Mecanismos de tenacificação utilizados para alguns tipos de cerâmica [32].

Deflexão de trincas (“crack deflection”)

A maioria dos materiais cerâmicos para uso comercial é policristalino e geralmente um grão tem orientação cristalográfica diferente dos grãos adjacentes. A trinca pode caminhar pelos contornos de grão e fraturar outros grãos. Pode perder energia, deixar de caminhar, aumentando assim a tenacidade do material [35].

Este mecanismo ocorre quando há deflexão de uma trinca intergranular em um material policristalino. Pode haver deflexão da frente da trinca tanto por inclinação quanto por torção e as duas maneiras irão mudar o modo de fratura e a forma do grão terá um efeito importante na tenacificação. A microestrutura pode ser modificada de modo que se tenha aumento na tenacidade, adicionando-se “whiskers”, fibras, uma outra fase, induzindo crescimento de grão com a morfologia desejada. Uma das maneiras mais eficientes de se conseguir aumento na tenacidade é controlar a microestrutura, de forma que se tenha grãos alongados, com alta razão de aspecto.

Ramificação de trincas (“crack branching”)

Quando uma trinca se ramifica em duas ou mais trincas menores, há redução na intensidade de tensão nas pontas das mesmas e perda de energia, dificultando a propagação

das mesmas. Estas ramificações das trincas podem ser provocadas pela presença de aditivos, aumentando a tenacidade do material, tendo sido observadas em Al_2O_3 reforçado com "whiskers" de SiC, Si_3N_4 reforçado com aditivos, entre outros.

Este mecanismo dificilmente ocorre sozinho. Normalmente resulta da combinação de deflexão de trincas e formação de microtrincas [93].

Descolamento e arrancamento de grãos ("debonding and pull-out")

Descolamento de grãos, de partículas ou fibras, é um requisito necessário para o arrancamento dos mesmos e formação de ponte. O descolamento necessita interface suficientemente fraca, isto é, mais fraca que as fases que estão ao seu redor, em um determinado campo de tensão aplicado. Durante o descolamento e a abertura da trinca, uma partícula ou fibra pode ser arrancada e a energia é, então, dissipada, aumentando a tenacidade do material.

O arrancamento e descolamento é um mecanismo importante para melhorar a tenacidade de compósitos de matriz cerâmica reforçada com fibras. A natureza da interface fibra-matriz é crítica. Se a ligação for muito forte, a trinca caminha através da fibra, não ocorre arrancamento, e a tenacidade do material não será afetada [35].

Ponteamento na cauda da trinca ("bridging")

O ponteamento na cauda da trinca envolve uma microestrutura na qual a ponta da trinca caminha, atrás de alguns grãos da mesma, aplicando-se uma força relativamente grande, dificultando ou até impedindo sua propagação.

Neste mecanismo ocorre formação de ponte entre as superfícies na cauda da trinca por "whiskers", fibras ou matriz com grãos alongados e pode conduzir a uma tenacificação substancial do material. Em estudo feito com adição de Al_2O_3 em Si_3N_4 obteve-se alta tenacidade, que foi atribuída aos mecanismos de deflexão de trincas e formação de ponte na cauda da trinca [32].

Microtrincas (“microcracking”)

A formação de microtrincas pode ser induzida pela adição de partículas de ZrO_2 -tetragonal, por exemplo, em matriz cerâmica, de tal maneira que as partículas de t- ZrO_2 se transformem em monoclinicas durante o resfriamento, causando expansão volumétrica. Esta expansão induz a um aumento no estado de tensão ao redor das partículas e à formação de microtrincas. Estas microtrincas irão, durante o processo de desenvolvimento da trinca absorver energia da mesma, aumentando a tenacidade do material.

Tenacificação por transformação de fase (“transformation toughening”)

Neste caso será citado novamente ZrO_2 , como exemplo. Inclusões de t- ZrO_2 podem ser mantidas em estado meta-estável, abaixo da temperatura esperada para a transformação martensítica, por meio da força de compressão da matriz. No entanto, durante a propagação de uma trinca no material há formação de campos de tensão ao redor, e na ponta da trinca, capazes de induzir à transformação martensítica. Assim, as partículas de t- ZrO_2 submetidas a essas tensões sofrerão transformação, a qual está associada a uma expansão volumétrica, resultando em compressão sobre a matriz, o que dificulta a propagação da trinca. Tanto o mecanismo de microtrincas quanto o de tenacificação por transformação de fases, são utilizados adicionando-se ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, mulita, entre outros.

Alguns destes mecanismos tiveram origem na engenharia metalúrgica e depois estenderam para materiais cerâmicos. Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho poucos apresentam potencial de aplicação tão grande quanto aqueles à base de SiC, Si_3N_4 e ZrO_2 . Para estes materiais, existe a possibilidade de se colocar uma série de aditivos tais como fibras, “whiskers”, partículas de segunda fase, podendo aumentar a tenacidade do material.

Na tenacificação “in situ” há formação de grãos alongados durante a transformação β -SiC para α -SiC. Os grãos grandes e alongados causam aumento na tenacidade do SiC por ponteamto na cauda da trinca (“crack bridging”) ou deflexão de trincas (“crack deflection”), mas podem acarretar um decréscimo na resistência mecânica. Para se otimizar a microestrutura, deve-se fazer cuidadosa seleção dos aditivos de sinterização bem como a

quantidade dos mesmos, que influenciam a fase líquida das cerâmicas resultantes, de forma que se tenha alta tenacidade à fratura e alta resistência mecânica. Os dados encontrados na literatura são, algumas vezes, discrepantes, embora nota-se grande influência da temperatura dos tratamentos térmicos e dos aditivos utilizados, na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos materiais. A escolha dos melhores aditivos e suas quantidades estão constantemente em estudo.

Na Tabela II.4 são apresentados os valores de tenacidades à fratura de alguns materiais cerâmicos e metálicos.

Tabela II.4- Valores de dureza e tenacidade à fratura de alguns materiais [27,36,38,94,95,96,97,98].

Materiais	H_v (GPa)	K_{Ic} (MPa.m^{1/2})
Vitro cerâmica	~ 8,5	~2,5
Al₂O₃	18-23	2,5-4,5
AlN	8-13	2-3,5
ZrO₂	10-15	6-12
SiC	~ 22	2,5- 4
Si₃N₄	8-19	3- 8
Si₃N₄: Al₂O₃: Y₂O₃ T _{sinterização} = 1800 °C	~ 16	~ 5,5
Aços	~1,1	40-60
Al₂O₃: SiC:PCS	~ 18,0	~ 3,0

Observando-se os valores de K_{IC}, nota-se que a tenacidade à fratura dos metais é muito superior à dos materiais cerâmicos. No entanto dentre as cerâmicas da Tabela II.4 pode-se observar que é possível aumentar a tenacidade colocando-se aditivos adequados, pois os mesmos agem na microestrutura acionando mecanismos tenacificadores.

III- MATERIAIS E MÉTODOS

Como foram utilizados dois materiais para o estudo de sinterização, SiC e Al₂O₃, com processamentos e características bastante distintos, o trabalho foi dividido em duas partes:

- sinterização via fase líquida de pastilhas cerâmicas à base de SiC, contendo aditivos óxidos e adição de PMHS e de PMHS:D₄V_i
- sinterização de pastilhas de alumina, com adição de PMHS, de PMS e de PPS

III.1- Materiais à base de SiC

As matérias-primas utilizadas nesta etapa do trabalho foram:

- Carbetos de silício- SiC grau BF 17- H.C. Starck, contendo 91,1% de β-SiC, 8,9 % de α-SiC; 1,45 % de oxigênio.
- Óxido de alumínio- Al₂O₃- A-16 SG- Alcoa, grau de pureza 99,8 %.
- Óxido de ítrio- Y₂O₃- Aldrich, grau de pureza 99,9 %.
- Polimetilhidrogenossiloxano- PMHS 1107 Fluid: líquido, incolor, inodoro, peso específico a 25 °C, 0,99g/cm³, viscosidade a 25 °C, 30 cSt; fórmula geral [(CH₃)(H)SiO]_n- Dow Corning.
- Catalisador- Z- 6020 (fase líquida)- Dow Corning; utilizado somente para o PMHS
- D₄V_i - 1, 3, 5, 7- tetrametil-1, 3, 5, 7- tetravinilciclotetrassiloxano; fórmula geral: [(CH₃)(CH₂)=(CH)SiO]₄- Dow Corning.
- Catalisador de Pt- dicloro - 1, 3 - divinil - 1, 1, 3, 3, - tetrametildissiloxano platina, aproximadamente 1 % de platina; divinilcomplexo de platina – Hüll.

Foi estudada a adição dos precursores PMHS (1% e 5% em peso) utilizando catalisador Z-6020 e PMHS:D₄V_i (1%, 5% e 10% em peso) utilizando catalisador de Pt, na sinterização via fase líquida de SiC:Al₂O₃:Y₂O₃.

III.1.1- Processamento do material à base de SiC

As principais etapas do procedimento experimental adotado para SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ são mostradas no fluxograma da Figura III.1:

Figura III.1- Fluxograma das etapas de processamento de SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ contendo polímero e catalisador.

Foi preparada uma composição base, SAY0, contendo 92 % em peso de SiC, 4% em peso de Al_2O_3 e 4% em peso de Y_2O_3 . A moagem da mistura SiC: Al_2O_3 : Y_2O_3 foi feita em moinho tipo atritor, com álcool isopropílico, haste, jarro e esferas de SiC, por 4 horas. Moinho tipo atritor é altamente eficiente, podendo obter baixa aglomeração dos pós, tamanho de partícula bem abaixo de 1 μm e, em geral, distribuição de tamanho de partícula estreita devido, principalmente, à alta rotação, alta energia e grande frequência de impactos. O material foi submetido a processo de secagem em rotoevaporador e posteriormente colocado em estufa, para eliminação da umidade residual. A mistura foi desaglomerada em almofariz de ágata e passada em peneira (malha 100 Mesh). As amostras padrão, utilizadas como material de referência, SAY0, (SiC: Al_2O_3 : Y_2O_3), foram compactadas uniaxialmente a aproximadamente 20MPa e isostaticamente a 200 MPa, e sinterizadas a 1850 °C ou 1950 °C.

Para a preparação de amostras contendo 1% ou 5% de PMHS foram colocadas 2 gotas de catalisador Z-6020 diluído em álcool isopropílico e adicionada esta mistura no PMHS. Esta solução foi adicionada aos pós e colocada em misturador tipo túrbula por 30 minutos. Foi feita compactação uniaxial, em matriz de 10 mm de diâmetro, a aproximadamente 20 MPa e compactação isostática a frio, a 200 MPa. Após a compactação das amostras foi feita a cura das mesmas a 75 °C, por 15 minutos, em estufa. Estas amostras foram submetidas ao processo de pirólise a 500 °C ou a 900 °C, por 1 hora, em forno tubular, com atmosfera dinâmica de argônio, Figura III.2.

Figura III.2- Montagem experimental utilizada para a pirólise, em atmosfera controlada, das amostras cerâmicas com diferentes precursores poliméricos.

A sinterização do $\text{SiC:Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ com PMHS foi realizada em forno de resistência de grafite (Astro), com cama protetora de $\text{SiC:Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ e atmosfera de argônio. Foi utilizado cadinho fechado e cama, com o intuito de minimizar a perda de massa. Foram definidas duas temperaturas para a sinterização: 1850 °C e 1950 °C, com patamar de 1 hora. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até 400 °C, e 20 °C/min de 400 °C até a temperatura de patamar.

Amostras de $\text{SiC:Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ com adição dos polímeros (PMHS:D₄V_i) foram preparadas utilizando catalisador de Pt diluído em álcool isopropílico. Esta mistura, levemente pastosa, sofreu agitação por 5 min. em agitador magnético, a 40 °C, para tirar o excesso de álcool. A compactação do material foi realizada em prensa a quente (Marconi modelo MA 098/A), Figura III.3, 80 °C, por 2 horas, a 40 MPa. A pirólise foi feita em atmosfera de argônio, a 900 °C, com patamar de 1 hora em forno tubular. A sinterização foi feita a 1950 °C, com patamar de 1 hora, nas mesmas condições que para as amostras preparadas somente com PMHS.

Figura III.3- Prensa a quente utilizada para compactação das amostras contendo precursores poliméricos.

As amostras foram codificadas para facilitar a sua identificação. Os códigos contém: composição, % de polímero adicionado, tipo de polímero, temperatura e atmosfera de pirólise, temperatura e atmosfera de sinterização.

Exemplos:

A amostra padrão, SiC:Al₂O₃:Y₂O₃, sem adição de polímero, recebeu o código SAY01950A ou SAY01950N, como:

SAY01950N:

SAY → material (SiC:Al₂O₃:Y₂O₃); 0 → sem adição de polímero; 1950 → temperatura (°C) de sinterização e N → atmosfera de sinterização (N → nitrogênio, no caso).

Amostras com PMHS

SAY1H-9A-1950N, tendo-se:

SAY → material (SiC:Al₂O₃:Y₂O₃); 1 → % em peso do polímero utilizado; H → aditivo polimérico PMHS; 9A → temperatura (900 °C) e atmosfera de pirólise (A → argônio); 1950N → temperatura (°C) e atmosfera de sinterização (N → nitrogênio).

Amostras com PMHS:D₄V_i

SAY10HD-9A-1950A, tendo-se:

SAY → material (SiC:Y₂O₃:Al₂O₃); 10 → % em peso do polímero utilizado; HD → aditivo polimérico PMHS:D₄V_i; 9A → temperatura (900 °C) e atmosfera de pirólise (A → argônio); 1950A → temperatura (°C) e atmosfera de sinterização (A → argônio).

III.2- Materiais à base de Al₂O₃

As matérias-primas utilizadas nesta etapa foram:

- Óxido de alumínio- Al₂O₃- A-16 SG- Alcoa, grau de pureza 99,8%.
- Polimetilhidrogenossiloxano (PMHS)- 1107 Fluid- Dow Corning.

- Polimetilsilsesquioxano (PMS)- MK- Wacker Chemie: resina MK, na forma de pó à temperatura ambiente, fórmula geral $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$, com n variando de 130 a 150; densidade de $1,2 \text{ g/cm}^3$.
- Polifenilmetilvinilhidrogenosilsesquioxano (PPS)- H62C, líquido de baixa viscosidade na temperatura ambiente, $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, composição molecular aproximada de $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ onde R é $[(\text{C}_6\text{H}_5)_{2,8}, (\text{CH}_3)_{1,5}, (\text{CH}_2=\text{CH}), (\text{H})]$ - MK- Wacker Chemie.
- Catalisador- dicloro - 1, 3 - divinil - 1, 1, 3, 3, - tetrametildissiloxano platina, aproximadamente 1% de platina; divinilcomplexo de platina – Hüll; utilizado para os três compostos, PMHS, PMS e PPS.

III.2.1- Processamento do material à ase de Al_2O_3

O fluxograma da Figura III.4 apresenta a preparação da alumina, antes da adição do polímero precursor.

Figura III.4- Fluxograma das etapas de processamento da alumina, antes da adição do polímero precursor.

Foram feitas adições no Al_2O_3 , de 1%, 5% e 10% em peso de polímeros, utilizando catalisador de platina.

As principais etapas do procedimento experimental de Al_2O_3 contendo polímeros são mostradas no fluxograma da Figura III.5.

Figura III.5- Fluxograma das etapas de processamento de Al_2O_3 contendo precursores poliméricos.

A codificação utilizada para as amostras à base de alumina é similar à das amostras contendo carbeto de silício.

Amostra padrão

A01650A ou **A01650N** → padrão (sem adição de polímero), exemplo:

A01650A, sendo:

A → material ($\text{SiC:Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$); **0** → sem adição de polímero; **1650** → temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de sinterização e **A** → atmosfera de sinterização (**A** → argônio, no caso).

A5M-9N-1650N, tendo-se:

A → Al_2O_3 (material); **5** → % em peso do polímero utilizado; **M** → aditivo polimérico PMS; **9N** → temperatura de pirólise ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$) e atmosfera de pirólise (**N** → nitrogênio); **1650N** → temperatura de sinterização ($^{\circ}\text{C}$) e atmosfera de sinterização (**N** → nitrogênio).

O processamento das amostras inclui moagem de Al_2O_3 em moinho atritor, com álcool isopropílico, haste, jarro e esferas de Al_2O_3 , por 4 horas. O material foi seco em rotoevaporador, desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira (malha 100 Mesh). A amostra padrão, **A0**, foi compactada em prensa a quente a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, a pressão de 40 MPa, depois em prensa isostática a 200 MPa e sinterizada no forno Astro em atmosfera de argônio ou nitrogênio.

O catalisador de Pt, diluído em álcool isopropílico, foi adicionado ao polímero e ao Al_2O_3 . No caso do polímero na forma de pó adicionou-se uma quantidade maior de álcool isopropílico. A mistura foi feita em misturador (túrbula, modelo T 2C) por 30 min e colocada em agitador magnético, a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, para evaporar o excesso do álcool isopropílico. O material foi compactado uniaxialmente em prensa a quente, a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 2 horas, a pressão de 40 MPa. As amostras foram submetidas ao processo de pirólise a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com patamar de 1 hora, em forno tubular, sob atmosfera dinâmica, de nitrogênio, ou argônio.

