

Vitor Ferreira Bindo

Avaliação do Efeito da Adição de Nanotubos de Carbonos e Vidro Borossilicato na
Sinterização de Carbetos de Silício

São Paulo
2023

Vitor Ferreira Bindo

Avaliação do Efeito da Adição de Nanotubos de Carbonos e Vidro Borossilicato na
Sinterização de Carbetos de Silício

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Frederico
Bernardo Lenz e Silva

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 17 de junho de 2023

Assinatura do autor: Vitor Ferreira Bindo

Assinatura do orientador: Guilherme Luiz

Catálogo-na-publicação

Bindo, Vitor Ferreira
AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONOS
E VIDRO BOROSSILICATO NA SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO /
V. F. Bindo -- versão corr. -- São Paulo, 2021.
78 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Sinterização 2.Carbeto de Silício 3.Vidro Borossilicato 4.Óxido de Ítrio
5.Nanocarbonos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Nome: BINDO, Vitor Ferreira

Título: Avaliação do Efeito da Adição de Nanotubos de Carbonos e Vidro Borossilicato na Sinterização de Carbetos de Silício

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cristina Aparecida Amaral Sabat
Instituição: INPE
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. VANESSA DUARTE DEL CAHO
Instituição: FATEC-SP
Julgamento: APROVADO

Prof. Dr. Guilherme Frederico B. Lenz e Silva
Instituição: USP
Julgamento: APROVADO

Dedico a minha família, minha namorada Danyela
e a mim mesmo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Olorum, os Orixás, meus guias, guardiões e mentores espirituais, por estarem comigo e não me permitir perder a fé.

A minha namorada, por estar do meu lado todo esse tempo e não me deixar desistir.

A minha família, por todo apoio oferecido.

Ao Professor Dr. Guilherme Lenz por ter me oferecido esta oportunidade e pela amizade nesse período.

Aos amigos do departamento, Andrei Scheidt, José Rubens, Patrícia Mattos, entre outros, pela amizade e conversas no período.

Ao empresário Thiago Alvares de Melo, pela oportunidade de trabalhar no projeto Embrapii.

A CAPES pela bolsa de mestrado oferecida.

A USP pela infraestrutura oferecida.

“Desaprender o que aprendeu você deve”

Mestre Yoda - O Império Contra-Ataca (1980)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo comparar dois agentes de sinterização aplicados em carbetos de silício, sendo eles vidro borossilicato (BS) e vidro borossilicato com óxido de ítrio (BSY), com reforço de nanotubos de carbono. As amostras produzidas foram pesadas e misturadas em um moinho de alta energia, posteriormente sinterizadas em um forno do tipo mufla a 1500°C por 2h. As técnicas utilizadas para caracterização das amostras foram: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para analisar a morfologia ao final do processo e da matéria-prima; Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS), para constatar os elementos químicos presentes; Ensaio de resistência a compressão, para avaliar desempenho mecânico das amostras. As amostras não apresentaram sinais de que ocorreu a sinterização, principalmente por fase líquida. Os vidros produzidos ficaram com a composição química dentro do esperado. A resistência mecânica das amostras, vai aumentando conforme se aumenta o teor de aditivos, quando comparada com a amostra sem nenhum tipo de sinterizante, sendo composta apenas de carbetos de silício. A amostra com maior resistência mecânica, onde consideramos a melhor das amostras produzidas, foi a amostra com 10% de Y_2O_3 , 10% de BSY e 0,5% de Nanotubos de Carbono, apresentando uma resistência a compressão de 59,79kgf e densidade de 3,026g/cm³.

Palavras-chave: Carbetos de Silício; Sinterização; Vidro Borossilicato; Óxido de Ítrio; Nanocarbonos

ABSTRACT

This work aims to compare two sintering agents applied to silicon carbide, namely borosilicate glass (BS) and borosilicate glass with yttrium oxide (BSY), reinforced with carbon nanotubes. The samples produced were weighed and mixed in a high energy mill, and then sintered in a muffle furnace at 1500°C for 2h. The techniques used to characterize the samples were: Scanning Electron Microscopy (SEM), to analyze the morphology at the end of the process and of the raw material; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), to verify the chemical elements present; Compressive strength test, to evaluate the mechanical performance of the samples. The samples showed no signs that sintering had occurred, mainly by liquid phase. The glass produced had the chemical composition within the expected range. The mechanical resistance of the samples increased as the additive content increased, when compared to the sample without any sintering agent, composed only of silicon carbide. The sample with the highest mechanical strength, which we consider the best of the samples produced, was the sample with 10% Y_2O_3 , 10% BSY and 0.5% of Carbon Nanotubes, presenting a compressive strength of 59.79kgf and density of 3.026g/cm³.

Keywords: Silicon Carbide; Sintering; Borosilicate Glass; Yttrium Oxide; Nanocarbons

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema da estrutura do SiC na célula unitária.	17
Figura 2 – Mineral moissanita.	18
Figura 3 – Carbetos de silício preto e verde.....	18
Figura 4 - Mercados nos quais o SiC está presente (2005).	20
Figura 5 – Exemplos de aplicação de SiC.....	21
Figura 6 - Esquema típico de um forno elétrico para produção de SiC.	24
Figura 7 – Diagrama do processo Acheson.	25
Figura 8 - Diagrama de equilíbrio de fases binário (Si – C).....	26
Figura 9 - Forno tipo Acheson de resistência em U, pertencente à SICBRAS, localizada na Bahia no Município de Simões Filho.	26
Figura 10 – Planta operacional da SICBRAS.	27
Figura 11 – Fluxograma típico do Processo Archeson.	28
Figura 12 – Pedra de Carbetos de silício preto (α -SiC).....	29
Figura 13 - Representação do esquema do processo de compactação de pós.....	30
Figura 14 - a) Efeito de pressão aplicada durante a compactação: (1) pós soltos iniciais após o enchimento, (2) rearranjo, e (3) deformação de partículas; e (b) densidade dos pós como função da pressão.	31
Figura 15 - Compactação por prensagem uniaxial simples e duplo efeito.	32
Figura 16 - Estágios da sinterização em estado sólido sendo (a) pó solto, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.....	33
Figura 17 - Esquema dos estágios de sinterização por fase líquida.....	34
Figura 18 - Energia livre padrão (ΔG°_3) versus pressão de vapor (P_M) para diversos metais a temperatura de 2400 K.	37
Figura 19 - Funções relativas dos óxidos nos vidros.....	42
Figura 20 - Rede vítrea de um vidro de boro alcalino.....	44
Figura 21 - Rede vítrea de um vidro borossilicato.	44
Figura 22 - Nanotubos de carbono de a) parede simples e paredes múltiplas com b) duas e c) várias paredes concêntricas.	45
Figura 23 - Representação da a) célula unitária dos NTC com o ângulo θ de helicidade. b) Para $\theta=30^\circ$ têm-se a geometria armchair, c) para $\theta=0^\circ$ têm-se a geometria zigzag e d) para $0^\circ<\theta<30^\circ$ têm-se a geometria chiral.....	46

Figura 24 - Moinho de facas.....	48
Figura 25 - Forno EDG-1700.....	49
Figura 26 - Cadinho de platina.	49
Figura 27 - Vidro obtido após o tratamento térmico.....	50
Figura 28 - Vidro limpo, após tratamento térmico.....	50
Figura 29 - Moinho Fritsch (planetary micro mil pulverisette 7).	51
Figura 30 - Molde utilizado na conformação das amostras.	52
Figura 31 - Prensa hidráulica uniaxial.	53
Figura 32 - Amostra após a sinterização.	53
Figura 33 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.	54
Figura 34 - Micrografia do SiC.....	58
Figura 35 - Micrografia do vidro borossilicato moído.....	59
Figura 36 - Micrografia do vidro borossilicato com Ítria moído.	59
Figura 37 - Micrografias da amostra N0.	60
Figura 38 - Micrografias da amostra BS-N1.	60
Figura 39 - Micrografias da amostra BS-N2.	61
Figura 40 - Micrografias da amostra BSY-N1.....	61
Figura 41 - Micrografias da amostra BSY-N2.....	62
Figura 42 - Micrografias da amostra BSY-N3.....	62
Figura 43 - Micrografias da amostra Y ₂ O ₃ +BSY-N4.....	63
Figura 44 - EDS do vidro BS.	64
Figura 45 - EDS do BSY.....	64
Figura 46 - EDS da amostra BSY-N2.....	65
Figura 47 - EDS da amostra Y ₂ O ₃ +BSY-N4.....	65
Figura 48 - Gráfico da resistência mecânica das amostras.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades e aplicações do carbetto de silício.....	20
Tabela 2 - Intensidade de campo dos formadores, intermediários e modificadores..	41
Tabela 3 - Propriedades físicas de vidros borossilicato.....	45
Tabela 4 – Porcentagem das massas dos materiais utilizados nas amostras.....	52
Tabela 5 - Valores da resistência mecânica das amostras.	67
Tabela 6 – Densidade geométrica das amostras.	67
Tabela 7 – Densidade por picnometria à água das amostras.	68

LISTA DE EQUAÇÕES

Reação de Formação SiC	(1)	24
Formação de Carbetos Metálicos	(2).....	36
Formação do SiC	(3).....	36
Formação de Carbetos Metálicos	(4).....	36
Equação de Força de Campo	(5).....	40
Interação entre Cations e Anions	(6)	41
Equação de Densidade por Picnometria	(7)	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. CARBETO DE SILÍCIO.....	17
2.1.1. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	19
2.1.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO	22
2.2. COMPACTAÇÃO.....	29
2.3. SINTERIZAÇÃO	32
2.3.1. SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA	33
2.3.2. SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA.....	34
2.4. ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO.....	35
2.4.1. ALUMINA E ÓXIDO DE ÍTRIO.....	38
2.5. O VIDRO.....	39
2.5.1. PROPRIEDADES DOS VIDROS.....	42
2.5.2. VIDROS BOROSSILICATOS	43
2.6. NANOTUBOS DE CARBONO	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	48
3.2. PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	48
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	51
3.3. SINTERIZAÇÃO	53
3.4. TÉCNICAS DE CARCTERIZAÇÃO	54
3.4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	54
3.4.2. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS)..	55
3.4.3. DENSIDADE.....	57

3.4.3.1. GEOMÉTRICA.....	57
3.4.3.1. PICNOMETRIA	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	58
4.2. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS)	63
4.3. RESISTÊNCIA MECÂNICA	66
4.3. DENSIDADE	67
6. CONCLUSÃO	69
BIBLIOGRAFIA	70

1. INTRODUÇÃO

O carbeto de silício é um material cerâmico que possui ligações covalentes, é sintético, com uma densidade relativamente baixa, porém este material possui um alto potencial como cerâmico avançado, onde suas excelentes propriedades mecânicas a baixa e alta temperatura, resistência ao desgaste, propriedades térmicas e resistência a corrosão tem chamado a atenção de muitos pesquisadores [1–3]. Geralmente o SiC é sinterizado via estado sólido com adição de carbono, alumínio, boro e seus compostos como B_4C , AlN , entre outros [3]. Por serem adicionados em pequenas quantidades, entre 1 e 2%, dificulta a homogeneização da mistura, prejudicando assim a densificação que não será homogênea, uma alternativa é a sinterização via estado líquido, usando óxidos como aditivos, por exemplo Al_2O_3 e Y_2O_3 [3–6].

A sinterização via fase líquida oferece a possibilidade de se obter uma maior tenacidade à fratura a partir da alta densificação obtida através da fase, geralmente amorfa, entre os grãos de SiC, formada da reação da fase líquida gerada da fusão dos aditivos utilizados com o carbeto de silício [3, 4, 6, 7].

O objetivo deste trabalho é avaliar a sinterização via fase líquida utilizando como aditivo nanotubos de carbono, óxido de ítrio e vidro comercial, visando sinterizar o material em uma temperatura abaixo de $1800^\circ C$, como trabalhos estudados utilizam [4, 5, 8–12].

Um ponto que fez o trabalho seguir esta linha, é a falta de acessibilidade a um forno que atinja estas temperaturas. Com isso optamos por utilizar o vidro, por ser um material com alta disponibilidade e sua temperatura de fusão ser dentro do limite dos equipamentos disponíveis no departamento onde o trabalho foi realizado. 50-5358

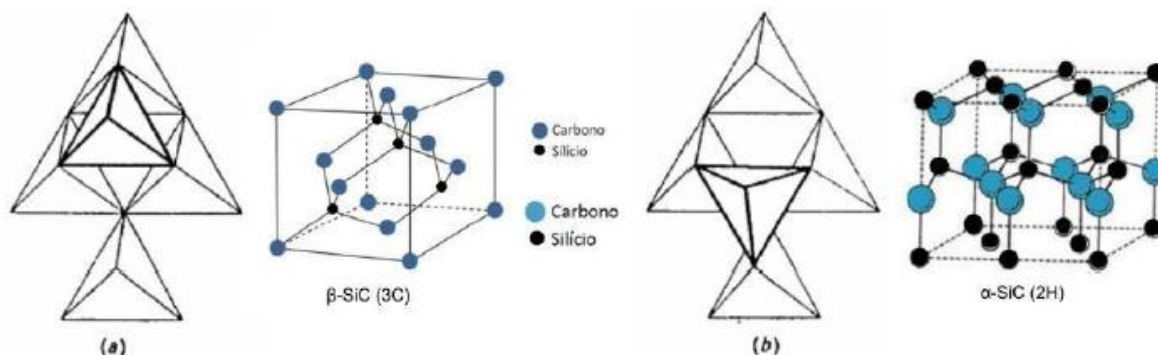
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CARBETO DE SILÍCIO

O carbeto de silício, também conhecido por carborundum, é um composto sólido constituído por carbono e silício. É um material cristalino que apresenta polimorfismo, sendo encontrado nas formas cúbica, hexagonal e romboédrica. Sua forma cúbica é caracterizada pelo carbeto de silício beta (β -SiC) e as hexagonais ou romboédricas pelo carbeto de silício alfa (α -SiC). A principal diferença entre o α -SiC e o β -SiC é devido à um deslocamento helicoidal que ocorre durante sua formação [13].

A estrutura da molécula de SiC é um tetraedro com carbono no centro e silício nos vértices (ou vice-versa) que se empilham de forma paralela (Figura 1a), no caso do β -SiC e em sequência formando camadas paralelas e antiparalelas (Figura 1b), no caso do α -SiC [13, 14].

Figura 1 - Esquema da estrutura do SiC na célula unitária.



Fonte: [14].

O carbeto de silício é raramente encontrado em seu estado natural e existe em quantidades mínimas, em lugares geológicos muito específicos, como em paredes diamantadas, crateras vulcânicas abertas e em alguns meteoritos [15]. O carbeto de silício natural foi descoberto no estado do Arizona, EUA, por Ferdinand Frederick Henri Moissan, que coletou amostras de meteoritos no “Canyon Diablo”, em 1921. Moissan identificou cristais de SiC no meteorito e por isso, em sua homenagem, o mineral recebeu o nome de moissanita [16], e está ilustrado na Figura 2. As aplicações de

carbeto de silício utilizam o mineral sintético, atualmente possível graças a Edward Goodrich Acheson, que em 1891 conseguiu produzir SiC em um forno elétrico.

Figura 2 – Mineral moissanita.



Fonte: [17]

A coloração do carbeto de silício está relacionada com a composição de sua constituição sendo que existem dois tipos básicos: o preto e o verde (Figura 3). O carbeto de silício preto é geralmente mais barato que o tipo verde. A cor verde é atribuída à presença de nitrogênio e a cor preta é devida à presença de pequenas quantidades de alumínio ou óxido de alumínio. O carbeto de silício verde é levemente mais abrasivo que o preto, por isso, rebolos fabricados com carbeto verde, apesar de possuírem praticamente a mesma dureza que os fabricados com carbeto preto, geralmente apresentam maior tenacidade que o primeiro [15].

Figura 3 – Carbeto de silício preto e verde.



Fonte: [18].

2.1.1. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

O SiC tem como principal propriedade elevada dureza, sendo superado somente pelo diamante, pelo nitreto cúbico de boro e pelo carbetto de boro. É também bastante resistente ao calor, ao desgaste e quimicamente inerte a todos os álcalis e ácidos, portanto, tornando-se assim um material cerâmico ideal que pode ser utilizado em condições extremas de operação [19].

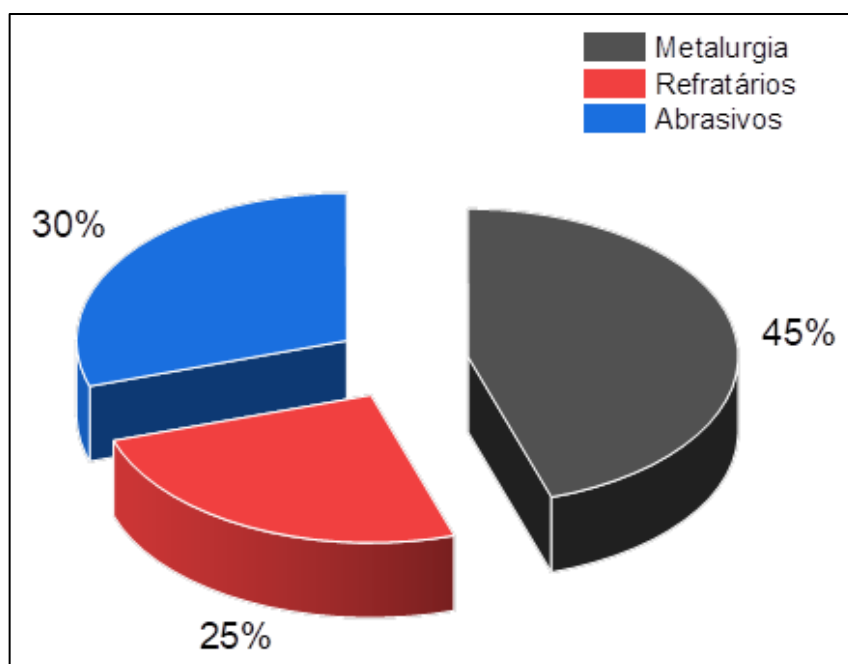
Dentre suas características, podem-se destacar [20]:

- Densidade: $3,21 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
- Calor específico: $750 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}$
- Coeficiente de expansão térmica: $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- Dureza Vickers: $29 \cdot 10^9 \text{ N.m}^{-2}$
- Dureza Mohs: 9 – 10
- Resistência típica a temperatura: 1500°C no ar, 2400°C em atmosfera inerte
- Condutividade térmica: 50 a 100 W/m K

Estas características são decorrentes das ligações covalentes entre os átomos da molécula de SiC. Além disso, a formação do carbetto de silício ocorre somente a elevadas pressões e/ou elevadas temperaturas (acima de 2100°C), por isso, uma vez sinterizado, este material se transforma em uma cerâmica extremamente forte cuja resistência é limitada apenas pela existência de falhas, grãos alongados e porosidade que possam existir em sua estrutura [15].

