

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO DE PÓS ULTRAFINOS E NANOMÉTRICOS POR  
MOAGEM DE ALTA ENERGIA PARA A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS  
CERÂMICOS  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)SiC e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)TiC**

**Adriano Alves Rabelo**

**São Carlos - SP  
2002**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO DE PÓS ULTRAFINOS E NANOMÉTRICOS POR  
MOAGEM DE ALTA ENERGIA PARA A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS  
CERÂMICOS  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)SiC e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)TiC**

**Adriano Alves Rabelo**

**Tese apresentada ao Programa  
de Pós-graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como  
requisito parcial à obtenção do  
título de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

**Orientador: Prof. Dr. Roberto Tomasi**

**Agência Financiadora: FAPESP**

**São Carlos - SP**

**2002**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R114pp

Rabelo, Adriano Alves.

Processamento de pós ultrafinos e nanométricos por moagem de alta energia para a obtenção de compósitos cerâmicos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)SiC e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)TiC / Adriano Alves Rabelo . -- São Carlos : UFSCar, 2003.  
134 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2002.

1. Produtos estruturais cerâmicos. 2. Processamento cerâmico. 3. Compósitos cerâmicos. 4. Pós ultrafinos e nanométricos. 5. Inclusões de SiC e TiC. I. Título.

CDD: 666.73 (20<sup>a</sup>)

para Tiago Augusto

#### VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela USP-São Carlos (1996),  
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (1992).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

**ADRIANO ALVES RABELO**

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 13 DE SETEMBRO DE 2002.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. ROBERTO TOMASI  
Orientador  
PPG-CEM / UFSCar

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. ELÍRIA M. J. A. PALLONE  
Universidade São Francisco

---

Prof. Dr. CARLOS E. BORSA  
Universidade Tuiuti do Paraná

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. RUTH H. G. A. KIMINAMI  
PPG-CEM / UFSCar

---

Prof. Dr. PEDRO ÍRIS PAULIN FILHO  
PPG-CEM / UFSCar

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Roberto Tomasi, pela orientação e amizade.

À Prof<sup>a</sup>. Elíria, pela colaboração no trabalho experimental, apoio, sugestões e esclarecimentos.

Aos membros da banca por avaliarem meu trabalho.

Aos Profs. Drs. Anselmo O. Boschi, Edgar D. Zanotto e Walter J. Botta Filho por participarem do exame de qualificação.

Aos colegas do Laboratório de Cerâmicas Especiais, Laudo, Hamilton (Bill), Fábio, Pierre, Diego, Ana Paula, Lucas, Vânia, Adriana, Sylma, Raquel... pela colaboração e convivência agradável.

Aos funcionários e técnicos do DEMa-UFSCar e em especial aos técnicos: Walter, Lula, Binotto, Zezinho, Jair, Militão, Marcão, Rover, Zé Luís, Alemão e todo pessoal da oficina mecânica, pelo apoio no trabalho experimental.

Ao Rogério, técnico do CCDM, pela realização dos ensaios de raios-X.

Ao Zuba (Rodrigo) pela colaboração e amizade.

Aos funcionários do PPG-CEM Geraldo e Oceânia pela atenção dispensada.

Aos funcionários da Biblioteca Central da UFSCar.

À FAPESP pela bolsa concedida (proc. no. 96/07445-0).

## PUBLICAÇÕES E COMUNICAÇÕES

- Rabelo, A. A., Tomasi, R., Botta F<sup>o</sup>, W. J. e Chinellatto, A. S. A., “Ceramic processing behavior of high-energy milled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, First International Latin-American Conference on Powder Technology, 10 - 12 novembro, 1997, Águas de Lindóia - SP.
- Tomasi, R., Rabelo, A. A., Chinellatto, A. S. A., Reis, L. e Botta F<sup>o</sup>, J. “Characterization of high-energy milled alumina powders (Caracterização de pós de alumina submetidos a moagem de alta energia)”, Cerâmica, 44 [289] 166-170 (1998).
- Rabelo, A. A., Tomasi, R., Botta F<sup>o</sup>, W. J. e Chinellatto, A. S. A., “Processamento e desaglomeração de pós ultrafinos de alumina obtidos por moagem de alta energia”, 43<sup>o</sup> Congr. Bras. de Cerâmica, 2 - 5, junho, 1999, Florianópolis - SC.
- Zeng, W. M., Rabelo, A. A. e Tomasi, R., “Synthesis of  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder by sol-freeze drying method”, Second International Latin-American Conference on Powder Technology, 10 – 12, novembro, 1999, Foz do Iguaçu - PR.
- Zeng, W.; Rabelo, A. A. e Tomasi, R., “Synthesis of  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder by sol-freeze drying method”, Key Engineering Materials 189-191 16-20 (2001).

## SUMÁRIO

Pag.

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2.1 Nanocompósitos de matriz cerâmica com inclusões dispersas .....	5
2.1.1 Propriedades mecânicas de materiais nanocompósitos .....	7
2.1.1.1 Tenacidade e resistência à fratura .....	7
2.1.1.2 Usinabilidade, comportamento abrasivo e de desgaste .....	11
2.1.1.3 Propriedades a altas temperaturas.....	12
2.2 Processamento de pós submicrométricos e nanométricos e a microestrutura dos corpos cerâmicos .....	13
2.2.1 Síntese de pós submicrométricos e nanométricos .....	16
2.2.1.1 Moagem de alta energia .....	17
2.2.1.2 Moagem reativa .....	19
2.2.2 Dispersão e conformação .....	21
2.2.2.1 Utilização do método de precipitação heterogênea para obtenção de compósito alumina-SiC .....	23
2.2.2.2 Métodos “sol-freeze-drying” e “sol-spray-drying” .....	24
2.2.2.3 Colagem de barbotina sob pressão .....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Metodologia.....	29
3.2 Pós precursores e tipos de amostras .....	32
3.2.1 Amostras de alumina sem adição de segunda fase .....	32
3.2.2 Amostras de alumina-SiC .....	33
3.2.3 Amostras de alumina-TiC .....	33
3.3 Procedimentos Experimentais.....	34
3.3.1 Moagem de alta energia, desaglomeração em moinho de bolas e caracterização dos pós de alumina A-1000.....	34
3.3.1.1 Moagem de alta energia a seco .....	34
3.3.1.2 Moagem de alta energia semi-úmida .....	35

3.3.2	Preparação de amostras da mistura alumina-SiC por moagem de alta energia.....	37
3.3.3	Preparação da mistura alumina-TiC por moagem reativa.....	38
3.3.4	Desaglomeração e preparação do pó de alumina AKP-53 para a conformação por prensagem.....	39
3.3.5	Preparação de amostras de alumina-SiC pelo método precipitação heterogênea.....	42
3.3.6	Preparação de amostras de alumina-SiC pelo método “sol-freeze-drying” e “sol-spray-drying”.....	45
3.3.7	Preparação de amostras de alumina-SiC por colagem de barbotina sob pressão.....	47
3.3.8	Sinterização dos corpos de prova para o ensaio de resistência à flexão.....	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	Estudo da moagem de alta energia de pós de alumina.....	51
4.2	Desaglomeração de alumina obtida por moagens de alta energia e moagem de alta energia semi-úmida.....	62
4.2.1	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos pós de alumina AKP-53.....	67
4.2.2	Caracterização dos pós de alumina AKP-53 processados em moinhos tipo planetário e atritor.....	70
4.3	Preparação da mistura alumina-SiC por moagem de alta energia.....	74
4.4	Preparação da mistura alumina-TiC por moagem reativa.....	79
4.5	Preparação do pó de alumina AKP-53 para a conformação por prensagem.....	82
4.6	Utilização do método de precipitação heterogênea para obtenção de compósito alumina-SiC.....	88
4.7	Síntese de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : (5%vol.)SiC pelo método “sol-freeze-drying” e “sol-spray-drying”.....	95

4.8	Utilização do método de conformação por colagem de barbotina sob pressão para preparação de amostras alumina-SiC .....	102
4.9	Sinterização dos corpos de prova para o ensaio de resistência à flexão .....	107
5.	CONCLUSÕES .....	121
6.	SUJESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	125
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	127

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Composições das amostras e resumo dos diferentes procedimentos experimentais utilizados na preparação das mesmas. ....	31
Tabela 4.1: Valores de área superficial específica da alumina A-1000 sem a MAE e moídas a seco em diferentes condições de PM e tempo. (As moagens em moinhos de bola foram realizadas em álcool, com PM = 2:1) .....	52
Tabela 4.2: Tamanho de cristalito; área superficial específica e diâmetro esférico equivalente calculado da alumina original (A-1000) e após a MAE sob diferentes condições de PM e tempo de moagem. ....	54
Tabela 4.3: Densidade aparente a verde e das amostras sinterizadas, obtidas dos pós moídos em diferentes condições.....	60
Tabela 4.4: Tamanhos de cristalitos da alumina A-1000, pela fórmula de Scherrer [80], após processamento sob três diferentes condições.....	65
Tabela 4.5: Alumina A-1000, submetida a MAE: com PM/t=3:1/2h, a seco e com 15 ml de álcool isopropílico; desaglomeradas 12 h em MB e sinterizada a 1500°C/1h.....	66
Tabela 4.6: Resultados de área específica e de tamanho de cristalito dos pós de alumina processadas em moinho planetário e atritor.....	73
Tabela 4.7: Variáveis da moagem e desaglomeração, tamanho de cristalito (t) e fração fina acumulada (%) inferior a 0,1µm. ....	78
Tabela 4.8: Tamanho de cristalito médio (nm) dos pós de alumina e alumina com inclusões de TiC e SiC.....	81
Tabela 4.9: Densidade a verde e após sinterização a 1500°C por 1 hora. As amostras são identificadas pelo tipo de alumina e pelo processamento utilizado na preparação dos pós. ....	84
Tabela 4.10: Resultados de área específica superficial e tamanho de cristalito dos pós sintetizados e secados por spray-drying e freeze-drying calcinadas a 1100°C/1h.....	100
Tabela 4.11: Valores de porosidade aparente, absorção de água, densidade aparente e densidade relativa à teórica para a colagem sobre pressão...	104

Tabela 4.12: Densidade aparente relativa (%DT) de $\text{Al}_2\text{O}_3$ pura com processamentos “mb” e “sp”, sinterizadas a $1360^\circ\text{C}$ em diferentes condições. ....	109
Tabela 4.13: Densidade aparente relativa (%DT) da alumina (“sp”) com 5 % em volume de inclusões de TiC e SiC sinterizadas em diferentes condições. ....	111
Tabela 4.14: Densidades relativas e resistência à flexão das amostras (mb e sp) sinterizadas com o patamar intermediário a $1050^\circ\text{C}$ de 1h para a alumina sem inclusões e de 2 h para os compósitos. ....	117



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Curvas esquemáticas de resistência à fratura de nanocompósitos alumina-carbeto de silício e alumina monofásica policristalina [56].	9
Figura 3.1: Diagrama de blocos dos processamentos cerâmicos gerais utilizados.	30
Figura 3.2: Diagrama de blocos ilustrando a seqüência dos procedimentos para a precipitação heterogênea.	43
Figura 3.3: Diagrama esquemático ilustrando o procedimento de preparação dos pós via sol-freeze-drying e sol-spray-drying.	46
Figura 3.4: Esboço do aparato experimental utilizado na colagem sob pressão.	48
Figura 4.1: DRX das amostras de alumina: (a) original A-1000; (b) após a MAE com PM de 5:1, por 4 h e (c) com PM de 15:1, por 4 h.	53
Figura 4.2: DTP após dispersão em água com defloculação: (a) efeito da MAE: (1) pó original e após MAE (2) com PM=3:1, 1h; (3) PM=3:1, 4h e (4) PM=15:1, 4h; (b) desaglomeração em moinho de bolas do pó da MAE (PM=3:1, 4h): (1) pó original; (2) MAE; (3) moinho de bolas (MB) por 2 h e (4) MB por 10 h; (c) defloculação de um pó da MAE com PM=15:1, 4 h: (1) pó original; (2) MAE; (3) MB por 10 h em água com 6 gotas do defloculante; (4) com 12 gotas do defloculante e (5) com 24 gotas do defloculante.	56
Figura 4.3: Curvas de compactação, com densidade aparente em porcentagem da densidade teórica (DT) em função da pressão aplicada: (a) para a alumina A-1000 como recebida e (b) pó de alumina obtido da MAE com PM=5:1, 1h.	58
Figura 4.4: MEV da seção transversal polida das amostras sinterizadas: (a) do pó com PM=5:1/1h, sinterizada a 1450°C/2h; (b) PM= 5:1/1h 1600°C/3h e (c) PM= 5:1/4h, 1600°C/3h.	61
Figura 4.5: DTP da alumina A-1000 com MAE (3:1/2h) a seco e desaglomerada no moinho de bolas com 0,5%p. PABA por 4, 8 e 12 h.	62
Figura 4.6: DTP da alumina A-1000 com MAE (PM/t=3:1/2h) a seco e com 1, 2, 3, 5, 10 e 15 ml de álcool isopropílico.	63