A sinterização foi realizada em forno de resistência de grafite (Astro) a 1650 °C ou 1700 °C, com patamar de 1 hora, pressão positiva de nitrogênio. Este tratamento térmico foi feito em cadinho fechado e cama protetora de Al_2O_3 . A taxa de aquecimento foi 5 °C/min até 400 °C, e 20 °C/min de 400 °C até a temperatura de sinterização.

III.3- Métodos de caracterização

Análise química

A análise química semi-quantitativa dos pós Al_2O_3 , Y_2O_3 e SiC foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X (Rigaku, RIX-3000).

Foi utilizado analisador de carbono total via absorção de radiação infravermelho acoplado a um forno de radiofrequência, (LECO, modelo CS400), para análise da quantidade de carbono das amostras de Al_2O_3 :PMHS, Al_2O_3 :PMS e Al_2O_3 :PPS, após sinterização.

Área específica

Os valores de área específica dos pós cerâmicos, utilizados como matérias-primas, foram determinados utilizando a técnica de adsorção gasosa pelo método de BET, (Brunauer, Emmett, Teller), em equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010.

Distribuição granulométrica dos pós

A distribuição granulométrica dos pós foi determinada por difração de laser (CILAS 1064), utilizando como agente dispersante duramax.

Microscopia eletrônica de varredura

A observação da forma das partículas e/ou aglomerados, foi feita por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30). Os pós foram depositados em fita adesiva dupla

face colocada no porta-amostra do MEV e recobertos com ouro, utilizando “sputtering”, BAL-TEC, modelo SCD 050.

Caracterização das pastilhas

Variação de massa durante o processo

As perdas de massa das amostras foram avaliadas pesando as mesmas antes e após cada etapa do processo (pirólise, sinterização). A pesagem foi feita em balança analítica de precisão, e a equação utilizada foi:

$$(\Delta m/m_0)\% = [(m_0 - m_f) / m_0] \cdot 100 \quad (\text{III.1})$$

em que : $m_0 \rightarrow$ massa inicial das amostras

$m_f \rightarrow$ massa após pirólise, ou sinterização

Análise termogravimétrica

Foram realizadas análises termogravimétricas (TG) para verificar a variação de massa, em função da temperatura, dos polímeros PMHS, PMHS:D₄V_i, PMS e PPS, em termobalança, Shimadzu, TGA 50H. Nesta técnica a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto o material é submetido a uma programação controlada de temperatura [99,100]. As amostras foram aquecidas até 1200 °C, ou 1350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo constante (10 ml/min) de ar sintético, argônio, ou nitrogênio de alta pureza.

Densidade aparente

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo método da imersão utilizando o princípio de Arquimedes ou por picnometria de He (Micromeritics, modelo 1330). As medidas de densidade aparente pela segunda técnica foram realizadas em

picnômetro de deslocamento de gases, utilizando He como gás de arraste. Foram realizadas pelo menos 10 medidas de cada amostra.

Para o cálculo de densidade pelo método de Arquimedes, foi utilizada, a equação II.2.

$$\rho_{\text{amostra}} = M_s \times \rho_{\text{água}} / (M_u - M_i) \quad (\text{III.2})$$

em que: $\rho \rightarrow$ densidade (g/cm^3)

$M_s, M_u, M_i \rightarrow$ massa da amostra seca, úmida e imersa, respectivamente (g)

As perdas de massa das amostras foram comparadas com as perdas de massa previstas, calculadas levando-se em conta as perdas de massa da amostra padrão, as porcentagens do material e de polímeros adicionados e resultados da análise termogravimétrica.

Dilatometria

Foram feitos ensaios de dilatometria para amostras de Al_2O_3 contendo 10% de polímeros. As amostras A10H-9N-1650N, A10M-9N-1650N e A10P-9N-1650N foram submetidas a programa controlado de temperatura, com etapas de aquecimento, estágio isotérmico e resfriamento. A variação do comprimento em função da temperatura é acompanhada de mudanças irreversíveis no material. As transformações de fases, cristalização e densificação produzem alterações no comprimento da amostra.

Corpos de prova cilíndricos, diâmetro de 7 mm e 12 mm de comprimento, foram sinterizados em dilatômetro de alta temperatura (Netzsch Thermal Analysis, DIL/C7), sob fluxo de N_2 em porta amostra e tubo de alumina. A taxa de aquecimento utilizada foi $10^\circ\text{C}/\text{min}$. até 1650°C , patamar de 1 hora e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Porosimetria por intrusão de Hg

Porosimetria é um dos métodos mais utilizados para a determinação da porosidade e da distribuição de tamanho de poros em materiais cerâmicos; é baseada na relação inversa

entre a pressão necessária para forçar a intrusão de Hg metálico dentro de um poro cilíndrico e a dimensão deste; é importante ressaltar que em todos os métodos disponíveis para se calcular a distribuição de tamanho de poros, como os utilizados neste trabalho, somente geometrias regulares de poros são consideradas; a mais comum é geometria cilíndrica; é então um modelo aproximado ao sistema aqui discutido, onde a morfologia dos poros é irregular e pode diferir bastante da forma geométrica cilíndrica.

Difração de raios X

Para a análise das matérias-primas, pós, e das fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas foi utilizado difratômetro de raios X (Rigaku, modelo Multiflex), com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ \AA}$). As pastilhas foram seccionadas no sentido longitudinal. A identificação das fases cristalinas foi feita comparando-se a distância interplanar (d) com os valores das fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”).

Análise microestrutural

A microestrutura foi observada em microscópio óptico (Leitz, ORTHMAT), para acompanhar o polimento, e em eletrônico de varredura (Philips XL-30), sendo utilizados elétrons retroespalhados e/ou secundários. Para observação em microscópio eletrônico de varredura (MEV), as amostras foram embutidas, polidas em pasta de diamante até $1 \mu\text{m}$ e recobertas com ouro. Foram feitas também análises por espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS- acoplado ao MEV).

As amostras preparadas com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$ foram submetidas a ataque térmico a vácuo, em forno tubular a 1550°C , por 15 min. para que os grãos fossem revelados.

A verificação das fases presentes no material e sua localização foi feita por microscopia eletrônica de transmissão. A preparação de amostras cerâmicas para observação em microscópio eletrônico de transmissão (MET) seguiu um procedimento padrão, isto é, fazer corte de cilindros de 3 mm de diâmetro (SBT, 360), desbaste, “dimpling” (Gatan, 656), afinamento com canhão de íons de argônio até sua perfuração

(Edwards, IBT 200) e recobrimento com carbono para minimizar cargas eletrostáticas sob o feixe de elétrons utilizando um pulverizador catódico (“sputtering”, BAL-TEC, SCD 050).

As amostras foram analisadas em MET (Jeol, 200C) para identificação de fases por padrões de difração e MET (Philips CM-200) para análise química com EDS (EDAX).

A identificação das estruturas cristalinas e orientações cristalográficas das fases presentes foi realizada utilizando-se o programa DIFPAT, desenvolvido por Graham Carpenter e Laris Benkis do Metalurgical Laboratory, CANMET, Canada. Este programa determina a direção do eixo zonal e indexa os pontos do padrão de difração a partir dos dados experimentais, das distâncias dos pontos do padrão de difração em relação ao feixe transmitido e dos ângulos formados entre os pontos.

Dureza Vickers

Para o ensaio de impressão Vickers, as amostras foram embutidas em baquelite e polidas com pastas de diamante com granulometrias de até 1 μm , de modo a fornecer uma superfície plana para minimizar as tensões superficiais pré-existent, originadas nas etapas de corte e desbaste. As amostras polidas foram ensaiadas em máquina de dureza Vickers, (Buehler, VMT-7) cujo penetrador é de diamante (prisma de base quadrada), com ângulo de 136° entre as faces opostas. Variou-se a carga de 10 N a 200 N para determinação da carga mais adequada para a medida de dureza. A carga selecionada foi a de 98,07 N. Foram feitas cerca de 10 impressões em cada amostra observando-se o distanciamento adequado sugerido por Ponton e Rawlings [93], que é de aproximadamente 4 vezes o comprimento das trincas para impressões adjacentes; as impressões também não foram realizadas próximas à borda, pois podem fornecer resultados incorretos. As medidas dos comprimentos das trincas e as diagonais das indentações produzidas no ensaio foram feitas em um microscópio óptico acoplado ao próprio equipamento, que também fornece as medidas de H_v .

A equação utilizada para o cálculo de H_v é:

$$H_v = 2L \sin(\alpha/2) / d^2$$

$$H_v = 1,8544L / d^2$$

III.3

onde: $H_v \rightarrow$ dureza Vickers (GPa)

$d \rightarrow$ diagonal

$L \rightarrow$ carga aplicada (N)

$\alpha \rightarrow$ ângulo da face do cristal (136°)

Na Figura III.6 é ilustrada, de maneira esquemática, o processo de indentação, sendo h a profundidade de penetração do prisma.

Figura III.6- Esquema do processo de indentação Vickers [36].

Para a verificação do tipo das trincas decorrente das impressões Vickers foi feito polimento das amostras em pasta de diamante $6\text{ }\mu\text{m}$ por 2 min. A equação utilizada para o cálculo da tenacidade à fratura para trinca fratura radial-mediana é [36]:

$$K_{Ic} = 0,0154 (E / H)^{1/2} (P/c^{3/2}) \quad (\text{III.4})$$

sendo:

$K_{Ic} \rightarrow$ tenacidade a fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)

$E \rightarrow$ módulo de elasticidade (GPa)

$H \rightarrow$ dureza Vickers (MPa)

$P \rightarrow$ carga aplicada (N)

$c \rightarrow$ comprimento da trinca (μm)

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- Caracterização das matérias-primas

Como as características das matérias-primas, como a morfologia das partículas e a pureza, podem exercer grande influência no processo de fabricação e no produto final, foi feita a caracterização física e química das matérias-primas. Os resultados da análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X do SiC, Y₂O₃ e Al₂O₃ encontram-se na Tabela IV.1.

Os valores obtidos pela análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X foram próximos aos fornecidos pelos fabricantes, levando-se em conta o desvio padrão, embora com algumas diferenças, como na análise por fluorescência de raios X não foi detectado Mg na Al₂O₃ e a análise química fornecida pela Alcoa constatou a presença de 0,030±0,002 % em peso de Mg.

Tabela IV.1- Análise semi-quantitativa obtida por espectrometria de fluorescência de raios X.

Elementos	SiC (% peso)	Al ₂ O ₃ (% peso)	Y ₂ O ₃ (% peso)
Al ₂ O ₃	-----	99,93±0,05	-----
Y ₂ O ₃	-----	-----	99,95±0,05
Si	76,9±0,8	0,012±0,003	-----
C	22,62±1,87	-----	-----
Fe	0,003±0,005	0,015±0,003	0,025±0,003
Al	0,041±0,005	-----	0,021±0,005
Ca	-----	0,030±0,005	-----
S	0,014±0,003	0,008±0,002	-----
Ni	0,013±0,003	-----	-----

Os valores dos tamanhos de partículas a 10 % (Φ_{10}), 50 % (Φ_{50}) e 90 % (Φ_{90}) das matérias-primas obtidos pelo método de difração de laser e das áreas de superfícies

específicas pela técnica de adsorção gasosa, método de BET, das partículas dos pós, utilizados como matérias-primas, SiC, Al₂O₃, Y₂O₃, são apresentados na Tabela IV.2.

Tabela IV.2- Diâmetros a 10% (Φ_{10}), 50% (Φ_{50}) e 90% (Φ_{90}) das matérias-primas utilizadas, SiC, Al₂O₃, Y₂O₃, da mistura SiC:Al₂O₃: Y₂O₃ por difração de laser, e as respectivas áreas de superfícies específicas (S), obtidas pelo método de BET.

Material	Φ_{10} (μm)	Φ_{50} (μm)	Φ_{90} (μm)	S (m^2/g)
SiC	0,11	0,39	0,88	16,7
Al ₂ O ₃	0,11	0,64	1,88	9,0
Y ₂ O ₃	0,18	0,70	3,99	15,1
SiC:Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃	0,11	0,49	1,36	—

Os diâmetros médios das partículas interferem diretamente na compactação e na sinterabilidade de sistemas particulados. Os diâmetros médios das partículas dos pós utilizados foram inferiores a 1 μm , inclusive para a mistura SiC:Al₂O₃:Y₂O₃. De forma geral, quanto menor o tamanho das partículas, menor a temperatura de sinterização necessária para se obter boa densificação do material. Segundo pesquisadores [39], em trabalho sobre prensagem a quente de nanopartículas de alumina, obteve-se 100% D.T. a 1100 °C e 21 GPa de dureza Vickers.

Na Figura IV.1 é mostrada a análise morfológica que foi feita por MEV, dos pós utilizados com matérias primas, SiC, Al₂O₃, Y₂O₃ e mistura SiC: Al₂O₃: Y₂O₃.

Nota-se que todos os pós são finos e muitas partículas estão aglomeradas. As partículas de SiC e de Al₂O₃ são arredondadas e o pó de Y₂O₃ possui partículas mais alongadas. Estes pós foram observados como recebidos. Com certeza após moagem por atritor ficaram mais finos.

Na Figuras IV.2 são mostradas as micrografias das misturas do pós de Al₂O₃ com 10 % dos polímeros PMHS, PMS e PPS, após secagem do material.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura IV.1- Micrografias de pós, utilizados como matéria-prima, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a)- SiC; (b)- Al_2O_3 ; (c)- Y_2O_3 ; (d) mistura SiC: Al_2O_3 : Y_2O_3 .

(a)

(b)

(c)

Figura IV.2- Micrografias de mistura de pós com polímeros, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a)- mistura Al_2O_3 :10 % PMHS; (b)- mistura Al_2O_3 :10 % PMS; (c)- mistura Al_2O_3 :10 % PPS.

A análise morfológica do Al_2O_3 :10 % PMHS, Al_2O_3 :10 % PMS e Al_2O_3 :10 % PPS apresenta características semelhantes às partículas dos pós observados na Figura IV.1-(b), a não ser pelo fato que, com a adição de polímero, as mesmas encontram-se mais aglomeradas.

Os difratogramas de raios X dos pós utilizados como matérias-primas, são mostrados na Figura IV.3.

(a)

(b)

(c)

Figura IV.3- Difrátogramas de raios X dos pós utilizados: (a)- SiC; (b)- Al_2O_3 ; (c)- Y_2O_3 .

Os difratogramas de raios X das matérias-primas, Figura IV.3, apresentam picos bem estreitos, indicando que os mesmos apresentam elevado grau de cristalinidade [101].

IV.2 Caracterização dos polímeros

Como a atmosfera interfere na degradação dos polímeros, foram feitos ensaios por termogravimetria (TG) em três atmosferas, nitrogênio, argônio ou ar sintético [102]. As curvas de perda de massa obtidas por TG dos polímeros PMS, PPS, PMHS: D_4V_i e PMHS são mostradas nas Figuras IV.4, IV.5 e IV.6 e IV.7, respectivamente.

Figura IV.4- Curvas de TG e respectivas derivadas do polímero PMS, em: (a)- nitrogênio; (b)- ar sintético .

As curvas de TG do polímero PMS, Figura IV.4, em ar sintético e nitrogênio são semelhantes, com taxas de perda de massa maiores entre 120 °C e 320 °C, provavelmente devido à perda de água e etanol, como produtos de reticulação [67]. Portanto, a atmosfera não interferiu nestas curvas.

Acima de aproximadamente 500 °C o PMS começa a se decompor de acordo com a reação [104]:

Segundo a literatura [67,72,103], a perda de massa em nitrogênio está relacionada à perda de hidrogênio e metano, CH₄, resultante da degradação do polímero, quebra de ligações e conseqüente “ceramização” do material. “Ceramização” na pirólise, corresponde à fase do processo na qual ocorre a conversão do material de estrutura polimérica para estrutura amorfa (com repetição da estrutura de curto alcance) ou cristalina (repetição da

estrutura de longo alcance). Na TG com atmosfera de nitrogênio, a perda de massa foi acentuada, entre cerca de 600 °C e 1200 °C, com massa remanescente de 79% e para o ar sintético, entre aproximadamente 750 °C e 830 °C, foi mais acentuada e a massa remanescente a 1200 °C também foi de 79%. Para o PMS as curvas termogravimétricas exibem várias etapas de perda de massa em temperaturas próximas, o processo de decomposição térmica e ceramização são similares independente da atmosfera e, além disso, a perda de massa total é a mesma.

Na Figura IV.5 são mostradas as curvas de TG do polímero PPS e respectivas derivadas, em nitrogênio e em ar sintético.

(a)
PPS – N₂

(b)
PPS – ar sint

Figura IV.5- Curvas de TG do polímero PPS e respectivas derivadas, em: (a)- nitrogênio; (b)- ar sintético.