Os mercados em que o carbetto de silício está presente são: o de abrasivos, de refratários e da metalurgia. O mercado que possui maior volume de aplicações do SiC é o da metalurgia (Figura 4). O metalúrgico, como é chamado o material de menor pureza, possui em média de 90% SiC e é usado principalmente como aditivo na produção de aços e ferro [21]. O mercado de abrasivos é o segundo maior consumidor de carbetto de silício. Vale ressaltar que os mercados de cerâmicas avançadas e eletrônica estão em grande ascensão, com a eletrônica utilizando quase exclusivamente SiC verde por causa de sua alta pureza [21]. Nesse mercado, o primeiro LED (Light Emitting Diode) elaborado com SiC foi desenvolvido em 1907 [22].

Figura 4 - Mercados nos quais o SiC está presente (2005).



Fonte: [21] - Editado.

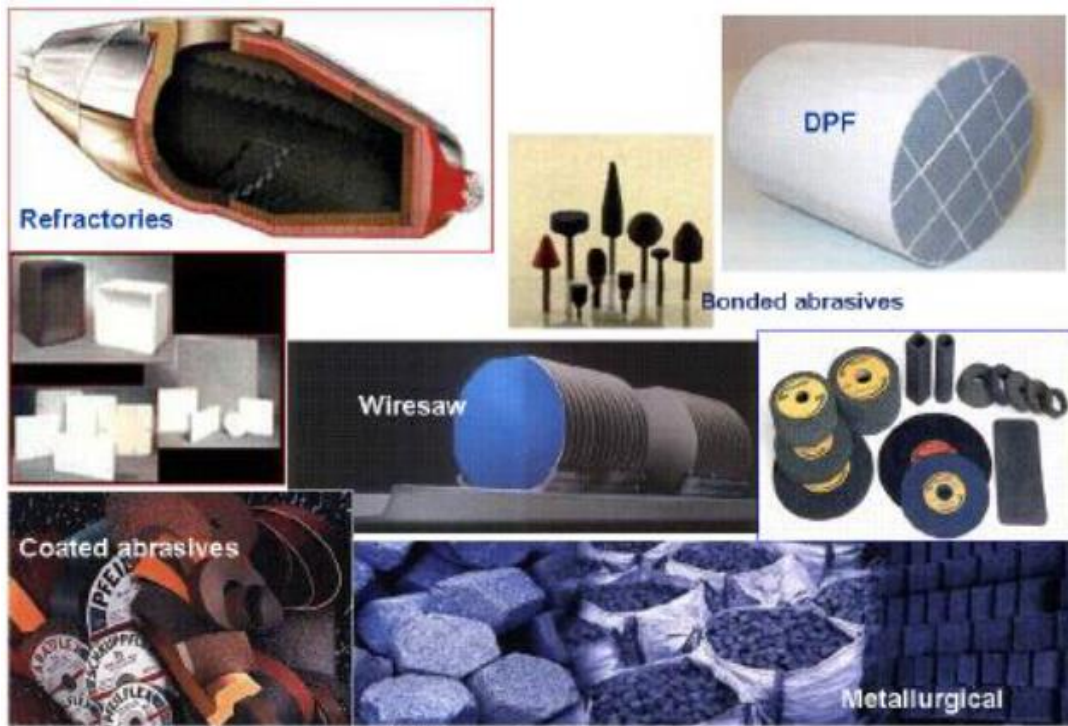
Tabela 1 – Propriedades e aplicações do carbeto de silício.

Propriedades	Aplicações
Dureza	Material abrasivo (pedra de esmeril, lixas de papel)
Alta estabilidade térmica e resistência a elevadas temperaturas	Refratários aplicados na metalurgia e indústrias pesadas
Alta resistência para irradiação e resistência a elevadas temperaturas	Tanques de combustíveis em reatores nucleares
Resistividade elétrica	Resistências
Propriedades semicondutoras	Receptores ultravioletas
Resistência a ácidos e bases, resistência à abrasão	Selos mecânicos, mancais e bicos
Elevada condutividade, alta estabilidade térmica, resistência à corrosão e abrasão	Troca de calor (tubos e proteção)

Fonte: [15, 23].

Dentre os principais produtos que levam SiC em sua composição podem-se citar: tijolos refratários, trocadores de calor, incineradores, bicos queimadores, mobília de forno concreto para siderurgia, carros torpedos, revestimentos de aeronaves espaciais, coletes de defesa pessoal, lixas em geral, rebolos, discos de corte, wire-saw, para-raios de subestação [24]. Alguns exemplos desses produtos são mostrados na Figura 5.

Figura 5 – Exemplos de aplicação de SiC.



Fonte: [25].

As expectativas futuras quanto ao crescimento do mercado de carbeto de silício no Brasil e no mundo são promissoras. Espera-se estabilidade ou até um singelo crescimento no setor de refratários, o mais importante mercado de aplicação do material. Atualmente, os volumes comercializados são pequenos na área de superabrasivos, apesar de possuírem alto valor agregado; para essa área espera-se um crescimento de mercado ainda maior. O ramo de cerâmicas avançadas tem previsão de grande crescimento especialmente nas aplicações eletrônicas, onde o segmento de semicondutores vem crescendo intensamente [24].

2.1.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO

O SiC, como já mencionado, apresenta duas fases, alfa e beta, e dentre elas diversos tipos e conseqüente variação em suas aplicações. Essa variedade proporciona a existência de diferentes rotas de processo para a sua obtenção que dependem do custo e aplicação do produto final.

Os processos de obtenção do SiC dividem-se em dois: aqueles que produzem grandes quantidades de SiC de composição química, fases e morfologia variadas, necessitando das etapas de refino, moagem e classificação; e os processos que visam obter o SiC na sua forma mais pura, com fase, morfologia e tamanho de partícula definidos.

Segundo Chen, Sem-Hua e Lin, Chun-I [26] existem basicamente 4 métodos principais utilizados na obtenção do SiC, denominados: (i) carbonização direta, (ii) deposição química por vaporização (iii) método “sol-gel” e (iv) redução carbotérmica.

Os três primeiros são mais utilizados para obtenção de SiC em partículas finas (submicron) de elevada pureza a partir de reagentes puros, o que torna esses processos caros, quando comparado com a redução carbotérmica que utiliza fontes de baixa pureza de sílica e carbono como reagentes, elementos de fácil aquisição e baixo preço [27].

O processo de carbonização direta tem como seus reagentes o silício (Si) e o carbono (C) no estado sólido apresentando-se eficiente quanto a energia necessária para obtenção do SiC, bem como quanto sua pureza. Isso é devido a reação ocorrer a partir de reagentes puros, o que gera SiC de fase β com granulometria fina ideal para o processo de sinterização como esclarece Satapathy et al., [28], ou ainda por moagem de alta energia onde o Si misturado com grafite produz partículas finas de β -SiC [29].

Os processos como “Chemical Vapor Deposition” (CVD) - deposição química por vapor - a partir do silano, e “sol-gel” a partir de alcóxidos de Si visam obter também SiC de elevada pureza, diferentes morfologias e cristalografias para aplicações específicas.

A redução carbotérmica é o método mais utilizado tanto para produzir pequenas (miligramas) como para grandes quantidades (toneladas) de SiC, variando sua pureza, polimorfismo e politipismo em função da matéria prima, temperatura, atmosfera e

sistema de aquecimento. Segundo Yung-Jen Lin e Chia-Ping Tsang [27], o mecanismo comumente aceito na formação do SiC é a reação gás-sólido entre o $\text{SiO}_{(g)}$ e o $\text{C}_{(s)}$, pois quando a SiO_2 em contato com o C está sendo reduzida, o $\text{SiO}_{(g)}$ é um produto intermediário na produção do SiC. A formação do SiC é afetada pela área de contato e o grau de mistura entre a sílica e o carbono, indicando que o carbono é constituinte decisivo na síntese do SiC por redução carbotérmica.

2.1.2.1. MATÉRIA-PRIMA

As especificações químicas e físicas exigidas das matérias-primas ou reagentes empregados na fabricação do SiC, não são as mesmas para os diversos fabricantes de SiC.

Dependendo dos teores dos contaminantes nas matérias-primas, principalmente alumínio e ferro, podem ser obtidos cristais de SiC-verde da fase β , ou SiC-preto da fase α , sendo que a produção da variedade verde somente é possível a partir de matérias-primas mais puras [30].

Observa-se que, a qualidade da matéria-prima e o controle do processo são elementos essenciais na obtenção de SiC e seus diferentes tipos, bem como sua influência no consumo de energia.

Um dos maiores problemas do processo de redução carbotérmica é o tamanho das partículas dos reagentes, determinantes no sentido de favorecer o maior número de pontos de contato entre elas, objetivando o favorecimento da reação sólido-sólido. Com o objetivo de reduzir esses problemas, não é surpresa que muito se tem feito em buscar alternativas entre os reagentes, principalmente os materiais que são fontes de carbono, a fim de melhorar, de forma geral, a eficiência na produção do SiC [31].

Existem vários trabalhos que tratam do uso de diferentes fontes de $\text{SiO}_2(s)$ e $\text{C}(s)$, na síntese do SiC, tais como: CHEN et al. [26, 32, 33], LIN et al. [27], CATTAMANCHI [34], ROMERO et al. [31], AGARWAL et al. [35], SATAPHATY et al. [28] e em destaque SUJIROTE et al. [36], que utiliza casca de arroz como fonte simultânea de SiO_2 e C, e ainda SELVAM et al. [37], que utilizam casca de coco para produzir nanofibras de SiC. Todos visam melhorar, alterando as fontes das matérias-

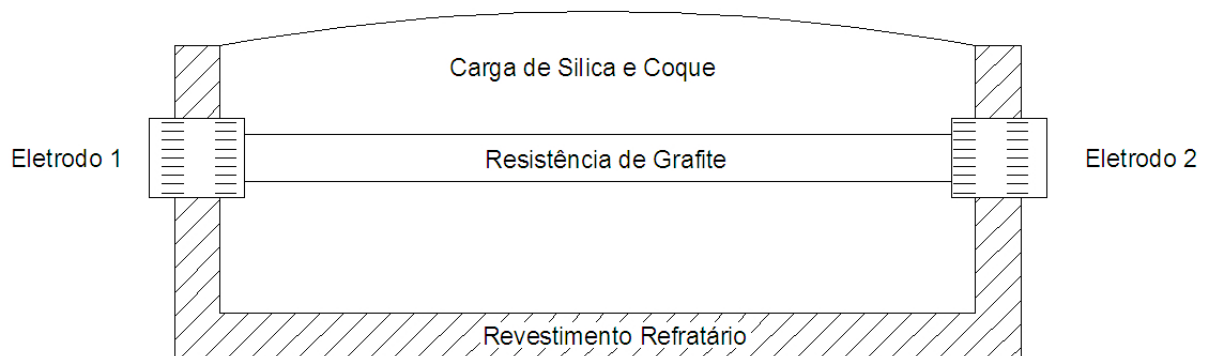
primas - principalmente do C – as variáveis termodinâmicas e cinéticas para obtenção do SiC de composição e morfologia controladas.

2.1.2.2. PROCESSO ACHESON

Gupta et al. [38], descreve o processo a partir de um forno a resistência, onde a carga, constituída da mistura de uma fonte de sílica com outra de carbono, é inicialmente disposta até a altura dos eletrodos e em seguida, unindo esses, é depositado e compactado sobre a carga, o grafite, que atuará como resistência, fazendo-se a seguir a cobertura com restante da carga que compõem-se também de material semi-convertido proveniente de operações anteriores, para atuarem, inclusive, como refratário, totalizando corridas da ordem de 125 toneladas [16].

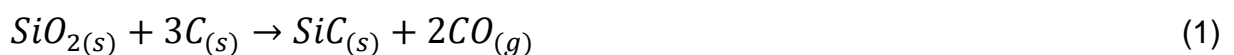
Na figura 6 é apresentado um desenho esquemático de forno típico do processo.

Figura 6 - Esquema típico de um forno elétrico para produção de SiC.



Fonte: [38] - Adaptado.

O calor é gerado pela resistência da grafite que é atravessada por grande quantidade de corrente elétrica, favorecendo a síntese do SiC segundo a reação:

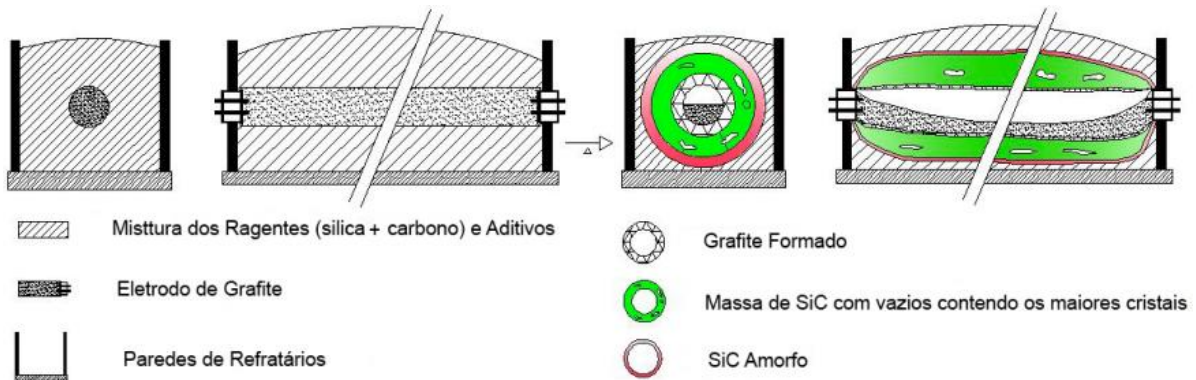


Sendo continuamente fornecido pelo eletrodo, o calor é transferido através da carga, do centro à parte externa, onde este alcança temperaturas da ordem de 2.000°C à 2.700°C, as quais dependem dos coeficientes de transferência de calor dos

materiais, aditivos que compõem a mistura, e dos gases gerados durante a reação de redução.

A seguir é mostrado na figura 7 um esboço do processo Acheson.

Figura 7 – Diagrama do processo Acheson.

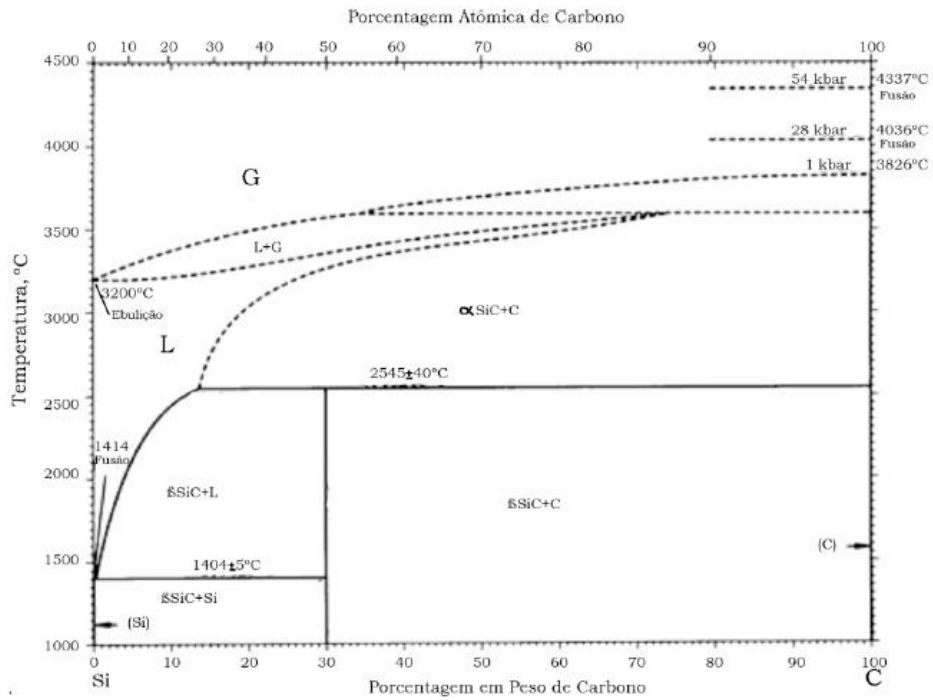


Fonte: [39].

Quando a temperatura no centro alcança 1.500°C ou mais, várias reações começam a ocorrer a fim de se obter o SiC. O monóxido de carbono(g) produzido conforme a reação (1) é queimado no topo da carga, mantendo-se o forno em operação por mais de 40 horas.

No diagrama de equilíbrio Si – C da figura 8 são apresentadas as fases que surgem com a variação da composição e temperatura.

Figura 8 - Diagrama de equilíbrio de fases binário (Si – C).



Fonte: [40].

Na figura 9 observa-se um forno de resistência em U, onde o que se vê é o SiC que envolve a resistência de grafite, ficando evidenciada a quantidade de material semi-reagido retirada, pois, com carga completa quando do início da operação, o anodo e catodo, destacados na cor laranja, estão inteiramente cobertos.

Figura 9 - Forno tipo Acheson de resistência em U, pertencente à SICBRAS, localizada na Bahia no Município de Simões Filho.



Fonte: [41].

Figura 10 – Planta operacional da SICBRAS.