Figura 4.7: DTP da alumina A-1000 da MAE (PM/t=3:1/2h) com 15 ml de álcool isopropílico e moinho de bolas com 0,5%p. PABA por 4, 8 e 12 h.....	64
Figura 4.8: MEV da alumina AKP-53 como recebida. ....	67
Figura 4.9: MEV da alumina AKP-53 como recebida. ....	68
Figura 4.10: MEV da alumina AKP-53 desaglomerada 72 h em moinho de bolas, apresentando dois aglomerados significativamente maiores.....	68
Figura 4.11: MEV da alumina AKP-53 desaglomerada 72h em moinho de bolas. ....	69
Figura 4.12: MEV da alumina AKP-53 desaglomerada no planetário por 6 h. .	71
Figura 4.13: MEV da alumina AKP-53 desaglomerada no planetário por 6 h. .	71
Figura 4.14: MEV da alumina AKP-53 moída no atritor por 1 h, mostrando partículas grosseiras provenientes da contaminação.....	72
Figura 4.15: MEV da alumina AKP-53 moída no atritor por 1 h.....	72
Figura 4.16: MEV da alumina AKP-53 moída no atritor por 1 h.....	73
Figura 4.17: DRX dos pós processados por MAE com PM e tempo de desaglomeração em moinho de bolas de respectivamente: (a) 2:1/1h, 12h; (b) 2:1/1h, 24h; (c) 5:1/1h, 12h; (d) 5:1/1h, 24h; (e) 2:1/10h, 12h e (f) 5:1/10h, 12h. A curva (d) foi obtida sem adição da referência. ....	75
Figura 4.18: DTP das misturas Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC após MAE de 1 h nas condições de PM indicadas e desaglomeração em MB por 12 h. ....	76
Figura 4.19: DTP das misturas Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC após moagem de 1 h em moinho SPEX nas condições de PM indicadas e desaglomerações de 24 h no moinho de bolas. ....	77
Figura 4.20: MEV de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .(5%vol.)SiC sinterizado a 1630°C/2h sob vácuo...	79
Figura 4.21: Variação de temperatura de reação pelo tempo de moagem com e sem diluente na moagem reativa. ....	80
Figura 4.22: DTP da alumina de referência (AKP-53) (a) como recebida, em água e sem defloculante; (b) após moagem em moinho de bolas por 14 h, em água com adição de poli-acrilato de amônia; (c) após moagem em moinho de bolas por 14 h, em álcool e adição de (PABA); (d) moída como em (c), mas com classificação por dupla centrifugação, separando a fração grossa e a fração mais fina; (e) moída como em (c), porém submetendo-se a suspensão à centrifugação para separação da fração grossa. ....	82

Figura 4.23: MEV de amostras sinterizadas a 1500°C por 1h, obtidas de alumina AKP-53: (a) como recebida; (b) desaglomerada em MB em álcool e PABA e (c) desaglomerada em MB em álcool e PABA e com adição de ácido oléico como lubrificante. ....	86
Figura 4.24: DTP para a alumina AKP-53 processada em moinho de bolas por 4, 8, 12, 24 e 72 h com 0,2 a 0,4%p. de 4-ácido aminobenzóico.....	87
Figura 4.25: MEV de $Al_2O_3 \cdot SiC$ obtido com 72 h de agitação mecânica e calcinado a 1000°C/2h/ $N_2$ com SiC de 0,6 $\mu m$ . ....	89
Figura 4.26: MEV de $Al_2O_3 \cdot SiC$ obtido com SiC de 4,0 $\mu m$ e agitação mecânica de (a) 95 horas e (b) 120 horas, calcinados a 1000°C/2h/ $N_2$ .....	91
Figura 4.27: MEV de $Al_2O_3 \cdot (5\%p.)SiC$ obtido com 72 h de agitação mecânica, SiC de 0,6 $\mu m$ e calcinação a 400°C/4h/ $N_2$ . Barras de (a) 10 $\mu m$ ; (b) e (c) 1 $\mu m$ . ....	93
Figura 4.28: DRX das inclusões de SiC (4,0 $\mu m$ ) recobertas para o (a) pó calcinado a 1000°C/2h em atmosfera de argônio e (b) após o mesmo pó ser desaglomerado em almofariz de ágata. ....	93
Figura 4.29: Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria do pó sintetizado com inclusões de 0,6 $\mu m$ e agitação mecânica de 72 h.....	94
Figura 4.30: MEV da $Al_2O_3 \cdot (5\%vol.)SiC$ seco em spray-dryer.....	95
Figura 4.31: MEV da $Al_2O_3 \cdot (5\%vol.)SiC$ seco em spray-dryer.....	96
Figura 4.32: MEV da $Al_2O_3 \cdot (5\%vol.)SiC$ seco em spray-dryer.....	97
Figura 4.33: MEV da $Al_2O_3 \cdot (5\%vol.)SiC$ seco em freeze-dryer. ....	97
Figura 4.34: MEV da $Al_2O_3 \cdot (5\%vol.)SiC$ seco em freeze-dryer. ....	97
Figura 4.35: MEV da $Al_2O_3 \cdot (5\%vol.)SiC$ seco em freeze-dryer. ....	98
Figura 4.36: DRX para os pós secos por (a) spray, e (b) freeze-drying, em água e álcool respectivamente e calcinados em atmosfera de argônio a 1100°C/1h e (c) spray-drying recalcinado a 1150°C/1h ( $\lambda = \alpha-Al_2O_3$ ; $\sigma = \gamma-Al_2O_3$ ; $\tau = SiC$ ; $\upsilon = SiO_2$ ). ....	99
Figura 4.37: Calorimetria diferencial de varredura das misturas hidróxido de alumínio/SiC, obtidas por spray-drying e freeze-drying, realizada em fluxo de nitrogênio de alta pureza.....	101

Figura 4.38: Análise termogravimétrica das misturas hidróxido de alumínio/SiC, obtidas por spray-drying e freeze-drying, realizada em fluxo de nitrogênio de alta pureza.....	101
Figura 4.39: Variação da viscosidade com o teor de Darvan-7S para a suspensão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%vol.)SiC com 40% em volume de sólido. ....	102
Figura 4.40: MEV da alumina (AKP-30) apenas desaglomerada em MB/24h, com 50% de fração sólida, colada sob pressão com carga final de 40 kgf e velocidade de deslocamento do travessão de 0,5 mm/min; 96%DT. ....	105
Figura 4.41: MEV da alumina (AKP-30) apenas desaglomerada em MB/24h, com 40% de fração sólida, colada sob pressão com carga final de 40 kgf e velocidade de deslocamento do travessão de 2,0 mm/min; 90%DT. ....	105
Figura 4.42: MEV da alumina (AKP-30) apenas desaglomerada em MB/24h, com 40% de fração sólida, colada sob pressão com carga final de 30 kgf e velocidade de deslocamento do travessão de 2,0 mm/min; 96%DT. ....	106
Figura 4.43: MEV de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%vol.)SiC (AKP-30 e ASC-26 respectivamente) apenas desaglomerado em MB/24h, com 40% de fração sólida, colada sob pressão com carga final de 30 kgf e velocidade de deslocamento do travessão de 2,0 mm/min; 82%DT. ....	106
Figura 4.44: Dilatometria da alumina sem inclusões processada no moinho de alta energia e desaglomerada em moinho de bolas.....	108
Figura 4.45: MEV da alumina da moagem de alta energia sinterizada a 1360°C/2h sob vácuo: com patamar intermediário a 1050°C/1h e (b) sem o patamar intermediário.....	110
Figura 4.46: MEV da alumina da moagem de alta energia sinterizada sob vácuo a 1360°C com patamar intermediário a 1050°C por (a) 1 h e (b) 2 h. ....	110
Figura 4.47: MEV da Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%vol.)SiC sinterizada a 1560°C em atmosfera de nitrogênio (a) com patamar de 1 h; 92,5% DT, e (b) patamar de 2 h; 90,7% DT.....	112
Figura 4.48: MEV da Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%vol.)SiC sinterizada a 1630°C/1h em atmosfera (a) de nitrogênio e (b) sob vácuo.....	112
Figura 4.49: MEV da Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%vol.)SiC sinterizada a 1630°C/2h em atmosfera (a) de nitrogênio e (b) sob vácuo.....	113

Figura 4.50: MEV da $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC sinterizada a $1660^\circ\text{C}/1\text{h}$ (a) em atmosfera de nitrogênio e (b) sob vácuo.....	113
Figura 4.51: MEV da $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)TiC sinterizada a $1500^\circ\text{C}$ em vácuo (a) com patamar de 1 h; 92,1% DT, e (b) patamar de 2 h; 95,8% DT.....	114
Figura 4.52: MEV da $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)TiC sinterizada a $1560^\circ\text{C}/1\text{h}$ em atmosfera de (a) nitrogênio e (b) vácuo. ....	115
Figura 4.53: MEV da $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)TiC sinterizada a $1500^\circ\text{C}$ sob vácuo, por (a) 1 h e (b) 2 h com patamar intermediário de $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$ . ....	115

## RESUMO

Esta tese teve como principal objetivo estudar sistematicamente o processamento de pós ultrafinos e nanométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos por moagem de alta energia (MAE), para a obtenção, após conformação e sinterização, de compósitos cerâmicos densos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)TiC. Esse objetivo se justifica pelo fato de que defeitos microestruturais deletérios às propriedades mecânicas nesse tipo de compósitos, são atribuídos às dificuldades de processamento de pós ultrafinos. Além disso, a MAE com reação pode ser uma alternativa viável para obter pós nanométricos precursores desses compósitos. Estes, no entanto, apresentam dificuldades de processamento adicionais ainda pouco caracterizadas. Foram utilizados pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC comerciais e pós obtidos por MAE.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiC foi obtido por moagem reativa. Os principais experimentos de processamentos cerâmicos incluíram: etapas de MAE e convencional, objetivando cominuição, desaglomeração, dispersão e mistura de pós, conformação por prensagem isostática e por colagem de barbotina sob pressão. Tais experimentos foram realizados visando caracterizar a aplicabilidade dos mesmos com relação à minimização de defeitos e heterogeneidades nos corpos conformados. Também foram verificados diferentes métodos químicos para o recobrimento de inclusões de SiC. Em todos os procedimentos foram observados problemas causados pela presença de aglomerados fortes, particularmente após MAE. Os métodos de recobrimento das inclusões via precipitação química não foram bem sucedidos, provavelmente devido a pouca afinidade das superfícies das inclusões com os precipitados. Os melhores resultados finais, caracterizados pela alta densidade, pela microestrutura com dispersão homogênea das inclusões e pela maior resistência mecânica após sinterização, foram obtidos com a otimização dos processamentos em moinho de bolas de desagregação e dispersão das partículas em meio alcoólico, sendo necessária uma desaglomeração adicional em moinho planetário dos pós da MAE.

**PROCESSING OF ULTRA-FINE AND NANOMETRIC POWDERS  
BY HIGH ENERGY MILLING TO PRODUCE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)SiC  
AND  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)TiC CERAMICS COMPOSITES**

**ABSTRACT**

The major objective of this thesis was to study the processing behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ultra-fine and nanosized powders obtained by high energy milling (HEM), to produce, after forming and sintering,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)SiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(5%vol.)TiC ceramics composites with high density. This aim arises from the fact that processing difficulties of ultra-fine powders are supposed to cause microstructural defects that are deleterious mechanical properties. Additionally, the reactive HEM may be an alternative processing for obtaining nanometric powders. Such powders, however, presents processing problems that are not well characterized. Commercial  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and SiC powders and powders obtained by high-energy milling were used.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiC was obtained by reactive milling. The majors on ceramic processing were: HEM and conventional ball milling stages deagglomeration, dispersion and mixture of the powders, forming by isostatic pressing and pressure slip casting. These experiments were carried out seeking to characterize the reliability in order to minimize the defects and heterogeneities in the formed bodies. Different chemical methods were also verified for the SiC inclusions coating. In all those procedures, problems caused by the presence of strong agglomerates were observed, particularly in those submitted to HEM. The inclusions coating methods through chemical precipitation did not succeeded probably due to the little affinity among the inclusions surfaces and the precipitate. The best final results, verified by the high density, the inclusions dispersion homogeneity in microstructure and the flexure strength, were obtained with the improvement of ball milling processing for deaggregation and dispersion in alcoholic medium of the fine powders. For powders from HEM was necessary an additional deagglomeration in a planetary milling.





## 1. INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados podem ser definidos como sistemas que contém pelo menos uma característica microestrutural, com dimensões nanométricas menor que 150 nm, por exemplo, o tamanho de grão, que possa ser responsável por características peculiares em suas propriedades. Nos nanocompósitos de matriz cerâmica, um dos tipos mais comumente produzido é constituído de uma segunda fase, na forma de inclusões de partículas (arredondadas, plaquetas ou aciculares), ou de fibras ou whiskers, dispersas nos contornos ou no interior de grãos da matriz com o propósito de aumentar, por exemplo, a tenacidade ou a resistência mecânica devido a mecanismos que aumentam a dissipação de energia para a propagação de trincas e a diminuição do tamanho dos defeitos críticos [1-6].