O polímero PPS, tanto sob atmosfera de nitrogênio quanto de ar sintético, entre 180 °C e 400 °C apresenta perda de massa pequena, porém entre 400 °C e 800 °C há perda de massa acentuada, Figura IV.5. Neste intervalo de temperatura são quebradas as ligações Si-C₆H₅ com liberação de C₆H₆ [72]. Há também a liberação de CH₄ e H₂, com a “ceramização” do material. As massas remanescentes no caso de atmosfera de nitrogênio e do ar sintético foram 73% e 72%, respectivamente. Também para o PPS pode-se dizer que as reações de decomposição térmica são semelhantes para as duas atmosferas utilizadas e as perdas de massa, muito próximas.

Na Figura IV.6 são mostradas as curvas de TG do polímero PMHS e respectivas derivadas, em nitrogênio, ar sintético e argônio.

Em relação ao polímero PMHS, Figura IV.6, em nitrogênio, houve perda de massa menor entre 200 °C e 300 °C que entre 300 °C e 500 °C, ocorrendo a “ceramização” do polímero [19]. Há liberação de CO₂ e H₂O e à temperatura superior a 300 °C, há quebra de ligação entre Si e CH₃ [104,105]; a massa remanescente foi de aproximadamente 19%. Já para o experimento realizado em ar sintético a perda de massa foi brusca entre cerca de 210 °C e 470 °C, e a massa remanescente foi bem inferior à primeira situação, 5%. Em atmosfera de argônio, ocorreu perda de massa brusca entre aproximadamente 200 °C e 400 °C e perda de massa pequena entre cerca de 400 °C e 500 °C; a massa remanescente foi aproximadamente 18%. Após cerca de 500 °C o material praticamente não apresentou mais perda de massa.

(a)
PMHS – N₂

(b)
PMHS – ar sint

(c)
PMHS – Ar

Figura IV.6- Curvas de TG e respectivas derivadas do polímero PMHS, em: (a)- nitrogênio; (b)- ar sintético; (c)- argônio.

Na Figura IV.7 são mostradas as curvas de TG do polímero PMHS:D₄V_i e respectivas derivadas em atmosfera de nitrogênio e de argônio.

(a)
PMHS:D₄V_i – N₂

(b)
PMHS:D₄V_i – Ar

Figura IV.7- Curvas de TG do polímero PMHS:D₄V_i e as respectivas derivadas em diferentes atmosferas: (a)- nitrogênio; (b)- argônio.

As curvas de TG dos polímeros PMHS:D₄V_i em nitrogênio e em argônio são muito semelhantes; ocorreram pequenas perdas de massa em aproximadamente 100 °C, provavelmente água fisicamente adsorvida e proeminentes entre 500 °C e 700 °C, correspondentes à liberação de voláteis orgânicos, como CH₄ e C₂H₄. A partir de 700 °C ocorreu o processo de ceramização do material [103,106]. As massas remanescentes foram em torno de 83%. Misturando-se PMHS e D₄V_i, proporção de 1:1, o rendimento cerâmico foi maior que considerando apenas PMHS, Figura IV.7.

O início do processo de degradação térmica de polissiloxanos é devido, principalmente, a reações de degradação que ocorrem por meio de rearranjos inter e intracadeias, gerando estruturas voláteis [76].

Na Figura IV.8 são mostrados resultados das análises termogravimétricas dos polímeros utilizados em atmosfera de ar sintético e em nitrogênio.

(a)

(b)

Figura IV.8 - Curvas de TG dos polímeros utilizados, PMHS, PMS e PPS, com taxa de aquecimento de 10 °C/min realizadas em: (a)- atmosfera de ar sintético e (b)- nitrogênio.

Observando a Figura IV.8 (a) e (b) nota-se que o polímero PMHS apresentou perda de massa muito superior ao PMS e PPS. O rendimento cerâmico foi de aproximadamente 5% para o PMHS, em atmosfera de ar sintético, e aproximadamente 19%, em nitrogênio. O PMS apresentou rendimento de aproximadamente 79%, tanto em atmosfera de ar sintético, quanto em nitrogênio, e para o PPS o rendimento foi de aproximadamente 73% para as duas atmosferas utilizadas.

De maneira geral, não aconteceu perda de massa para PMHS após 600 °C, e para os polímeros PMS, PPS e PMHS:D₄V_i, após 900 °C a perda de massa é muito pequena.

Os polissiloxanos, em geral, são estáveis em alto vácuo ou em atmosfera inerte entre 350 °C a 400 °C [107]. A alta estabilidade térmica dos polissiloxanos é atribuída à alta energia e caráter iônico das ligações Si-O (443,7 kJ/mol) em relação à ligação de C-C (345,7 kJ/mol) [107]. A degradação térmica dos polissiloxanos ocorre principalmente devido à quebra de ligações do Si-O, que constituem sua cadeia principal [108].

IV.3- Materiais à base de SiC

No estudo do efeito da adição de precursores poliméricos à base de SiC foram utilizados dois materiais: PMHS e PMHS:D₄V_i.

SiC:Al₂O₃:Y₂O₃:PMHS

Foram variadas: porcentagens de aditivos poliméricos adicionadas (1% e 5%), temperatura de pirólise (500 °C e 900 °C) e temperatura de sinterização (1850 °C e 1950 °C). Foram calculadas as densidades aparentes pelo método de Arquimedes após sinterização e as perdas de massa após pirólise e após sinterização. Os resultados estão apresentados na Tabela IV.3.

Tabela IV.3- Densidade aparente, perdas de massa após pirólise e sinterização das amostras sem polímero, com 1% e 5% de PMHS, pirolisadas em atmosfera de argônio a 500 °C ou 900 °C e sinterizadas em atmosfera de argônio a 1850 °C ou 1950 °C.

Amostras	ρ à verde (g/cm ³)	ρ aparente (g/cm ³)	PM B → A (%)	PM C → B (%)	PM C → A (%)	PMP (%)
SAY0-1850A	1,49	2,4	—	—	6,0	—
SAY0-1950A	1,57	3,1	—	—	8,0	—
SAY1H-5A-1850A	1,57	2,4	1,8	6,6	8,4	6,8
SAY1H-5A-1950A	1,56	3,0	1,2	8,8	10,0	8,7
SAY1H-9A-1850A	1,52	2,4	1,4	7,3	8,7	6,8
SAY1H-9A-1950A	1,56	3,0	1,3	8,5	9,8	8,7
SAY5H-5A-1850A	1,78	2,4	2,2	8,2	10,4	9,8
SAY5H-5A-1950A	1,83	3,1	2,2	10,8	13,0	11,7
SAY5H-9A-1850A	1,82	2,4	2,1	7,4	9,5	9,8
SAY5H-9A-1950A	2,01	2,9	4,4	11,3	15,7	11,7

A → massa antes da pirólise B → massa após pirólise C → massa após sinterização

PM → perda de massa

PMP → perda de massa prevista

B → A - perda de massa após pirólise

C → B - perda de massa parcial entre pirólise e sinterização

C → A - perda de massa total

A amostra SAY5H-9A-1950A apresentou dados discrepantes, principalmente em relação à perda de massa após pirólise, devido ao fato de ter laminado. O valor de densidade aparente do material sinterizado, Tabela III.3, foi 2,4 g/cm³ para os materiais sinterizados a 1850 °C e aproximadamente 3,0 g/cm³ para os corpos-de-prova sinterizados a 1950 °C. As densidades relativas das amostras (% DT) não foram calculadas, pois não foi possível determinar as porcentagens das fases presentes. Segundo vários pesquisadores [19] para que haja boa densificação de cerâmicas à base de SiC a temperatura mais adequada é aproximadamente 1950 °C e dependem dos aditivos utilizados. A temperatura

de sinterização de 1850 °C foi baixa para que houvesse boa densificação. A adição da fase polimérica, tanto de 1% quanto de 5% praticamente não alterou a densidade para as duas temperaturas utilizadas. As amostras sinterizadas a 1850 °C apresentaram perda de massa inferior às sinterizadas à 1950 °C. O aumento da perda de massa das amostras contendo polímeros, em relação às amostras padrões foi expressivo, e é dependente da quantidade de polímero adicionado.

Pode ter formado fases devido a reação entre SiC, Al₂O₃ e Y₂O₃ e fases do aditivo de polímero precursor cerâmico e ter ocorrido volatilização das mesmas. Isto indica que o polímero deve ter volatilizado, provavelmente “carregando” outros materiais, já que a diferença de perda de massa é maior que a quantidade de polímero adicionado. Na análise termogravimétrica do polímero PMHS, em atmosfera de argônio, a massa remanescente foi aproximadamente 19 % para tratamentos térmicos até 1000 °C.

Negita [108] sugeriu, baseado em dados termodinâmicos, que um número limitado de óxidos não provocam a decomposição do SiC durante a sinterização, já que os dados obtidos por Omori [21] foram empíricos. Al₂O₃, Y₂O₃, e outras terras raras são aditivos efetivos para sinterização de SiC. Negita [108] se baseou na análise da reatividade do SiC com vários compostos, da mesma forma que havia sido feito por ele para Si₃N₄. Estes resultados, para óxidos metálicos, são apresentados na Figura IV.9. Entretanto, a presença de SiO₂ na forma de óxido superficial nas partículas de pó de SiC pode prejudicar a performance deste material [26]. Segundo vários pesquisadores [98,109] a quantidade de aditivos mais apropriada para materiais à base de SiC é aproximadamente 10% em peso.

Figura IV.9- Óxidos metálicos efetivos como aditivos de sinterização do SiC [109].

Difratogramas das amostras sinterizadas a 1850 °C e a 1950 °C são mostrados nas Figuras IV.10 (a) e (b), respectivamente.

(a)

(b)

Figura IV.10- Difratogramas das amostras SAY com aditivo polimérico PMHS, pirolisadas e sinterizadas em atmosfera de argônio: (a) 1850 °C; (b) 1950 °C.

Embora a identificação de politipos de SiC seja complexa devido à superposição dos picos de difração, foi constatada a presença de diversos politipos de SiC. Estes politipos indicam que as amostras SiC:Al₂O₃:Y₂O₃ com PMHS possuem α -SiC e β -SiC. Fases secundárias cristalinas foram observadas, como aluminato de ítrio, Al₂Y₄O₉, nas amostras sinterizadas a 1850 °C e YAG, Al₅Y₃O₁₂, nas sinterizadas a 1950 °C. Dependendo da composição e da temperatura de tratamento térmico utilizados, fatores que afetam a viscosidade da fase líquida formada, tem-se a cristalização de diferentes fases. Não houve diferença nos difratogramas de raios X da Figura IV.10 (a) e (b) para amostras com adição de polímero e sem adição do mesmo e a principal fase formada foi SiC.

A microestrutura das amostras sinterizadas a 1850 °C e a 1950 °C pode ser observada nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, Figura IV.11.

Como as amostras sinterizadas a 1850 °C não apresentam densidades altas, o polimento foi insatisfatório. Pode-se observar nas Figuras IV.11 (a), (c) e (e), que a distribuição do aditivo à base de ítrio (regiões mais claras) não é homogênea; apenas algumas pequenas regiões foram densificadas.

As amostras sinterizadas a 1950 °C, Figuras IV.11 (b), (d) e (f), possuem microestruturas relativamente homogêneas, poros intergranulares e fase secundária distribuída entre os grãos de SiC. Nota-se a presença de alguns grãos alongados, identificados nas micrografias (b) e (d).

Para analisar as perdas de massa, que são muito elevadas, foram realizados alguns experimentos, com amostras SiC:Y₂O₃:Al₂O₃ tendo como aditivo o polímero PMHS, modificando as atmosferas do processo de pirólise e de sinterização. Anteriormente as amostras foram pirolisadas e sinterizadas em argônio e posteriormente a pirólise foi realizada em atmosfera de nitrogênio ou argônio e a sinterização em atmosfera positiva de nitrogênio. As densidades aparentes foram obtidas por picnometria de He.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura IV.11- Micrografias de superfícies polidas observadas em microscópio eletrônico de varredura: (a)-Amostra SAY0-1850A (padrão), (b)- Amostra SAY0-1950A (padrão), (c)- Amostra SAY1H-9A-1850A, (d)- Amostra SAY1H-5A-1950A, (e)- Amostra SAY5H-9A-1850A e (f)- Amostra SAY5H-9A-1950A.

Os valores de perda de massa, em cada etapa, e de densidade após sinterização são apresentados na Tabela IV.4. Foram calculadas as perdas de massa previstas a partir dos dados experimentais obtidos com a amostra padrão SAY0-1950N e análise termogravimétrica até 1350 °C, nas diferentes atmosferas.

Tabela IV.4- Densidades aparentes obtidas por picnometria de He de amostras de SiC:Y₂O₃:Al₂O₃ com PMHS, perdas de massa de amostras pirolisadas a 900 °C em nitrogênio ou argônio e sinterizadas a 1950 °C em nitrogênio e perdas de massa previstas.

Amostra	ρ_{aparente} (g/cm ³)	PM B→A (%)	PM C→B (%)	PM C→A (%)	PMP (%)
SAY0-1950N	3,01 ± 0,01	-----	-----	5,8	-----
SAY1H-9N-1950N	3,11 ± 0,01	0,7	6,3	6,9	6,5
SAY5H-9N-1950N	3,15 ± 0,01	1,4	11,9	13,2	9,6
SAY10H-9N-1950N	3,09 ± 0,01	5,0	18,3	23,3	13,3
SAY1H-9A-1950N	3,03 ± 0,01	0,8	9,0	9,8	6,5
SAY5H-9A-1950N	2,93 ± 0,01	1,2	15,6	16,8	9,6
SAY10H-9A-1950N	2,64 ± 0,01	4,6	31,3	35,9	13,4

A→antes da pirólise B→após pirólise C→após sinterização

As densidades das amostras pirolisadas em nitrogênio, 1% a 10% de PMHS, foram maiores do que as obtidas por pirólise em argônio, com a mesma quantidade de polímero precursor. As amostras pirolisadas em nitrogênio apresentaram densidades superiores à amostra padrão, inclusive a que possui apenas 1% de PMHS.

A perda de massa em amostras pirolisadas em atmosfera de argônio foi superior à pirolisada em de nitrogênio, embora para as duas atmosferas tenham sido muito elevadas. A perda de massa foi sempre superior à perda de massa prevista e quanto maior a quantidade de PMHS adicionada, maior a perda de massa.

Embora tenha sido utilizado cadinho fechado e cama protetora para minimizar a perda de massa nos processos de sinterização realizados com SiC:Al₂O₃:Y₂O₃, a perda de massa foi muito alta. Existe a possibilidade dos aditivos poliméricos não estarem mais

presentes no material após os tratamentos térmicos. As amostras pirolisadas e sinterizadas em nitrogênio apresentaram densidades aparentes mais elevadas e menor perda de massa.

Grande et alii [110], estudaram perda de massa por termogravimetria em amostras de SiC contendo composição eutética de 7,5 % em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$, para promover sinterização via fase líquida, em atmosfera de argônio. Foi utilizada cama de SiC, em cadinho de grafite aberto, acoplado a uma termobalança. A perda de massa do SiC sem aditivos foi de 1,4 % em peso, em tratamento térmico a 1870 °C, por 1 h. Em amostras com 7,5 % em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1920 °C por 1 h, obteve-se 11 % de perda de massa e densidade de 2,80 g/cm³ [110].

Segundo os estudos realizados por Grande e colaboradores [110], as reações mais prováveis envolvendo a volatilização de materiais são:

A perda de massa inicial ocorre devido à interação da camada presente na forma de óxidos superficiais nas partículas de SiC. De acordo com dados termodinâmicos esta reação tem início entre 1300 °C e 1400 °C. Para temperaturas superiores a 1700 °C a interação entre SiC e Al_2O_3 ocorre de acordo com a reação (IV.3):

assumindo que praticamente todas as impurezas de oxigênio do SiC tenham sido removidas na reação (IV.3).

A interação de SiC e Y_2O_3 é considerada viável de acordo com a reação (IV.4), embora faltem dados termodinâmicos para que possa ser avaliada.

Segundo Mitra e colaboradores [111] a perda de massa durante o tratamento térmico de SiC com adições de Al_2O_3 e Y_2O_3 também pode ser explicada devido à perda de massa do YAG e outros aluminatos de ítrio, via sublimação a partir do estado sólido ou evaporação do Al fundido contendo gases à temperatura superior a 1850 °C.

Além disso, pode ocorrer oxidação do SiC por CO(g), que prevalece à altas temperaturas, de acordo com a reação (IV.5) [111]:

A formação de CO(g) e o aumento da pressão parcial durante o tratamento térmico ocorre devido a interação de produtos voláteis com o grafite do forno de acordo com as reações (IV.6) e (IV.7):

Baud et al. [112] estudaram a perda de massa de SiC com aditivos óxidos, Al₂O₃ e Y₂O₃, utilizando dados termodinâmicos, no intervalo de temperatura de 1200 K a 2200 K, em sistema aberto. De acordo com este estudo as principais espécies gasosas são Al(g), Al₂O(g), SiO(g) e CO(g), segundo a reação (IV.8):

Além disso, pode formar em pouca quantidade Y(g) e YO(g). Considerando o cadinho de grafite, a pressão parcial de CO(g) aumenta podendo formar fases como aluminatos, Al₄O₄C, Al₄SiC₄ ou Al₂OC.