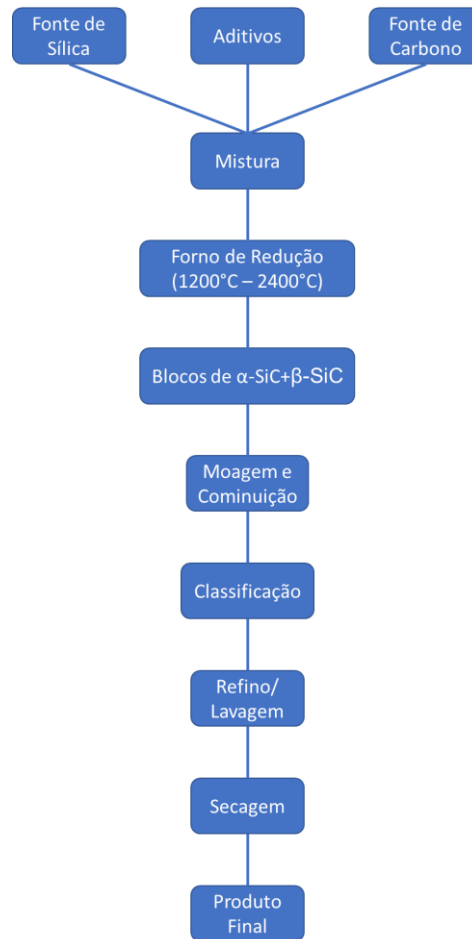


Fonte: [41].

Teoricamente a energia necessária para se produzir SiC a partir da sílica e de carbono é de 2,2kWh/kg, entretanto, a indústria utiliza atualmente de 6 a 12 kWh por quilograma de SiC produzido [38].

No processo Acheson, como citado acima, são produzidos dois tipos de carbetos de silício, quais sejam, α -SiC e β -SiC resultantes após aquecimento da carga entre 1.200°C a 2.400°C, moagem, classificação, refino ou lavagem para retirada de impurezas, e por último secagem [29], como se depreende do fluxograma do processo apresentado na figura 11. Os aditivos constituem-se de sal (NaCl) e serragem, sendo o primeiro para eliminar impurezas pela formação de voláteis resultantes da reação com o cloro, e o segundo (serragem), que após sua queima cria na carga caminhos preferenciais para escoamento dessas impurezas na forma de gás, bem como possibilita a migração de monóxido de carbono e o monóxido de silício pela carga, favorecendo a produção do carbetos de silício.

Figura 11 – Fluxograma típico do Processo Archeson.

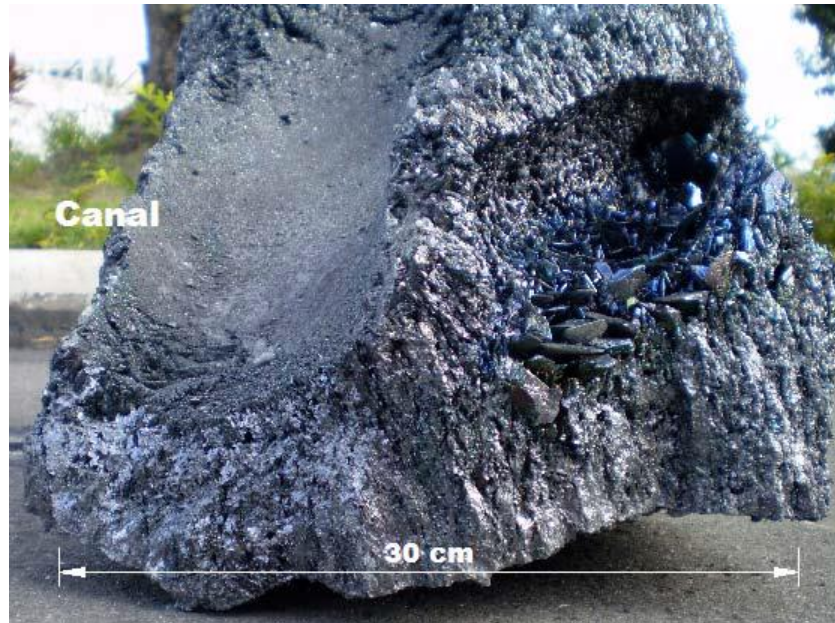


Fonte: Autor.

O carbetos de silício produzido apresenta impurezas que em função de seus teores definem sua aplicação em refratários, processos metalúrgicos, abrasivos e sinterizados. Esses elementos geralmente são Si, SiO₂, C, Al e Fe [42].

Em visita à planta industrial da SICBRAS em Simão Filho, na Bahia, foi possível observar como ocorre o processo de produção do carbetos de silício pelo processo Archeson e seus produtos resultantes da moagem, classificação e lavagem. A figura 12 mostra uma pedra de carbetos de silício preto (α -SiC) retirada após o ciclo de aquecimento e resfriamento do forno, onde se evidencia os canais formados pelo escoamento de gases gerados durante o processo de redução.

Figura 12 – Pedra de Carbetto de silício preto (α -SiC)

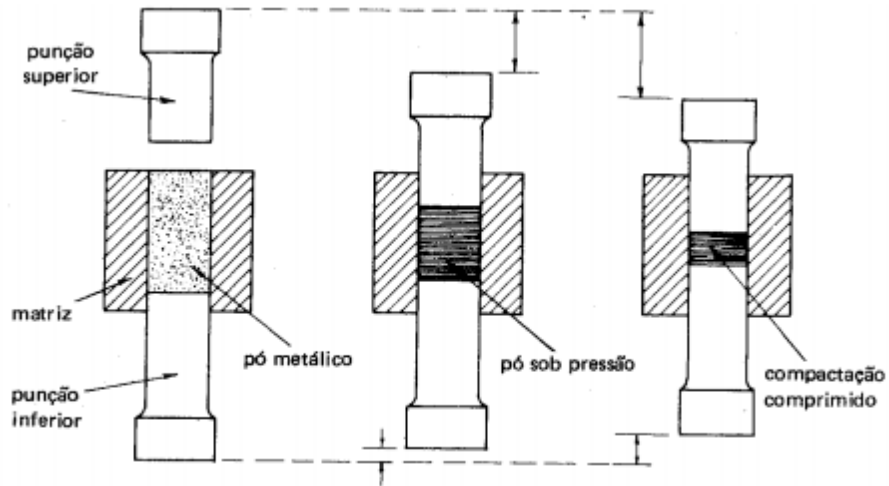


Fonte: [41].

2.2. COMPACTAÇÃO

Os principais objetivos da compactação é conformar o pó, para que tenha resistência mecânica necessária para o manuseio posterior, conferindo as dimensões finais levando em considerações que possam ocorrer alterações durante a sinterização, aumentar a densificação e facilitar a sinterização das amostras, proporcionando o contato necessário entre as partículas do pó, para que a sinterização seja efetuada de modo mais eficiente. A granulação dos pós e a tensão aplicada influenciam na compactação [43]. A figura 13 representa o esquema do processo de compactação de pós por prensagem uniaxial.

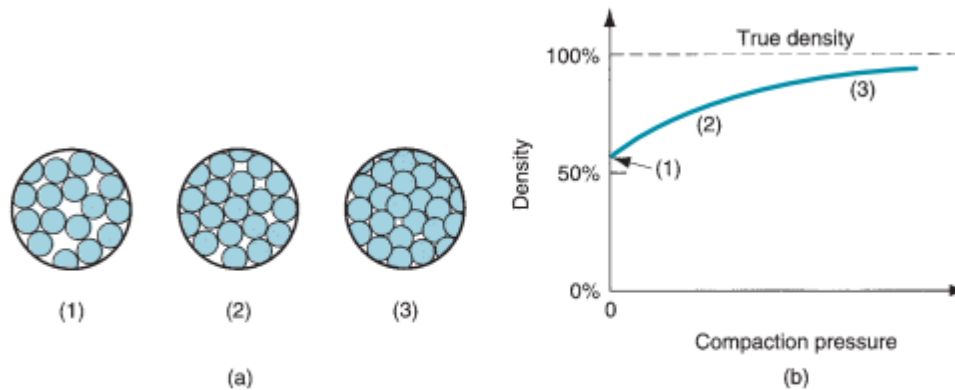
Figura 13 - Representação do esquema do processo de compactação de pós.



Fonte: [43].

Aplicando-se a pressão na matriz, tem-se o pó compactado a verde com o rearranjo das partículas, e isso significa que o material ainda não foi totalmente processado e sua densidade aparente a verde é muito maior do que a densidade aparente inicial. Como também, há a eliminação dos espaços vazios durante a enchimento do pó na cavidade da matriz. Quanto mais fino o tamanho inicial do pó, maior a área total da superfície e maior a força motriz por trás do processo. Ao aplicar a pressão de compactação, ocorre o rearranjo das partículas e logo após a deformação plástica das partículas, aumentando a área de contato entre elas e reduzindo o volume dos poros. Isto pode ser observado na Figura 14 [44].

Figura 14 - a) Efeito de pressão aplicada durante a compactação: (1) pós soltos iniciais após o enchimento, (2) rearranjo, e (3) deformação de partículas; e (b) densidade dos pós como função da pressão.

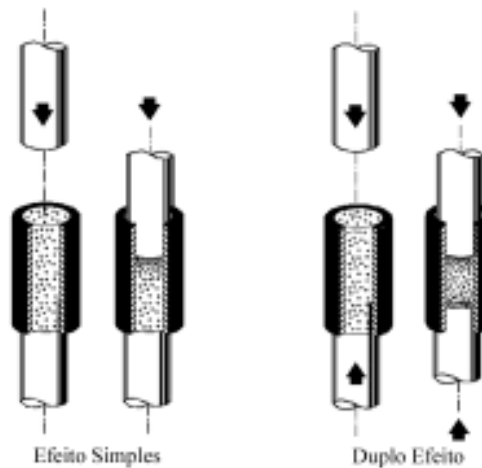


Fonte: [44].

Na prensagem uniaxial, a força é aplicada apenas em uma direção e o modo de prensagem ocorre de acordo com os parâmetros e a forma do pó utilizado, do objetivo do material final e da composição química. Na isostática, a técnica do molde úmido, o pó é conformado num molde de borracha imerso em um fluido, quando aplica-se a pressão, o fluido pressurizado transmite a pressão em todas as direções tendo como resultado uma melhor distribuição dos compactados [45, 46].

A prensagem uniaxial de ação simples é utilizada para conformar peças com espessuras pequenas e com geometria simples, já na prensagem de duplo efeito, pode ser aplicada em peças de grandes espessuras e com geometrias complexas [45]. Na Figura 15, podemos visualizar o efeito da prensagem simples e duplo efeito com melhor densificação do compactado.

Figura 15 - Compactação por prensagem uniaxial simples e duplo efeito.



Fonte: [46].

2.3. SINTERIZAÇÃO

A sinterização é uma das etapas mais importantes da metalurgia do pó. Nesta etapa, entende-se que houve um tratamento térmico a uma temperatura inferior ao ponto de fusão com tempo e temperatura controlados. As partículas de pó compactadas a verde se ligam entre si ganhando uma resistência mecânica, e adquirindo suas propriedades finais, como dureza e densidade desejadas para a sua aplicação. Ela depende de vários fatores que podem afetar os resultados finais, e com isso o processo é mais delicado e exige que tenhamos controle e conhecimento dessas variáveis que podem influenciá-las. Como por exemplo: a natureza do pó, a mistura dos pós, as características de compactação a verde que podem ocorrer na fase de consolidação, tais como porosidade, densidade e resistência a verde [43].

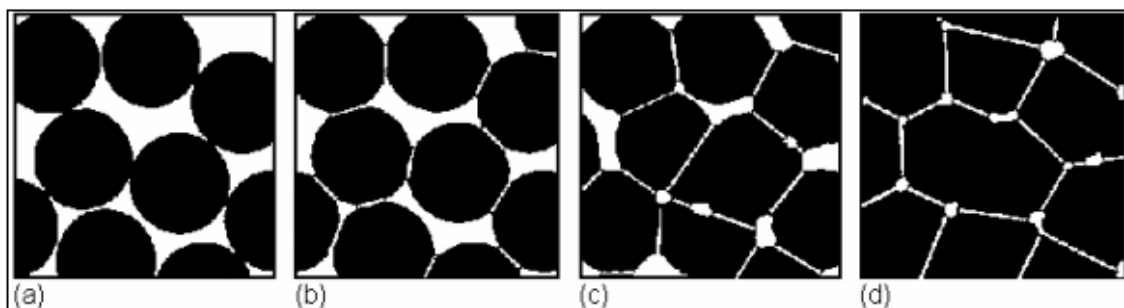
A sinterização é um fenômeno irreversível, que envolve as partículas. O fenômeno de sinterização envolve a difusão de partículas, redução de volume, diminuição de porosidade e aumento no tamanho do grão [47].

Os principais tipos de sinterização são: de fase sólida e a de fase líquida. Na primeira é possível obter este processo que vai ocorrer abaixo do ponto de fusão das fases constituintes do material controlando a porosidade e de fase líquida, a sinterização favorece a ligação de partículas metálicas entre si, diminuindo a porosidade do material [43].

2.3.1. SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA

A sinterização em fase sólida ocorre quando o processo é completamente em estado sólido, esse material é transportado sem o líquido na estrutura, tanto em material cristalino como amorfo, sendo a difusão o mecanismo de transporte de massa. Nessa fase ocorre a remoção dos poros entre as partículas, seguida de contração do corpo de prova e crescimento das partículas adjacentes formadas pelo empescoçamento [48]. Esse processo ocorre em 3 estágios, como observado na Figura 16.

Figura 16 - Estágios da sinterização em estado sólido sendo (a) pó solto, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.



Fonte: [48].

No estágio inicial, as partículas estabelecem o crescimento de vínculos chamados de pescoço. Durante este estágio ocorre uma pequena contração do material, devido a aproximação do centro das partículas, a densidade relativa do material pode ter um aumento de 50% para 60% [49].

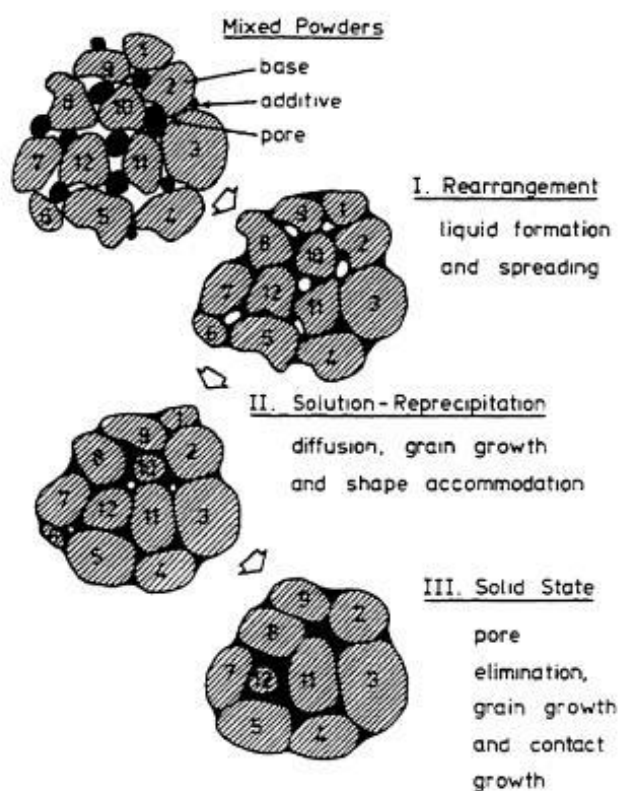
No estágio intermediário ocorre a maior parte da contração do material, formando uma rede de poros coerente na forma de cilindro interconectado, resultando em uma nova microestrutura do material, e ocorre a diminuição da porosidade [47, 49]. Estágio Final: Durante este momento os poros ficam isolados nos contornos de grãos, cada vez mais esferoidizados com uma eliminação gradual da porosidade, em alguns casos, eles os gases não se difundem e se acumulam nos poros [49].

2.3.2. SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA

Segundo Chiaverini [43] a presença de uma fase líquida ocorre quando há a combinação de alguns elementos e um deles se funde durante o aquecimento, por exemplo: mistura de cobre e estanho para a formação do bronze. Na sinterização com fase líquida obtém-se peças com pequena porcentagem de porosidade residual e máxima densidade.

Nessa fase considera-se três estágios. Na Figura 17, o primeiro estágio ocorre o movimento do rearranjo das partículas, provocando a densificação das mesmas, já no segundo estágio ocorre a dissolução das partículas sólidas no líquido e precipitação das partículas maiores, isso só acontece se houver uma solubilidade limitada do sólido na fase líquida, por fim, no terceiro ocorre a coalescência ou ligação de fase sólida. Nessa fase, se não houver uma boa umidificação, os grãos vão crescer rápido no sólido [50].

Figura 17 - Esquema dos estágios de sinterização por fase líquida



Fonte: [50].

2.4. ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

Visando melhorar a sinterização de materiais a base de SiC, Negita [51] relatou que os principais aditivos de sinterização eram encontrados, na maioria das vezes, por tentativa e erro.

Portanto, sem uma sistemática com relação a discussão dos efeitos desses aditivos nas composições dos materiais, principalmente no que tange as propriedades do mesmo.

Conforme literatura diversa, a maioria dos aditivos de sinterização foram desenvolvidas para composições de SiC de alta pureza (SiC 99,999%, para o caso de SiC obtido via deposição por vapor químico - CVD SiC) e/ou que utilizam técnicas de processamento especiais, tais como a sinterização em atmosfera a vácuo (pressureless sintering - SSiC) ou sinterização com auxílio de prensagem a quente [52].

Como dito anteriormente, a aproximação para sinterização de SiC sem pressão foi iniciada quando óxidos formadores de fase líquida foram introduzidos e temperaturas inferiores a 2000°C mostraram-se suficientes para densificar os materiais a base de SiC [53].

O papel dos aditivos para sinterização de cerâmicas covalentes pode ser considerado não somente como uma melhoria na densificação do material, mas também como elemento chave para o desenvolvimento microestrutural, sendo que as propriedades relatadas dos materiais são influenciadas pelo tipo e quantidade dos aditivos [52, 53].

Para Sciti e Bellosi [54], as propriedades de transporte da fase líquida na matriz dependem da fração volumétrica e composição química, as quais são influenciadas pelos aditivos de sinterização selecionados.

Esses aditivos podem promover a densificação do material sem perda de massa e também dispensar a utilização de “câmara de pó” (powder bed), que é uma prática não muito utilizada industrialmente [11].

Segundo Grande et al. [55], a distribuição homogênea dos aditivos de sinterização nos corpos a verde é de grande importância, pois otimiza a densidade e a microestrutura do material.

Segundo López et al. [56], inicialmente os aditivos formadores de fase líquida nas composições encontram-se localizados nos contornos de grão do carbetos de silício.

Mas somente controlar a distribuição nos compactos a verde não é suficiente, pois microestruturas heterogêneas serão obtidas caso a perda de massa não seja controlada.