O interesse crescente em nanocompósitos do tipo cerâmica-cerâmica está associado aos bons resultados em termos de propriedades mecânicas como a resistência ao desgaste e excelentes propriedades a altas temperaturas, que têm sido relatados a partir do final da década de 1980 seguindo o trabalho pioneiro de Niihara e colaboradores [1,5]. Ele reportou um aumento elevado da performance mecânica devido a dispersão de partículas submicrométricas cerâmicas em matriz cerâmica. Por exemplo, a resistência mecânica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , preparada por prensagem à quente, elevada de 350 MPa para mais de 1 GPa, quando esta foi reforçada com apenas 5% em volume de partículas de SiC com tamanho médio abaixo de 0,3  $\mu\text{m}$ . Originalmente essas partículas são caracterizadas como nanométricas mas, partículas submicrométricas podem ser definidas como aquelas que apresentam distribuição de tamanho inferior a 1  $\mu\text{m}$  e tamanho médio de partículas primárias ainda superior a 150 nm enquanto a denominação “nanométricas” é dada para partículas também com distribuição de tamanho inferior a 1  $\mu\text{m}$  e com tamanho médio inferior a 150 nm. A tenacidade à fratura também aumentou de 3,5 para 4,8  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  e aumento adicional da resistência acima de 1,5 GPa foi obtido pelo tratamento térmico do compósito a 1300°C em ar por 1 h. Estes resultados foram considerados como um avanço que abriu novos

horizontes na utilização dos materiais cerâmicos para aplicações estruturais, mesmo que nunca tenham sido reproduzidos e um certo ceticismo acerca das expectativas originais dos nanocompósitos tenha se tornado evidente.

Os resultados publicados mais recentemente têm indicado que a dispersão de nanopartículas cerâmicas, ou mesmo de partículas submicrométricas, causa o aumento da resistência, embora a quantidade precisa e o entendimento dos mecanismos não estejam bem entendidos. Uma possível origem desta incerteza pode ser devido às acentuadas mudanças das propriedades mecânicas causadas por pequenas diferenças nas rotas de processamento. Nos nanocompósitos existe a possibilidade de se reduzir a presença de grandes defeitos críticos, uma vez que o tamanho de grão efetivo em nanoestruturados ser menor que o medido, em função das tensões residuais no interior das partículas ou nos contornos de grão do material. Entretanto, devido a suscetibilidade a defeitos introduzidos durante o seu processamento ou em serviço, as aplicações industriais das cerâmicas nanoestruturadas têm sido limitadas. O que torna fundamental minimizar a quantidade e tamanho de defeitos microestruturais decorrentes da conformação e demais etapas de processamento e dos processos de densificação/sinterização, assim como minimizar ou solucionar os problemas relacionados a síntese dos pós precursores [1,3,5,6].

Vários métodos são viáveis para a fabricação de nanocompósitos de matriz cerâmica com inclusões nanométricas e têm sido desenvolvidos, tais como: síntese química polimérica, o processo sol-gel, síntese termofísica, processos de conformação por prensagem a ultra-altas pressões, prensagem à quente, dispersão de pós e consolidação como na colagem sob pressão e ainda processamentos de cerâmicas especiais como membranas cerâmicas. O inconveniente é que esses processos são geralmente caros e não são facilmente aplicáveis na fabricação de componentes cerâmicos de grandes dimensões [4,6-11].

Um método alternativo que tem se destacado e que se aplica tanto à obtenção de pós nanométricos quanto à mistura simples destes pós é a moagem de alta energia, método este que inclui também as moagens onde ocorrem reações entre os pós precursores, ativadas mecanicamente,

chamadas moagem reativa [9,12-25]. Esse método oferece uma técnica simples e viável para a fabricação de nanocompósitos cerâmicos com inclusões cerâmicas. Atualmente existe um grande interesse em técnicas de moagem de alta energia e muitos trabalhos têm mostrado suas possibilidades como método de síntese, mas também é significativo o fato de que produz aglomerados extremamente fortes que resultam em poros e defeitos no corpo conformado e conseqüentemente diminuem as propriedades mecânicas[12-25].

Em nosso estudo, procuramos dar atenção aos processos que envolvessem apenas técnicas mais acessíveis e de baixo custo. As rotas químicas adotadas também não envolveram condições especiais para sua execução, como por exemplo, necessidade de vácuo ou atmosfera livre de umidade para manipulação dos reagentes.

Os sistemas nanocompósitos para aplicações estruturais que têm sido mais estudados são:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiB}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ , mulita/SiC,  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  MgO/SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  onde o primeiro componente é a matriz cerâmica e o segundo componente compõe a fase que deve apresentar dimensões nanométricas, cuja fração volumétrica tem variado de 1 até 50% [1-6,15-20].

O presente trabalho teve como objetivo o estudo de métodos de processamento cerâmico de pós submicrométricos e nanométricos, nas etapas que antecedem à sinterização, visando obter microestruturas homogêneas e corpos densos, após a sinterização de compósitos de matriz de alumina com inclusões de SiC e TiC. Para esse fim, foi estudado o emprego de técnicas convencionais de moagem, desaglomeração e dispersão por métodos mecânicos a seco e via úmida e de conformação, bem como os métodos alternativos de síntese e obtenção de pós nanométricos, envolvendo moagem de alta energia. Foram processados pós de alumina submicrométrica comercial e de alumina submetida à moagem de alta energia e, como aditivos de inclusões, pó comercial de SiC e pó da mistura  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ , obtido por moagem reativa.



## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Nanocompósitos de matriz cerâmica com inclusões dispersas

Nanocompósitos de matriz cerâmica com inclusões dispersas para a produção de cerâmicas avançadas ou de alto desempenho têm despertado interesse crescente devido as interessantes propriedades associadas às nanoestruturas das cerâmicas densas ou nanocompósitos de matrizes cerâmicas [3,6,7,23-36] e também devido ao aumento da sinterabilidade dos pós precursores que vêm sendo utilizados [37-52].

O processamento cerâmico de pós nanométricos para produzir nanocompósitos com inclusões possui algumas peculiaridades devido à elevada área superficial específica e ao acentuado aumento do efeito das tensões superficiais. Entre algumas das vantagens da utilização de pós nanométricos estão os aumentos da difusão superficial e por fluxo viscoso, aumentando a cinética de reação do estado sólido, de sinterização e de recristalização, assim como a cinética de crescimento de grãos, quando não há a presença de inclusões. Peculiaridades deletérias provêm da forte aglomeração entre partículas e conseqüente falta de homogeneidade durante a prensagem, fricção durante a compactação, contaminações da superfície e em alguns casos a forte redução da sinterabilidade dos compósitos devida às inclusões nanométricas [25,26,29].

A microestrutura dos compósitos de matriz cerâmica com inclusões dispersas podem ser divididas, conforme a classificação inicialmente proposta por Niihara [1], em dois tipos: microcompósitos e nanocompósitos. Nos microcompósitos uma segunda fase de tamanho submicrométrico, ou seja, com distribuição de tamanho inferior a 1  $\mu\text{m}$ , na forma de inclusões de partículas (arredondadas, plaquetas ou aciculares), ou de fibras ou *whiskers*, é dispersa na matriz cerâmica, localizando-se principalmente nos contornos de grão. De acordo com Niihara [1] os nanocompósitos podem ser agrupados em três tipos, dependendo da localização das inclusões e tamanho dos grãos da matriz:

compósitos intragranular ou intergranular, quando a dispersão de inclusões nanométricas está preferencialmente no interior dos grãos da matriz ou nos contornos de grão da matriz, respectivamente, enquanto um terceiro tipo são os compósitos nano/nano, neste caso tanto a matriz quanto a fase inclusões têm dimensões nanométricas, ou seja, tamanho médio inferior a 150 nm.

Os resultados publicados mais recentemente têm indicado que a dispersão de nanopartículas cerâmicas, ou mesmo de partículas submicrométricas (menores que 1  $\mu\text{m}$ , mas com tamanho médio superior a 150 nm), causa o aumento da resistência mecânica, embora a quantidade precisa desse aumento e os mecanismos responsáveis pelo mesmo não estejam bem entendidos. Uma possível origem desta incerteza pode ser devido às acentuadas mudanças das propriedades mecânicas causadas por pequenas diferenças nas rotas de processamento. Por exemplo, Zhao e colaboradores [30] reportaram um aumento de 30% na resistência mecânica pela adição de nanopartículas a uma alumina prensada à quente. Esta diferença aumentou ainda mais após o tratamento térmico a 1300°C ao ar por 2 h antes do ensaio mecânico. Entretanto, as propriedades da alumina monofásica e do compósito obtidos a partir do mesmo pó por sinterização sem aplicação de pressão foram as mesmas. De acordo com as considerações de Pérez-Rigueiro [5] e colaboradores, outros autores reportaram diferentes quantidades de aumento da resistência mecânica, entre os quais estão Pezzoti e Sakai [31], que não observam aumento de resistência mecânica, Borsa e colaboradores [33,34] que relatam um aumento de 20%, Carroll e colaboradores [35], com aumentos de 10 a 50%, e Jang e colaboradores [36], que reportam aumentos de 20 a 60%. Por outro lado, os resultados de tenacidade à fratura são ainda mais controversos. Esses resultados de resistência algumas vezes foram obtidos com reforços de frações volumétricas menores que 5% e até o momento ainda não há um claro consenso sobre o efeito do tamanho de partículas e fração de partículas sobre as propriedades mecânicas, embora ambos os tópicos estejam em poucas publicações atuais [34].

### 2.1.1 Propriedades mecânicas de materiais nanocompósitos

A meta do aperfeiçoamento do processamento cerâmico não é apenas a melhora das propriedades mecânicas tais como dureza, resistência a fratura, tenacidade e da reprodutibilidade (estatística de Weibull) em temperatura ambiente, mas também das propriedades mecânicas em altas temperaturas, tais como dureza, resistências a fadiga e fluência. O propósito dos compósitos é adicionar novas funções à cerâmica monofásica, tais como usinabilidade e superplasticidade, propriedades estas associadas aos materiais metálicos, ou seja, dúcteis [53].

A seguir, algumas propriedades mecânicas dos nanocompósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  são comentadas.

#### 2.1.1.1 Tenacidade e resistência à fratura

Para os materiais cerâmicos a determinação da tenacidade à fratura em deformação plana ou o Fator de Intensidade de Tensão  $K_{IC}$  segue mais de perto o modelo de Griffith e a espessura do material não é geralmente crítica como no caso dos metais dúcteis, onde esta variável afeta os valores de  $K_{IC}$  via alteração dos efeitos de plasticidade ou o alívio parcial da tensão por deformação plástica antes da ruptura das ligações químicas, exceto para ensaios em altas temperaturas. No entanto, como há marcada dependência da resistência mecânica ( $\sigma$ ) com a temperatura, isso sugere o controle da fratura por mecanismos de plasticidade [53]. A tenacidade à fratura tende a cair com o aumento do tamanho de grão, enquanto que a energia de fratura ( $\gamma_{wof}$ ) tende a aumentar com o tamanho de grão e com a “razão de aspecto” ( $r$ ) da partícula, conforme:  $r = l / d$ , onde  $l$  é o comprimento da partícula e  $d$  o seu diâmetro. Portanto, a resistência mecânica dos materiais cerâmicos, de forma genérica, tende a aumentar com a relativa redução de tamanho de grãos na microestrutura [52-59].

Os nanocompósitos apresentam um aumento das propriedades

mecânicas em relação à alumina monofásica com o mesmo tamanho de grão, processadas da mesma maneira. Nanocompósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_{(\text{inclusões})}$  têm mostrado que a resistência à fluência (creep) e a taxa de fluência são respectivamente dez vezes maior e três vezes menor do que da alumina [54]. A resistência dos nanocompósitos sinterizados e prensados à quente pode ser aumentada 150% e 300%, respectivamente em relação à alumina (500% com tratamento térmico de tenacificação após a sinterização), mesmo acima de  $1150^\circ\text{C}$ . K. Niihara e colaboradores [1,55,56] têm analisado os mecanismos de resistência à fratura e tenacificação (curva-R) de nanocompósitos cerâmicos, formados pela dispersão de partículas nanométricas dentro dos grãos de uma matriz e verificou um ganho na tenacidade para o sistema  $\text{MgO}/\text{SiC}(30\%\text{vol.})$  de  $1,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para  $4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  acompanhado do aumento da resistência de  $\sim 340 \text{ MPa}$  para  $700 \text{ MPa}$ . Entretanto, seu colaborador T. Ohji [56] reportou um modesto aumento da tenacidade para nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  da ordem de 25%-40%.

A Figura 2.1 mostra esquematicamente a curva-R para o nanocompósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monofásica, onde a extensão da trinca está à direita e o comprimento inicial da trinca está à esquerda da abcissa, com a taxa de energia liberada na ordenada. Na discussão desses resultados [56] assumiu-se que a trinca inicial do nanocompósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  é do mesmo tamanho da alumina monofásica policristalina, sendo que a alumina monofásica apresenta resistência à fratura de  $500 \text{ MPa}$  e tenacidade de  $2,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ; o raio da trinca pode ser dado como  $20 \mu\text{m}$ , considerado como o comprimento inicial da trinca. (O comprimento de trinca é considerado igual para os dois materiais, embora seja limitado pela dispersão das partículas no nanocompósito.) A resistência pode ser determinada pela inclinação da linha tangente do comprimento inicial da trinca para o respectivo “ombro” na curva-R.