A mistura de polímeros inorgânicos, PMHS: D₄V_i, pode ser usada como precursor cerâmico na formação de vidro de oxicarbeto de silício, em atmosfera de argônio [76]. Decidiu-se utilizar, neste trabalho, PMHS: D₄V_i como aditivo de sinterização junto com óxidos de alumínio e ítrio.

SiC:Al₂O₃: Y₂O₃:PMHS:D₄V_i

Amostras à base de SiC foram preparadas usando PMHS:D₄V_i, sendo que os resultados preliminares mostraram um bom rendimento cerâmico até 1350 °C.

Nesta etapa também variou-se as porcentagens de polímeros precursores adicionadas (1%, 5% e 10% de PMHS:D₄V_i), a temperatura de pirólise foi 900 °C, a temperatura de sinterização 1950 °C, e a atmosfera utilizada nos dois tratamentos térmicos foi argônio. As densidades aparentes obtidas por picnometria de hélio e as perdas de massa após sinterização, são apresentadas na Tabela IV.5.

Tabela IV.5- Densidades aparentes obtidas por picnometria de hélio, perdas de massa, perdas de massa previstas após pirólise e sinterização de amostras SAY com 1%, 5% e 10 % de PMHS:D₄V_i, pirolisadas a 900 °C e sinterizadas a 1950 °C, em atmosfera de argônio.

Amostra	ρ_{aparente} (g/cm ³)	PM B→A (%)	PM C →B (%)	PM C→A (%)	PMP (%)
SAY0-1950A	3,13 ± 0,01	-----	-----	6,5	-----
SAY1HD-9A-1950A	2,97 ± 0,01	1,9	20,6	22,5	6,6
SAY5HD-9A-1950A	2,94 ± 0,01	1,5	24,4	25,5	7,0
SAY10HD-9A-1950A	2,81 ± 0,01	2,8	28,4	26,4	7,6

A→antes da pirólise B→após pirólise C→após sinterização

As densidades dos materiais com polímeros precursores foram inferiores à da amostra de referência. Além disso nota-se que quanto maior a quantidade de polímero PMHS:D₄V_i, menor a densidade obtida. Este fato é devido à diferença entre a densidade do material base e os polímeros adicionados. Estes dados estão de acordo com o trabalho de Schiavon [76]. Porém isto não aconteceu acrescentando somente PMHS, Tabela IV.5, provavelmente pelo fato da amostra não apresentar homogeneidade, como pode se observar nas micrografias da Figura IV.11.

Nota-se que a perda de massa é expressiva apesar das análises por TG indicarem menor perda de massa para a mistura destes polímeros. De acordo com a análise termogravimétrica, a massa remanescente do polímero PMHS:D₄V_i, em atmosfera de argônio é aproximadamente 83%, em temperatura de até 1350 °C. Os valores de perda de massa são consideravelmente superiores aos previstos utilizando perda de massa de SAY0-1950A e resultados de análise termogravimétrica.

Difratogramas das amostras SAY0, SAY1HD-9A-1950A, SAY5HD-9A-1950A e SAY10HD-9A-1950A, após pirólise a 900 °C e sinterização a 1950 °C por 1 hora são mostrados na Figura IV.12.

Figura IV.12- Difratogramas referentes aos compósitos SAY0-1950A, SAY1HD-9A-1950A, SAY5HD-9A-1950A e SAY10HD-9A-1950A, após pirólise a 900 °C e sinterização a 1950 °C por 1 hora, em atmosfera de argônio.

Além da presença dos politipos de SiC foi observada também a presença de Al₂Y₄O₉ e YAG, Al₅Y₃O₁₂, em todas as amostras analisadas. Portanto, independente da concentração de PMHS:D₄V_i adicionada, as fases formadas foram as mesmas. Os materiais à base de SiC com apenas PMHS, sinterizados a 1850 °C também apresentaram Al₂Y₄O₉ (óxido de alumínio e ítrio); já os sinterizados a 1950 °C verificou-se somente SiC e YAG (Figura IV.12). Verifica-se, no diagrama de equilíbrio Al₂O₃-Y₂O₃, Figura IV.13, as fases Al₂Y₄O₉, e Al₅Y₃O₁₂, YAG.

Figura IV.13- Diagrama de fases Al_2O_3 - Y_2O_3 [113].

Segundo o diagrama de equilíbrio, são formadas duas fases a partir do líquido devido à sinterização via fase líquida:

$\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ e $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (YAG):

Líquido $\rightarrow \text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ e $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$

Estas fases foram identificadas também por difração de raios X para amostras SAY0-1950A, SAY1HD-9A-1950A, SAY5HD-9A-1950A e SAY10HD-9A-1950A.

As microestruturas das amostras SAY0-1950A, SAY1HD-9A-1950A, SAY5HD-9A-1950A e SAY10HD-9A-1950A são mostradas na Figura IV.14.

Figura IV.14- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a)- Amostra SAY0-1950A; (b)- Amostra SAY1HD-9A-1950A; (c)- Amostra SAY5HD-9A-1950A; (d)- Amostra SAY10HD-9A-1950A.

Em todas as amostras sinterizadas a 1950 °C os pontos triplos são, em geral, constituídos de fase secundária com ângulo diedro pequeno (60°), o que indica boa molhabilidade durante a sinterização [86].

Apesar de não terem sido revelados detalhes da microestrutura, pode-se observar na Figura IV.14, “linhas retas relativamente extensas” devidas aos contornos de grãos alongados de SiC, indicados por setas. Na Figura IV.14 (d) também há grãos alongados, identificados nas micrografias, podendo observar trincas entre os grãos, introduzidas

durante ensaio de impressão Vickers, “cortando” alguns deles. O mecanismo de tenacificação predominante é por deflexão de trincas, que é o mais comum para cerâmicas à base de SiC, embora possa inferir que, provavelmente, tem-se, também, o mecanismo por ponteamto na cauda da trinca.

Na Tabela IV.6 são apresentados os valores de dureza Vickers das amostras SAY0-1950A, padrão, SAY1HD-9A-1950A, SAY5HD-9A-1950A e SAY10HD-9A-1950A.

Tabela IV.6- Valores de dureza Vickers das amostras SAY0-1950A, SAY1HD-9A-1950A, SAY5HD-9A-1950A e SAY10HD-9A-1950A.

Amostra	H _v (GPa)
SAY0-1950A	20,5 ± 1,8
SAY1HD-9A-1950A	17,4 ± 1,1
SAY5HD-9A-1950A	18,7 ± 1,2
SAY10HD-9A-1950A	18,6 ± 1,4

Os valores de dureza para amostras SAY com 1%, 5% e 10% de PMHS:D₄V_i, foram próximos, o que significa que a quantidade de aditivos não interferiu na dureza do material. Porém foram inferiores à dureza obtida para amostra padrão, SAY0-1950A.

Na Figura IV.15 é mostrada a indentação da amostra SAY1HD-9A-1950A, e algumas trincas saindo de diagonais, indicadas na micrografia.

Figura IV.15 - Indentação e trincas da amostra SAY1HD-9A-1950A.

Em pesquisa realizada por J. Marchi [114], sobre sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de SiC com aditivos óxidos, para amostras de $\text{SiC:Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1950 °C por 1 hora em argônio, obteve-se densidade média de 94% D.T. e dureza Vickers de aproximadamente 21,3 GPa.

Segundo She e Ueno [115] em trabalho à base de SiC com Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos, sinterização à 1950 °C por 1 hora em argônio, eles obtiveram aproximadamente 97,5% D.T e aproximadamente 18,2 GPa de dureza Vickers.

Cerâmicas à base de SiC sem polímeros precursores são normalmente sinterizadas em argônio, obtendo densidades elevadas. Neste trabalho foram feitos tratamentos térmicos em nitrogênio obtendo-se densidades maiores que em argônio e, embora a perda de massa tenha sido inferior às obtidas com argônio foram bastante elevadas.

Como os tratamentos térmicos são a temperaturas muito elevadas, há volatilização dos polímeros adicionados, que devem “arrastar” os aditivos óxidos prejudicando a densificação.

Como os prováveis produtos formados teriam composição similar à da amostra de SiC não foi possível determinar se houve formação de fase cerâmica a partir do precursor polimérico.

Diante destes fatos resolveu-se estudar Al_2O_3 com polímeros precursores cerâmicos.

IV.4- Materiais à base de Al_2O_3

No estudo de materiais à base de Al_2O_3 foram adicionados três polímeros precursores cerâmicos, PMHS, PMS e PPS (1%, 5% e 10%). Estes materiais foram pirolisados a 900 °C, em argônio ou nitrogênio, e sinterizados a 1650 °C, em nitrogênio.

Amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - padrão

A amostra padrão apresenta crescimento anormal de grãos e alguns poros intergranulares, Figura IV.16 (a) e (b).

Figura IV.16- Micrografias da amostra padrão de alumina, A0-1650N: (a)- Após ataque térmico a vácuo a 1550 °C, por 15 min.; (b)- Superfície de fratura.

O tamanho de grão varia bastante, de aproximadamente 1 µm a cerca de 15 µm. A densidade deste material é 3,87 g/cm³, Tabela IV.7, que corresponde a 97,2% da densidade teórica da alumina.

As amostras de Al₂O₃ prensadas com os polímeros são brancas, com diâmetro de 2,4 cm. Após compactação uniaxial a quente e pirólise, as mesmas apresentam coloração acinzentada, com leve retração, cerca de 8%, e após a sinterização, tornam-se pretas, provavelmente devido às reações químicas e formação de fases a partir dos polímeros, que contém Si e carbono. Na Figura IV.17 encontram-se fotografias de amostras após compactação e após pirólise.

Figura IV.17 - Aparência da amostra antes e após pirólise, A10H-9A-1650A.

Nas Figuras IV.18, IV.19 e IV.20 são mostrados difratogramas de raios X de amostras de Al_2O_3 :10% PMHS, Al_2O_3 :10% PMS e Al_2O_3 :10% PPS, após pirólise.

Figura IV.18 - Difratograma de raios X de Al_2O_3 : 10% PMHS após pirólise (900 °C / 1 h).

Figura IV.19 - Difratograma de raios X de Al_2O_3 : 10% PMS após pirólise (900 °C / 1 h).

Figura IV.20 - Difratoograma de raios X de Al_2O_3 : 10% PPS após pirólise (900 °C / 1 h).

Nota-se somente a presença de Al_2O_3 já que não é possível detectar por difração de raios X o restante do polímero que está retido na amostra. A esta temperatura ocorreu volatilização de alguns materiais, e não foi suficiente para que houvesse formação de fases cristalinas a partir dos precursores poliméricos. Com a decomposição dos polissiloxanos durante a pirólise há formação de fase vítrea como oxycarbeto de silício, SiCO . A transição entre orgânicos e inorgânicos e formação de SiCO ocorre entre 700 °C e 800 °C [116].

Para o estudo da sinterização de Al_2O_3 contendo o polímero PMHS como aditivo foram feitos testes em relação à atmosfera de pirólise (argônio ou nitrogênio), enquanto na sinterização foi utilizado nitrogênio. Este procedimento foi adotado para verificar a perda de massa em amostras de alumina e a influência da atmosfera na formação de fases.

Al_2O_3 :PMHS

Para o estudo da cinética de sinterização foi realizado experimento em dilatômetro, onde se constata que a retração linear da amostra teve início em aproximadamente 1200 °C; em ~ 1400 °C constatou-se um ponto de inflexão, provavelmente devido à formação de

fases e a partir desta temperatura, além de possíveis mudanças de fases, deve haver alterações nos mecanismos de sinterização. No patamar de 1 hora a 1650 °C houve pequena retração, sendo a retração máxima de aproximadamente 14,2%. A partir dos resultados de dilatometria foi resolvido fazer estudos de densificação utilizando a composição de alumina com 1%, 5% e 10% de precursor polimérico, PMHS. A temperatura de pirólise foi 900 °C em atmosferas de nitrogênio ou argônio. A sinterização foi a 1650 °C, em nitrogênio.

Os valores de densidade aparente das amostras pirolisadas e sinterizadas em nitrogênio e pirolisadas em argônio e sinterizadas em nitrogênio são apresentados na Tabela IV.7. Para o cálculo das %DT, foi utilizada, como referência, a densidade teórica da alumina, (3,98 g/cm³).

Para verificar a presença de carbono, ou seja, se parte do polímero ficou retido na alumina, foi feito ensaio em analisador de carbono total na amostra A1H-9N-1650N. A amostra analisada possui aproximadamente 0,02% em peso de carbono. Por outro lado, os resultados da análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda do Al₂O₃ (Tabela IV.1), não indica a presença de carbono, o que reforça o fato do C presente nas amostras sinterizadas ser proveniente do polímero.

Na Figura IV.21 é mostrada a curva de dilatometria da amostra A10H-9N-1650N.

Figura IV.21- Curva de dilatometria das amostras A10H-9N-1650N: retração linear em função da temperatura.

Tabela IV.7- Densidades aparentes, por picnometria de He, valores de %D.T. e perdas de massa das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$ pirolisadas a 900 °C, em nitrogênio ou argônio, e sinterizadas a 1650 °C em nitrogênio.

Amostras	ρ_{aparente} (g/cm ³)	%D.T.	PM B→A (%)	PM C→B (%)	PM C→A (%)	PMP (%)
A0-1650N	3,87 ± 0,01	97,2	—	—	1,9	—
A1H-9N-1650N	3,77 ± 0,01	94,7	1,2	0,7	1,9	2,7
A5H-9N-1650N	3,66 ± 0,01	92,0	2,5	1,1	3,6	5,9
A10H-9N-1650N	3,76 ± 0,01	94,5	5,0	1,0	6,9	9,8
A1H-9A-1650N	3,82 ± 0,01	96,0	0,3	1,3	1,6	2,7
A5H-9A-1650N	3,65 ± 0,01	91,7	3,2	2,1	5,3	5,9
A10H-9A-1650N	3,70 ± 0,01	93,0	7,3	1,6	8,9	9,9

A → antes da pirólise B → após pirólise C → após sinterização

B → A - perda de massa durante pirólise

C → B - perda de massa parcial entre pirólise e sinterização

C → A - perda de massa total

De maneira geral, as densidades das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$ pirolisadas e sinterizadas em nitrogênio foram próximas às densidades das amostras pirolisadas com argônio, Tabela IV.7.

As amostras pirolisadas e sinterizadas com nitrogênio apresentaram, em geral, menor perda de massa em relação às pirolisadas em argônio, portanto, para as próximas amostras foi utilizada esta atmosfera. Possivelmente o nitrogênio reage com os produtos de decomposição do polímero, retendo o mesmo.

Os difratogramas das amostras pirolisadas em nitrogênio, A1H-9N-1650N, A1H-9N-1650N, A10H-9N-1650N, e pirolisadas em argônio, A1H-9A-1650N, A5H-9A-1650N, A10H-9A-1650N, são mostrados nas Figuras IV.22 (a) e (b), respectivamente.

Figura IV.22- Difractogramas mostrando as fases cristalinas presentes nas amostras: (a) A1H-9N-1650N, A1H-9N-1650N e A10H-9N-1650N, (b) A1H-9A-1650N, A5H-9A-1650N e A10H-9A-1650N.

Foi constatado nos difratogramas das amostras de Al_2O_3 :PMHS, pirolisadas em argônio e em nitrogênio, a presença de Al_2O_3 e mulita (Al_4SiO_8)_{1,2}, ficha JCPDS 73-1389, mostrando que o Si e O do polímero reagem com o Al_2O_3 . Esta fase provavelmente foi formada pela reação entre Al_2O_3 e SiO_2 resultante da oxidação de partículas de Si ou a partir da decomposição do polímero [116]. A fase formada foi independente da atmosfera utilizada. Segundo Su e Sternitzke, a oxidação do Si presente no polímero precursor pode ser responsável pela formação de mulita [117]. Inicialmente a formação da mulita ocorre, ao menos parcialmente, por reação no estado sólido entre a cristobalita e a alumina, com consecutiva sinterização na presença de fase líquida, que é o mecanismo dominante, acima da temperatura do eutético, 1587 °C no sistema SiO_2 - Al_2O_3 [27]. Segundo vários pesquisadores, em trabalhos com Al_2O_3 e sílica, ao ar, derivada de polidimetilsiloxano, Al_2O_3 e SiC provenientes de polimetilsiloxano [117] e síntese “in situ” de compósitos de Al_2O_3 e SiC [105], em argônio, a “mulitização” inicia entre 1400 °C e 1500 °C. Segundo Harshe et alli [118], quando Al_2O_3 e SiO_2 são usados para formação de mulita, a densificação é obtida quando o SiO_2 torna-se viscoso. Depois da densificação inicial a reação entre estes compostos forma mulita em temperatura normalmente acima de 1600 °C.

Na Figura IV.23 é mostrado o diagrama de equilíbrio Al_2O_3 - SiO_2 .

Figura IV.23- Diagrama de fases Al_2O_3 - SiO_2 [27].

Observa-se no diagrama de fases Al_2O_3 - SiO_2 que, com as composições utilizadas entre alumina e polímero (1%, 5% e 10% em peso), sinterizadas a 1650 °C, pode haver formação de mulita em equilíbrio formando alumina + mulita. Estes materiais são termodinamicamente compatíveis. Além disso, têm potencial para utilização como cerâmica estrutural a altas temperaturas, pelo fato da mulita ter resistência mecânica elevada. Tanto a alumina quanto a mulita são muito utilizadas como refratário, cadinho, mobília para fornos [104].