Devido as características relatadas acima, aditivos de sinterização, tais como, por exemplo, metais, compostos óxidos ou não-óxidos, além de sais de nitretos, são usualmente utilizados para melhorar a densificação do SiC [51].

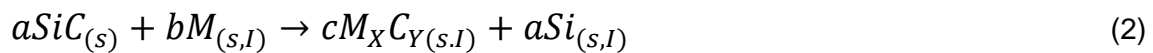
Segundo Negita [51], pode-se dizer que os principais aditivos de sinterização para materiais a base de SiC são:

- Óxidos - Al₂O₃, BeO e Óxidos de Terras-Raras;
- Metálicos - B, Al, Fe, Li e Mg.

A condição inicial para escolha ideal de um aditivo de sinterização é que este não decomponha o SiC durante o processo de sinterização a altas temperaturas.

Quando metais são adicionados para ajudar na densificação de materiais a base de carbetos de silício, reações entre metal e SiC podem ocorrer em alguns casos.

Uma importante reação para formar carbetos metálicos (M_xC_y), indicada pela Equação 2, é obtida pela subtração da reação de formação do SiC (Equação 3) a partir da reação de formação do carbetos metálicos, indicada pela Equação 4 [51].

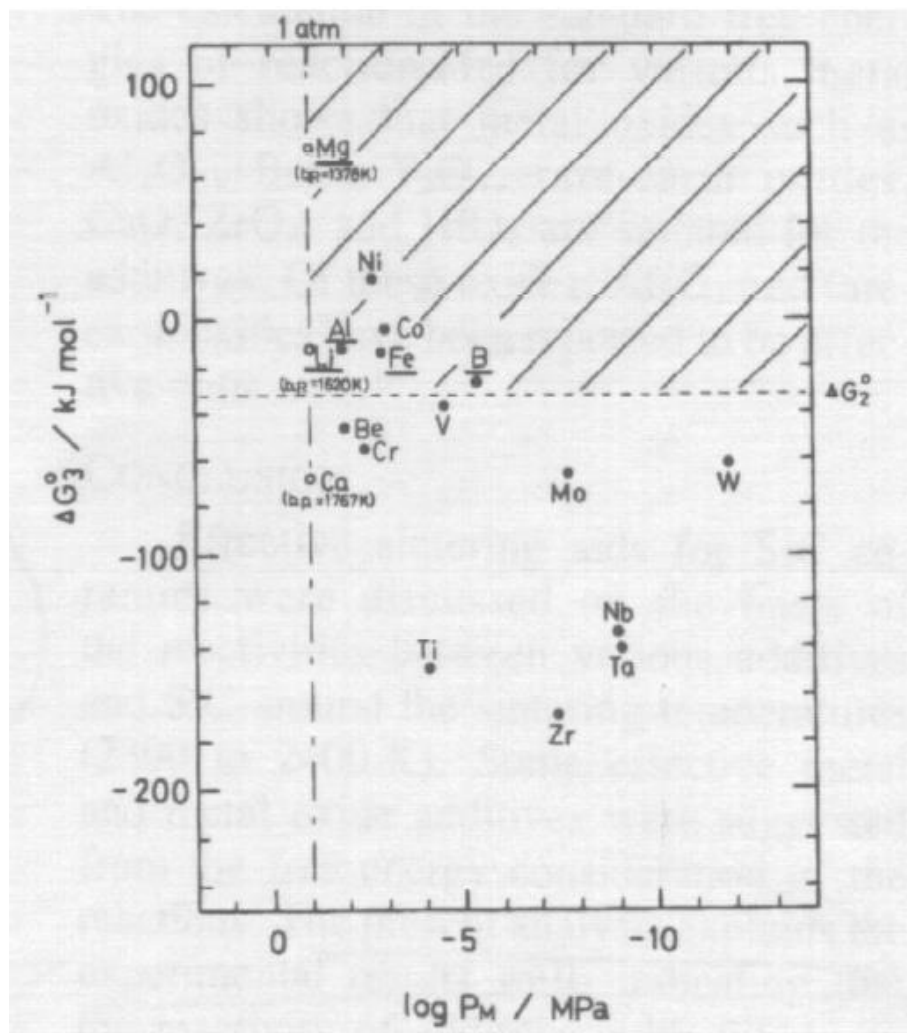


Sabendo-se que a energia livre padrão da Equação 2 (ΔG°_1) é dada pela subtração das energias livres das Equações 3 e 4 (ΔG°_3 e ΔG°_2 , respectivamente), a reatividade do SiC com os metais é caracterizada pela comparação entre ΔG°_2 e ΔG°_3 [51].

Sendo a energia livre padrão da Equação 2 dada por $\Delta G^{\circ}_3 - \Delta G^{\circ}_2$, a condição para que os carbetos metálicos não decomponham o SiC é possuir ΔG°_3 maior ΔG°_2 [51].

Em adição a reatividade dos metais Negita [51] afirmou que é necessário considerar as pressões parciais de vapor dos metais (P_M), sendo que estes devem ser estáveis e não evaporarem durante a sinterização. A Figura 18 apresenta o ΔG°_3 e respectivas pressões de vapor para diversos metais.

Figura 18 - Energia livre padrão (ΔG°_3) versus pressão de vapor (P_M) para diversos metais a temperatura de 2400 K.



Fonte: [51].

Conforme afirmação anterior, a qual mostra que a condição para que um metal seja adequado a sinterização de α -SiC é possuir ΔG°_3 maior ΔG°_2 e considerando

baixas pressões de vapor, pode-se afirmar que os metais posicionados na área hachurada são os mais indicados para se utilizar como aditivos de sinterização do SiC, sendo eles : boro (B), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e alumínio (Al) [51].

Dentre esses indicados acima, o boro é o que possui mais baixa pressão de vapor, sendo que esta característica pode ser a responsável pelo sucesso da adição de boro em materiais de SiC prensados a quente e sinterizados em atmosfera a vácuo (SSiC) [51].

Segundo Negita [51], devido a elevada pressão de vapor, Al, Fe, Ni e Co possuem forte tendência em evaporar do corpo durante o processo de sinterização. Com isto, para o sucesso destes metais como aditivo de sinterização, deve-se tomar o cuidado para que os mesmos não evaporem.

Após correta escolha do aditivo a ser utilizado, vale salientar que a adição dos materiais formadores de fase vítrea deve ser controlada para que as propriedades a altas temperaturas do SiC não degradem em virtude da formação de um contorno de grão com temperatura de dissociação mais baixa [8, 9, 12, 55, 57, 58].

2.4.1. ALUMINA E ÓXIDO DE ÍTRIO

Embora o alumínio não seja indicado isoladamente para melhorar a sinterização de materiais a base de SiC, existe um crescente interesse em sinterização via fase líquida de carbetos de silício com adição de alumina (Al_2O_3) ou simultaneamente de Al_2O_3 e Óxido de Ítrio (Y_2O_3), ou outras terras-raras, em função das facilidades geradas pela adição de tais óxidos, sendo que a principal é a possibilidade de sinterização a temperaturas próximas de 1850-1900°C [59].

Como demonstraram She e Ueno [8], diversos experimentos indicaram que SiC pode ser densificado a relativas baixas temperaturas (1850 - 2000°C) com adição de Al_2O_3 e Y_2O_3 via mecanismo de sinterização via fase líquida.

Entretanto, Rixecker et al. [11] afirmaram que a utilização de óxido de ítrio (Y_2O_3) isoladamente não é capaz de formar quantidade suficiente de fase vítrea para promover boa densificação do carbetos de silício abaixo de 2000°C.

O interesse em Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos de sinterização é proveniente da formação de três pontos eutéticos, sendo que o menor deles possui temperatura de

fusão igual a 1760°C. Isto resulta em um decréscimo da temperatura necessária para densificação do SiC, quando comparada com aquela atingida via fase sólida. Geralmente, a quantidade de Al₂O₃ e Y₂O₃ introduzida nas composições giram em torno de 7,5 a 15,0% (em peso) [8].

2.5. O VIDRO

O vidro vem do grupo de materiais cerâmicos e são largamente utilizados em indústrias de vários setores como de recipientes, janelas, lentes, prismas, fibras de vidro, fibras ópticas e etc. Há uma variedade de vidros, entre eles os mais utilizados são vidros de silicatos, que consistem predominante de óxidos de silício e outros óxidos que influenciam em suas propriedades em menor quantidade como: CaO, Na₂O, K₂O e Al₂O₃. As duas principais características desses materiais são a sua transparência óptica e a relativa facilidade com a qual podem ser fabricados [60].

O vidro pode ser definido como um sólido não-cristalino (amorfo), em um ponto de vista estrutural, do qual não possui um ordenamento estrutural periódico e simétrico, a médias e longas distâncias, tendo somente um ordenamento a curtas distâncias, que exhibe um fenômeno de transição vítrea [61].

O vidro possui uma estrutura desordenada a longa distância entre 1,0 -1,5 (nm), ou seja, não existe a repetição da célula unitária, característica de um material cristalino, mas pode haver um certo ordenamento a curta distância, como por exemplo, dos tetraedros de SiO₂, que se ligam de forma aleatória [62]. Este aspecto diferencia um material amorfo de um vítreo, pois, apesar dos dois termos serem usados como sinônimos, o termo amorfo define materiais onde não existe sequer o ordenamento a curta distância. Pode-se, por exemplo, ter um material amorfo obtido por evaporação, material este que não é um vidro, pois não apresenta a transição vítrea [63].

É possível usar várias técnicas para produzir um vidro, como tais como sol-gel, evaporação e fusão. Muitos dos avanços no desenvolvimento dos vidros estão presentes na literatura [64]. Em sua grande maioria, é produzido pela fusão dos seus componentes, em altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. A taxa de resfriamento utilizada é primordial para que as unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem, ou seja, antes que ocorra a cristalização.

A base estrutural para a formação de vidros óxidos por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen [65], no qual sugere que o arranjo atômico em vidros deveria ser caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentasse ausência de simetria e periodicidade, ou seja, que as moléculas estejam dispostas ao acaso. A presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional é o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro.

Segundo Shelby [66], as composições de elementos para produção de um vidro podem ser classificadas por Zachariasen [65] em três classes: formador, modificador e estabilizador.

Os formadores de vidro são os responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida aleatória. Uma das características desse grupo chamados de formadores de rede vítrea é que estes possuem baixa entropia de fusão. Os óxidos B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 devem ser destacados como verdadeiros formadores de reticulado, pois são capazes de formarem sólidos não-cristalinos sozinhos [67].

Os modificadores têm a função de reduzir a temperatura de fusão para que estes possam ser trabalhados a um custo de produção menor. Óxidos como Y_2O_3 , MgO , CaO , PbO , Na_2O são classificados como modificadores de rede [68].

Os óxidos estabilizadores não possuem capacidade de formar um reticulado sozinho, porém quando adicionado a um reticulado já existente, podem fazer o papel do formador. Todavia, podem ser modificadores também ajudando a romper as ligações da estrutura diminuindo o ponto de fusão. Segundo Askeland [68], os óxidos TiO_2 , ZnO , BeO , PbO_2 e Al_2O_3 são considerados estabilizadores.

Para classificar os óxidos em formadores, modificadores e estabilizadores é utilizada a equação de força de campo (F) mostrada abaixo [69].

$$F = \frac{Z}{r^2} \quad (5)$$

Onde Z é a valência do cátion e o r o seu raio iônico.

Os cátions formadores possuem altos valores de F e fortes ligações covalente são formadas. Nos cátions modificadores observam-se baixos valores de F e eles apresentam ligações predominantemente iônicas [69].

A estrutura básica de rede estrutural do borossilicato consiste em tetraedros BO_4 interligados. A adição de Li_2O no sistema vítreo borossilicato introduz defeitos

coordenados juntamente com íons de oxigênio não ponte (NBO) e que também atua como modificador de rede quebrando B-O-B e ligações Si-O-Si [70].

Dietzel [71] ampliou o conceito de Zachariasen aplicando-se a influência da interação de forças existentes entre cátions e ânions ao longo do processo de resfriamento dos vidros utilizando-se da força de atração e repulsão de cargas em função da distância. Ele introduziu o termo “intensidade de campo” (F) para caracterizar o efeito para um único cátion, mostrando que o ânion seja o oxigênio. Sendo assim, a interação de forças entre cátions e ânions (F) durante a solidificação de uma mistura é expressa por:

$$F = \frac{Z_C}{a^2} \quad (6)$$

Onde:

F = Força de interação entre cátions e ânions ou intensidade de campo

Z_C = Valência do cátion

a = raio do cátion + raio do O^{2-} ($r_C + r_{O^{2-}}$).

A tabela 2 mostra a relação entre a classificação de Zachariasen (Formadores, estabilizadores e modificadores) e o modelo de intensidade de campo proposto por Dietzel. A intensidade de campo dos formadores varia entre 1,5 a 2,0, os estabilizadores de 0,5 a 1,4 e os modificadores será menor que 0,5. A intensidade de campo (F) aumentada resulta em alta energia de ligação entre cátion – oxigênio. O conceito proposto por Dietzel [71] ajuda compreender melhor o comportamento de uma composição vítrea que não poderia ser entendido baseado somente na classificação de Zachariasen [65].

Tabela 2 - Intensidade de campo dos formadores, intermediários e modificadores.

Elementos	Intensidade de campo
Formadores de rede	1,5 a 2,0
Estabilizadores de rede	0,5 a 1,4
Modificadores de rede	0,4

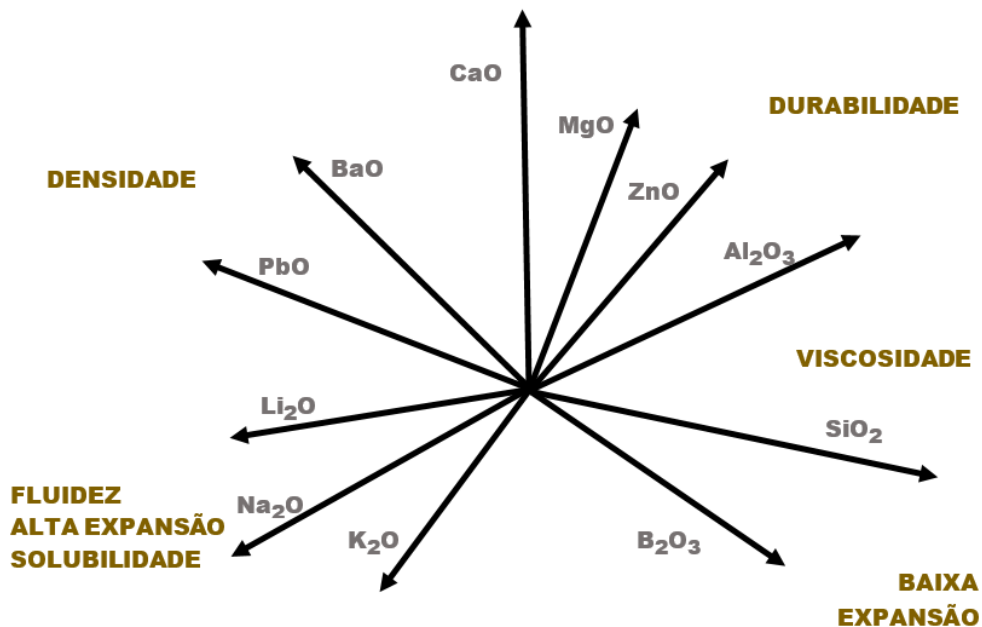
Fonte: [71].

2.5.1. PROPRIEDADES DOS VIDROS

As propriedades dos vidros dependem de suas características estruturais, que por sua vez, estão condicionadas a sua composição química, sua concentração e a forma como foram resfriados. Devido à vasta faixa de composição química dos vidros, onde a maioria dos elementos da tabela periódica pode ser incorporada, estes apresentam uma ampla variação de propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, elétricas e químicas. São essas propriedades que determinam a aplicação dos materiais vítreos tanto na confecção de objetos utilizados no cotidiano, como janelas, lâmpadas, objetos de decoração, utensílios de cozinha, como em diversos equipamentos eletroeletrônicos, televisores, fogões, monitores de vídeo, entre outros.

A Figura 19 mostra qualitativamente a relação entre as propriedades e os óxidos componentes de um dado vidro [72].

Figura 19 - Funções relativas dos óxidos nos vidros.



Fonte: [72] - Adaptada.

A viscosidade de um vidro é outra propriedade importante sob o ponto de vista da tecnologia empregada na elaboração e conformação do vidro. Ela determina as condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem (remoção de bolhas), temperatura máxima de utilização e taxa de

devitrificação [73]. Em processos contínuos e automatizados utilizados na indústria vidreira, as máquinas de conformação devem ser alimentadas com vidros a uma viscosidade constante. A cristalização será fortemente impedida se o fundido apresentar uma viscosidade alta na temperatura de fusão ou apresentar uma variação rápida com a temperatura [74].

2.5.2. VIDROS BOROSSILICATOS

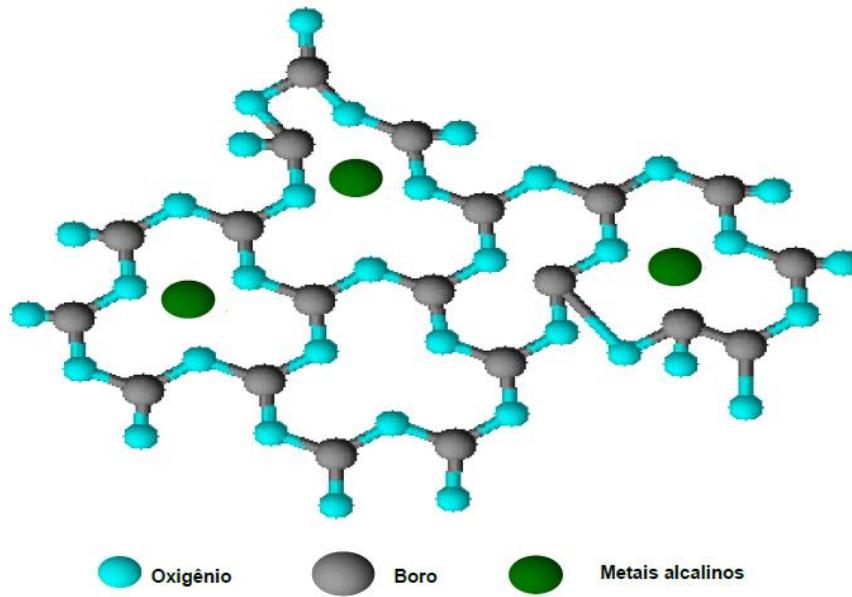
Vidros borossilicatos são utilizados em aplicações que vão desde vidros de laboratório, vidros ópticos e de vedação, produtos de mesa que podem ser levados ao forno [72, 75, 76]. Apresentam alta resistência ao choque térmico e ao ataque químico.