As diferenças de mecanismos de propagação de trinca nesses dois materiais reforçam a afirmação de que a adição de nanopartículas de carbeto de silício causa um vasto aumento da resistência, mas um modesto aumento da tenacidade para trincas grandes. A redução em tenacidade, causada por tensões térmicas residuais formadas na matriz, diminui para distâncias menores entre as inclusões, ou seja, para tamanho de partículas menores em



uma dada fração volumétrica. As nanopartículas intergranulares ligadas fortemente à matriz/interfaces tendem a suprimir a propagação de uma trinca ao longo dos contornos de grãos, enquanto as tensões tangenciando essas nanopartículas, sempre que são maiores do que as tensões na região das nanopartículas intergranulares induzem a trinca a sobrepô-las levando a fratura frágil [1,55,56].

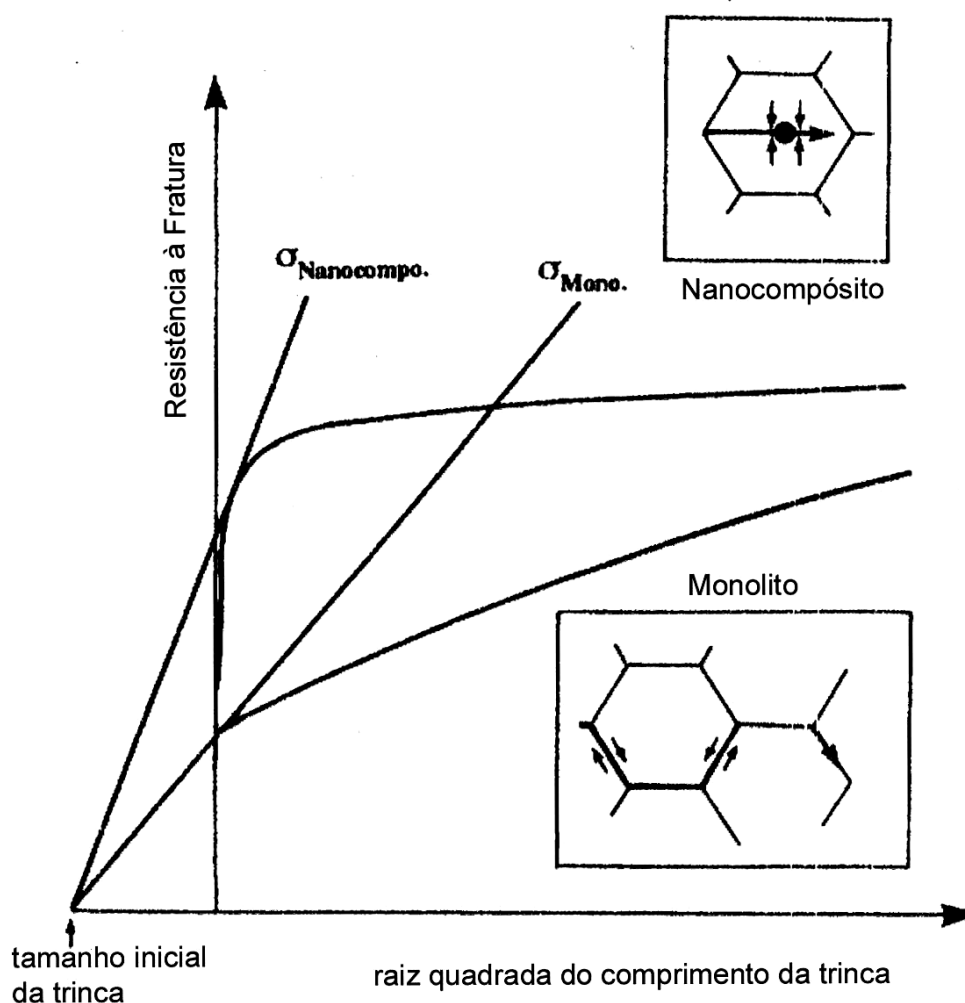


Figura 2.1: Curvas esquemáticas de resistência à fratura de nanocompósitos alumina-carbeto de silício e alumina monofásica policristalina [56].

Portanto, o aumento da resistência mecânica pode ser explicado pela mudança do hábito de fratura. Os nanocompósitos geralmente apresentam trincas de hábito intragranular, enquanto a alumina monofásica apresenta trinca intergranular, como foi verificado no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3(5\%\text{vol.})\text{SiC}$  [3]. Esta

redução da tendência da fratura ocorrer no contorno de grão é causada pela deflexão da trinca pelas nanopartículas de SiC situadas nos grãos e sobre os contornos de grãos e as discordâncias existentes, sendo talvez o fator mais diretamente associado com o efeito benéfico de reforço à temperatura ambiente das propriedades mecânicas [1,3,5,28,35,55-59].

Foi mostrado por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão que as inclusões podem atuar para defletir, parar, endurecer, ligar interfaces, coalescer e bifurcar as trincas – fenômeno que dissipa a energia de deformação da trinca, restringindo assim sua propagação [5]. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC podem introduzir uma tensão residual média na matriz devido a uma rede de subgrãos formados durante o resfriamento e este efeito combinado ao desvio da frente de propagação da trinca podem ser responsáveis pelo comportamento de tenacificação [29,35]. A relaxação desta tensão faz com que a resistência à fratura tenha uma melhoria adicional através de tratamentos térmicos.

Foi reportado [1,55,56] um aumento da resistência à flexão de 350 MPa da resistência original para mais de 1 GPa quando a matriz de alumina prensada à quente foi reforçada com 5%vol. de partículas de SiC com tamanho médio menor que 0,3  $\mu\text{m}$ . A tenacidade à fratura também aumentou de 3,5 para 4,8  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  e aumento adicional da resistência para 1,5 GPa foi obtido através de tratamento térmico a 1300°C/1h ao ar das amostras sinterizadas. Embora o tratamento térmico possa aumentar substancialmente a resistência, sob determinadas condições pode ocorrer uma leve diminuição. Esta anomalia do comportamento ainda não foi caracterizada totalmente devido ao grande número de variáveis envolvidas, tais como temperatura e atmosfera de tratamento, estado de tensão residual no material e tipo de defeito crítico. O valor de resistência à flexão reportada no Handbook de Materiais Cerâmicos [60] é de 358 MPa na temperatura ambiente para amostras com densidade de 96% DT e tamanho de grãos de 2 a 20  $\mu\text{m}$ . Para densidade de 99,5% DT e tamanho de grãos de 5 a 50  $\mu\text{m}$  este valor aumenta para 379 MPa enquanto para densidade de 99,9% DT e grãos de 1 a 6  $\mu\text{m}$  a resistência à flexão é de 551 MPa.

O ganho potencial nos nanocompósitos, portanto, está relacionado à

estrutura desses materiais, ou seja, a mudança do hábito de fratura resulta em trincas seguindo um padrão linear através do material, o que deve obstruir mais facilmente a propagação do que em trincas encontradas na alumina monofásica. Também é mais favorável energeticamente dissipar uma trinca que cruza um grão da matriz do que uma que atravessa ao longo dos contornos de grãos, devido à energia superficial da trinca ser totalmente disponível para conduzir o processo de dissipação. Terceiro, é possível tratar os nanocompósitos em temperaturas mais elevadas sem promover crescimento excessivo de grãos, o que pode ser inibido pela presença de inclusões. Finalmente, a tensão de compressão residual na superfície causada pela usinagem ou retífica não é facilmente removida durante o tratamento devido ao aumento, em altas temperaturas, da resistência das inclusões. Esta tensão residual aumenta a resistência à fratura média do nanocompósito [34,45-50].

#### **2.1.1.2 Usinabilidade, comportamento abrasivo e de desgaste**

A adição de SiC a matriz de alumina reduz muito o arrancamento de grãos durante o polimento. Esse arrancamento freqüentemente frustra as tentativas de polir alumina monofásica para se obter um acabamento livre de defeitos superficiais. Uma explicação racional para isto é dada pelo deslocamento da superfície de fratura. Se a fratura ao longo do contorno de grão é reduzida, então os grãos da matriz estão mais propensos a serem gastos do que serem arrancados pela politriz. Outra hipótese sobre o arrancamento de grãos é a de que a morfologia do contorno de grão seja alterada pela adição de SiC, aumentando sua curvatura ou entrelaçando-os. Esta morfologia facilita reter os grãos unidos uns aos outros, impedindo sua remoção [3,61].

As nanopartículas de SiC quando situadas nos contornos de grãos também pode resultar em um efeito benéfico. Estas nanopartículas podem atuar como um anteparo para os grãos da matriz. Para quaisquer condições de polimento dadas, os nanocompósitos exibem uma qualidade superior de

superfície polida em relação à alumina monofásica. Este efeito também é claro nas superfícies dos nanocompósitos onde um maior grau de plasticidade é exibido, uma vez que o material não é muito removido pela eliminação grosseira dos grãos [3,61,62].

Reduzindo-se o arrancamento de grãos nas superfícies dos nanocompósitos, então a resistência ao desgaste deve aumentar. Investigações desta possibilidade começam a ser realizadas, contudo, estudos preliminares de desgaste erosivo a úmido em compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC apresentaram uma redução da taxa de desgaste maior do que 50% em relação as aluminas com tamanho de grãos similares e podem chegar a até 400% nos nanocompósitos e várias são as razões que tornam isto possível. São elas a redução do tamanho de defeitos nos nanocompósitos, fortalecimento da interface alumina-SiC em relação a alumina-alumina e razão densidade/tamanho do avanço da clivagem em consequência da mudança do modo de fratura de intergranular na alumina para intragranular nos compósitos [3]. Entretanto a mudança da tenacidade à fratura dos nanocompósitos ainda é controversa. Através de testes empíricos de desgastes os nanocompósitos mostram-se superiores aos materiais monolíticos [3,55].

### **2.1.1.3 Propriedades a altas temperaturas**

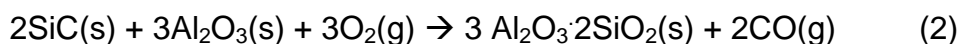
Foram reportadas melhorias das propriedades a altas temperaturas comparadas aos materiais monolíticos, aumentando notadamente a dureza, resistência mecânica e a resistência ao choque térmico [5,28-34,63,64]. Embora nenhum trabalho tenha atingido os mesmos resultados do final da década de 1980 do pioneiro Niihara [1,55,56] é razoável supor que a performance em alta temperatura pode ser aumentada em dois diferentes caminhos. O primeiro é a fluência por difusão envolvendo processos similares aos ativos durante o processo de sinterização, que são severamente impedidos pelas nanopartículas. O segundo é o efeito da dispersão das partículas de uma segunda fase no interior dos grãos da matriz, que impede o movimento de

discordâncias, melhorando a dureza, resistência mecânica e resistência à fluência.

Um cuidado especial deve ser tomado com a oxidação do carbetto de silício, que não pode ser observada no difratograma de raios-X se não houver formação de mulita na interface com a alumina, pois a sílica formada é amorfa além da porcentagem de carbetto adicionada estar no limite de detecção do equipamento, entretanto, a oxidação pode ser verificada por variação de massa. A reação global de oxidação do carbetto de silício, independente da forma (iônica ou molecular) na qual o oxigênio se difunde através dos produtos de reação, são representadas pelas seguintes equações [41,65]:



seguida da reação com a matriz de alumina formando mulita:



## 2.2 Processamento de pós submicrométricos e nanométricos e a microestrutura dos corpos cerâmicos

Vários dos métodos de obtenção de materiais nanoestruturados e de nanocompósitos envolvem a sinterização de corpos obtidos da compactação de pós ultrafinos [1-4,6-11].

Geralmente, a rota de mistura de pós para a obtenção de nanocompósitos pode ser esquematizada da seguinte forma:

*pós* ⇒ *moagem/mistura* ⇒ *conformação* ⇒ *prensagem a quente ou sinterização sem aplicação de pressão*

Na compactação e sinterização de pós ultrafinos existe um conjunto de aspectos positivos associados ao comportamento durante o processamento e às propriedades finais dos produtos, mas, por outro lado, existem também diversas dificuldades de processamento. Estas últimas é que fazem com que a prensagem a quente seja necessária para a quase totalidade do processamento em que se deseja a máxima densidade final.

Entre os aspectos positivos anteriormente mencionados, estão o aumento da reatividade entre partículas sólidas reagentes e das partículas com fases gasosas, importantes em processos de síntese; o aumento da velocidade de sinterização e particularmente o abaixamento da temperatura de sinterização, que chega a ser reduzida para a metade do ponto de fusão do material, com a mudança dos mecanismos de sinterização atuantes. Por outro lado existem vários aspectos prejudiciais ao processamento e à obtenção das microestruturas desejáveis, também decorrentes da grande área superficial e do grande excesso de energia de superfície dos sistemas de pós ultrafinos. Alguns desses aspectos são [2,3,6,11,27,28,63]:

a) tendência muito forte à aglomeração das partículas primárias dos pós ultrafinos, que pode resultar na formação de aglomerados grandes, muitas vezes irreversivelmente ligados (nesses casos, os aglomerados poderiam ser mais apropriadamente denominados agregados mas aqui, bem como no em todo o texto, será utilizado o termo “aglomerados”, uma vez que as forças de ligação presentes podem variar);

b) a forte atração entre partículas e a grande área superficial específica aumentam o atrito entre partículas e as dificuldades de homogeneização de misturas e de compactação em processos de prensagem a seco e semi-seco;

c) em métodos de conformação via líquida, a alta reatividade pode provocar diversos comportamentos não desejados, tanto com relação ao comportamento de dispersão como na formação de compostos não desejados;

d) exigência de maior controle da atmosfera de sinterização não só devido a maior reatividade, mas também devido à possibilidade de formação de fases termodinamicamente instáveis e ao aparecimento do forte efeito de gases (mesmo daqueles compostos presentes como impurezas) adsorvidos na superfície e;

(e) na obtenção de nanocompósitos ocorrem dificuldades adicionais de processamento de pós ultrafinos que, por envolver mais que uma fase, exige homogeneidade de dispersão e de sinterização, em que a presença de inclusões de uma segunda fase geralmente resulta em menor densidade final.