Na Figura IV.24 é mostrada a quantidade de carbono em função da quantidade de polímero após sinterização de A1H-9N-1650N, A5H-9N-1650N e A10H-9N-1650N. Os dados para obtenção desta curva foram obtidos utilizando-se a técnica de análise de carbono total.

Figura IV.24- Análise de carbono total após sinterização das amostras A1H-9N-1650N, A5H-9N-1650N e A10H-9N-1650N.

Pode-se observar que à medida que a quantidade de polímero adicionado aumenta, a quantidade de carbono também aumenta, atingindo cerca de 0,65 % em peso, para uma adição de 10% em peso de PMHS.

Amostras de Al_2O_3 : 1% PMHS pirolisadas em argônio

Na Figura IV.25 é mostrada a micrografia de uma amostra atacada, o espectro de EDS e a superfície de fratura da amostra A1H-9A-1650N.

(a)

(b)

(c)

Figura IV.25- Amostra A1H-9A-1650N: (a)- Micrografia após ataque térmico a vácuo a 1550 °C, por 15 min.; (b)- Espectro de EDS, correspondente à micrografia (a); (c)- Superfície de fratura.

Nota-se, na micrografia da amostra polida e atacada, Figura IV.25 (a), alguns grãos menores e arredondados, grãos facetados, grãos alongados e poros. As “partículas” claras sobre as amostras são provavelmente provenientes da fase que se encontra nos contornos de grão. Como o ataque foi feito em temperatura relativamente alta, 1550 °C, este material pode ter amolecido, migrado para a superfície e cristalizado durante o resfriamento. É, possivelmente, resultante da reação do resíduo do polímero com a alumina. Fazendo-se uma análise por EDS, da área da Figura IV.25 (a), foram detectados elementos da matriz, com discretas relevâncias nas posições correspondentes às energias dos picos de Si e do C. O pico relativo ao Au é devido ao recobrimento. A faixa de tamanho de grão é larga, variando de aproximadamente 1 µm a 9 µm. Na micrografia da superfície de fratura, Figura IV.25 (c), pode-se observar maior número de grãos arredondados, e maior quantidade de poros.

Amostras de Al₂O₃: 5% PMHS pirolisadas em argônio

Na Figura IV.26 são mostradas a micrografia de amostra polida e atacada termicamente, espectro de EDS e superfície de fratura da amostra A5H-9A-1650N.

Nota-se, na micrografia da amostra polida, grãos arredondados, grãos alongados e alguns poros. Fazendo-se uma análise por EDS, foram detectados os elementos C e Si melhor definidos que na amostra A1H-9A-1650N. Há um pico espúrio. Este pico, denominado pico de soma (“sum peak”) está presente quando dois fótons entram no detector de raios X, do EDS, praticamente ao mesmo tempo e o analisador registra a energia correspondente à soma das energias dos dois fótons; este tipo de artefato depende da taxa de contagens utilizadas. O tamanho de grão varia de aproximadamente 2 µm a 9 µm. Na micrografia da superfície de fratura, Figura IV.26 (c), observa-se uma quantidade maior de poros.

(a)

Energia (keV)

(b)

(c)

Figura IV.26- Amostra A5H-9A-1650N: (a)- Microestrutura da amostra após ataque térmico a vácuo a 1550 °C, por 15 min.; (b)- Espectro de EDS; varredura da área apresentada no item (a); (c)- Superfície de fratura da amostra.

Amostras de Al_2O_3 : 10% PMHS pirolisadas em argônio

Na Figura IV.27 é mostrada a micrografia de amostra polida e atacada termicamente, espectro de EDS e superfície de fratura da amostra A10H-9A-1650N.

Figura IV.27- Micrografias de amostras A10H- 9A- 1650N; (a) Amostra após ataque térmico a vácuo a 1550 °C, por 15 min.; (b) Espectro de EDS, varredura em área da região apresentada no item (a); (c) Superfície de fratura.

A amostra polida foi atacada e apresenta uma certa rugosidade provavelmente devido ao excesso de ataque, Figura IV.27 (a). Na análise por EDS observa-se picos de C e Si bem definidos, além do Al e O provenientes do Al_2O_3 . Nota-se a presença de Au devido ao recobrimento. Neste caso, a faixa de tamanho de grãos varia entre aproximadamente 0,3 μm e 5 μm . Na superfície de fratura há alguns grãos arredondados e outros alongados, típicos da alumina, identificados com setas na Figura IV.27 (c).

Amostras de Al_2O_3 : 1% PMHS pirolisadas em nitrogênio

As micrografias obtidas por MEV da amostra A1H-9N-1650N, são mostradas na Figuras IV.28. Foram feitas também análises de espectrometria de raios X por dispersão de energia.

Figura IV.28-Amostra A1H-9N-1650N: (a)- Micrografia de amostra após polimento e ataque térmico; (b)- Espectro de EDS, varredura em área da região apresentada no item (a); (c)- Superfície de fratura.

Na Figura IV.28 (a) é mostrada a micrografia de amostra polida e atacada. O espectro de EDS é relativo à área da Figura IV.28 (a) e mostra pequenas relevâncias de C e Si, provenientes do polímero precursor. O tamanho de grão varia de cerca de 1 μm a aproximadamente 6 μm . A fratura observada nas Figura IV.28 (c) é intergranular.

Amostras de Al_2O_3 : 5% PMHS pirolisadas em nitrogênio

As micrografias obtidas por MEV da amostra A5H-9N-1650N, são mostradas na Figuras IV.29. Foram feitas também análises de espectrometria de raios X por dispersão de energia.

Figura IV.29- Amostra A5H-9N-1650N: (a)- Micrografia após polimento; (b)- Espectro de EDS, varredura em área da região apresentada no item (a), (c)- Superfície de fratura.

A amostra polida apresenta alguns grãos alongados, outros facetados. O espectro de EDS da micrografia (a) apresenta C, O, e Si provenientes do polímero. De uma maneira

geral, os espectros de EDS são do tipo mostrado na Figura IV.29 (b). Observando a amostra polida e a superfície de fratura pode-se estimar que os grãos variam de aproximadamente 1 μm a cerca de 5 μm .

Amostras de Al_2O_3 : 10% PMHS pirolisadas em nitrogênio

Nas Figuras IV.30 e IV.31 são mostradas as micrografias de MEV da amostra A10H-9N-1650N.

(a)

(b) Energia (keV)

(c)

(d) Energia (keV)

Figura IV.30- Amostra A10H-9N-1650N: (a)- Superfície polida e atacada; (b)- Espectro de EDS, da região apresentada em (a); (c)- Superfície sem ataque; (d)- Espectro de EDS da região (c).

(a)

(b)

(c)

Figura IV.31- Amostra A10H-9N-1650N: (a)- Superfície de fratura; (b)- Superfície polida e atacada; (c)- Mapeamento de raios X do elemento Si.

O tamanho de grão varia de $\sim 1 \mu\text{m}$ a cerca de $7 \mu\text{m}$, como pode ser observado na Figura IV.30 (a) e Figura IV.31 (a). Para o espectro de EDS, Figura IV.30 (b), foi feita varredura em área da região apresentada na micrografia da Figura IV.30 (a). A superfície sem ataque, Figura IV.30 (c), mostra a presença de segunda fase que, de acordo com os resultados de EDS, Figura IV.30 (d), apresenta C, O Al, e Si. Comparando com os resultados de difração de raios X, a segunda fase provavelmente é mulita. A Figura IV.31 (b) mostra o mapeamento de raios X da superfície polida e atacada, Figura IV.31 (a), onde

os pontos claros representam Si, que podem também estar associados à presença de mulita. Nota-se distribuição homogênea dessa fase na matriz de alumina.

As microestruturas das amostras observadas em MEV apresentam alguns poros devido, principalmente, à volatilização dos produtos orgânicos durante a pirólise [73, 105, 118], e as densidades são relativamente altas, levando-se em conta a densidade teórica da alumina.

Em todos os espectros de EDS observa-se pico de Si e de C, além do Al e do oxigênio. Este fato demonstra que o Si e o C do polímero PMHS estão presentes nas amostras e são mais evidentes nas amostras com adições de 5% e 10% de PMHS.

A amostra A10H-9N-1650N foi observada em microscópio eletrônico de transmissão. O objetivo da utilização desta técnica é um estudo mais detalhado da microestrutura do material identificando-se fases presentes e sua localização por espectroscopia de raios X por dispersão de energia.

Na Figura IV.32 são mostradas micrografias gerais da microestrutura da amostra A10H-9N-1650N, com aumentos relativamente baixos.

Nesta análise foram observados elementos característicos da microestrutura como o tamanho dos grãos, poros, pontos triplos, presença ou não de fase amorfa, contornos de grão. Nota-se que há grande variação no tamanho dos grãos de alumina, presença de poucos poros e ausência de fase amorfa.

(a)

Figura IV.32- Micrografias de MET da amostra A10H-9N-1650N.

Para a análise de fases foram utilizadas a técnica de EDS, na amostra A10H-9N-1650N, Figura IV.33. Foram feitas análises de vários grãos, sendo apresentadas algumas micrografias representativas das fases determinadas.

Figura IV.33- (a)- Micrografia da amostra A10H-9N-1650N; (b) e (c); EDS correspondentes à análise de grãos.

Na Figura IV.33 nota-se no espectro de EDS, item (b), a presença de Al e O, correspondente a um grão de alumina. O espectro de EDS, item (c), observa-se a presença de Al, O e Si evidenciando a presença de mulita (grão claro).

Na Figura IV.34 é mostrada a micrografia da amostra A10H-9N-1650N e EDS correspondente à análise de grão.

Figura IV.34- (a)- Micrografia da amostra A10H-9N-1650N; (b); EDS correspondente à análise de grão.

Quanto à micrografia da Figura IV.34 (a), os grãos mais escuros são de Al_2O_3 e o mais claro, como mostra o EDS, (b), é de mulita, também de acordo com resultados do difratograma, Figura IV.22 (a).

Na Tabela IV.8 são apresentados os valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura das amostras A1H-9A-1650N, A5-9A-1650N e A10H-9A-1650N.

Tabela IV.8- Dureza Vickers e tenacidade à fratura das amostras A1H-9A-1650N, A5-9A-1650N e A10H-9A-1650N.

Amostras	H _v (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
A0-1650N	14,9 ± 0,6	3,72 ± 0,18
A1H-9N-1650N	15,9 ± 0,3	3,47 ± 0,10
A5H-9N-1650N	15,7 ± 0,6	3,48 ± 0,10
A10H-9N-1650N	16,3 ± 0,6	3,45 ± 0,11
A1H-9A-1650N	15,5 ± 0,3	3,56 ± 0,10
A5H-9A-1650N	13,0 ± 0,3	3,95 ± 0,18
A10H-9A-1650N	14,9 ± 0,4	3,86 ± 0,12
A10H-9N-1650N	16,3 ± 0,6	3,45 ± 0,11

Os valores de dureza Vickers nas amostras com duas condições de pirólise foram relativamente próximos, estando dentro de uma faixa que varia de 13,0 GPa e 16,3 GPa. Os valores de tenacidade à fratura determinados variam de 3,45 MPa.m^{1/2} a 3,95 MPa.m^{1/2}.

Na Figura IV.35 são mostradas as micrografias típicas de indentações de amostras de Al₂O₃ com PMHS utilizadas para medidas de dureza e trincas para medidas de tenacidade à fratura.

(c)

Figura IV.35- Micrografias de indentações; (a)- Amostra A10H-9N-1650N, indentação; (b)- Amostra A10H-9N-1650N, trinca; (c)- Amostra A5H-9A-1650N, indentação.

Uma visão geral da indentação da amostra A10H-9N-1650N pode ser vista na Figura IV.35 (a). Observa-se, com maior detalhe, na Figura IV.35 (b), uma trinca típica para medidas de K_{Ic} . Na indentação da amostra A5H-9A-1650N, pode-se ver claramente as trincas radiais, e poros, Figura IV.35 (c).

O método utilizado para medidas do K_{Ic} é prático para materiais frágeis com baixa tenacidade à fratura, uma vez que é simples e rápido.

Além do polímero PMHS, foram estudadas também as adições de PMS e PPS em α - Al_2O_3 , pirolisadas e sinterizadas em nitrogênio.

Depois de realizados os testes das amostras de Al_2O_3 com PMHS com diferentes atmosferas de pirólise, decidiu-se pirolisar o Al_2O_3 com PMS e com PPS em nitrogênio. A sinterização foi realizada a 1650 °C, em nitrogênio.

Al_2O_3 :PMS

Na Figura IV.36 é mostrada a curva de dilatométrica da amostra A10M-9N-1650N. Na curva de retração linear observa-se um ponto de inflexão em aproximadamente 700 °C, que pode ser devido a volatilização de polímeros ou formação de fase. A partir de aproximadamente 1200 °C ocorre retração alta, com possível formação de fases cristalinas e alterações no processo de sinterização. A retração máxima foi de cerca de 11 % e no patamar de 1 hora a 1650 °C houve pequena retração.

Nesta etapa do trabalho foram utilizadas composições de alumina com 1%, 5% e 10% de precursor polimérico, PMS. A temperatura de pirólise foi 900 °C, em atmosfera de nitrogênio. A sinterização foi feita a 1650 °C, em nitrogênio.

Figura IV.36- Curvas de dilatométrica das amostras A10M-9N-1650N: retração linear, em função da temperatura.

As densidades aparentes das amostras, determinadas por picnometria de He, % D.T. e perdas de massa das amostras de alumina contendo PMS, são apresentadas nas Tabela IV.9.

Tabela IV.9- Densidades aparentes, % D.T. e perdas de massa de A0-1650N, A1M- 9N-1650N, A5M- 9N-1650N e A10M-9N-1650N.

Amostra	ρ_{aparente} (g/cm ³)	% D.T.	PM B→A (%)	PM C→B (%)	PM C→A (%)	PMP (%)
A0-1650N	3,96 ± 0,03	99,5	—	—	1,2	—
A1M- 9N-1650N	3,88 ± 0,07	97,5	1,1	0,1	1,2	1,4
A5M- 9N-1650N	3,78 ± 0,03	95,0	1,8	1,1	2,9	2,2
A10M-9N-1650N	3,72 ± 0,04	94,0	3,1	1,5	4,7	3,3

A → antes da pirólise B → após pirólise C → após sinterização

- B → A - perda de massa durante pirólise
- C → B - perda de massa parcial entre pirólise e sinterização
- C → A - perda de massa total

As densidades aparentes das amostras PMS diminuem com o aumento da quantidade de polímero.

Em relação às amostras Al_2O_3 :PMS, a amostra padrão e Al_2O_3 com 1 %, obtiveram menor perda de massa. Por outro lado as perdas de Al_2O_3 :PMS, com 5% e 10% de polímero precursor, apresentaram valores menores que a perda de massa prevista. Comparando com as amostras Al_2O_3 :PMHS, as mesmas apresentaram perdas de massa superiores às amostras Al_2O_3 :PMS.

Na Figura IV.37 são mostrados os difratogramas das amostras com adições de PMS e sinterizadas a 1650 °C.

Figura IV.37- Difratogramas de raios X das amostras A1M-9N-1650N, A5M-9N-1650N e A10M-9N-1650N.

Os difratogramas de raios X das amostras de Al_2O_3 :PMS sinterizadas apresentam pelo menos duas fases, alumina e $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$, ficha JCPDS 76-598. Há alguns picos cujas fases não foi possível identificar.

Na Figura IV.38 é mostrada a quantidade de carbono em função da quantidade de polímero após sinterização de Al_2O_3 :1% PMS, Al_2O_3 :5% PMS e Al_2O_3 :10% PMS. Os dados para obtenção desta curva foram obtidos utilizando-se a técnica de análise de carbono total.

Figura IV.38- Análise de carbono total após sinterização das amostras A1M-9N-1650N, A5M-9N-1650N e A10M-9N-1650N.

Observa-se nesta curva exponencial que à medida que aumenta a quantidade de polímero, a quantidade de carbono retido também aumenta, atingindo aproximadamente 0,52% em peso.

Amostra de Al_2O_3 :1% PMS

Micrografias de superfícies de fratura da amostra A1M- 9N-1650N, obtidas por MEV, são mostrados na Figura IV.39.

Figura IV.39- Micrografias de amostra de Al_2O_3 com 1% de PMS, pirolisada a 900 °C e sinterizada a 1650 °C, em atmosfera de nitrogênio, A1M- 9N-1650N: (a) e (b)- Superfícies de fratura.

Nestas micrografias, amostra A1M- 9N-1650N, pode-se observar grãos pequenos e arredondados, e alguns alongados. O tamanho de grão apresenta larga distribuição e, fazendo-se uma estimativa, varia de aproximadamente 1 μm a cerca de 15 μm .