De acordo com Akerman [72], o óxido de boro por ser um óxido formador, tem a capacidade de formar uma rede vítrea depois de aquecido até sua temperatura de fusão (460°C), seguida do resfriamento. Porém, ao contrário da rede tridimensional da sílica vítrea, o óxido de boro vítreo é composto de uma rede de triângulos boro-oxigênio.

Em vidros silicatos com baixo teor de alcalinos a altas temperaturas, o boro mantém sua coordenação trigonal plana, que diminui a coesão tridimensional da estrutura de vidros ao silicato. Devido a isso, este é frequentemente utilizado como fluxante em substituição aos óxidos alcalinos. Uma vez que íons formadores de rede aumentam menos o coeficiente de expansão térmica do que íons modificadores de rede, o óxido de boro é frequentemente utilizado como agente fluxante em vidros comerciais, nos qual permite ter uma maior resistência ao choque térmico. Os vidros de boro alcalino, como por exemplo o vidro borato de lítio são de natureza higroscópica e, por conseguinte, a sua estabilidade é um problema para aplicações técnicas. A durabilidade química destes vidros pode ser aumentada com a adição de sílica. Foi relatado que, a densidade, transição vítrea e condutividade elétrica dos vidros borato de lítio são influenciados pela irradiação gama [77], pois a irradiação gama provoca alterações estruturais, que incluem, defeitos eletrônicos e quebra de ligação estrutural e segundo Shelby [78] a ligação de boro-oxigênio é afetada pela irradiação gama, provocando aumento da densidade.

Pode-se observar a estrutura de uma rede de vidro de boro alcalino na Figura 20.

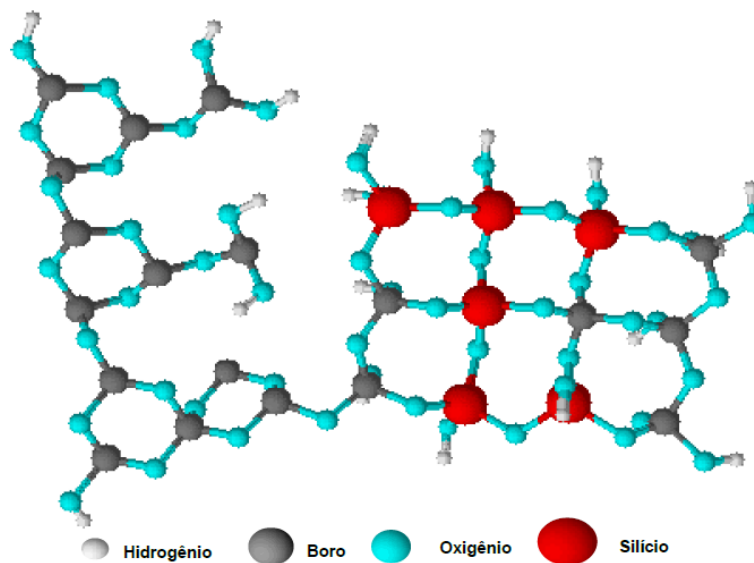
Figura 20 - Rede vítrea de um vidro de boro alcalino



Fonte: [79] - Adaptado.

Na Figura 21 é possível ver a rede vítrea do borossilicato.

Figura 21 - Rede vítrea de um vidro borossilicato.



Fonte: [80].

A empresa de vidros, chamada Corning [81], possui em sua linha de produção de vidros do tipo borossilicato, informações das características importantes desse composto, conforme apresentado na tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físicas de vidros borossilicato.

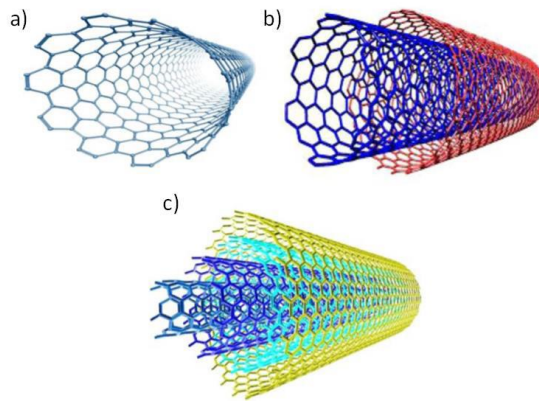
Coefficiente de expansão térmica	32,5x10 ⁻⁷ °C ⁻¹
Ponto de deformação	510 °C
Ponto de recozimento	560 °C
Ponto de amolecimento	821 °C
Densidade	2,23 g/cm ³
Módulo de Young	6,4x10 ³ Kg/mm ²
Choque térmico máximo	160 °C

Fonte: [81].

2.6. NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono (NTC) são estruturas tubulares compostas unicamente por átomos de carbono unidos por ligações covalentes do tipo sp² formando hexágonos arranjados em forma semelhante a uma colmeia. Essas estruturas foram descobertas por Iijima [82] com a descarga por arco de um alvo de grafite em um método similar ao utilizado na época para síntese de fulerenos. Ele observou por microscopia eletrônica de transmissão que essas estruturas tubulares possuíam diâmetros nanométricos e eram formadas por folhas de grafeno enroladas em formato cilíndrico, além de que, cada tubo poderia ser formado por uma única folha (singlewall) ou diversas (multiwall) enroladas de forma concêntrica, como mostrado na Figura 22.

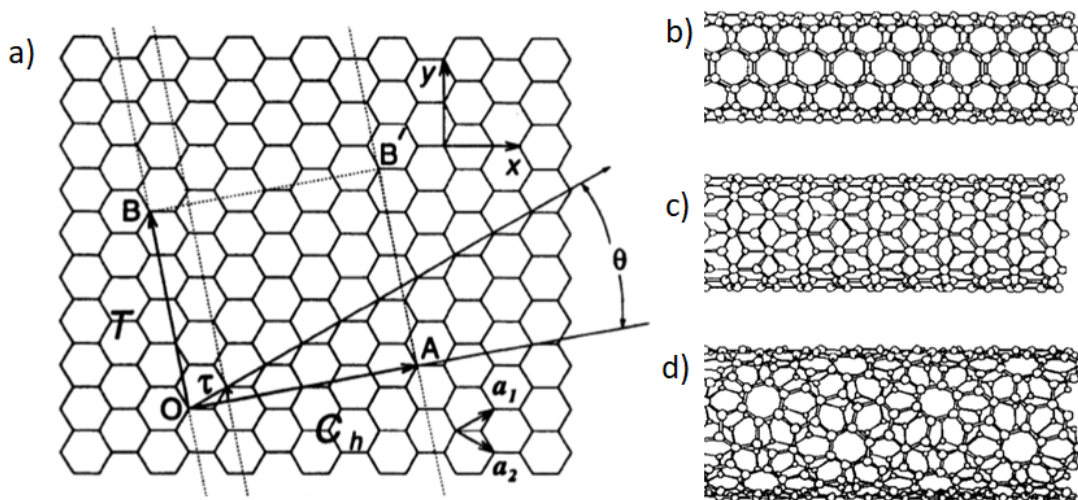
Figura 22 - Nanotubos de carbono de a) parede simples e paredes múltiplas com b) duas e c) várias paredes concêntricas.



Fonte: [83].

Os nanotubos de carbono são caracterizados também pela sua helicidade como armchair, zigzag e chiral, como mostrado na Figura 23., e essa helicidade juntamente ao diâmetro são os fatores decisivos nas propriedades dos nanotubos de carbono.

Figura 23 - Representação da a) célula unitária dos NTC com o ângulo θ de helicidade. b) Para $\theta=30^\circ$ têm-se a geometria armchair, c) para $\theta=0^\circ$ têm-se a geometria zigzag e d) para $0^\circ < \theta < 30^\circ$ têm-se a geometria chiral.



Fonte: [84].

Devido às suas características peculiares, os nanotubos de carbono possuem propriedades únicas que lhe permitem a aplicação em diferentes áreas. Suas ligações entre átomos de carbono do tipo sp^2 conferem aos NTCs boa rigidez mecânica e alta resistência à força axial, além do seu elevado módulo de elasticidade, características essas que mostram ser muito interessantes, por exemplo, para a aplicação de NTCs

no reforço de compósitos [85]. A respeito de suas propriedades térmicas, os nanotubos de carbono individualmente possuem excelente condutividade, com valores próximos à condutividade térmica do grafite e do diamante [86], porém, essa condutividade é reduzida para os filmes de nanotubos de carbono e são maiores quanto maior for o grau de alinhamento, sendo ainda aproximadamente uma ordem de grandeza maiores que a condutividade dos metais [87]. A condutividade elétrica dos NTC de parede simples, por sua vez, está relacionada principalmente ao diâmetro dos tubos e helicidade das paredes, podendo ter caráter condutor ou semicondutor, enquanto a condutividade dos de parede múltiplas sofre também a interferência das interações entre as paredes [88]. Nanotubos de carbono, quando condutores, possuem condutividade elétrica próxima ou até superior à dos metais, o que motiva grande parte das aplicações desse material. São exemplos o uso em compósitos poliméricos para melhoramento de propriedades elétricas [89], aplicação em baterias de íons de lítio e chumbo-ácido [90], desenvolvimento de super capacitores [91], entre outras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Carbetto de silício (Saint Gobain / Importado da Noruega) <325#;
- Óxido de Ítrio da Sigma-Aldrich com teor de 99%;
- Nanotubos de carbono, grau industrial, multiwall (catalisado com ferro), fornecido pela Cheap-Tubes/EUA – a partir de produção na China (50 nm de diâmetro);
- Vidro borossilicato comercial, material obtido a partir de vidrarias quebradas no laboratório.

3.2. PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O vidro borossilicato foi moído em um moinho de facas, figura 24, onde posteriormente foi fundido em um cadinho de platina em um forno EGD-1700, há 1600°C por 2h.

Figura 24 - Moinho de facas.



Fonte: Autor.

Figura 25 - Forno EDG-1700.



Fonte: Autor.

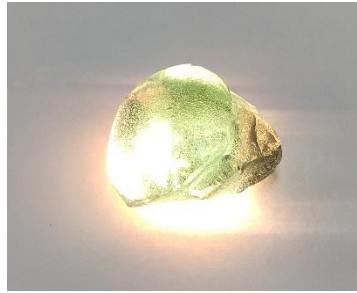
Após o término das 2 horas, o vidro fundido no cadinho foi resfriado em água, dando um choque térmico no vidro, fraturando e facilitando sua remoção do cadinho.

Figura 26 - Cadinho de platina.



Fonte: Autor.

Figura 27 - Vidro obtido após o tratamento térmico.



Fonte: Autor.

Como pode ser observado na figura 27, vidro obtido apresenta uma coloração esverdeada, o que indica uma contaminação, esta pode ter sido proveniente da etapa de moagem que o material passou, como as partes do equipamento utilizado são de aço e apresentavam áreas de oxidação, consideramos que o elemento que estava fornecendo essa cor ao vidro seria o ferro. Para remover esse contaminante o vidro moído foi atacado com uma solução de ácido clorídrico (HCl), em seguida passou por uma filtragem, o material retido nesta etapa foi misturado com água, a fim de limpar o resto da solução ácida e um residual de cloreto ferro que possa ter ficado no material. Feito isso, o vidro passou por uma nova filtragem, o material retido foi seco em estufa a 120°C.

Com o vidro seco, ele foi colocado novamente no cadinho de platina para um novo tratamento, nas mesmas condições que foi utilizada anteriormente.

Figura 28 - Vidro limpo, após tratamento térmico.



Fonte: Autor.

Como a figura 28 mostra, o vidro após ataque ácido não apresenta coloração a olho nu, o que evidencia uma possível remoção do contaminante.

Com parte do vidro purificado, foi feita uma mistura com o óxido de ítrio, onde, foi adicionado 10% (em massa) de Ítria a massa de vidro limpo. Após isso, a mistura foi levada para fusão, a fim de homogeneizar os elementos adicionados. Foram mantidos os parâmetros do tratamento anterior, como temperatura, patamar e choque térmico.

Com os vidros prontos, eles foram cominuidos em um moinho planetário de alta energia (Fritsch – planetary micro mil pulverisette 7), em jarro e esferas de alumina de 15 mm, por 10 minutos. O pó resultante foi utilizado na preparação das amostras.

Figura 29 - Moinho Fritsch (planetary micro mil pulverisette 7).



Fonte: Autor.

3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A composição das amostras que foram feitas para este trabalho segue a Tabela 4. Onde:

BS – Vidro borossilicato;

BSY – Vido borossilicato com 10% (em massa) de óxido de ítrio;

Y_2O_3 +BSY – Amostra com adição de óxido de ítrio e vidro BSY.

Tabela 4 – Porcentagem das massas dos materiais utilizados nas amostras.

	% - Fundente		% - NTC
N0	0,00		0,00
BS – N1	1,00		0,10
BS – N2	5,00		0,10
BSY – N1	1,00		0,10
BSY – N2	5,00		0,10
BSY – N3	10,00		0,50
Y₂O₃+BSY – N4	Y ₂ O ₃ – 10,00	BSY – 10,00	0,50

Fonte: Autor.

Todas as matérias-primas, SiC, o vidro e o nanotubo de carbono foram pesadas, visando chegar a 2 gramas por amostra, foi adicionado 5% (em massa) de cola PVA a mistura para conferir maior resistência verde as amostras. A mistura, destes elementos, foi feita no moinho SPEX 8000M Mixer/Mill, em um jarro de teflon e esferas de vidro de 2,5 mm.

As amostras foram prensadas uniaxialmente em uma prensa isostática, com uma carga de 7 toneladas. O molde possui 11,10 mm de diâmetro.

Figura 30 - Molde utilizado na conformação das amostras.



Fonte: Autor.

Figura 31 - Prensa hidráulica uniaxial.



Fonte: Autor.

3.3. SINTERIZAÇÃO

As amostras, após a conformação, foram sinterizadas em um cadinho de grafite, com negro de fumo, para evitar a degradação do SiC e do nanotubo de carbono.

Foi utilizado o forno EDG-1700 para o tratamento térmico, à 1500°C por 2h.

Figura 32 - Amostra após a sinterização.



Fonte: Autor.

3.4. TECNICAS DE CARCTERIZAÇÃO

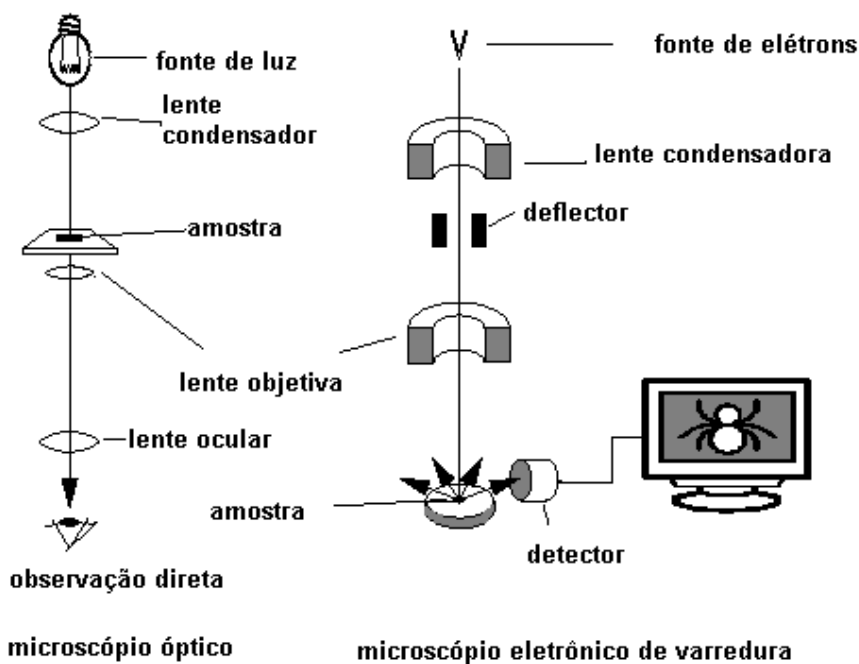
3.4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante, pois permite:

- Entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- Prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca, como mostra a figura 33 [92].

Figura 33 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: [92].

O método consiste em acelerar elétrons contra a superfície da amostra a ser estudada. Estes elétrons são provenientes de um filamento catódico aquecido e que viajam em direção ao anodo após serem acelerados por uma diferença de potencial de 0,5 a 30 kV. Estes elétrons são acelerados através de uma coluna em vácuo onde passam por duas lentes objetivas e condensadoras que reduzem o tamanho do diâmetro do feixe. Assim, o propósito destas lentes é reduzir a área que o feixe atinge a amostra para alguns nanômetros (50 a 100 Å). A incidência destes elétrons na amostra resulta na emissão de elétrons secundários de baixa energia, de regiões mais superficiais da amostra, que são coletados por um detector. A emissão desses elétrons é maior nas regiões de quinas e pontas mais agudas do que em superfícies planas, pois sua emissão é altamente dependente de pequenas inclinações da superfície da amostra. O contraste das imagens é, portanto, obtido pela diferença de intensidade destas duas regiões, sendo esta proporcional ao número de elétrons secundários coletados. O feixe colimado de elétrons varre uma área retangular pré-selecionada na superfície da amostra, ao mesmo tempo em que coleta os sinais do detector projetando-os em forma de imagem no monitor do aparelho [92].

Como resultado o MEV permite aumentos de até 400.000 vezes, e limite de resolução de 1 a 4 nm [93]. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado da grande profundidade de foco.

Materiais não condutores acumulam cargas negativas na superfície, à medida que o feixe de elétrons incide na amostra gerando distorções e instabilidades severas impossibilitando a formação de imagens nítidas. Para observar essas amostras não condutoras no MEV são depositadas camadas finas de material condutor, normalmente ouro ou carbono, eliminando o acúmulo de energia na superfície. Outra forma de minimizar esse efeito é reduzir a energia do feixe de elétrons primário [93].