Embora condições tais como moagem a seco ou em meio líquido, assim como o grau de cristalinidade da matriz e das inclusões varie entre os

diferentes trabalhos publicados na literatura e todos usam pós de partida muito fino para as fases inclusão e matriz, de 5 a 150 nm; são possíveis sistemas como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /inclusões com diferentes características, em função da existência de uma grande variedade de pós finos produzidos comercialmente.

Várias investigações têm procurado esclarecer os tópicos controversos de diferentes processamentos através de uma análise completa das relações entre *processamento*  $\Rightarrow$  *microestrutura*  $\Rightarrow$  *comportamento mecânico* em relação aos nanocompósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  [5].

Foi estabelecido que para maiores quantidades de inclusões, maiores temperaturas são necessárias para a densificação, com tempos e pressões constantes. Nanocompósitos foram densificados usando sinterização sob pressão reduzida, mas assim mesmo temperaturas mais elevadas foram necessárias para atingir a densificação completa. A densificação durante o processo de sinterização, geralmente, é dificultada pela adição de partículas de uma segunda fase, quando esta permanece na microestrutura como inclusões e a tenacificação tende a aumentar levemente com a redução do tamanho das inclusões e diminuir fortemente com o aumento da fração volumétrica de inclusões quando esta fração é superior a aproximadamente 5% no caso de SiC [63]. Em qualquer caso, as propriedades mecânicas desses nanocompósitos são mais sensíveis aos detalhes de processamento do que em relação ao tamanho e fração volumétrica das nanopartículas de SiC [6]. A maioria dos compósitos de matriz cerâmica têm sido obtidos por prensagem à quente, a temperaturas que excedem  $1550^\circ\text{C}$ , a fim de atingir alta densificação (>99%) [1,3,5,64-77].

Devido a estas dificuldades inerentes ao pó nanométrico e às pequenas variações de processamentos cerâmicos nem sempre controladas, métodos alternativos à prensagem isostática a quente (*HIPping process*) ou a sinterização assistida de pressão (*HP sintering*) [1,3,5,76] têm sido propostos para se obter a completa densificação dos nanocompósitos. Alguns exemplos são: utilização de MgO como aditivo de sinterização, de YAG (Yttrium aluminum garnet) para a tenacificação *in-situ* através da transformação de fase de algum componente durante a sinterização (sinterização reativa) ou em tratamentos térmicos pré- ou pós-sinterização [77], e ainda aplicação de

pressões elevadas na conformação, da ordem de 500 MPa a 1,2 GPa [78,79] ou técnicas não convencionais de sinterização que tem como propósito aumentar a densificação e inibir o crescimento de grãos, como sinterização por microondas, consolidação dinâmica ou choque e ainda a técnica de sinterização assistida com campo elétrico (*FAST*) [55-56].

No caso dos pós obtidos por moagem de alta energia, observam-se algumas peculiaridades de comportamento durante o processamento tais como aquelas resultantes da presença de aglomerados que provavelmente são decorrentes do processamento mecânico. Essas peculiaridades precisam ser melhor caracterizadas para permitir a otimização dos métodos de homogeneização e conformação das misturas de pós.

### **2.2.1 Síntese de pós submicrométricos e nanométricos**

O desenvolvimento de processos de preparação dos pós para aplicações em cerâmicas de alto desempenho tem procurado aproximar suas características às consideradas “ideais”, tais como: pequeno tamanho de partículas médio ( $d_{50} \leq 0,1 \mu\text{m}$ ), distribuição de tamanho de partículas estreita, formato equiaxial e ausência de aglomerados [28]. Técnicas para produzir tais pós em pequenas quantidades foram desenvolvidas pela química coloidal [4,11,28], pouco estudada para pós cerâmicos e praticamente não usada comercialmente. Duas metodologias básicas para a obtenção desses pós são a classificação de tamanho de pós comerciais finamente moídos e processos de precipitação direta, incluindo tanto solução como reações em fase-vapor (laser  $\text{CO}_2$ /plasma CVD) [11,45-47].

Na classificação utilizando a centrifugação líquida, separadores tipo ciclone ou métodos de sedimentação têm sido empregados em laboratórios e tem algum uso comercial em operações de classificação (p.ex., pós para polimento). Desses, a centrifugação tem se estabelecido como uma técnica mais efetiva [11].

Os classificadores a ar são limitados para tamanhos de partículas grandes ( $d >$  vários microns) e também não controlam a agregação ou



aglomeração das partículas. Processos de sedimentação gravitacional e centrifugação requerem dispersões estáveis de pós em uma fase líquida. Embora a sedimentação funcione bem para pós finos ( $d < 1\mu\text{m}$ ), é muito lenta. Por outro lado à combinação de bons dispersantes, agitação ultra-sônica, controle da suspensão e centrifugação levam a um processo de classificação contínuo, rápido e reprodutível [11,28].

Várias técnicas foram desenvolvidas para produzir pós ultrafinos de alta pureza [28], mas poucas produzem satisfatoriamente pós que se aproximem do “ideal” para o processamento cerâmico. Reações de hidrólise controladas de alcóxidos do metal de interesse e reações induzidas a laser são utilizadas para produzir uma vasta extensão de pós, com controle do tamanho, formato e composição, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , puro ou dopados compostos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ ; Si, SiC e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [8,28,73]. As reações de hidrólise e os métodos de síntese tais como precipitação em fase gasosa, processo laser de  $\text{CO}_2$  controlado ou plasma CVD, já tem alto grau de controle e reprodutividade. Atualmente compostos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  tem sido preparados pelo recobrimento via precipitação de  $\text{ZrO}_2$  sobre a superfície das partículas do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  classificado [45]. A compactação das partículas recobertas resulta em distribuição de fases com alta homogeneidade.

### 2.2.1.1 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia distingue-se dos outros processos de moagem pela alta energia que é transferida pelos meios de moagem aos pós, geralmente por meio de impactos e pelas altas taxas de transferência dessa energia, resultante de altas velocidades e altas frequências de impacto dos meios de moagem. Duas variáveis de grande importância para processo de moagem de alta energia (MAE), além das velocidades e frequências características de cada tipo de moinho, são: (a) poder de moagem ou relação de carga do moinho, que é definido como a relação entre a massa do meio de moagem (bolas) e a massa de material a ser moído; a energia envolvida no processo é diretamente proporcional ao poder de moagem e (b)

atmosfera/meio de moagem, que podem afetar a composição final do produto; pequenos teores de oxigênio ou nitrogênio resultam na formação de óxidos ou nitretos, que também podem afetar o processo de moagem. A contaminação pelos meios de moagem, verificada através da perda de massa desses, é um dos principais fatores limitantes da utilização desse processo [9,12-26].

A utilização de moagem de alta energia tem sido relatada como rota alternativa para a produção de nanocompósitos cerâmicos tais como: óxidos metálicos, carbetos, boretos, nitretos ou compósito metal-cerâmica, intermetálicos e cerâmica-cerâmica. As características críticas da operação de moagem de pós são: a largura da distribuição do tamanho de partículas, composição química, história térmica, tamanho médio desejado, distribuição do tamanho desejado e os limites toleráveis de contaminação introduzida pelo equipamento de moagem [12-26].

Algumas das características importantes dos pós obtidos pelo processo de moagem de alta energia incluem: pequeno tamanho de cristalito, elevada área superficial específica, alta deformação e amorfização. Para cerâmicas frágeis como a alumina, o processo de fratura das partículas primárias devem predominar sobre a deformação, produzindo nanopartículas ou partículas que apresentam cristalitos mensuráveis por difração de raios-X.

Pequenas quantidades de agentes químicos como surfactantes, dispersantes ou aditivos de moagem, podem aumentar a taxa de moagem devido à separação das partículas, evitando aglomeração ou evitando o recobrimento do meio de moagem. Na moagem a úmido, o fluido no qual as partículas são dispersas pode agir como um aditivo de moagem. Água é um bom veículo devido sua alta polaridade, porém o álcool apresenta formação de aglomerados mais fracos durante a etapa de secagem, sendo tanto mais eficientes quanto maiores forem as cadeias orgânicas [24,27,28].

A eficiência da moagem a úmido depende da reologia da suspensão, uma vez que a reologia afeta a velocidade dos meios de moagem e, portanto, a energia e frequência dos eventos de impacto no interior do moinho [28].

Existem basicamente quatro maneiras para a redução do tamanho de partículas primárias na moagem: por impacto, por atrito, por cisalhamento, ou por compressão. A predominância de uma ou mais dessas maneiras depende

do projeto ou geometria do moinho. Pós nanométricos obtidos por moagem reativa ou por uma moagem de alta energia não reativa normalmente são caracterizados em relação às transformações de fase e redução do tamanho de cristalito produzido pelo processo de moagem. O processamento cerâmico e caracterização dos pós provenientes da moagem de alta energia têm mostrado que, além do mencionado efeito de aglomeração devido a alta área superficial específica, a moagem de alta energia produz um efeito adicional que é a produção de aglomerados fortes. Para partículas frágeis as colisões com o meio de moagem podem produzir a fratura das partículas, no entanto, parte da energia de impacto é absorvida na compactação das partículas que se encontram entre os meios de moagem, formando aglomerados densos que são tanto mais fortes quanto mais alta for a área superficial específica das partículas, exigindo a posterior desaglomeração [12-15,25].

#### **2.2.1.2 Moagem reativa**

O processo denominado moagem reativa (MR), também conhecido como síntese mecano-química ou mecano-síntese, é também denominado como processo de “elaboração mecânica de ligas” (mechanical alloying, MA). A utilização desta última denominação é uma generalização que se aplica mais apropriadamente a essa técnica mais antiga e conhecida de moagem de alta energia quando utilizada para produzir soluções sólidas metálicas, ligas reforçadas por dispersão de óxido, ligas amorfas e compostos intermetálicos de altas temperaturas [13-18,23-25].

Para os processos de MA, as transformações ocorrem em temperaturas relativamente baixas, próximas à ambiente, envolvendo mecanismos produzidos pelas sucessivas fraturas, deformações plásticas e micro-forjamento das partículas e conseqüente aumento das superfícies de reação. A formação dos produtos da reação pode ocorrer pela interdifusão através das superfícies unidas por forjamento a frio, auxiliado pela alta densidade de defeitos e difusividade induzidos pela deformação plástica. Para MR com pós frágeis, a criação de novas superfícies é resultado de fraturas

frágeis sendo que deformações plásticas e aumento da quantidade de defeitos estruturais podem ser relativamente desprezíveis, devendo a reação ocorrer nos contatos entre as novas superfícies continuamente criadas, no entanto, muitas reações ocorrem de modo abrupto, com alta velocidade de transformação após um determinado tempo de moagem. Isso ocorre quando a mistura produz reação suficientemente exotérmica que, depois de iniciada ocorre de modo auto-sustentado [13-20,23-25,37,43,44].

As reações auto-sustentadas, induzidas pela moagem de alta energia, ocorrem de modo similar às reações de síntese auto-propagante a altas temperaturas, denominadas reações SHS (do inglês "*self-propagating high-temperature synthesis*"). Estas são ativadas pelo aquecimento da mistura dos pós reagentes à temperatura de ignição. A partir dessa temperatura a reação exotérmica é auto-sustentável e se propaga por todo o volume de reagentes.

Nas reações induzidas mecanicamente, existe um tempo de moagem característico da reação e das condições de moagem, necessário para iniciar a reação. Esse tempo de indução ou de ignição é reprodutível e é determinado pela medida da temperatura da parede do frasco de moagem, a qual se eleva abruptamente. Tanto a reação quanto a moagem subsequente dos produtos de reação são geralmente realizados durante um processo ininterrupto de moagem de alta energia e os mecanismos que ocorrem numa etapa pode ter grande influência sobre as etapas subsequentes. Reações induzidas pela moagem que ocorram de modo auto-sustentado e que atingem altas temperaturas produzem fortes aglomerados com grãos grosseiros ou grandes cristalitos, dificultando a redução dos produtos de reação a dimensões nanométricas, sendo a prevenção da ignição muito útil [13-20,23-25,37,43,44].

Na síntese da mistura alumina/TiC, pode se utilizar a adição de um pó como diluente da reação para minimizar a formação de aglomerados fortes, o que diminui a temperatura adiabática de reação SHS.

A reação de síntese para a obtenção do compósito alumina-TiC, com a utilização de um diluente, como a alumina, pode ser dada por:



onde  $v$  é a quantidade em Mols de alumina adicionada como diluente.