Em trabalho de Schiavon et alli, sobre caracterização microestrutural de compostos de matriz cerâmica a partir de polissiloxano e pó de SiC [106], obteve-se micrografias, semelhantes à algumas obtidas neste trabalho, como exemplo, Figura IV.40. Na Figura IV.40 é mostrado o composto de matriz cerâmica a partir de polissiloxano e pó de SiC.

Figura IV.40- Composto de matriz cerâmica a partir de polissiloxano e pó de SiC [106].

Amostra de Al_2O_3 :5% PMS

Na Figura IV.41 são mostradas as micrografias da amostra A5M- 9N-1650N obtidas por MEV.

Figura IV.41- Micrografias da amostra A5M- 9N-1650N: (a), (c)- Superfícies de fratura, (b)- Espectro de EDS.

Nas Figuras IV.41 (a) e (b), observa-se fratura intergranular. Nestas micrografias pode-se notar a presença de alguns poros e grãos secundários com forma alongada. O espectro de EDS apresenta os elementos Si, Al e O. Os grãos alongados, embora com dimensões maiores, de certa forma parecem “whiskers”, que são normalmente utilizados como reforço em Si_3N_4 , SiC . Se estes grãos forem dispersos na matriz podem acionar mecanismos de tenacificação.

Amostra de Al_2O_3 :10% PMS

Nas Figuras IV.42 e IV.43 são mostradas as micrografias obtidas por MEV da amostra A10M-9N-1650N.

Figura IV.42- Micrografias obtidas por MEV da amostra A10M-9N-1650N: (a)- Amostra sem ataque; (b)- EDS da região cinza escuro da amostra do item (a); (c) e (d)- Superfícies de fratura.

(a)

(b)

Figura IV.43- Micrografias obtidas por MEV da amostra A10M-9N-1650N: (a)- Superfície atacada; (b)- mapeamento de raios X do elemento Si.

Na amostra que não foi submetida a ataque, Figura IV.42 (a), pode-se observar regiões escuras que, de acordo com análise por EDS, Figura IV.42 (b), contém os elementos Si, Al e O, podendo ser oxinitreto de alumínio e silício, $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$, o que estaria de acordo com resultados do difratograma. A superfície de fratura, IV.42 (c), é intergranular. Após limpeza da amostra de A10M-9N-1650N, com solução fraca de HF, obteve-se micrografias de fratura intergranular com grãos bem definidos, característicos da alumina, Figura IV.42 (d). O tamanho dos grãos varia de aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$ a cerca de $15 \mu\text{m}$.

A amostra da Figura IV.43 (a) foi submetida a ataque a 1550°C por 15 min. Nota-se a presença de bolhas, que pode ser uma fase contendo Si. O mapeamento de raios X, Figura IV.42 (f), mostra um aumento da concentração de Si em regiões coincidentes com as bolhas.

Na Figura IV.44 é mostrada uma visão geral por MET da amostra A10M-9N-1650N, podendo-se observar características das microestruturas, como tamanho de grão e contornos de grão.

Figura IV.44- Visão geral da amostra A10M-9N-1650N.

Nota-se que há grande variação no tamanho dos grãos de alumina e não foi observada a presença de poros, nem a presença de fase amorfa.

Foram feitas determinações da estrutura cristalina de vários grãos, sendo apresentadas algumas micrografias representativas das fases determinadas na Figura IV.45 e Figura IV.46.

Figura IV.45- Micrografias da amostra A10M-9N-1650N, (a), (b)- (a)- Micrografia da amostra, campo claro; (b)- Micrografia da amostra, campo escuro; (c)- Padrão de difração eletrônico (d)- Indexação por DIFPAT.

Nas micrografias da amostra A10M-9N-1650N, (a), campo claro e (b), campo escuro, foi feito padrão de difração eletrônico (c) e a indexação foi feita pelo programa DIFPAT, (d). Esta amostra apresentou as seguintes fases identificadas: Al_2O_3 de estrutura hexagonal com parâmetro de rede $a = b = 0,476 \text{ nm}$ e $c = 1,299 \text{ nm}$, $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$, estrutura hexagonal com parâmetro de rede $a = b = 7,692 \text{ nm}$ e $c = 2,99 \text{ nm}$. Estes resultados estão em concordância com os resultados de difração de raios X, Figura IV.37.

Figura IV.46- Micrografias da amostra A10M-9N-1650N, (a)- Micrografia da amostra, campo claro; (b)- Micrografia da amostra, campo escuro; (c)- Padrão de difração eletrônico; (d)- Indexação por DIFPAT.

Para esta região, foi adotado o mesmo procedimento da região anterior, Figura IV.45. Nesta região da amostra foram observadas as seguintes fases: Al_2O_3 de estrutura hexagonal com parâmetro de rede $a = b = 0,476 \text{ nm}$ e $c = 1,299 \text{ nm}$, e Si_2ON_2 , de estrutura

ortorrômica, com parâmetro de rede $a = 5,49 \text{ nm}$, $b = 8,88 \text{ nm}$ e $c = 4,85 \text{ nm}$. Esta fase não havia sido detectada por difração de raios X.

Para a análise de fases, além dos padrões de difração eletrônico foi utilizada a técnica de EDS, na amostra A10M-9N-1650N, Figura IV.47.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura IV.47- (a), (c)- Micrografias da amostra A10M-9N-1650N; (b), (d)- EDS correspondentes à análise de grãos.

Nota-se no espectro de EDS, (b), somente os picos de Al e O, indicando a presença de grão de Al_2O_3 . Em relação ao grão um pouco mais claro a análise por EDS indica, além de Al, e O, a presença de Si, podendo-se inferir que é $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ ou Si_2ON_2 .

Os valores de dureza e tenacidade à fratura das amostras A0-1650N, A1M- 9N-1650N, A5M- 9N-1650N e A10M- 9N-1650N são apresentados na Tabela IV.10. Seus valores foram próximos, levando em conta o desvio padrão, inclusive para a alumina padrão. A dureza variou de 14,9 GPa a 16,5 GPa e a tenacidade à fratura variou de 3,72 GPa a 4,47 GPa.

Tabela IV.10- Dureza Vickers e tenacidade à fratura de A0-1650N, A1M-9N-1650N, A5M- 9N-1650N e A10M- 9N-1650N.

Amostra	H_v (GPa)	K_{Ic} ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
A0-1650N	$14,9 \pm 0,6$	$3,92 \pm 0,11$
A1M- 9N-1650N	$15,6 \pm 0,6$	$4,47 \pm 0,18$
A5M- 9N-1650N	$16,3 \pm 0,7$	$4,11 \pm 0,17$
A10M-9N-1650N	$16,5 \pm 0,7$	$3,72 \pm 0,13$

Al_2O_3 :PPS

Na Figura IV.48 é mostrada a curva de retração linear em função da temperatura, obtida por dilatometria, da amostra A10P-9N-1650N.

Figura IV.48- Curva de dilatometria da amostra A10P-9N-1650N: retração linear, em função da temperatura.

Observando esta curva, nota-se um pequeno declive em torno de 600 °C, que pode ser devido à volatilização de precursores poliméricos. Em aproximadamente 1200 °C tem-se o início a retração, com um ponto de inflexão em cerca de 1520 °C, que significa que houve formação de fase e alterações nos mecanismos de sinterização. Na região de patamar (1650°C / 1 h) o material ainda está retraindo. A retração máxima foi de aproximadamente 14%.

As densidades aparentes, % D.T. e valores de dureza das amostras A0-1650N, A1P-9N-1650N, A5P-9N-1650N e A10P-9N-1650N são apresentadas na Tabela IV.11.

Tabela IV.11- Densidades aparentes, % D.T. em perdas de massa de A0-1650N, A1P-9N-1650N, A5P-9N-1650N e A10P-9N-1650N.

Amostra	ρ_{aparente} (g/cm ³)	% D.T.	PM B→A (%)	PM C→B (%)	PM C→A (%)	PMP (%)
A0-1650N	3,96 ± 0,03	99,5	—	—	1,2	—
A1P-9N-1650N	3,84 ± 0,04	96,5	0,1	1,0	1,1	1,4
A5P-9N-1650N	3,71 ± 0,05	93,2	1,3	1,6	2,9	2,5
A10P-9N-1650N	3,78 ± 0,04	95,0	2,3	3,9	6,1	3,8

A → antes da pirólise B → após pirólise C → após sinterização

B → A - perda de massa após pirólise

C → B - perda de massa parcial entre pirólise e sinterização

C → A - perda de massa total

A alumina pura, material de referência, possui densidade superior às obtidas com amostras preparadas com polímeros precursores. Isto acontece devido ao fato da densidade da alumina ser superior às densidades da mulita e do $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ e foi tomada apenas a densidade do Al_2O_3 como referência, já que não foi possível quantificar as outras fases presentes. Em trabalho feito por Borsa e Brook [37] comparando nanocompósitos de Al_2O_3 - SiC obtidos por polímero precursor e pelo método convencional, sendo 1700 °C a temperatura de sinterização, a densidade do material preparado com polímero foi ligeiramente inferior à do nanocompósito obtido pelo método tradicional, dados estes que estão de acordo com os resultados deste trabalho.

Tanto as perdas de massa das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$, pirolisadas em argônio ou nitrogênio, quanto as perdas de massa previstas foram superiores às perdas de massa e PMP dos polímeros $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMS}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PPS}$.

Com relação à porosidade, embora tenha feito análise de porosimetria de Hg apenas para uma amostra, A10P-9N-1650N, cujo resultado foi 6%, valor compatível com o dado da densidade aparente, Tabela IV.12; observando as densidades e as micrografias, pode-se concluir que as amostras não têm muitos poros. Materiais cerâmicos possuem, normalmente, uma fração de poros residual devido à limitação do processo de densificação [40].

Na Figura IV.49 são mostrados os difratogramas das amostras A1P- 9N-1650N, A5P- 9N-1650N e A10P-9N-1650N.

Figura IV.49- Difratogramas de raios X das amostras A1P- 9N-1650N, A5P- 9N-1650N e A10P-9N-1650N.

Foram identificadas as fases Al_2O_3 e $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ (JCPDS 76-598), nas amostras contendo PPS, assim como havia sido observado nas amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMS}$. A presença de $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ pode estar relacionada às características físicas da Al_2O_3 . Este pó é fino,

portanto reativo, possibilitando a ocorrência de reações entre Al_2O_3 e os produtos de decomposição dos polímeros, como Si, O e atmosfera de N_2 , gerando novas fases [67].

Nos difratogramas das amostras de Al_2O_3 preparadas com PMHS, PMS e PPS não foi detectado carbono, que pode estar distribuído pela matriz como solução sólida, como nanopartículas ou como carbono livre, que não é ligado na rede tridimensional do material [119].

A quantidade de carbono remanescente para todas as amostras foi pequena, o que é um ponto positivo já que o mesmo pode produzir poros fechados devido a volatilização do gás CO, formado pela reação entre SiO_2 e C que prejudica a sinterização destes materiais [75]. O carbono livre pode também inibir a sinterização reagindo com a matriz de Al_2O_3 a altas temperaturas [75]. O comportamento e o papel desempenhado pelo carbono livre que aparece durante a pirólise de polissiloxanos tem sido pouco estudado e as discussões são muito controversas [119,120]. Na Figura IV.50 é mostrada a quantidade de carbono em função da quantidade de polímero após sinterização, de amostras A1P-9N-1650N, A5P-9N-1650N e A10P-9N-1650N.

Figura IV.50- Análise de carbono total após sinterização das amostras A1P-9N-1650N, A5P-9N-1650N e A10P-9N-1650N.

Pode-se observar que à medida que a quantidade de polímero aumenta, a quantidade de carbono também aumenta, atingindo cerca de 0,7% em peso para a amostra A10P- 9N-1650N.

Amostra de Al_2O_3 : 1% PPS

Na Figura IV.51 são mostradas as micrografias obtidas por MEV da amostra A1P-9N-1650N.

Figura IV.51- Micrografias obtidas por MEV da amostra A1P-9N-1650N: (a)- Amostra sem ataque; (b)- EDS da região marcada com setas, apresentada no item (a); (c)- Amostra sem ataque; (d)- EDS da matriz; (e)- Superfície de fratura.

O espectro de raios X da região cinza escuro (b), correspondente ao item (a) da Figura IV.51, apresenta picos de Si, O, Al, que sugere a presença de $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$, fases distribuídas de maneira relativamente homogênea na matriz. Já o espectro relativo à matriz, Figura IV.51 (d), tem picos principalmente de Al e O, indicando Al_2O_3 . Pode-se observar na Figura IV.51 (e) provavelmente uma fase secundária envolvendo os grãos. O tamanho de grão varia de aproximadamente 1 μm a cerca de 8 μm . Nota-se alguns poros nas superfícies sem ataque.

Amostra de Al_2O_3 :5% PPS

Na Figura IV.52 são mostradas as micrografias obtidas por MEV da amostra A5P-9N-1650N.

Figura IV.52- Micrografias obtidas por MEV da amostra A5P-9N-1650N: (a),(b)- Superfícies polidas e atacadas; (c), (d)- Superfícies de fratura.

Nas Figuras IV.52 (a) e (b) apresentam superfícies polidas, atacadas a vácuo, a 1550 °C por 15 min, nas quais observam-se poros e arrancamento devido ao polimento. Nas Figuras IV.52 (c) e (d) têm-se superfícies de fratura, aparentemente com fase secundária e alguns poros. O tamanho de grão varia de aproximadamente 1 µm a 8 µm.

Amostra de Al₂O₃: 10% PPS

Na Figura IV.53 são mostradas micrografias obtidas por MEV, EDS e mapeamento de raios X da amostra A10P-9N-1650N.

Na Figura IV.53 (b) é mostrado o espectro de raios X da região mais densa na micrografia (a), mostrando pico bem definido de Si, portanto deve estar associado a presença de fases ricas em Al, Si e O, provavelmente Si₂Al₄O₄N₄, de acordo com resultados de difração de raio X, Figura IV.49. Nesta Figura, (d), pode-se observar mapeamento de raios X do Si, referente à região da amostra apresentada em (c). Nota-se que no mapeamento de raios X, há áreas ricas em Si, que coincidem com as áreas mais densas da micrografia. Conclui-se, portanto, que a fase à base de Si não está distribuída uniformemente na matriz, mas sim na forma de aglomerados. Na Figura IV.53 (f) é mostrado o espectro de raios X da região da micrografia (e), podendo se observar o pico de Si.

As amostras não são homogêneas, como a série de micrografias apresentadas evidencia. De acordo com a literatura [17,55,118,120], a composição química do produto final e a microestrutura é fortemente influenciada pela composição do polímero empregado e, devido à termólise, há volatilização de orgânicos causando perda de massa, o que está de acordo com este trabalho.

Figura IV.53- Micrografias obtidas por MEV da amostra A10P-9N-1650N: (a)- Amostra polida e atacada; (b)- Espectro de EDS da região sem poros, item (a); (c)- Amostra polida e atacada; (d)- Mapeamento de raios X de Si da região apresentada no item (c); (e)- Superfície de fratura; (f)- Espectro de EDS da amostra apresentada no item (e), varredura em área.

A microestrutura das amostras depende de vários fatores como grupos funcionais dos polímeros precursores, condições da pirólise [73,121,122] e da sinterização, ou seja, basicamente da temperatura, da atmosfera e do tempo de tratamento térmico. Uma característica comum a todas amostras é a presença de poros devido, principalmente, à volatilização dos produtos orgânicos durante a pirólise [73]. No presente trabalho as amostras não apresentaram quantidade elevada de poros, pois a porcentagem de polímero adicionada não foi grande e a taxa de aquecimento no processo de pirólise foi bem lenta.

Na Tabela IV.12 são apresentados os valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura das amostras A0P-1650N, A1P- 9N-1650N, A5P- 9N-1650N e A10P-9N-1650N.

Tabela IV.12- Valores de dureza e de tenacidade à fratura das amostras A0-1650N, A1P- 9N-1650N, A5P-9N-1650N e A10P-9N-1650N.

Amostra	H _v (GPa)	K _{ic} (MPa.m ^{1/2})
A0-1650N	14,9 ± 0,6	3.95 ± 0,13
A1P- 9N-1650N	15,4 ± 0,8	3,81 ± 0,15
A5P- 9N-1650N	15,2 ± 0,6	4,11 ± 0.13
A10P-9N-1650N	12,8 ± 1,3	3.99 ± 0,18

A dureza da amostra padrão foi inferior às durezas das amostras A1P- 9N-1650N e A5P- 9N-1650N, porém superior à dureza da A10P-9N-1650N.

Em relação à tenacidade à fratura a amostra A5P- 9N-1650N apresentou um valor maior que as outras amostras, inclusive em relação à amostra padrão.

As curvas de retração linear, em função da temperatura, das amostras A10H-9N-1650N, A10M-9N-1650N e A10P-9N-1650N, sinterizadas em dilatômetro, são mostradas na Figura IV.54. As amostras A10H-9N-1650N e A10P-9N-1650N apresentaram retração linear próximas e superiores à retração da amostra A10M-9N-1650N.

Figura IV.54- Curvas de retração linear em função da temperatura das amostras A10H-9N-1650N, A10M-9N-1650N e A10P-9N-1650N.

As amostras com adições de PMS apresentaram menores perdas de massa do que amostras com adições iguais de PMHS, o que não era esperado a partir das análises dos polímeros em TG.