3.4.2. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS)

A técnica de EDS apesar de ser uma análise espectroscópica, tem seus resultados usualmente apresentados juntos com os da microscopia eletrônica de transmissão (MET), devido à disponibilidade de caracterização dos equipamentos [94].

Para a obtenção dos espectros de EDS são utilizados microscópicos eletrônicos que possuem equipamentos de microanálises acoplados, que permitem a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrômetros [94]. Logo estas informações qualitativas e quantitativas sobre os elementos presentes podem ser determinadas devido às captações dos raios-X.

Radiações eletromagnéticas, que se propagam no ar ou vácuo, são produzidas devido ao bombardeamento de um material metálico que possui um alto número atômico como, por exemplo, o tungstênio. Resultando assim na produção de radiação X por freamento ou ionização [95]. Característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra [94].

Sabe-se que quando um feixe de raios-X atinge um material estes podem ser espalhados elasticamente, sem que ocorra perda de energia pelos elétrons de um átomo, logo este fenômeno é denominado de dispersão ou espalhamento coerente. Assim após a colisão com o elétron o fóton de raios-X muda sua trajetória, mas mantendo a mesma fase e a energia do fóton incidente. Logo se pode afirmar que a onda eletromagnética será absorvida rapidamente pelo elétron e reemitida, desse modo cada elétron atua como um centro de emissão de raios-X [96, 97].

Baseando-se na definição física anterior e a partir dos raios-X característicos é possível obter um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não homogênea. Assim, geralmente quando um elétron de um determinado feixe primário interage inelasticamente com uma amostra removendo desta um elétron de sua camada interna (K, L, M, N) ele deixará o átomo em um estado excitado de energia permitindo assim que um elétron de uma camada mais energética possa decair com o objetivo de preencher o vazio [98]. Como este decaimento ocorre com a emissão da energia na forma de um fóton de raios-X as diferenças de energia em questão são denominadas de raios-X e com estas é possível identificar o elemento que está emitindo a radiação [94].

Portanto quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e ao voltarem para o estado fundamental emitirem fótons com energias características do átomo [99].

Logo os fótons podem ser identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X que se encontra localizado dentro da câmara de vácuo [99]. Desta maneira o conjunto hardware e software do sistema podem adquirir os

resultados e gerar um espectro relativo ao número de contagem em função da energia, em keV, identificando assim os possíveis elementos químicos presentes na amostra [99].

3.4.3. DENSIDADE

3.4.3.1. GEOMÉTRICA

Para avaliar a compactação e sinterização, as medidas de densidade das amostras foram realizadas pelo método geométrico antes e depois da sinterização. Para as medidas de diâmetro e espessura das amostras foram realizadas cinco medidas e utilizada a média. Usou-se uma balança de precisão da marca SHIMADZU e um paquímetro para determinar as medidas geométricas dos corpos de provas.

3.4.3.1. PICNOMETRIA

Esse método consiste na determinação da densidade real de materiais sólidos por meio da medição da massa e do volume do sólido em um balão volumétrico de fundo chato, denominado picnômetro, utilizando água. As etapas do procedimento são: pesar o picnômetro vazio (A_1), pesar o picnômetro com amostra (A_2), pesar o picnômetro com amostra e água (A_3) e pesar o picnômetro apenas com água (A_4). Em seguida, a equação 7 é utilizada para o cálculo da densidade aparente:

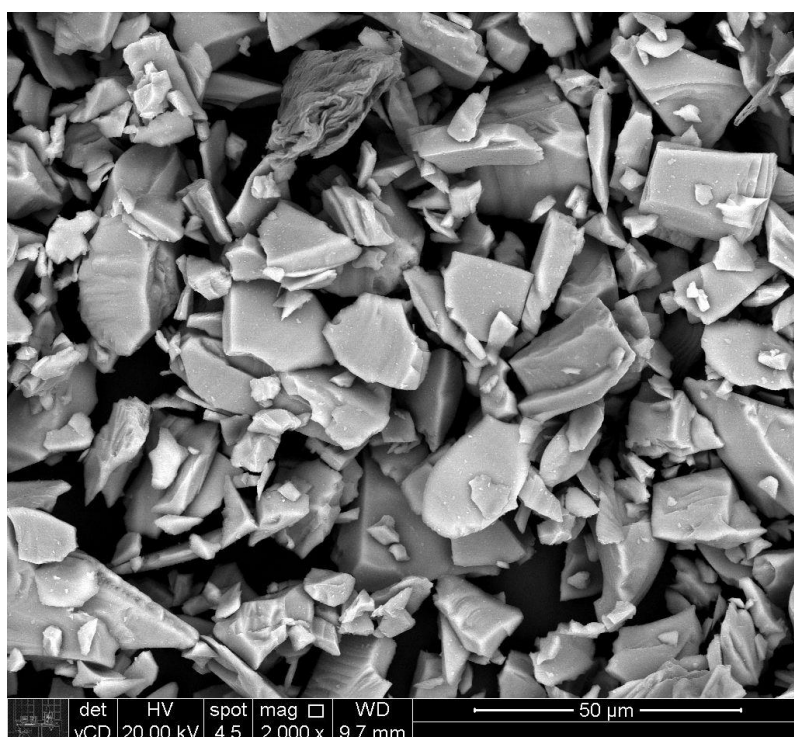
$$d = \frac{A_2 - A_1}{(A_4 - A_2) - (A_1 - A_3)} \quad (7)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

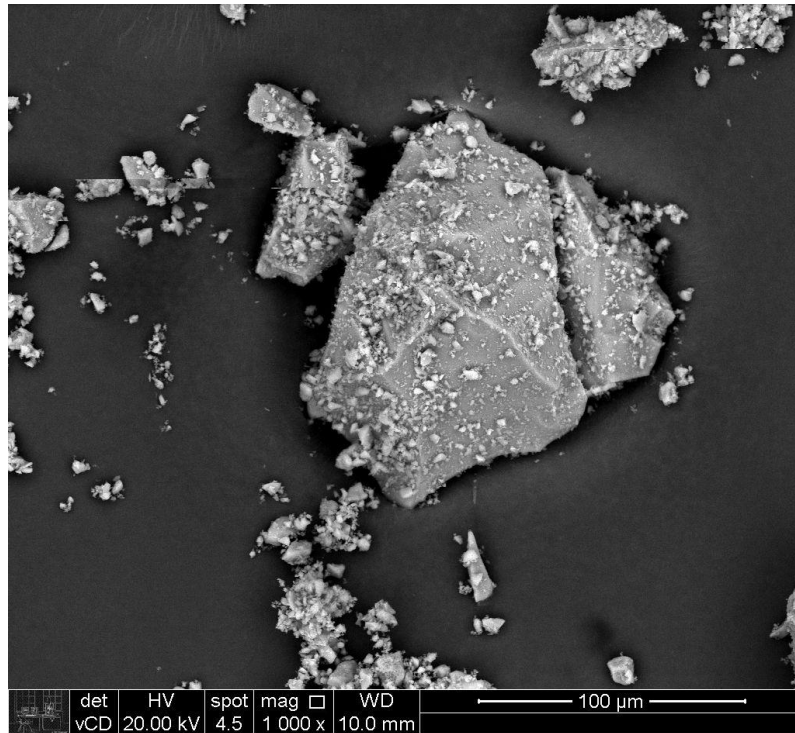
As matérias-primas foram analisadas por MEV, como mostra as figuras de 34 a 36, as imagens obtidas foram por elétrons retroespalhados. As micrografias foram realizadas no MEV FEI Quanta 450 FEG do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do PMT-EPUSP.

Figura 34 - Micrografia do SiC.



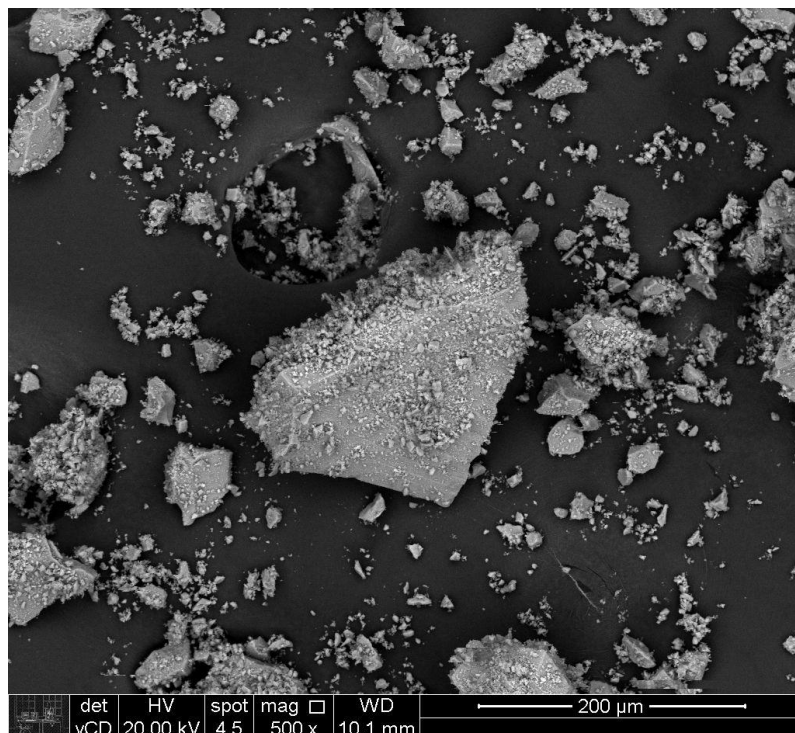
Fonte: Autor.

Figura 35 - Micrografia do vidro borossilicato moído.



Fonte: Autor.

Figura 36 - Micrografia do vidro borossilicato com Ítria moído.

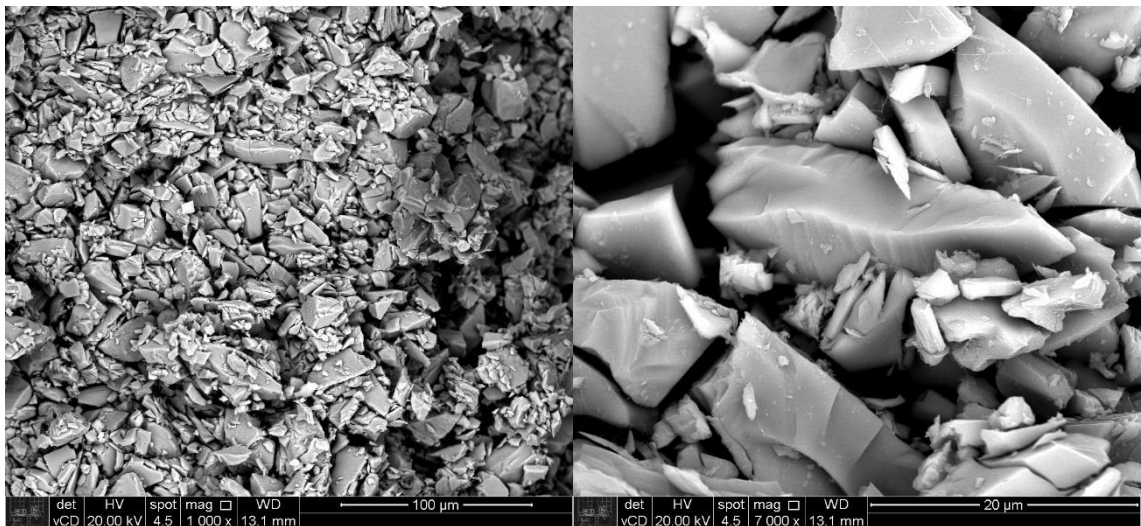


Fonte: Autor.

A figura 33 mostra a homogeneidade do tamanho de partícula do carbeto de silício, o mesmo para as figuras 34 e 35 que mostram que a composição ficou homogênea, principalmente no vidro com óxido de ítrio.

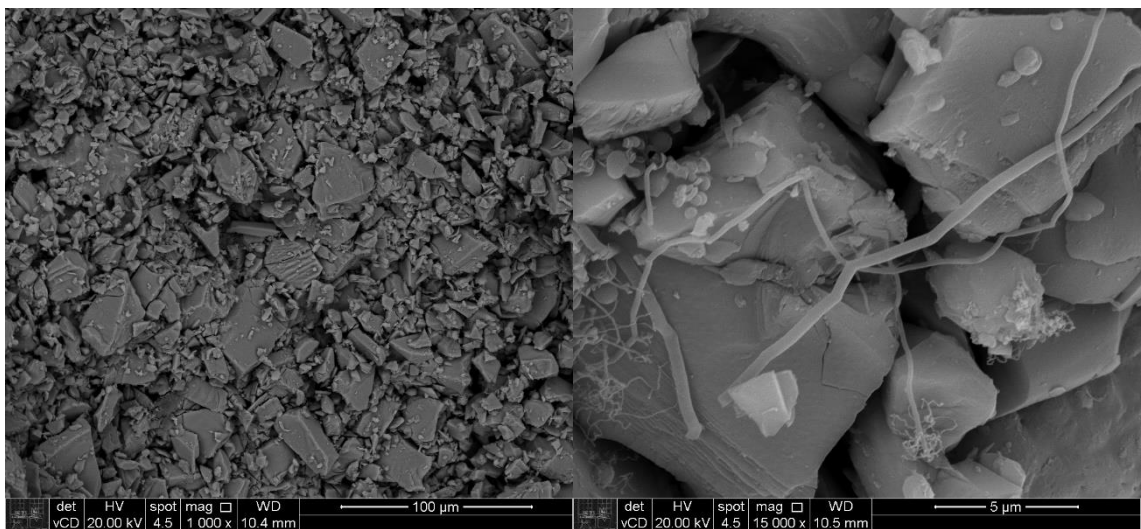
As figuras 37 a 43, são micrografias das amostras produzidas, na área de fratura, após o ensaio mecânico. Foram analisadas no mesmo equipamento e nas mesmas condições citadas anteriormente.

Figura 37 - Micrografias da amostra N0.



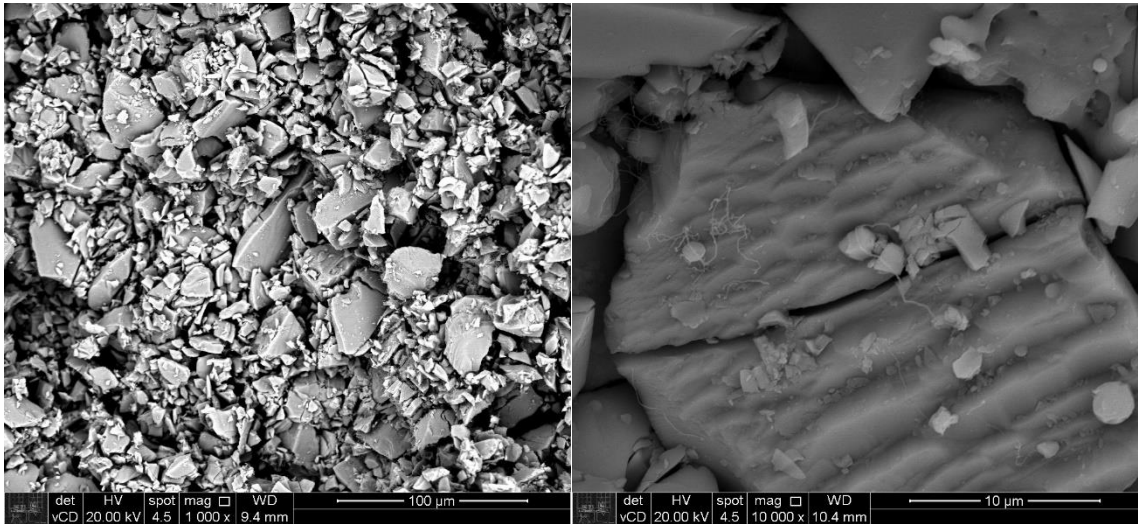
Fonte: Autor.

Figura 38 - Micrografias da amostra BS-N1.



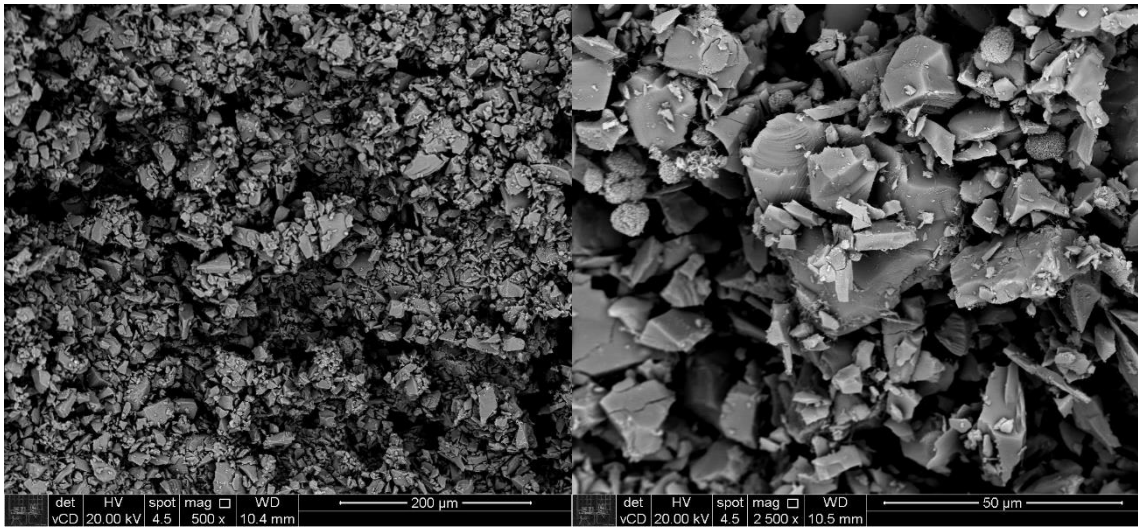
Fonte: Autor.

Figura 39 - Micrografias da amostra BS-N2.