## 2.2.2 Dispersão e conformação

Muitas heterogeneidades microestruturais provêm do próprio pó, sendo os aglomerados a principal delas. As forças de atração interpartículas responsáveis pela aglomeração de partículas livres incluem forças de *van der Waals* e de capilaridade. Forças de capilaridade são produzidas quando vapor d'água condensa em pontos de contatos das partículas. Na secagem de uma suspensão de partículas dispersas, após a remoção do líquido, por evaporação, as partículas podem cimentar entre si com sais solúveis (p. ex., hidróxidos) remanescentes ou, como no caso da alumina, pela hidroxilação na superfície e formação de pontes de hidrogênio nas posições de contato. Partículas do pó seco são mantidas juntas, devido a forças de *van der Waals*. Muitos pós cerâmicos são manufacturados pela decomposição e/ou reação de um precursor em temperaturas moderadas. Cristalitos nanométricos, formados durante a pirólise de sais precursores, formam uma rede cristalina contínua de baixa densidade, ou seja, aglomerados ou agregados porosos constituídos por partículas primárias. Quando o material pirolisado é moído, as partículas resultantes podem ser monocristalinas ou policristalinas densas ou parcialmente densas com cristalitos unidos, isto é, com agregados muito fortes. As tecnologias de conformações baseadas em prensagem a seco requerem pós fluidos para preencher uniformemente a cavidade do molde. Pós fluidos requerem partículas grandes, devido a força de separação produzida pela aceleração diferencial durante o fluxo ser proporcional a massa da partícula. Como as forças de separação das partículas nanométricas são insuficientes para superar as forças atrativas, pós cerâmicos com adições de polímeros são secados por spray (*spray-drying*) com o propósito de formar aglomerados grandes ( $> 50 \mu\text{m}$ ) e pós fluidos [28].

Os pós contêm contaminações orgânicas ou inorgânicas introduzidas tanto na manufatura como no processo de preparação do pó para a conformação. Essas heterogeneidades são introduzidas quando os pós são moídos para redução de tamanho dos aglomerados fortes e/ou pela exposição ao ambiente e a quantidade de contaminação aumenta com o tempo e poder da moagem, ou seja, maior intensidade de cisalhamento dos meios de

moagens, sendo indispensável à otimização da moagem. As inclusões orgânicas desaparecem durante o aquecimento do corpo cerâmico, em tratamento de pré-sinterização, formando vazios irregulares. Inclusões inorgânicas podem reagir com o pó e/ou dificultar o processo de densificação durante a sinterização e/ou produzir microtrincas durante seu resfriamento ou subsequente sollicitação mecânica. “Salas limpas” são ineficazes porque geralmente a própria manufatura é fonte intrínseca de contaminação do pó [28,48-50].

Nos métodos coloidais, o estado de agregação e dispersão do pó e o subsequente empacotamento em corpos a verde também afetam significativamente a sinterabilidade e microestrutura final, dependendo da estabilidade da dispersão em fase de coagulação ou floculação. Processos de coagulação durante a preparação da mistura, manuseio e conformação são controlados por forças entre partículas individuais, que são dependentes das características dos pós e interface sólido/meio líquido de suspensão. Para materiais estruturais uniformes (distribuição uniforme de vazios no volume), onde empacotamento denso é desejado, isto pode ser feito pela manipulação da química da superfície para produzir forças repulsivas interpartículas evitando a formação de aglomerados antes da conformação final [28,73].

A estabilidade da suspensão antes da coagulação depende do sinal e magnitude das energias de interações das partículas. As forças atrativas de *van der Waals* podem ser modificadas pela adsorção de camadas de solutos, p. ex., surfactantes poliméricos. A magnitude da repulsão eletrostática depende da constante dielétrica do solvente, pH (carga superficial) e independente da concentração do solvente (barreira eletrostática) [28].

As forças estéricas, devido à interação de macromoléculas adsorvidas entre as superfícies das partículas, dependem da estrutura e tamanho (peso molecular) da macromolécula, modo e densidade de adsorção e conformação. As interações solvente-polímero (solvatação), solvente-superfície (secagem) e superfície-polímero (adsorção) controlam a estabilização estérica [28]. Várias barbotinas com formulações utilizadas na indústria cerâmica, que contém pós cerâmicos, mistura de solventes, dispersantes, ligantes, plastificantes e outros, são estabelecidas com base no empirismo. Processos controlados e

reprodutíveis requerem um melhor entendimento de sistemas solvente-dispersante-ligante e desenvolvimento de novos sistemas.

Hu e Rahaman [47] demonstraram que empecilhos à sinterização provocados pela presença de inclusões rígidas de uma fase no interior de uma matriz de pó cerâmico que se deseja densificar, podem ser aliviados significativamente com o uso de pós de inclusões recobertos. Utilizando partículas de  $ZrO_2$  recobertas com pó de ZnO pelo processo de precipitação química, eles mostraram que compósitos contendo acima de 40% em volume de inclusões podem ser sinterizadas, sem utilização de vácuo ou pressão, por difusão do estado sólido, até densificação quase total. Por outro lado, em compósitos de matrizes policristalinas formados a partir da mistura mecânica de pós, com modesta quantidade de inclusões (< 10%vol.), tem sido observado que ocorre uma severa redução da densidade na sinterização [47].

Outros processos de recobrimento de partículas ou inclusões conhecidos são: sol-gel, nucleação heterogênea, coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico em autoclaves, microencapsulamento, etc [66-68].

### **2.2.2.1 Utilização do método de precipitação heterogênea para obtenção de compósito alumina-SiC**

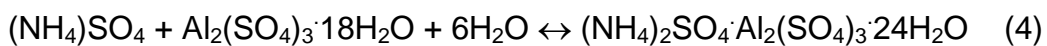
A precipitação heterogênea controlada ou precipitação por hidrólise forçada, é um método de síntese da alumina, utilizado para o recobrimento de inclusões [45-47]. O propósito do recobrimento das partículas de inclusões é o de se obter uma espessura adequada de recobrimento, através da solução precipitada sobre a superfície das inclusões dispersas, de modo a propiciar uma distribuição espacial homogênea ao longo da matriz cerâmica [28, 47]. Esse processo é aqui considerado para adaptação a partir da literatura, para o recobrimento de inclusões de SiC a serem adicionadas a uma matriz de alumina.

Rahaman e colaboradores [46,47] e Lange e colaboradores [48-51] mostraram que dois fatores principais são responsáveis pela redução da sinterabilidade em compósitos cerâmicos: (i) empacotamento heterogêneo na

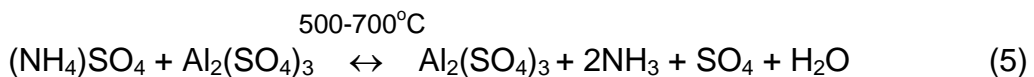
fase matriz, especialmente nas regiões imediatamente vizinhas as inclusões e (ii) formação de redes entre as inclusões que contraem a matriz.

O objetivo do presente estudo foi o de tentar reproduzir o recobrimento para partículas de SiC. O processo de recobrimento se dá pela hidrólise da uréia, a partir de 70°C com a água, formando amônia, CO<sub>2</sub> e fornecendo os íons hidroxila para a reação de precipitação, dos sais de sulfato de alumina e de amônia, e formação do precursor da alumina sobre as inclusões de SiC, na forma de hidróxido de alumínio hidratado, como representado nas seguintes equações:

Formação:



Decomposição:



Hidrólise Forçada:



### 2.2.2.2 Métodos “sol-freeze-drying” e “sol-spray-drying”

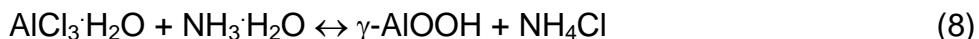
O método de síntese de pós nanométricos de alumina, denominado sol-freeze-drying, foi estudado a partir de sais inorgânicos que permitem obter nanocompósitos de matriz de alumina com diferentes tipos de inclusões. Comparamos este método de secagem, *freeze-drying*, com a secagem *spray-drying* da solução sintetizada de boemita/SiC, denominando método sol-spray-drying [69,70].

Este método de preparação de alumina foi executado em paralelo a síntese executada pelo pesquisador visitante no laboratório de Cerâmicas Especiais/DEMa, Dr. Wenming Zeng [7], com a seguinte diferença: a adição de 5% em volume de SiC para serem recobertas, durante a correção do pH da



suspensão. O Dr. Zeng desenvolveu um método de síntese de pós nanométricos de alumina (sol-freeze-drying) a partir de sais inorgânicos, o que permite obter nanocompósitos de matriz de alumina com diferentes tipos de inclusões, utilizando o “freeze-dryer”.

A reação global do processo sol-freeze-drying pode ser expressa por:



No processo freeze-drying a solução é aspergida em um líquido frio até o congelamento da mistura e gelo com despressurização do sistema. O solvente é sublimado abaixo do ponto triplo pelo aumento gradativo da temperatura até atingir a temperatura ambiente.

O processo de secagem por spray-drying consiste na pulverização da suspensão em um meio seco e quente para produzir grânulos de pós aproximadamente esféricos e relativamente homogêneos. A área superficial específica alta das gotículas e a dispersão destas gotículas no ar seco contribuem para alta eficiência de pulverização. Aglomerados com diferentes densidades podem persistir durante a conformação do pó e formar trincas durante a densificação devido a diferentes taxas de retração relativa em torno do pó compactado. Os aglomerados preparados por *spray-drying* podem não deformar uniformemente para completar os espaços vazios interaglomerados durante a conformação [28], o que leva os vazios irregulares a persistirem após a densificação [70].

### 2.2.2.3 Colagem de barbotina sob pressão

A colagem de barbotina tem sido praticada há anos, mas os mecanismos do processo ainda não estão bem estabelecidos quantitativamente, provavelmente devido a uma associação desta técnica com sistemas de colagem complexos e devido ao uso de moldes permeáveis de baixa durabilidade, tanto para processos de filtração como de sucção, que complicam grandemente a modelagem do processo [71].

O propósito do presente estudo foi o de investigar experimentalmente a possibilidade de obter corpos conformados com empacotamento homogêneo das partículas, considerando-se que na colagem de barbotina sob pressão, ou filtração coloidal sob pressão, pode-se evitar a etapa de secagem, responsável pela formação de aglomerados fortes em pós ultrafinos ou nanométricos. Por outro lado, quanto mais fino o pó, maior a viscosidade e menor a vazão de filtragem, enquanto que a porosidade do colado é mais sensível ao estado de defloculação do que à pressão de colagem [71,72,75]. A colagem sob pressão consiste da dispersão de um pó cerâmico em um meio líquido de suspensão e o subsequente preenchimento da cavidade de um molde de formato desejado, que possua uma parede filtrante de permeabilidade adequada para a formação do colado em sua superfície, onde a suspensão é submetida à filtração forçada por uma superfície em deslocamento. No presente estudo o deslocamento do êmbolo utilizado foi analisado com velocidade constante. Para os estudos de modelagem matemática dos perfis de crescimento do colado, em colagem sob pressão, normalmente utiliza-se pressão de filtração constante [74,75].

Na colagem sob pressão, espera-se obter a otimização da deposição e empacotamento das partículas e conseqüentemente da microestrutura, através da variação de parâmetros como a concentração de sólidos e viscosidade da suspensão, distribuição do tamanho de partículas, carga final aplicada e taxa de colagem sobre a densidade e uniformidade da microestrutura final. Para tanto as suspensões devem ser estáveis e fáceis de manipular. Suspensões altamente floculadas mostram comportamento fortemente não linear, como comprovado em simulações em computador, para suspensões com, por exemplo, 20% em volume de fração sólida [74]. Estudos empíricos dos mecanismos de colagem sob pressão têm investigado suspensões em concentrações de partículas de 20 a 55% em volume [71-73].

No estudo experimental da colagem sob pressão realizado como parte do presente trabalho, foram feitos experimentos com alumina e com alumina/(5%vol.)SiC, em H<sub>2</sub>O e com polieletrólito orgânico. Foi utilizado um sistema de geometria cilíndrica, ou seja, simples, com êmbolo metálico para compressão da barbotina e um filtro de papel com malha de 0,45 µm, suportado por uma placa porosa de aço inoxidável sinterizado, o que facilita a

determinação do efeito da força de carregamento e o controle da pressão imposta à barbotina e sua vazão através do filtro. De acordo com a teoria cinética de floculação em suspensões de partículas, a máxima mobilidade (ou zeta potencial) implica em mínima floculação [71]. Uma medida indireta do estado de aglomeração é o coeficiente de viscosidade, tipicamente utilizado no controle do estado de aglomeração de barbotinas. Estudos quantitativos têm estabelecido com a secagem natural da barbotina, a dependência da densidade do colado com o estado de defloculação da barbotina e a dependência da taxa de colagem com a permeabilidade do molde [71-75].



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Metodologia

O Diagrama de blocos da Figura 3.1 ilustra as rotas de processamentos cerâmicos gerais utilizadas. Este diagrama é complementado pela Tabela 3.1, onde está o resumo dos procedimentos experimentais gerais de preparação dos diferentes tipos de amostras estudadas, ou seja, amostras de alumina sem inclusões e amostras de alumina com adição de inclusões em 5% em volume de SiC e de TiC. Os procedimentos experimentais são relatados nos itens subsequentes.