Comparando as densidades das amostras Al_2O_3 :PMS com as das amostras Al_2O_3 :PPS, nota-se que seus valores foram um pouco maiores. Quanto às densidades do Al_2O_3 :PMHS, seus valores foram, em geral, inferiores aos das amostras com PMS e PPS. As densidades das amostras padrões foram superiores às amostras com PMHS, PMS e PPS.

Os valores de dureza variaram na faixa de 12,8 GPa a 16,5 GPa. De acordo com a literatura, Tabela II.4, os valores de dureza do Al_2O_3 variam muito, de 18,0 GPa a 23 GPa, dependendo do processamento.

Comparando as durezas da amostra padrão, amostras de Al_2O_3 :PMHS, Al_2O_3 :PMS e Al_2O_3 :PPS, levando-se em conta os desvios padrões, conclui-se que são muito próximas e os precursores poliméricos não exerceram influência nesta propriedade. A dureza depende essencialmente da porosidade e do tamanho de grão do material. Esta propriedade é influenciada, também, por defeitos e micro-trincas que possam estar sob o indentedor [94].

Em relação à tenacidade à fratura variaram de $3,45 \text{ MPa.m}^{1/2}$ a $4,47 \text{ MPa.m}^{1/2}$, considerando-se, inclusive, a amostra padrão. Segundo a Tabela II.4, a tenacidade à fratura da alumina varia de $2,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ a $4,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Os valores de K_{IC} para Al_2O_3 :PMS e Al_2O_3 :PPS são próximos, porém superiores à tenacidade das amostras Al_2O_3 :PMHS.

Em trabalho realizado por Rice [44] foi estudada a microestrutura e propriedades mecânicas de nanocompósitos de Al_2O_3 /SiC preparados com polycarbossilano, PCS. Foram preparadas amostras de Al_2O_3 com diferentes concentrações de SiC (2,5% vol, 5% vol e 7,5% vol). O PCS foi misturado ao pó de Al_2O_3 , foi feita a cura, pirólise (1500 °C por 2 h, em Ar) e prensagem a quente (1700 °C por 1 h, a 25 MPa em Ar). A densidade média obtida foi $3,90 \pm 0,04$ g/cm³, de dureza Vickers foi $18,4 \pm 0,5$ GPa e de tenacidade à fratura $2,99 \pm 0,05$ MPa.m^{1/2}. As trincas formadas no ensaio de impressão Vickers foram do tipo radial-mediana. Variando significativamente a concentração de SiC os valores de densidade, dureza e tenacidade à fratura não variam muito, resultados que estão em concordância com este trabalho.

A técnica de preparação de materiais com polímeros precursores tem o potencial para que as fases formadas tenham distribuição uniforme na matriz de alumina mas, como pode ser observado nas micrografias, espectros de raios X e nos mapeamentos de raios X, isto não acontece para os três polímeros empregados. As amostras preparadas com PMHS apresentaram a distribuição de Si mais uniforme. O mesmo não aconteceu com amostras preparadas com PMS e PPS, que apresentam aglomerados à base de Si, Al, O e N. Além disso, independentemente das microestruturas, das densidades das amostras com PMHS, PMS, PPS, bem como a quantidade destes polímeros, os valores de dureza Vickers são próximos, levando-se em conta os desvios padrões. Uma maneira que, possivelmente, possa contornar este problema é trabalhar com alumina mais fina, fazer uma mistura deste pó com o polímero e catalisador deixando mais tempo no agitador magnético, de modo que haja maior homogeneidade entre os componentes.

Uma das vantagens de preparar materiais por este método é que a conformação é fácil, já que no processo de obtenção das amostras é formada uma mistura levemente pastosa, que possibilita verter o material em matrizes de diferentes formas. Filmes finos foram obtidos por intermédio de síntese de SiC com polycarbossilano [51]. O polímero precursor misturado com catalisador foi depositado em uma superfície ainda na forma de uma mistura pastosa, e pirolisado para obtenção da fase cerâmica. Com este processo é possível recobrir superfícies grandes e objetos com superfícies irregulares. Este processo pode ser feito utilizando Al_2O_3 :PMHS, Al_2O_3 :PMS e Al_2O_3 :PPS.

Na Tabela IV.13 são apresentados os valores de densidade, dureza e tenacidade à fratura para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMS}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PPS}$.

Tabela IV.13- Valores de densidade, dureza e tenacidade à fratura para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMS}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PPS}$.

Amostra	ρ	H_v	K_{Ic}
A0H-1650N	$3,87 \pm 0,01$	$14,9 \pm 0,6$	$3,72 \pm 0,18$
A1H-9N-1650N	$3,77 \pm 0,01$	$15,9 \pm 0,3$	$3,47 \pm 0,10$
A5H-9N-1650N	$3,66 \pm 0,01$	$15,7 \pm 0,6$	$3,48 \pm 0,10$
A10H-9N-1650N	$3,76 \pm 0,01$	$16,3 \pm 0,6$	$3,45 \pm 0,11$
A0M-1650N	$3,96 \pm 0,03$	$14,9 \pm 0,6$	$3,92 \pm 0,11$
A1M-9N-1650N	$3,88 \pm 0,07$	$15,6 \pm 0,6$	$4,47 \pm 0,18$
A5M-9N-1650N	$3,78 \pm 0,03$	$16,3 \pm 0,7$	$4,11 \pm 0,17$
A10M-9N-1650N	$3,72 \pm 0,04$	$16,5 \pm 0,7$	$3,72 \pm 0,13$
A0P-1650N	$3,96 \pm 0,03$	$14,9 \pm 0,6$	$3,92 \pm 0,13$
A1P-9N-1650N	$3,84 \pm 0,04$	$15,4 \pm 0,8$	$3,81 \pm 0,15$
A5P-9N-1650N	$3,71 \pm 0,05$	$15,2 \pm 0,6$	$4,11 \pm 0,13$
A10P-9N-1650N	$3,78 \pm 0,04$	$12,8 \pm 1,3$	$3,99 \pm 0,18$

Amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMS}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PPS}$ foram sinterizadas a 1700 °C, nas mesmas condições das amostras sinterizadas a 1650 °C, com o intuito de verificar possíveis diferenças nas densidades.

As densidades aparentes foram feitas por picnometria de He e os resultados para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMS}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PPS}$ encontram-se na Tabela IV.14, juntamente com a porcentagem da densidade teórica, considerando apenas a densidade da alumina.

Tabela IV.14- Densidade aparente por picnometria de He e % D.T. de amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMS}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PPS}$ pirolisadas a 900 °C e sinterizadas a 1700 °C, em atmosfera de nitrogênio.

Amostras	ρ_{aparente} (g/cm ³)	% D.T.
A0-1700N	3,85 ± 0,01	96,7
A1H-9N-1700N	3,79 ± 0,01	95,2
A5H-9N-1700N	3,70 ± 0,01	93,0
A10H-9N-1700N	3,71 ± 0,01	93,2
A1M-9N-1700N	3,77 ± 0,01	94,7
A5M-9N-1700N	3,81 ± 0,01	95,7
A10M-9N-1700N	3,73 ± 0,01	93,7
A1P-9N-1700N	3,77 ± 0,01	94,7
A5P-9N-1700N	3,81 ± 0,01	95,7
A10P-9N-1700N	3,73 ± 0,01	93,7

As amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMHS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PMS}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:PPS}$ pirolisadas a 900 °C em nitrogênio e sinterizadas a 1700 °C em nitrogênio, apresentaram densidades muito próximas às amostras com mesmas composições sinterizadas a 1650 °C, o que é um indicativo que a temperatura de sinterização utilizada inicialmente foi adequada.

V- CONCLUSÕES

No processamento de amostras de $\text{SiC:Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ com adição de polímeros (1% a 10% em peso, PMHS, polimetilhidrogenossiloxano e PMHS: D_4V_i - 1, 3, 5, 7- tetrametil-1, 3, 5, 7- tetravinilciclotetrassiloxano) houve elevada perda de massa, principalmente quando a atmosfera de sinterização foi argônio. As amostras à base de carbetto de silício, com adição de polímeros atingiram densidade de aproximadamente $3,0 \text{ g/cm}^3$ quando pirolisada a 900°C , em argônio e sinterizadas a $1950^\circ\text{C}/1 \text{ h/Ar}$ e $2,4 \text{ g/cm}^3$ para sinterização realizada a $1850^\circ\text{C}/1 \text{ h/Ar}$. Em geral, a atmosfera mais adequada para sinterização de cerâmicas à base de carbetto de silício é o argônio, mas devido à elevada perda de massa, as amostras foram sinterizadas em atmosfera de nitrogênio. As amostras pirolisadas e sinterizadas em nitrogênio sofreram perda de massa menor, mas ainda muito elevada. A amostra que atingiu maior densidade foi a que possuía adição de 5% em peso de PMHS, foi pirolisada e sinterizada em atmosfera de nitrogênio, $3,15 \text{ g/cm}^3$.

No estudo de densificação em dilatômetro de amostras à base de alumina, contendo 10% em massa de polímeros precursores cerâmicos (PMHS, PMS, polimetilsilsesquioxano, e PPS, polifenilmetilvinilhidrogenosilsesquioxano) até a temperatura de 1650°C , a retração foi de aproximadamente 14%. Nos estudos de sinterização utilizando patamar de $1650^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ em fornos com atmosfera de N_2 , os melhores valores de densidade foram obtidos com a utilização de PMS ($3,7$ a $3,9 \text{ g/cm}^3$).

Os elementos químicos Si e C originários dos precursores cerâmicos foram detectados por técnicas de análise de elementos, e as fases cristalinas formadas, determinadas por difração de raios X e/ou por DIFPAT foram: mulita – para adições de PMHS e $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ e Si_2ON_2 para adições de PMS e PPS, em sinterizações com atmosfera de nitrogênio.

Em relação à microestrutura, as amostras à base de alumina sinterizadas a $1650^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ apresentam crescimento anormal de grão. Dentre as amostras com aditivos poliméricos, as amostras contendo PMHS apresentaram a microestrutura mais homogênea, com distribuição da fase secundária formada, mulita, em posições intergranulares. Nas amostras contendo PMS ou PPS a distribuição das fases formadas, $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ e Si_2ON_2 é bastante heterogênea.

A obtenção de compósitos cerâmicos utilizando pequenas adições de polímeros precursores cerâmicos mostrou-se viável para materiais à base de alumina, sendo uma rota simples de conformação com grande potencial para a obtenção de peças com geometria complexa.

VI- PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da viscosidade do polímero precursor cerâmico durante o processamento, visando melhorar a distribuição das fases formadas nas amostras à base de alumina.
- Confeção de peças à base de alumina utilizando aditivos poliméricos precursores cerâmicos por diferentes processos, visando a obtenção de geometrias complexas.
- Estudo de resistência a choque térmico e a oxidação dos compósitos obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- FERRANTE, M. *Seleção de Materiais*, UFSCar, 1996.
- [2]- CARTER, H.C.; TSVETKOV, F.V.; GLASS, C.R.; HENSHALL, D.; BRADY, M.; MÜLLER, S.G.; KORDINA, O.; IRVINE, K.; EDMOND, A.J.; KONG, S.H.; SINGH, R.; ALLEN, T.S.; PALMOUR, W.J. Progress in SiC: from material growth to commercial device development, *Mat. Sci. Eng.*, v.61, p.1-8, 1999.
- [3]- PAGE, T.T. *The physics and chemistry of carbides, nitrides and borides*, edited by R. Freer, Kluwer Acad. Publishes, Netherlands, p.197-214, 1990.
- [4]- CHO, M.S.; KIM, B.H.; KONG, J.I.; SUNG, A.Y.; WOO, A.Y.S. Synthesis, catalytic Si-Si dehydrocoupling, and thermolysis of polyvinylsilanes $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{SiH}_2\text{X})]_n$ (X=H, Ph), *J. Organomet. Chem.*, v.685, p.99-106, 2003.
- [5]- SCHMIDT, H.; BUHLER, P.; GREIL, P. Pyrolytic conversion of poly(methylsiloxane) to silicon (oxy)carbide, *Conference of ECRS*, Riccione, Italy, 1995.
- [6]- SORARÙ, G.D.; KLEEBE, H.J.; CECCATO, R.; PEDERIVA, L. Development of mullite-SiC nanocomposites by pyrolysis of filled polymethylsiloxane gels, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, p.2509-2517, 2000.
- [7]- YAMADA, K.; MOHRI, M. Properties and applications of silicon carbide ceramics. In: Somiya, S.; Inomata, Y. *Silicon Carbide Ceramics – 1: Fundamental and solid reaction*. Elsevier Science, London, p.13-44, 1991.
- [8]- LAUGHTON, D; Silicon Carbide, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, p.76-77, 1999.
- [9]- IZHEVSKYI, V.A.; GENOVA, L.A.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring, *Mater. Res.*, v.3, n.4, p.131-138, 2000.
- [10]- IZHEVSKYI, V.A.; GENOVA, L.A.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Liquid-phase sintering of SiC-based ceramics, *Key Eng. Mater.*, v.189, p.173-180, 2001.
- [11]- KNIPPENBERG, W.F. *Philips research reports*, v.18, p.161-274, 1963.

- [12]- *Sicram high tech ceramic products*, 1999.
- [13]- NEUDECK, P.G. *Recent progress in silicon carbide semiconductor electronics technology*, NASA Lewis Research Center, USA, 1999.
- [14]- IZHEVSKYI, V.A.; GENOVA, L.A.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Review: silicon carbide, structure, properties and processing, *Cerâmica*, v.46, p.4-14, 2000.
- [15]- RAMSDELL, R.S. Studies on silicon carbide, *Am. Min.*, v.32, p.64-82, 1947.
- [16]- BRESSIANI, A.H.A. *Das verdichtungsverhalten von β -SiC beim heisspressen mit verschiedenen sinterhilfen*, Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, Deutschland, 1984.
- [17]- ZHOU, Y.; HIRAO, K.; TORIYAMA, M.; TANAKA, H. Silicon carbide ceramics prepared by pulse electric current sintering of β -SiC and α -SiC powders with oxide and nonoxide additives, *J. Mater. Res.*, v.14, n. 8, p.3363-3368, 1999.
- [18]- PROCHAZKA, S.; Scanlan, R.M. Effect of boron and carbon on sintering of SiC, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.58, n. 1-2, p.72, 1975.
- [19]- LANGE, F.F. Hot-pressing behaviour of silicon carbide powders with additions of aluminium oxide, *J. Mater. Sci.*, v.10, p.314-320, 1975.
- [20]- BÖCKER, W.D.G.; STORM, R.S.; CHIA, K.Y. Silicon carbide bodies having high toughness and fracture resistance and methods of making the same, European Patent Application n. 90 310, p.329-339, 1990. apud Nader, M.; ALDINGER, F.; HOFFMANN, M.J. Influence of the α/β -SiC phase transformation on microstructural development and mechanical properties of liquid phase sintered silicon carbide, *J. Mater. Sci.*, v.34, p.1197-1204, 1997.

- [21]- SIGL, L.S.; KLEEBE, H.J., Core/rim structure of liquid-phase silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n°3, p.773- 776, 1993, apud OMORI, M. and TAKEI, H., Pressureless sintering of SiC, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.65, c-92, 1982.
- [22]- NADER, M.; ALDINGER, F.; HOFFMANN, M.J. Influence of the α/β -SiC phase transformation on microstructural development and mechanical properties of liquid phase sintered silicon carbide, *J. Mater. Sci.*, v.34, p.1197-1204, 1997.
- [23]- KIM, J.Y.; KIM, Y.W.; MITOMO, M.; ZHAN, G.D.; LEE, J.G. Microstructure and mechanical properties of α -silicon carbide sintered with yttrium-aluminum garnet and silica, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.2, p.441-444, 1999.
- [24]- CHO, D.H.; KIM, Y.W.; KIM, W. Strength and fracture toughness of in situ-toughened silicon carbide, *J. Mater. Sci.*, v.32, p. 4777-4782, 1997 apud Kim, Y.W.; LEE, J.G., *J. Mater. Sci.*, v. 27, p.4746, 1992.
- [25]- KIM, Y.W.; MITOMO, M.; HIROTSURU, H., Microstructural development of silicon carbide containing large seed grains, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, n.1, p.99-105, 1997.
- [26]- DÖRRE, E.; HÜBNER, H. *Alumina, Processing, Properties, and Applications*, Ilschner and N.M. Grant, Springer – Verlag, Germany, 1984.
- [27]- CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D.P.; KINGERY, W.D. *Physical ceramics- Principles for ceramic science and engineering*, The MIT Series in Material Science and Engineering Series Statement, John Wiley & Sons, USA, 1997.
- [28]- HART, L.D. *Alumina chemicals; science and technology handbook*, In: Production processes, properties, and applications for calcined and high-purity aluminas, T.J. Carbone, p.99-108, The American Ceramic Society, Inc., 1990.
- [29]- GITZEN, W. *Alumina as a Ceramic Material*, The American Ceramic Society, Inc, USA, 1970.
- [30]- GOMES, U.U. *Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações*, UFRN, editora Universitária, RN, p.117, 1995.