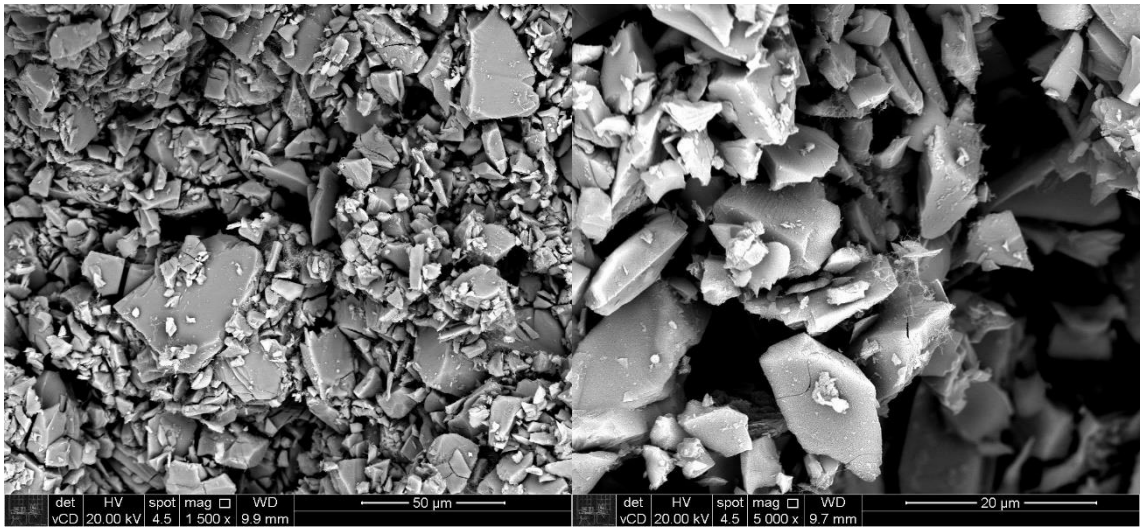
Fonte: Autor.

Figura 40 - Micrografias da amostra BSY-N1.



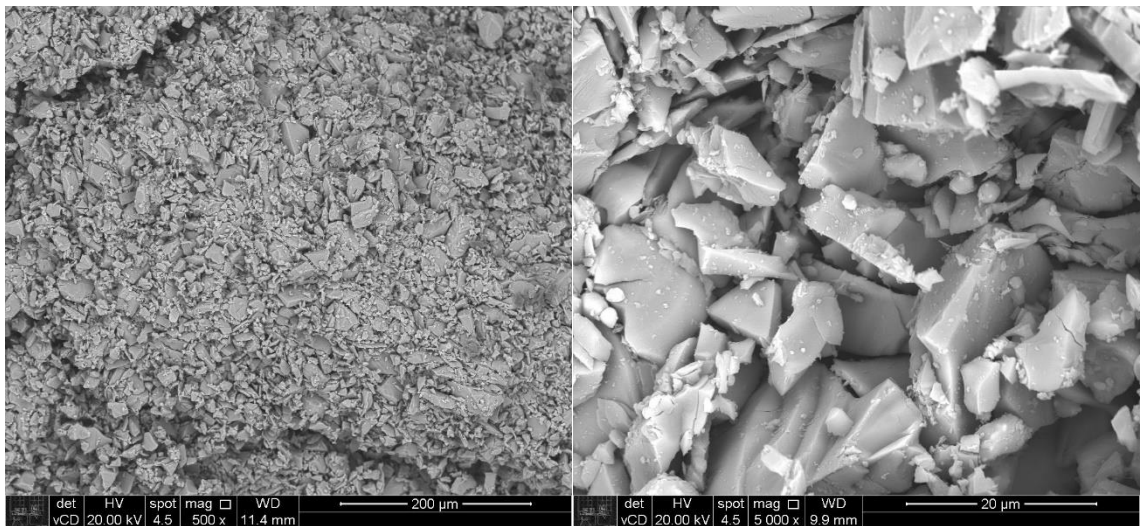
Fonte: Autor.

Figura 41 - Micrografias da amostra BSY-N2.



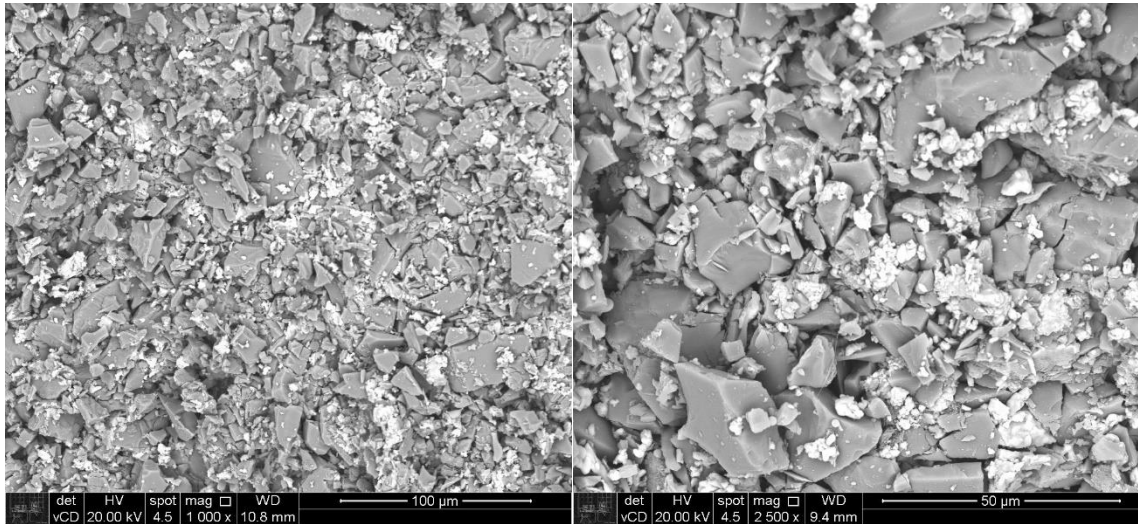
Fonte: Autor.

Figura 42 - Micrografias da amostra BSY-N3.



Fonte: Autor.

Figura 43 - Micrografias da amostra $Y_2O_3+BSY-N4$.



Fonte: Autor.

A partir das micrografias obtidas das amostras, nota-se que a amostra N0, onde não houve a adição de fundente, não apresentou coalescência e nem formação de pescoços entre os grãos, logo não se pode constatar a ocorrência de sinterização nas condições da dada amostra.

As outras amostras, também não apresentaram sinais de sinterização e principalmente não foi possível se identificar uma composição distinta da matriz de SiC, exceto na amostra N4, onde teve adição de Ítria (Y_2O_3) na amostra, além do vidro BSY, nesta amostra, foi possível observar regiões mais claras, que se diferem da matriz, indicando a presença de uma outra composição na região.

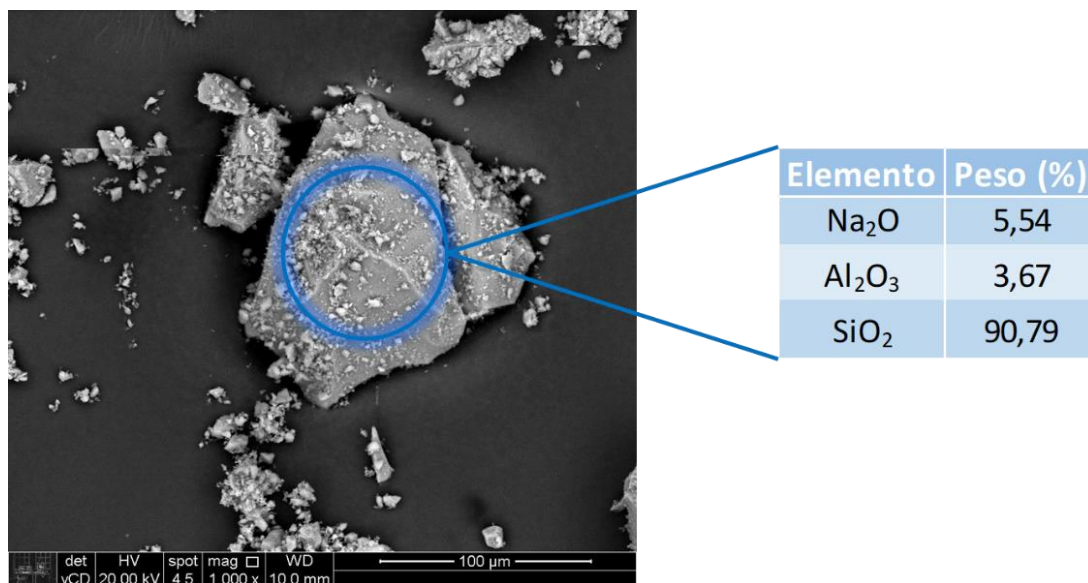
Também não foi possível notar a presença de uma fase líquida envolvendo os grãos. A hipótese para isso seria que a temperatura utilizada para sinterizar as amostras, não tenha sido o suficiente para fundir o vidro.

4.2. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS)

Os vidros e as amostras produzidas, foram analisados por EDS no MEV FEI Quanta 450 FEG do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do PMT-EPUSP. Existe uma limitação do equipamento, onde ele não

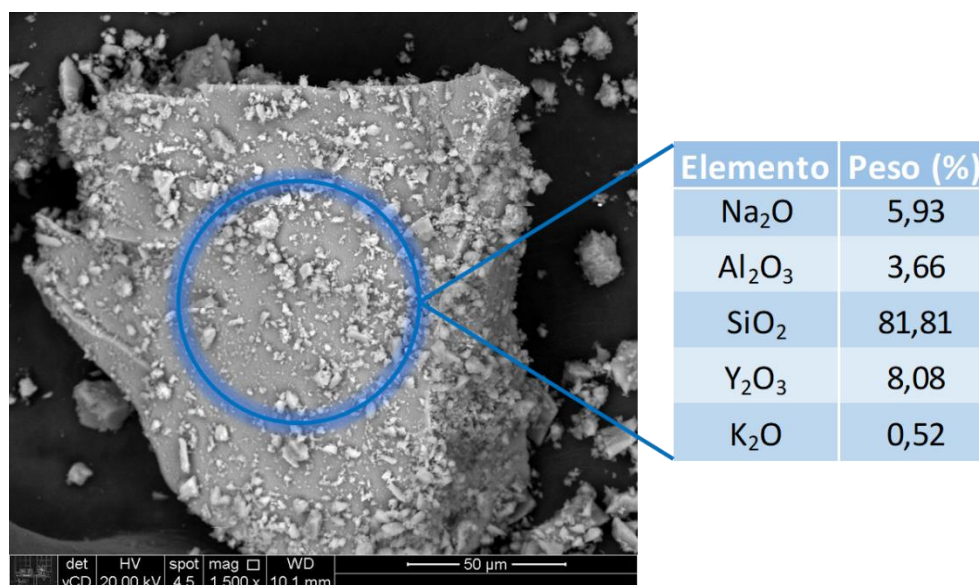
detecta o elemento boro, logo as análises não são exatas, mas podem constar a presença dos elementos adicionados e de possíveis contaminantes.

Figura 44 - EDS do vidro BS.



Fonte: Autor.

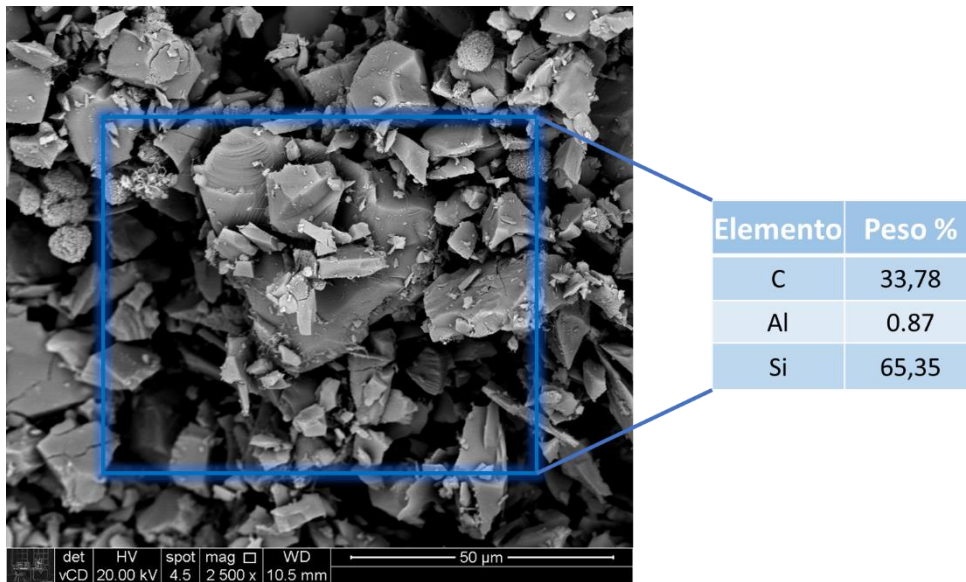
Figura 45 - EDS do BSY.



Fonte: Autor.

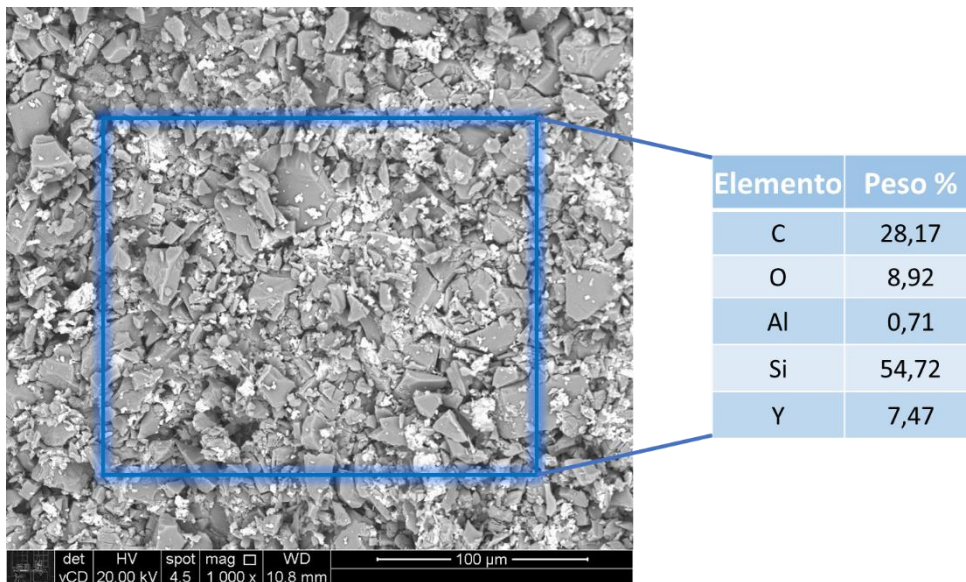
O EDS do vidro BSY (Figura 44), evidencia que o óxido de ítrio entrou na composição do vidro.

Figura 46 - EDS da amostra BSY-N2.



Fonte: Autor.

Figura 47 - EDS da amostra Y_2O_3 +BSY-N4.



Fonte: Autor.

O EDS da amostra BSY-N2 (Figura 46), identifica que a amostra possui, majoritariamente, silício e carbono, o que é decorrente da matriz de SiC, aparece 1% de alumínio, aproximadamente, algo que pode ser associado a presença do vidro, porém, com base no EDS do BS e do BSY, teria uma quantidade representativa, além do silício, de sódio e do ítrio (para o vidro com óxido de ítrio). O resultado de EDS da

amostra BSY-N2, pode ser considerado para as amostras BS-N1, BS-N2, BSY-N1 e BSY-N3.

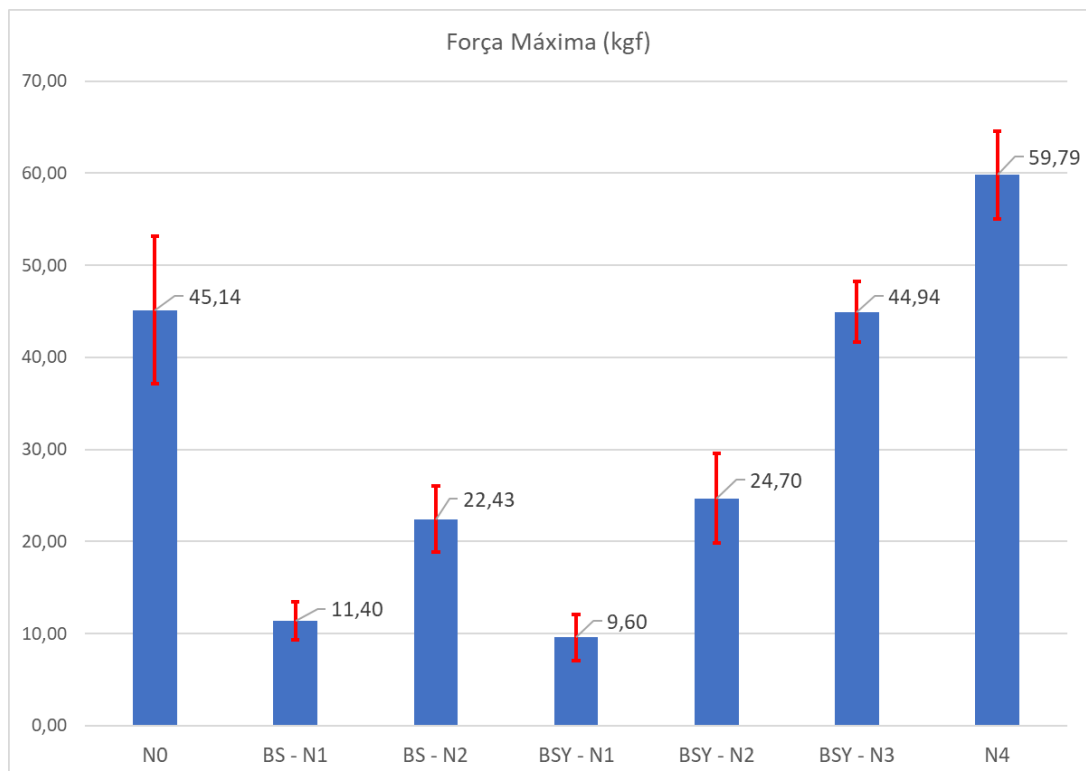
A amostra N4 (Figura 47), apresenta ítrio com 7,47%, como nesta amostra o óxido de ítrio foi adicionado diretamente na amostra, além do vidro BSY. Houve uma perda em alguma parte da produção das amostras, pois, inicialmente foi adicionado 10% de Ítria a amostra.

4.3. RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os ensaios de compressão que mediram a resistência máxima das amostras foram realizados em uma prensa Kratos, equipada com uma célula de carga de 500 N.

Para cada amostra foram feitos 10 corpos de prova que foram ensaiados, a partir desses resultados, uma média e um desvio padrão foi calculado para cada amostra. Os dados estão mostrados no gráfico (Figura 48) e na Tabela 5.