Tendo como objetivo o estudo de métodos de processamento cerâmico de pós submicrométricos e nanométricos, foram utilizados como materiais de partida, pós submicrométricos comerciais de alumina, os quais foram empregados em estudos de desaglomeração e de dispersão em meios líquidos. A partir desses mesmos pós, a moagem de alta energia foi utilizada para a preparação de pós com partículas nanométricas, os quais também foram utilizados em estudos de desaglomeração e de dispersão. As inclusões utilizadas foram de SiC comercial e de TiC. Estas últimas foram obtidas através da moagem reativa dos pós de  $TiO_2$ , C (negro de fumo) e Al. As composições contendo SiC foram selecionadas por terem sido enfocadas em vários estudos de obtenção e de propriedades de nanocompósitos na última década, enquanto o TiC, além ser comercialmente utilizado em compósitos convencionais com alumina, apresenta a possibilidade já bem desenvolvida de ser preparado por moagem de alta energia com reação [1,3,5-10,15,19,21-25,40].

Os pós obtidos por moagem de alta energia foram submetidos a etapas de desaglomeração em processos de moagem de maior energia que a moagem em moinhos de bolas convencionais, utilizando moinho planetário e moinho atritor. As amostras de diferentes tipos de pós e misturas de pós foram submetidas a uma etapa de desaglomeração e dispersão em meio líquido em moinho de bolas, antes das etapas seguintes de secagem e conformação. Nas amostras obtidas por colagem sob pressão, a conformação é realizada

diretamente a partir da suspensão de partículas dispersas em meio líquido. Nos processos químicos, precursores de alumina são precipitados na suspensão aquosa de inclusões de SiC.

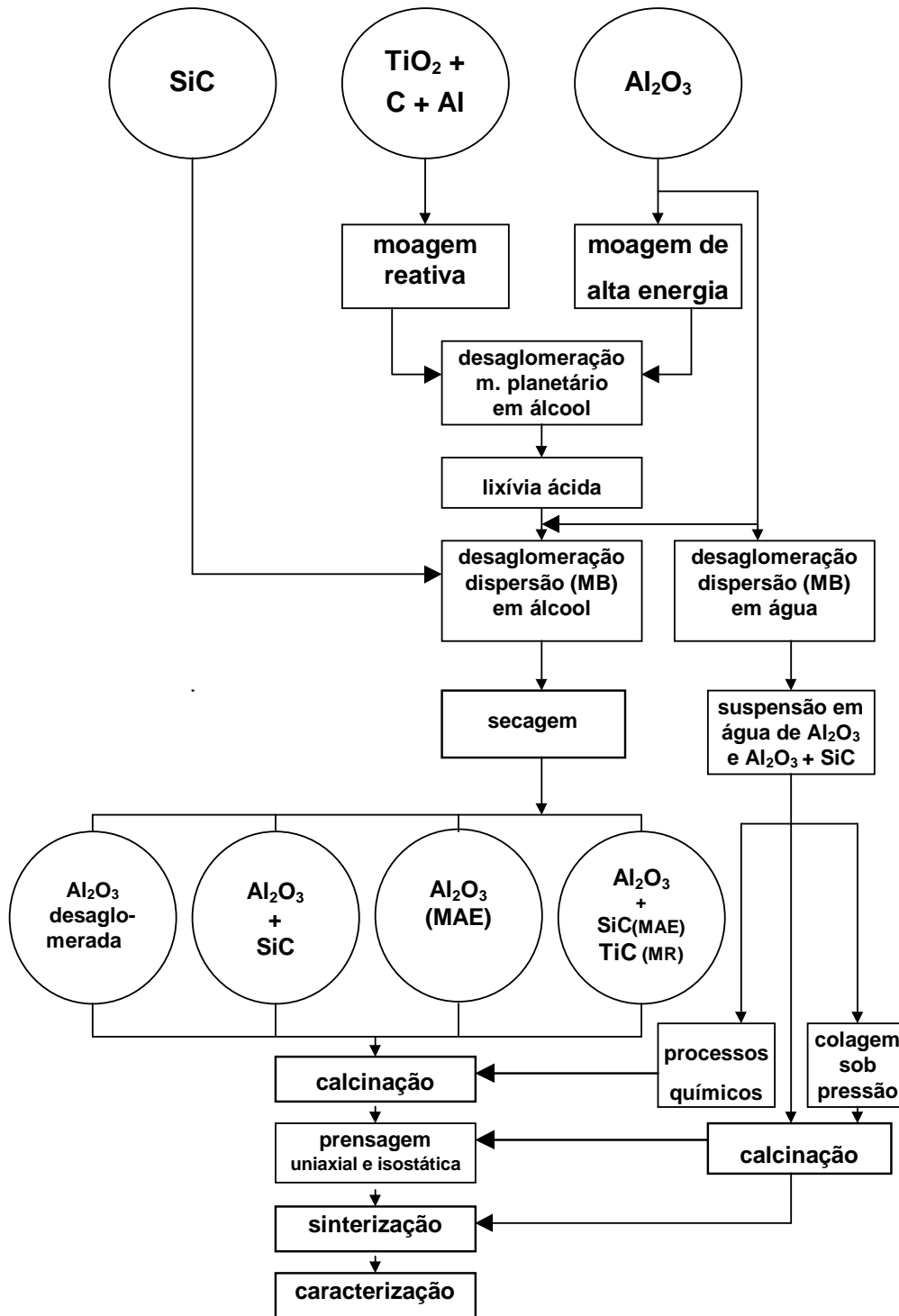


Figura 3.1: Diagrama de blocos esquemático representativo da metodologia de estudo, indicando a seqüência dos processamentos cerâmicos gerais utilizados (MB=moinho de bolas, MAE=moagem de alta energia MR=moagem reativa).

Tabela 3.1: Composições das amostras e resumo dos diferentes procedimentos experimentais utilizados na preparação das mesmas.

Amostras	Procedimentos Experimentais
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Desaglomeração em moinho de bolas (MB); Preparação de suspensões; Conformação por prensagem; Colagem sob pressão; Sinterização.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MAE)	Moagem de Alta Energia (MAE); Desaglomeração em moinho planetário e em moinho atritor; Lixívia ácida; Desaglomeração em MB; Conformação por prensagem; Colagem sob pressão; Secagem; Sinterização.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiC	Mistura por MAE; Desaglomeração em MB; Conformação por colagem sob pressão; Preparação de recobrimento por precipitação heterogênea; Preparação da mistura por “sol-freeze-drying e sol-spray-drying”; Conformação por prensagem; Secagem; Sinterização.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiC(MR)	Síntese da mistura por MR; Desaglomeração em moinho planetário; Lixívia ácida; Adição de alumina comercial e mistura em MB; Conformação por prensagem; Secagem; Sinterização.

## 3.2 Pós precursores e tipos de amostras

### 3.2.1 Amostras de alumina sem adição de segunda fase

As amostras de alumina, sem a adição de segunda fase, foram obtidas utilizando os mesmos procedimentos utilizados na preparação das misturas para a obtenção dos compósitos.

Foram utilizadas as seguintes aluminas comerciais:

- Alumina AKP-53 da Sumitomo Chemical Inc. Co., Japão e, segundo especificações do fornecedor, com teor de alumina maior que 99,995%, tamanho médio de partícula de 0,2  $\mu\text{m}$  e área superficial específica de 12,0  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- Alumina AKP-30, Sumitomo Chemical Inc. Co., com teor de alumina maior que 99,99%; tamanho médio de partícula de 0,4  $\mu\text{m}$  e área superficial específica de 7,4  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- Alumina A-1000, Alcoa Alumínio SA, Brasil, com teor de alumina maior que 99,8%; tamanho médio de partícula de 0,4  $\mu\text{m}$  e área superficial específica de 8,8  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

As análises químicas fornecidas para as aluminas AKP-53 e AKP-30 indicam presença de  $\text{SiO}_2$  inferior a 16 ppm e a presença de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferiores a 10 ppm, enquanto que para a alumina A-1000 as impurezas são consideravelmente maiores, respectivamente:  $\text{Na}_2\text{O} = 700$  ppm,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO} = 200$  ppm cada e  $\text{MgO} = 400$  ppm.

A alumina A-1000 foi utilizada no estudo do processamento de moagem de alta energia (MAE) como método de obtenção de alumina com partículas nanométricas. O processamento de MAE otimizado a partir desse estudo foi utilizado na MAE da alumina AKP-53.

A alumina AKP-53, sendo uma alumina originalmente com tamanhos de partículas em grande proporção inferiores a 150 nm, como mostram os resultados dos ensaios de caracterização, a serem apresentados, foi utilizada na preparação de amostras de alumina pura não submetida à moagem de alta energia. Foram realizados estudos de desaglomeração e dispersão em moinho



de bolas (MB) desse pó em meio alcoólico e em água, como preparação para a conformação por prensagem e por colagem de barbotina sob pressão, respectivamente. Esses procedimentos foram reproduzidos nas preparações dos pós oriundos das MAE e das misturas contendo inclusões de segunda fase. A densidade teórica da alumina adotada nas análises/caracterizações foi de  $3,99 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.2.2 Amostras de alumina-SiC

Para a preparação das misturas com inclusões de SiC, foram utilizados os seguintes pós comerciais de SiC:

- SiC: ASC-26, Performance Ceramic Co., USA, com teor de pureza maior que 98,5%; tamanho médio de partícula de  $0,6 \mu\text{m}$  e área superficial específica de  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ;

- SiC: ASC-28, Performance Ceramic Co., com teor de pureza maior que 99,0%, tamanho médio de partícula de  $4,0 \mu\text{m}$  e área superficial específica de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ;

Para os pós de SiC ASC-26 e ASC-28 a presença de carbono livre são respectivamente de 10500 e 1800 ppm (ou 1,05 e 0,18%p.).

### 3.2.3 Amostras de alumina-TiC

As amostras de alumina com a adição da segunda fase TiC foram obtidas a partir de alumina comercial (AKP-53) adicionada a mistura de alumina-TiC obtida por Moagem Reativa (MR), segundo procedimento descrito na próxima seção.

### 3.3 Procedimentos Experimentais

#### 3.3.1 Moagem de alta energia, desaglomeração em moinho de bolas e caracterização dos pós de alumina A-1000

##### 3.3.1.1 Moagem de alta energia a seco

No estudo de moagem de alta energia (MAE) e desaglomeração, os pós de alumina foram submetidos ao moinho/misturador de alta frequência (SPEX 8000) a seco, com poder de moagem (PM: poder de moagem ou massa das esferas/massa do pó), fixado neste caso em 3:1; 5:1 e 15:1 e tempos de 1, 2 e 4 h, utilizando-se pós de alumina A-1000.

Após a MAE, os pós foram submetidos a lixívia com solução de ácido clorídrico (20%) para eliminação do ferro proveniente do jarro e esferas de moagem e lavadas com água destilada com separação por sedimentação, sendo utilizado álcool no último ciclo de lavagem. Para a desaglomeração, os pós foram dispersos em álcool etílico com 0,2%p. do defloculante ácido aminobenzôico (PABA) e razão 3,5 ml de álcool para 1 ml de sólido. Em seguida, a desaglomeração foi realizada em moinho de bolas (MB) em frascos de polietileno por 12 h com PM=2:1 e a secagem realizada ao ar a 70°C. Em tais condições, analisou-se a redução do tamanho de cristalitos pela largura do pico da  $\alpha$ -alumina por DRX em equipamento Siemens, modelo D5005, através da equação de Scherrer [80], enquanto as mudanças de área superficial específica devido ao processo de moagem foram determinadas por adsorção de nitrogênio (método BET) em equipamento da marca Micromeritics, modelo Gemini 2370.

Esferas de alumina para a MAE foram descartadas, com base em ensaios preliminares realizados com esse meio de moagem, devido à sua alta taxa de desgaste e pela impossibilidade de eliminar a contaminação por lixívia ácida ou por qualquer outro método. O estado de aglomeração dos pós foi caracterizado por curvas de distribuição do tamanho de partículas (DTP),

obtidas pelo método de sedimentação em equipamento Micromeritics, Sedigraph 5100. Para determinar a distribuição do tamanho de partículas, que de fato corresponde à distribuição do tamanho de aglomerados. Cada amostra foi dispersa em água destilada em concentrações fixas, por agitação e ultrassom, com poliacrilato de amônia como defloculante.

A caracterização do estado de aglomeração se deu pelo monitoramento da diminuição do tamanho dos aglomerados com o tempo no moinho de bolas e através das curvas de compactação, ou seja, densidade do corpo a verde (em % da densidade teórica) em função da pressão aplicada (MPa), que foram determinadas pela medida direta da força aplicada e o deslocamento do êmbolo no molde em uma máquina de ensaios mecânicos, Instron 5500 R, sob pressão uniaxial. As amostras foram preparadas com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 4 mm de altura. As amostras do teste de compactação e outras preparadas nas mesmas dimensões por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática a 220 MPa foram sinterizadas a 1450°C por 2 h e 1600°C por 3 h em ar.

Após sinterização, determinou-se a densidade aparente e porosidade das amostras pelo método Archimedes; a distribuição de poros foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das seções transversais polidas. Para obter melhor definição dos poros, as amostras polidas usadas na microscopia não foram submetidas ao ataque térmico.

### **3.3.1.2 Moagem de alta energia semi-úmida**

Foram feitas moagens em condições que denominamos MAE semi-úmida, com as seguintes quantidades de álcool isopropílico: 1, 2, 3, 5, 10, e 15 ml. Utilizando nessas moagens a alumina A-1000 (Alcoa), esta teve suas características originais fortemente modificadas, com redução dos tamanhos de cristalitos, através de MAE com PM de 3:1 por 2 h.