[31]- VAN VLACK, L.H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, Edgard Blücher, editora da Universidade de São Paulo, 1973.

[32]- BJÖRKLUND, H. *Grain Morphology and Intergranular Structure of Si_3N_4 and Al_2O_3 Based Ceramics*, Tese de Doutorado, Chalmers University of Technology, 1996.

[33]- ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.64, n.9, p.533-538, 1981.

[34]- ZHAO, S.; ZHANG, J.; ZHAO, S.; LI, W.; LI, H. *Comp. Sci. Tech.*, v.63, Issue 7, p.1009-1014, 2003.

[35]- KINGERY, W.D. *Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics*, Advances in Ceramics, v.10, The American Ceramic Society, USA, 1984.

[36]- RICHESON, D. *Modern ceramic engineering, properties, processing and use in design*, Marcel Dekker, 1992.

[37]- BORSA, C.E.; BROOK, R.J. Fabrication of Al_2O_3 / SiC nanocomposites using a polymeric precursor, *Ceramic processing science and technology*, Ceramic transactions, v.51, H. Hausner, G.L. Messing, S.Hirano, The American Ceramic Society, p. 653-657, 1995.

[38]- STERNITZKE, M.; DERBY, B.; BROOK, R.J. Alumina/silicon carbide nanocomposites by hybrid polymer/powder processing: microstructures and mechanical properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.1, p.41-48, 1998.

[39]- CHANG, S.; DOREMUS, R.H.; SCHADLER, L.S.; SIEGEL, R.W. Hot-pressing of nano-size alumina powder and the resulting mechanical properties, *Int. Appl. Ceram. Technol.* v.1, p.172-179, 2004.

- [40]- YOSHIMURA, H.N.; MOLISANI, A.L.; SIQUEIRA, G.R.; CAMARGO, A.C.; NARITA, N.E.; CESAR, P.F.; GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânica de uma alumina de elevada pureza, *Cerâmica*, v.51, p.239-251, 2005.
- [41]- NIIHARA, K. New design concept of structural ceramic-ceramic nanocomposites, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v.99, p.974-992, 1991.
- [42]- JEONG, Y.K.; NAKAHIRA, A.; NIIHARA, K. Effects of additives on microstructure properties of alumina/silicon carbide nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, p.3609-3612, 1999.
- [43]- DENG, Z.Y.; ZHOU, Y.; BRITO, M.E.; TANAKA, Y.; OHJI, T. Effects of rare earth dopants on grain boundary bonding in alumina-silicon carbide composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.24, p.511-516, 2004.
- [44]- RICE, R. Ceramics from polymer pyrolysis, opportunities and needs- A material perspective, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.62, n.8, p.889-892, 1983.
- [45]- LEE, J.S.; YANO, T. Fabrication of short-fiber-reinforced SiC composites by polycarbosilane infiltration, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.24, p.25-31, 2004.
- [46]- COLOMBO, P.; MODESTI, M. Silicon oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer, *J. Am. Cer. Soc.*, v.3, n.6, p.573-578, 1999.
- [47]- COLOMBO, P.; GAMBARYAN-ROISMAN, T.; SCHEFFLER, M.; BUHLER, P.; GREIL, P. Conductive ceramic foams from preceramic polymers, Ultrahigh-temperature ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n.10, p.2265-2268, 2001.
- [48]- ADE, M.; HAUBELT, J. Electroconductive ceramic composites with low-to-zero shrinkage during sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.23, p.1979-1986, 2003.
- [49]- COLOMBO, P.; PERINI, K.; BERNARDO, E.; CAPETELLETI, T.; MACCAGNAN, G. Ceramic microtubes from preceramic polymers, *J. Am. Cer. Soc.*, v.86, n.6, p.1025-1027, 2003.

- [50]- GOERKE, O.; FEIKE, E.; HEINE, T.; TRAMPERT, A.; SCHUBERT, H. Ceramic coatings processed by spraying of siloxane precursors (polymer-spraying), *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.24, p.2141-2147, 2004.
- [51]- COLOMBO, P.; PAULSON, T.E.; PANTANO, C.G. Synthesis of silicon carbide thin films with polycarbosilane (PCS), *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, p. 2333-2400, 1997.
- [52]- SCHIAVON, M.A.; SORARÙ, G.D.; YOSHIDA, I.V.P. Poly(borosilazanes) as precursors of Si-B-C-N glasses: synthesis and high temperature properties, *J. Non-Cryst. Solids*, v.348, p.156-161, 2004.
- [53]- GREIL, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, p.835-848, 1995.
- [54]- SCHIAVON, M.A.; REDONDO, S.U.A.; PINA, S.R.O.; YOSHIDA, I.V.P. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, v.304, p.92-100, 2002.
- [55]- WANG, Z.C.; ALDINGER, F.; RIEDEL, R. Novel silicon-boron-carbon-nitrogen materials thermally stable up to 2200 °C, Ultrahigh-Temperature Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, p.2179-2183, 2001.
- [56]- KAKIMOTO, K.; WAKAI, F.; BILL, J.; ALDINGER, F. Synthesis of Si-C-O bulk ceramics with various chemical compositions from polycarbosilane, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n. 9, p.2337-2341, 1999.
- [57]- MONTHIOUX, M.; DELVERDIER, O. Thermal behavior of (organosilicon) polymer-derived ceramics. V: Main facts and trends, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.16, p.721-737, 1996.

- [58]- DERNOVSEK, O; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A.; ACCHAR, W.; GREIL, P. Reaction bonded niobium carbide ceramics from polymer-filler mixtures, *J. Mater. Sci.*, v. 35, p.2201-2207, 2000.
- [59]- ICHIKAWA, H. Recent advances in nicalon ceramic fibres including HI-Nicalon Types, *Ann.Chi. Sci. Mat.*, v.25, p.523-528, 2000.
- [60]- ROUXEL, T.; SANGLEBOEUF, J.C.; GUIN, J.P.; KERYVIN, V.; SORARÙ, G.D. Surface damage resistance of gel-derived oxycarbide glasses: hardness, toughness and scratchability, Ultrahigh-temperature ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n.19, p.2220-2224, 2001.
- [61]- WAN, J.; GASCH, M.; MUKHERJEE, K. In situ densification behavior in the pyrolysis consolidation of amorphous Si-N-C bulk ceramics from polymer precursors, Ultrahigh-temperature ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n.10, p.2165-2169, 2001.
- [62]- HE, J.; SCARLETE, M.; HARROD, J. Silicon nitride and silicon carbonitride by the pyrolysis of poly(methylsiladiazane), *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, n.11, p.3009-3017, 1995.
- [63]- YAJIMA, S.; HAYASHI J.; OMORI, M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength, *Chem. Lett.*, p.931, 1975.
- [64]- BILL, J.; ALDINGER, F. *Precursor – derived covalent ceramics: Synthesis, Structures and High Temperature Mechanical Properties*, J.Bill, F. Wakai, F. Aldinger, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, p.35, 1999.
- [65]- RAHIMI, A.; SHOKOLAH, P. Application of inorganic polymeric materials, *Int. J. Inorg. Mat.*, v.3, p.843-847, 2001.
- [66]- WILLS, R.R.; MARKLE, R.A.; MUKHERJEE, S.P. Siloxanes, silanes and silazanes in the preparation of ceramics and glasses, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, p.904-912, 1983.
- [67]- ROCHA, R.M. *Obtenção e Caracterização de Cerâmicas no Sistema Si-Al-O-N-C Empregando Pirólise de Misturas de Polissiloxano e Cargas*, Tese de Doutorado, Instituto

de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2004.

[68]- HARDMAN, B.; TORKELOSON, A. Silicones. In: *Encyclopedia of polymer science and engineering*, edited by, Kroschwitz J. I., USA, John Wiley & Sons, v.15, p.205-308, 1989.

[69]- CZOSNEK, C.; WOLSZEZAK, J.; DRYGÁS M.; GÓRA, M.; JANIK, J.F. Nano-SiC implantation into the structure of carbon/graphite materials made by pyrolysis (carbonization) of the precursor system coal tar pitch/poly(dimethylsiloxane), *J. Phys. Chem. Solids*, v.65, p.647-653, 2004.

[70]- GREIL, P. Polymer derived engineering ceramics; *Adv. Eng. Mater.*, p.339, 2000.

[71]- ERNY, T.; SUTTOR, D.; GREIL, P. Properties of novel polymer derived ceramic composites, *4th Europ. Ceram. Soc. Conf.*, Italy, Oct. 1995.

[72]- CORDELAIR, J.; GREIL, P. Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, p.1947-1957, 2000.

[73]- HÖRZ, M.; ZERN, A.; BERGER, F.; HAUG, J.; MÜLLER, K.; ALDINGER, F.; WEINMANN, M. Novel polysilazanes as precursors for silicon nitride/silicon carbide composites without “free” carbon, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.25, p.99-110, 2005.

[74]- MICHALET, T.; PARLIER, M.; ADDAD, A.; DUCLOS, R.; CRAMPON, J. Formation at low temperature with low shrinkage of polymer/Al/Al₂O₃ derived mullite, *Ceram. Int.*, v.27, p.315-319, 2001.

[75]- HA, J.S.; LIM, C.S.; KIM, C.S.; CHEONG, D.S. A new process for Al₂O₃/SiC nanocomposite by polycarbosilane infiltration, *Met. Chem. Physics*, p.241-245, 2002.

- [76]- SCHIAVON; M.A. *Polissiloxanos e polissilazanos como precursors de materiais cerâmicos e suas aplicações na obtenção de compósitos de matriz cerâmica*; Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- [77]- CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering- An Introduction*, John Wiley & Sons, INC, Third Edition, USA, 1994.
- [78]- GERMAN, R. *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons, 1st ed. 1996.
- [79]- GERMAN, R.M. *Sintering, In: Powder Metallurgy Science*, edited by K.H. Roll, USA, 1984.
- [80]- SHAW, N.J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models- I: Densification, *Powder Metall. Intern.*, v.31, p.16-21, 1989.
- [81]- ASHBY. M. F. A first report on sintering diagrams. *Acta Metall.*, v.22, 1984.
- [82]- KOPFSTAD, P. Electrochemical transport defect - Dependent processes. In: Kopfstad, P.; *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*, Wiley, USA, chapter 6, 1972.
- [83]- THÜMMLER, F.; THOMMA, W. The Sintering Process, *Metall. Rev.*, v.12, p.69-108, 1967.
- [84]- TEBCHERAN, S.M.; VARELA, J.A.; BRANKOVIC S.; BRANKOVIC G.; SPAGNOL, P.D.; CILENSE, M.; PERASOLLI L.; LONGO, E. Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO₂ por taxa de aquecimento constante, *Cerâmica*, v.49, p.99-109, 2003.
- [85]- VARELA, J.A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido. Parte I: modelos teóricos, *Cerâmica*, v.32, p.69-101, 1984.
- [86]- GERMAN, R. *Liquid phase sintering*, Plenum Press, USA, 1985.

- [87]- BALBO, A.; SCITI, D.; MELANDRI, C.; COSTA, A.L.; BELLOSI, A. Processing and characterization of liquid phase sintered silicon carbide, *Proceedings of the 4th International Conference on Science, Technology, and Applications of Sintering*, Grenoble, France, August 29-September 1, p.33-40, 2005.
- [88]- SOUZA, S.A. *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos*, Editora Edgard Blücher Ltda., 1974.
- [89]- QUINN, J.B.; QUINN, G.D. Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach, *J. Mater. Sci.*, v.32, p.4331-4346, 1997.
- [90]- PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part I: Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations, *Mater. Sci. Tech.*, v.5, p.865-871, 1989.
- [91]- MCCOLM, I.J. *Ceramic Hardness*, p.160, edited by Plenum Press, USA, 1990.
- [92]- MENEZES, C.A.B. *Estudo da Influência do teor de elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia-céria-ítria*, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2001.
- [93]- WARREN, R. *Ceramic-Matrix Composites*, Chapman and Hall, Inc., USA, 1992.
- [94]- CARTER, H.C.; TSVETKOV, F.V.; GLASS, C.R.; HENSHALL, D.; BRADY, M.; MÜLLER, S.G.; KORDINA, O.; IRVINE, K.; EDMOND, A.J.; KONG, S.H.; SINGH, R.; ALLEN, T.S.; PALMOUR, W.J. Progress in SiC: from material growth to commercial device development, *Mat. Sci. Eng.*, v. 61, p.1-8, 1999.
- [95]- SIERGIEJ, R.R.; CLARKE, C.R.; SRIRAM, S.; AGARWAL, K.A.; BOJKO, J.R.; MORSE, W.A.; BALAKRISHNA, V.; MACMILLAN, F.M.; BURK, A.A.; BRANDT, D.C. Advances in SiC materials and devices; an industrial point of view, *Mat. Sci. Eng.*, v. 61, p.9-17, 1999.
- [96]- GENOVA, L.A. *Efeito das variáveis de processamento nas características microestruturais e mecânicas do nitreto de silício*, Tese de Doutorado, Instituto de

Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2003.

[97]- REED-HILL, R.E. *Physical Metallurgy Principles*, W.W. Hagerty, Van Nostrand Reinhold Company, Inc., USA, p. 501, 1972.

[98]- ZHAN, G.D.; XIE, R.J.; MITOMO, M.; KIM, Y.W. Effect of β -to- α phase transformation on the microstructural development and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, p.945-950, 2001.

[99]- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica, *Cerâmica*, v.26, p.17-24, 1980.

[100]- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. A nomenclatura em análise térmica- Parte II, *Cerâmica*, v.34, p.163- 164, 1988

[101]- CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, INC, 1967.

[102]- SMITH, A.L. *Analysis of Silicones*, Wiley, USA, 1974.

[103]- CORDELAIR, J.; GREIL, P. Electrical characterization of polymethylsiloxane/MoSi₂ – derived composite ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, p.2256-2259, 2001.

[104]- SUTTOR, D.; KLEEBE, H.J.; ZIEGLER, G. Formation of mullite from filled siloxanes, *J. Am. Ceram.*, v.80, n. 10, p.2541- 2548, 1997.

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

[106]- SCHIAVON, M.A.; RADOVANOVIC, E.; YOSHIDA, I.V.P. Microstructural characterization of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder, *Powder Tech.*, v.123, p.232-241, 2002.

- [107]- JOVANOVIĆ, J.D.; GOVEDARICA, M.N.; DVORNIC, P.R.; POPOVIĆ, I.G. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes, *Polymer Degradation and Stability*, v. 61, p.87-93, 1998.
- [108]- NEGITA, K. Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: Reactivities of silicon carbide with various additives, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.69, c-308 – c-310, 1986.
- [109]- DIJEN, F.K.; MAYER, E. Liquid phase sintering of silicon carbide, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.16, p.413-420, 1996.
- [110]- GRANDE, T.; SOMMERSET, H.; HAGEN, E.; WIJK, K.; EINARSRUD, M.A. Effect of weight loss on liquid-phase-sintered silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, p.1047-1052, 1997.
- [111]- MITRA, S.; DUTTA, G.; DUTTA, I. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, p.2385-2390, 1995.
- [112]- BAUD, S.; THÉVENOT, F.; PISCH, A.; CHATILLON, C. High temperature sintering of SiC with oxides additives: I. Analysis in the SiC-Al₂O₃ and SiC-Al₂O₃-Y₃O₃ systems, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.23, p.1-8, 2003.
- [113]- TOROPOV, N.A.; BONDAR, I.A.; GALAKHOV, X.S.; NIKOGOSYAN, X.S.; VINOGRADOVA, N.V. *Ser. Khim.*, n.7, p.1162, 1964, apud Phase diagrams for ceramists, The American Ceramic Society, USA, 1969.
- [114]- MARCHI J. *Sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbetos de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos*, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2003.
- [116]- SHE, J.H. UENO, K. Effect of additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics, *Mater. Res. Bull.*, v.34, p.1629-1636, 1999.
- [117]- ROCHA, R.M.; GREIL, P.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Complex-shaped ceramic composites obtained by machining compact polymer-filler mixtures, *Mater. Res.* v.8, 2005.

- [118]- SU, B.; STERNITZKE, M. *A novel processing route for alumina / SiC nanocomposites by Si-polymer pyrolysis*, Fourth Euro Ceramics, v.4, p.109-116, A. Bellosi, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S. p. A., Italy, 1995.
- [119]- HARSHE, R.; BALAN, C.; RIEDEL, R. Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.24, p.3471-3482, 2004.
- [120]- PANTANO, C.G.; SING, A.K.; ZHANG, H. Silicon oxycarbide glasses, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* v.14, p.25, 1999.
- [121]- TRASSL, S.; MOTZ, G.; RÖSSLER, E.; ZIEGLER, G. Characterization of the free-carbon phase in precursor-derived SiC-C-N ceramics: I, Spectroscopic methods, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.85, n.1, p.239-244, 2002.
- [122]- WYNNE, K.J.; RICE, R.W. Ceramics via polymer pyrolysis, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v.14, p.297-334, 1984.
- [123]- GUMULA, T.; PALUSZKIEWICZ C.; BLAZEWICZ, M. Structural characterization of polysiloxane-derived phases produced during heat treatment, *J. Mol. Structure*, v.704, p.259-262, 2004.