Figura 48 - Gráfico da resistência mecânica das amostras.



Fonte: Autor.

Tabela 5 - Valores da resistência mecânica das amostras.

	N0	BS-N1	BS-N2	BSY-N1	BSY-N2	BSY-N3	N4
Força Máxima (kgf)	45,14	11,40	22,43	9,60	24,70	44,94	59,79
Desvio Padrão	7,99	2,80	3,62	2,51	4,90	3,33	4,80

Fonte: Autor.

Pelo gráfico apresentado na Figura 48, as amostras N1 e N2 de ambos os vidros, não passaram de, aproximadamente, 50% do valor da força máxima demonstrada pela amostra N0. A mostra BSY-N3 chegou a se equiparar ao valor da amostra N0, tida como referência. A amostra N4, demonstrou um valor superior a amostra de referência. Pela forma que as amostras foram planejadas, podemos notar que a partir de 10% de agente sinterizante, amostra passa a apresentar resultados mais satisfatórios, com a adição de Ítria os resultados são ainda melhores. Infelizmente não podemos constatar o efeito do NTC, pois o design de experimentos acabou prejudicando a avaliação deste reforço no compósito.

4.3. DENSIDADE

As amostras foram medidas, utilizando-se de um paquímetro, onde 10 amostras serviram para realizar a média da densidade geométrica das amostras apresentadas (Tabela 6).

Tabela 6 – Densidade geométrica das amostras.

	N0	BS-N1	BS-N2	BSY-N1	BSY-N2	BSY-N3	N4
Densidade Geométrica (g/cm³)	2,104	2,065	2,068	2,047	2,008	1,981	2,214

Fonte: Autor.

Foi feita também a densidade por picnometria à água, nessa análise, fragmentos das amostras, obtidos após o ensaio de compressão, foram analisados. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Densidade por picnometria à água das amostras.

	N0	BS-N1	BS-N2	BSY-N1	BSY-N2	BSY-N3	N4
Densidade por Picnometria (g/cm³)	2,859	3,004	3,027	2,865	2,786	2,634	3,026

Fonte: Autor.

Observando os resultados, podemos notar que não há uma grande diferença entre as amostras, embora elas tenham apresentado uma diferença da densidade teórica do SiC - 3,21 g/cm³ [20].

6. CONCLUSÃO

Este estudo foi realizado com o intuito de analisar a sinterização do carbeto de silício, com adição de vidros de borossilicato, atuando como um agente sinterizante, visando a densificação o corpo de SiC com uma temperatura menor que estudada com o uso de Alumina e Ítria.

As amostras realizadas para este trabalho variam o agente de sinterização, BS e BSY (vidro borossilicato com adição de óxido de ítrio), e um agente de reforço, nanotubos de carbono.

Os resultados de EDS mostraram que a Ítria entrou na composição do vidro e está de forma uniforme pelo material.

As micrografias, obtidas em MEV, não mostram a sinterização das amostras. Assim como não mostra a presença de Ítria nas composições que possuem somente o vidro BSY, mas se faz presente na amostra N4, que tem adição de óxido de ítrio diretamente.

Os ensaios de resistência mecânica mostram que o uso dos aditivos aumenta a resistência para amostras com teor de vidro BSY superior a 10% e NTC em 0,5%, quando comparadas com a amostra N0, feita somente de carbeto de silício. Comparando os resultados entre os dois vidros utilizados, existe a possibilidade, de nas proporções avaliadas, amostras com o vidro BS atingir os mesmos resultados.

A densidade das amostras ficou abaixo, porém próximo ao valor teórico da densidade do SiC. Com isso podemos observar que o uso dos vidros não melhorou a densificação das amostras como desejado, pois não houve a formação de fase líquida.

Podemos indagar que a temperatura utilizada não foi a suficiente para o vidro se liquefazer, assim não formando a fase líquida desejada, algo que poderia conferir um aumento na resistência mecânica e na densidade das amostras.

BIBLIOGRAFIA

1. HOZER, L.; LEE, J.-R.; CHIANG, Y.-M. Reaction-infiltrated, net-shape SiC Composites. **Materials Science Engineering**, v. A195, p. 131–143, 1995.
2. GARCIA, G. C. R.; RIBEIRO, S. Estudo da viabilidade de obtenção de cerâmicas de SiC por infiltração espontânea de misturas eutéicas de Y₂O₃-AlN, Y₂O₃-Al₂O₃, R₂O₃-AlN. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 227–232, 2008.
3. BONDIOLI, M. J.; SANTOS, C.; STRECKER, K. Estudo da oxidação de cerâmicas à base de carbetto de silício sinterizado via fase líquida utilizando nitreto de alumínio e óxido de ítrio como aditivos. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 198–202, 2008.
4. SANTOS, M. A. P. DOS; COSTA, C. A. Efeito da zircônia na sinterização de SiC com adições de Al₂O₃ e Y₂O₃. **Cerâmica**, v. 52, n. 323, p. 180–183, 2006.
5. RIBEIRO, S.; RIBEIRO, G. C.; OLIVEIRA, M. R. DE. Properties of SiC Ceramics Sintered via Liquid Phase Using Al₂O₃ + Y₂O₃, Al₂O₃ + Yb₂O₃ and Al₂O₃ + Dy₂O₃ as Additives: a Comparative Study. **Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 525–529, 2015.
6. IZHEVSKYI, V. A. et al. Liquid phase sintered SiC ceramics from starting materials of different grade. **Cerâmica**, v. 50, n. 315, p. 261–267, 2005.
7. NEHER, R. et al. Liquid phase formation in the system SiC, Al₂O₃, Y₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 1–2, p. 175–181, 2011.
8. SHE, J. H.; UENO, K. Effect of additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 10–11, p. 1629–1639, 1999.
9. SHE, J. H.; UENO, K. Densification behavior and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 59, p. 139–142, 1999.
10. SANTOS, C. et al. Resistência a oxidação de cerâmicas de carbetto de silício sinterizadas por fase líquida. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, n. 1, p. 171–179, 2008.
11. RIXECKER, G. et al. High-temperature effects in the fracture mechanical behaviour of silicon carbide liquid-phase sintered with AlN–Y₂O₃ additives. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1013–1019, ago. 2001.
12. PUJAR, V. V.; JENSEN, R. P.; PADTURE, N. P. Densification of liquidphase-

sintered silicon carbide. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p. 1011–1014, 2000.

13. SILVA, R. P. **Estudo do processamento e da microestrutura de carbeto de silício ligado por reação**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

14. CHIMELLI, C. P. **Processamento, caracterização e propriedades do carbeto de silício (SiC) obtido por sinterização de fase líquida**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

15. SANTANA, J. G. A. **Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbeto de silício destinadas a aplicações térmicas**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2010.

16. NASSAU, K. Synthetic moissanite : A new man-made jewel. v. 79, n. 11, p. 1572–1577, 2000.

17. MEDEIROS, N. M. N. **Obtenção de carbeto de silício através da redução carbotérmica de sílica via irradiação de micro-ondas**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

18. YANNUO. **Silicon Carbide**. Disponível em: <<http://pt.yn-corundum.com/>>. Acesso em: 3 abr. 2023.

19. SANTOS, P. H. T. S. **Influência da adição de carbeto de silício em matriz cerâmica à base de alumina**. [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2017.

20. LIMA, T. C. F.; TENÓRIO, J. A. S. Utilização de matéria-prima aglomerada na produção de carbureto de silício em escala-piloto. **Revista da Escola de Minas**, v. 64, p. 341–345, 2011.

21. MORAIS, T. L. M. **Inteligência competitiva aplicada a tecnologias do carbeto de silício para o setor de abrasivos**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2005.

22. ABEL, J. L. **Obtensão do carboneto de silício pela redução carbotérmica da sílica**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

23. PAMPUCH, R. Ceramic science and technology facing changing paradigms. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 8, p. 994–995, 1998.

24. BRAGA, S. L. **Análise do comportamento térmico do Forno Acheson e da sua**

- camada de mistura isolante.** [s.l.] Universidade Federal de São João Del Rei, 2011.
25. MOURA, G. C. **Análise técnica e econômica da recuperação de gases para geração de energia elétrica em fornos Acheson.** [s.l.] Universidade de São João del Rei, 2014.
26. CHEN, S.-H.; LIN, C.-I. Phase Transformations in silicon-containing solid sample during synthesis of silicon carbide through carbothermal reduction of silicon dioxide. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, p. 657–659, 1998.
27. LIN, Y.-J.; TSANG, C.-P. The Effects of Starting Precursors On The Carbothermal Synthesis of SiC Powders. **Ceramic International**, v. 29, p. 69–75, 2003.
28. SATAPATHY, L. N. et al. Microwave Synthesis of Phase-Pure, Fine Silicon Carbide Powder. **Material Research Bulletin**, v. 40, p. 1871–1882, 2005.
29. CHAIRA, D.; MISHRA, B.; SANGAL, S. Synthesis and characterization of silicon carbide by reaction milling in a dual-drive planetary mill. **Materials Science and Engineering A**, v. 460–461, p. 111–120, 2007.
30. SILVA, A. J. C. **Caracterização tecnológica do quartzito friável de Itutinga - MG, com vista à produção de carboneto de silício (SiC).** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2003.
31. ROMERO, F. J. N.; REINOSO, F. R.; DIEZ, M. A. Influence of Carbon Material on Synthesis of Silicon Carbide. **Carbon**, v. 37, p. 1771–1778, 1999.
32. CHEN, S.-H.; LIN, C.-I. Effect of contact area on synthesis of silicon carbide through carbothermal reduction of silicon dioxide. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p. 702–704, 1997.
33. CHEN, C. Y.; LIN, C. I.; CHEN, S. H. Kinetics of synthesis of silicon Carbide by carbothermal reduction of silicon dioxide. **British Ceramic Transactions**, v. 99, n. 2, p. 57–62, 2000.
34. CATTAMANCHI, R. K. S. I. V. Synthesis of Beta Silicon Carbide Powders Using Carbon Coated Fumed Silica. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 2537–3549, 1998.
35. AGARWAL, A.; PAL, U. Influence of Pellet Composition and Structure on Carbothermic Reduction of Silica. **Metalurgical and Materials Transactions B**, v.

30B, p. 295–306, 1999.

36. SUJIROTE, K.; LEANGSUWAN, P. Silicon Carbide Formation From Pretreated Rice Husks. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 4739–4744, 2003.

37. SELVAM, A.; NAIR, N. G.; SINGH, P. Synthesis and characterization of SiC whiskers from coconut shells. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, p. 57–60, 1998.

38. GUPTA, G. S.; VASANTH, K. P.; GUPTA, M. Heat-Transfer model for the Acheson process. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32A, p. 1301–1308, 2001.

39. KNIPPENBERG, W. F. Growth phenomena in silicon carbide. **Philips Research Report**, v. 18, p. 161–274, 1963.

40. **Metals Handbook, Alloy Diagram, v.3**. [s.l: s.n.].

41. **SICBRAS - Fotos**. Disponível em: <<http://www.sicbras.com.br/fotos.htm>>. Acesso em: 27 jun. 2019.

42. SOMIYA, S.; INOMATA, Y. **Silicon Carbide Ceramics-2**. [s.l.] Elsevier Science Publishers, 1991.

43. CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó: Técnicas e Produtos**. 3ª ed. [s.l: s.n.].

44. GROOVER, M. P. Fundamentals of modern manufacturing. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, 2013.

45. MOURA, R. S.; CORRÊA, A. Z. **COMPARAÇÃO DOS EFEITOS DE COMPRESSÃO ISOSTÁTICA E COMPRESSÃO UNIAXIAL NA OBTENÇÃO DA LIGA NiTi POR METALURGIA DO PÓ**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2015.

46. ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 6, 2001.

47. COSTA, F. A. **SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS DO SISTEMA W-Cu**. [s.l: s.n.].

48. MARQUES, C. M. **Relação entre Microestrutura e Desgaste Erosivo a Frio e a Quente em Materiais Cerâmicos à Base de Alumina**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

49. THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**. [s.l.]

The Institute of Materials, 1993.

50. GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering**. Boston, MA: Springer US, 1985.

51. NEGITA, K. Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: reactivities of silicon carbide with various additives. **Journal of American Ceramic Society**, v. 69, n. 12, p. 308–310, 1986.

52. BUNDSCHUH, K. et al. Selection of materials for use at temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 2389–2391, 1998.

53. LEE, Y.; KIM, Y. Effects of additive amount on microstructure and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 699–702, 2001.

54. SCITI, D.; BELLOSI, A. Effects of additive amount on microstructure and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride composites. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 3849–3855, 2000.

55. GRANDE, T. et al. Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 4, p. 1047–1052, 21 jan. 2005.

56. LÓPEZ, H. F.; PHOOMIPHAKDEEPHAN, W. Influence of porosity on the high temperature oxidation of a SiC-reinforced Si₃N₄ ceramic composite. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 5995–6004, 2000.

57. KEPPELER, M. et al. High temperature mechanical behaviour of liquid phase sintered silicon carbide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 5, p. 521–526, maio 1998.

58. BAUD, S. et al. High temperature sintering of SiC with oxide additives: I. Analysis in the SiC–Al₂O₃ and SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 1, p. 1–8, jan. 2003.

59. JENSEN, R. P. et al. High-temperature properties of liquid-phase-sintered α-SiC. **Materials Science and Engineering: A**, v. 282, n. 1–2, p. 109–114, abr. 2000.

60. CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 5ª ed. [s.l.] Editora S.A., 2000.

61. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZAIL, I. O. Vidros. **Química nova na escola**, p.

18, 2001.

62. ZARZYCKY, J. Les verres et l'état vitreux. **Paris: Mason**, p. 385, 1982.

63. FELTZ, A. **Amorphous inorganic materials and glasses**. [s.l.] VCH Publishers, 1993.

64. AXINTE, E. Glasses as engineering materials: A review. **Materials and Design**, v. 32, p. 1717–1732, 2011.

65. ZACHARIASEN, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, p. 3841–3851, 1932.

66. SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. [s.l.] Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.

67. PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. 2ª ed. [s.l.] New York: Chapman and Hall, 1990.

68. ASKELAND, D. R.; PRADEEP, P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. [s.l.] São Paulo: Cengage Learning, 2008.

69. PERCIO, M. F. **Desenvolvimento de suportes vítreos e vitrocerâmicos baseados no sistema Li₂O-BaO-SiO₂ modificados pelos óxidos Nb₂O₅, TiO₂, V₂O₅ e ZrO₂, para microextração em fase sólida (SPME-CG)**. [s.l.] Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

70. THOMBRE, D. B.; SINGH, K. Relaxation Behaviour of Lithium-Borosilicate Glasses. **International Journal of Engineering Research**, v. 3, p. 602–607, 2014.

71. DIETZEL, A. Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. **Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie**, v. 48, n. 1, p. 9–23, 1942.

72. AKERMAN, M. **Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro**. [s.l.] CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.

73. ZANOTTO, E. D.; STAFFA, L. A. Viscosidade de vidros na faixa de 107 a 1014 Pa.s Parte II-Método de Compressão. **Cerâmica**, v. 31, n. 188, p. 173–176, 1985.

74. MARÇAL, R. L. S. B. **Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos da indústria de rochas ornamentais**. [s.l.] Instituto Militar de Engenharia, 2011.

75. MCLELLAN, G. W.; SHAND, E. B. **Glass Engineering Handbook**. [s.l.] McGraw-Hill Book Company, 1984.
76. BUNKER, B. C. et al. The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 87, n. 1–2, p. 226–253, 1986.
77. DESHPANDE, V. K.; RAUT, A. P. Effect of gamma irradiation on the density, glass transition temperature and electrical conductivity of lithium borosilicate glasses with alumina addition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 457, p. 104–110, 2017.
78. SHELBY, J. E. Effect of radiation on the physical properties of borosilicate glasses. **Journal of applied physics**, v. 51, n. 5, p. 2561–2565, 1980.
79. ASSOCIACIÓN CORDOBESA DE FARMACÉUTICOS HOMEOPÁTICOS. **Envases: Classificación. Disponível em:**
<<http://www.acfah.org/farmacotecnia/envases.php#intro>>. Acesso em: 28 mar. 2023.
80. HOWES, A. P. et al. Boron environments in Pyrex® glass—a high resolution, Double-Rotation NMR and thermodynamic modelling study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 25, p. 11919–11928, 2011.
81. CORNING. **Properties of Pyrex®, Pyrexplus® and Low Actinic Pyrex Code 7740 Glasses**. Disponível em: <www.corning.com/lifesciences>. Acesso em: 28 mar. 2023.
82. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
83. RAFIQUE, I. et al. Exploration of Epoxy Resins, Hardening Systems, and Epoxy/Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 55, n. 3, p. 312–333, 11 fev. 2016.
84. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Booktitle, Subtitle, Edition Carbon Nanotubes**. [s.l.] Springer, 2000.
85. THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.
86. YANG, D. J. et al. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. **Physical**

Review B, v. 66, n. 16, p. 165440, 31 out. 2002.

87. HONE, J. et al. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 5, p. 666–668, 31 jul. 2000.

88. EBBESEN, T. W. et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 382, n. 6586, p. 54–56, jul. 1996.

89. SANDLER, J. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, v. 40, n. 21, p. 5967–5971, out. 1999.

90. ENDO, M. et al. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1823, p. 2223–2238, 15 out. 2004.

91. FRACKOWIAK, E. et al. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 15, p. 2421–2423, 9 out. 2000.

92. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.

93. MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, [s.d.].

94. **Capítulo 3 – Imagem de Superfície e de Secção de Corte: TEM**. Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3548/13/cap33a-TEM.pdf>>.

Acesso em: 4 jun. 2023.

95. UDO, P. T. **Estudo das luminescências de íons terras raras incorporadas na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio**. [s.l.] Universidade Estadual de Maringá, 2008.

96. OLIVEIRA, L. S. R. **Física dos raios-X**. Disponível em: <http://www.tecnologiaradiologica.com/materia_fisica_rx.htm>. Acesso em: 4 jun. 2023.

97. KAHN, H. **Difração de raios-X, PMI-2201**. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf>.

Acesso em: 4 jun. 2023.

98. SIDEL, S. M. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂-xWO₃**. [s.l.] UNESP, [s.d.].

99. **Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia**. Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em: 4 jun. 2023.