Essa faixa de adição de álcool foi escolhida por abranger condições em que o pó apresenta comportamento aparentemente similar ao do pó seco (quando o álcool adicionado é insuficiente para saturar a atmosfera no moinho

em equilíbrio com o adsorvido na superfície das partículas) até uma condição em que se observa um comportamento de pasta. Posteriormente, as amostras moídas a seco e com 15 ml de álcool isopropílico, foram processadas em moinho de bolas, para desaglomeração, com velocidade aproximadamente 65% da velocidade crítica, por 4, 8 e 12 h. Essas amostras foram selecionadas devido ao fato de que as quantidades de álcool intermediárias a essas, formaram mais aglomerados muito duros nos cantos do moinho do que as amostras a seco e com 15 ml, não participando efetivamente da moagem.

Não se realizou o ensaio com excesso de álcool porque a eficiência da moagem diminui consideravelmente e aumenta a contaminação pelo aço das paredes do jarro e dos meios de moagem. Para a desaglomeração em moinho de bolas, utilizou-se frasco de polietileno com esferas de  $ZrO_2$  estabilizadas com  $Y_2O_3$  (que apresentou menor desgaste) com álcool etílico. As amostras foram secadas a  $60^\circ C$  para novas adições do defloculante para a análise de distribuição de tamanho de partículas (DTP).

O estado de aglomeração dessas amostras após a moagem, sem a posterior desaglomeração em moinho de bolas, foi verificado através das curvas DTP. Os pós obtidos da MAE e processados em moinho de bolas, foram dispersos 30 min sob agitação mecânica e submetidos ao ultra-som 5 min com 80 ml de álcool etílico. A concentração do defloculante foi fixada em 0,5% em peso, conforme determinado anteriormente. Também foram verificados os valores de área superficial específica das aluminas sem moagem e com a MAE com poder de moagem de 3:1 e tempo de 2h. O poder de moagem no moinho de bolas aumentou gradativamente com o tempo de moagem, uma vez que houve perdas durante as operações de descarregamento, secagem e análise de distribuição de tamanho de partículas e retorno à moagem. As perdas não foram tão significativas com relação à massa total de pó, a ponto de invalidar a discussão sobre o efeito do tempo.

Anteriormente havia se tentado as moagens com o poder de moagem (PM) de 5:1 por 4 h e pequenas adições de álcool isopropílico, mas nesse caso a contaminação durante a moagem se mostrou crítica, dificultando a dispersão e reprodutibilidade dos procedimentos de sedimentação para os pós que não fossem submetidos a prévia descontaminação por lixívia ácida. Foram então

preparadas duas amostras, uma alumina moída no SPEX a seco e outra com 15 ml de álcool isopropílico submetidas 12 h ao moinho de bolas, por prensagem uniaxial, 0,5 T, seguida de prensagem isostática de 200 MPa. A sinterização foi a 1500°C por 1h ao ar e as amostras foram caracterizadas pela densidade aparente das amostras, sinterizadas e à verde, obtidas pelo método de Archimedes, retração linear e perda ao fogo e foram medidos os tamanhos de cristalitos (DRX) dos pós moídos.

### **3.3.2 Preparação de amostras da mistura alumina-SiC por moagem de alta energia**

O tema central do trabalho de tese é o estudo da conformação de pós cerâmicos nanométricos obtidos por moagem de alta energia. Assim, visando à preparação de amostras utilizando tais pós, por conformação por prensagem semi-seca, ou seja, por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática de pós contendo aditivos de prensagem e para os ensaios de conformação por colagem de barbotina sob pressão, foram preparados por moagem de alta energia pós de alumina pura e pós de alumina misturados com uma segunda fase de inclusões cerâmicas de SiC, previamente desaglomerado em moinho de bolas por 24 h.

O procedimento de otimização da mistura  $\text{Al}_2\text{O}_3 + (5\% \text{vol.})\text{SiC}$  consistiu da moagem, numa primeira etapa, no moinho de alta energia, utilizando-se a alumina AKP-30 e carbeto de silício ASC-28 e, numa segunda etapa, da desaglomeração em moinho de bolas. Tendo como referência os resultados obtidos com os estudos de moagem e desaglomeração realizados com alumina e descritos nas seções anteriores, foram realizados ensaios de moagem com PM de 2:1 e de 5:1 e tempos de moagem de 1, 2, 4 e 10 h, no moinho SPEX 8000. Após a desaglomeração em moinho de bolas por 12 h, em água destilada com adição de poliacrilato de amônia (Drew), dispersos em ultra-som por 3 min, caracterizou-se a distribuição de tamanho de partículas por sedimentação, tendo como parâmetro de controle a porcentagem de massa acumulada para partículas com tamanho inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ .

Para os seguintes experimentos de moagem de alta energia, para os quais o PM e tempo no moinho SPEX 8000 e tempo de desaglomeração em moinho de bolas foram respectivamente: (a) 2:1/1h, 12h; (b) 2:1/1h, 24h; (c) 5:1/1h, 12h; (d) 5:1/1h, 24h; (e) 2:1/10h, 12h e (f) 5:1/10h, 12h, foram realizados ensaios de caracterização dos tamanhos de cristalitos ( $t$ ). Os tamanhos de cristalitos foram determinados por difração de raios-X, através da determinação do alargamento do pico de difração da alumina para  $2\theta=43^\circ$ , com relação à largura do pico do material de referência (padrão interno de Si, 10% em peso) ocorrendo a  $2\theta=47^\circ$ .

### 3.3.3 Preparação da mistura alumina-TiC por moagem reativa

A moagem reativa foi realizada em moinho/misturador SPEX 8000, com PM de 4:1 e com tempo de reação de 6:30 h e moagem adicional de 3 h para favorecer a quebra de aglomerados, totalizando 9:30 h de moagem, através da reação dos precursores  $\text{TiO}_2$ , Al e C. Conforme descrito na literatura [23,24,25,43,44], nessas condições a reação ocorre de modo auto-propagante após um tempo de moagem (tempo de indução ou de ignição) de aproximadamente 6:30 h, produzindo 53,15% em peso de alumina com 46,85% em peso de TiC. No tempo restante os produtos da reação permanecem sob moagem de alta energia. A variação de temperatura em função do tempo foi medida através de um termopar fixado na superfície externa do frasco de moagem, para a concentração ( $v$ ) do diluente alumina variando em 0,0; 0,2 e 0,3 Mol.

O material obtido foi pré-desaglomerado no moinho planetário com PM=10:1 e 70% de água destilada para 30% de sólido; submetido a lixívia ácida com HCl a 20% e lavado com água destilada, recuperando-se o material após as diversas sedimentações e, então, desaglomerado por 12 h em moinho de bolas com PM=2:1 e álcool etílico na razão 3,5 ml de álcool para 1 ml de material. Durante o processo de desaglomeração foi feito o ajuste da fração volumétrica de inclusões de TiC para 5% em volume com a adição da alumina

AKP-53 no moinho de bolas (a amostra de mistura assim obtida foi denominada mb), assim como com a alumina previamente processada em moinho de alta energia, também com PM=4:1 e desaglomerada 12 h em moinho de bolas (amostra de mistura denominada sp). Esses procedimentos se aplicaram diretamente à preparação dos pós para a conformação por prensagem.

Estas amostras foram comparadas com o compósito alumina/SiC da moagem de alta energia e também com a alumina processada no SPEX e desaglomerada em moinho de bolas e alumina apenas desaglomerada no moinho de bolas, com relação ao tamanho de cristalito médio (nm) dos pós determinado por DRX.

No procedimento de síntese da mistura alumina/TiC, foi verificado o efeito da adição de pó de alumina AKP-53 como diluente da reação para minimizar a formação de aglomerados fortes, o que diminui a temperatura adiabática de reação SHS, mas este procedimento foi posteriormente descartado, optando-se por interromper a moagem momentos antes do início da reação e em seguida submeter a mistura a mais 3 h de MAE.

A preparação dessas misturas para serem conformadas e sinterizadas seguiu, os mesmos procedimentos de desaglomeração e dispersão dos pós da alumina e do compósito alumina/SiC.

### **3.3.4 Desaglomeração e preparação do pó de alumina AKP-53 para a conformação por prensagem**

Os procedimentos de desaglomeração em MB, com pós da segunda alumina ou alumina de referência AKP-53 e álcool etílico, foram similares aos definidos nos resultados dos ensaios das seções anteriores, mas os efeitos mais alguns parâmetros de processamento sobre a conformação por prensagem foram verificados em experimentos como descritos a seguir.

Corpos de prova cilíndricos, com 10 mm de diâmetro e 6 mm de altura foram submetidos à prensagem uniaxial de aproximadamente 50 MPa e prensagem isostática de 220 MPa, após os seguintes processamentos de preparação:

- a) Nenhum processamento - o pó foi prensado a seco, como recebido;
- b) Adição de 5% em peso de álcool etílico ao pó;
- c) Moagem em moinho de bolas (MB), em frasco de polietileno e bolas de alumina por 14 h, com PM de 2:1, em álcool etílico na proporção de 3,5 de álcool para 1 de material e secagem ao ar;
- d) Idem ao (c), mas mantendo no pó 5% de álcool, remanescente da secagem;
- e) Idem ao (c), mas com adição de 0,1% em peso de PABA (poli 4-ácido aminobenzóico);
- f) Idem ao (e), mas mantendo no pó 5% de álcool, remanescente da secagem;
- g) Idem ao (c), mas com adição de 0,1% em peso de PABA (poli 4-ácido aminobenzóico) e de 0,5% em peso ácido olêico (lubrificante);
- h) Idem ao (g), mas mantendo no pó 5% de álcool remanescente da secagem;
- i) Idem ao (e), com centrifugação da suspensão alcoólica, como descrito mais adiante no texto;
- j) Idem ao (i), mas mantendo no pó 5% de álcool, remanescente da secagem;
- k) Idem ao (e), mas com 0,2% PABA e com classificação por centrifugação da suspensão alcoólica, como descrito mais adiante no texto;
- l) Idem ao (k), mas mantendo no pó 5% de álcool remanescente da secagem;

Os pós totalmente secos ou secos até atingir aproximadamente 5% em peso de álcool foram peneirados em malha 80 (ASTM) antes da prensagem. O estado de aglomeração dos pós foi avaliado pelas curvas de distribuição do tamanho de partículas. As quantidades indicadas do defloculante ("PABA", 4-ácido aminobenzóico), assim como as do lubrificante (ácido olêico), são relativas à massa do pó seco. As amostras centrifugadas, itens (i) e (j), foram obtidas coletando-se a suspensão sobrenadante após centrifugação a 1000 rpm por 15 min, com o objetivo de eliminar os aglomerados mais grossos. A amostra do item (k) foi obtida por um procedimento de classificação realizado em duas etapas de centrifugação: a primeira a 800 rpm por 30 min, eliminando



aglomerados mais grossos no sedimento enquanto na segunda centrifugação utilizou-se a solução sobrenadante obtida na primeira, a 2400 rpm por 30 min, coletando-se o sedimento final desejado e descartando as partículas mais finas ainda presentes no sobrenadante. Nesse caso, foi utilizada uma quantidade maior de defloculante, como forma de compensar parcialmente a perda deste, no álcool sobrenadante da última etapa de centrifugação. Antes da secagem, todas as amostras de pós preparadas como descrito acima foram caracterizados quanto à distribuição de tamanho de partículas.

Os corpos de prova, obtidos como descrito acima, foram caracterizados quanto à densidade a verde e sinterizados a 1500°C por 1 h ao ar, seguindo-se com a determinação de densidade aparente e caracterização microestrutural.

Para tentar melhorar a desaglomeração dos pós, verificamos ainda o efeito da desaglomeração do pó da alumina AKP-53 em moinhos tipo planetário e atritor, onde a caracterização dos pós foi realizada através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, com elétrons secundários (SE). Utilizando a alumina comercial AKP-53, com menor teor de impurezas e menor tamanho de partículas primárias que a alumina A-1000, foram realizadas as moagens de alta energia para redução do tamanho de cristalitos e tanto o pó de alumina como recebido, como os pós obtidos das moagens de alta energia foram submetidos à desaglomeração, como descrito a seguir.

A alumina foi processada em moinhos tipo planetário por 6 h em álcool etílico, a seco e no atritor por 1 h, com água destilada. Estes pós foram parcialmente desaglomerados em moinho de bolas. No moinho planetário, foram utilizados frasco e bolas de aço e o pó obtido foi então submetido à lixívia e em seguida lavado com água destilada. A coloração amarela da solução ácida indica a presença de íons ferro em solução e a ausência dessa coloração foi utilizada como condição de controle. O revestimento e meios de moagem de alumina no moinho atritor causaram contaminação na alumina de referência ou original.

Também foi verificado o efeito do tempo sobre a desaglomeração dos pós de alumina como recebida, através de curvas de distribuição de tamanho de partículas da alumina, submetida somente ao moinho de bolas para os

tempos de 4, 8, 12, 24, 48 e 72 h, sendo com adições do ácido aminobenzóico de 0,2% em peso, exceto para os tempos de 48 e 72 h, que foi de 0,4% em peso devido ao aumento da área superficial específica desses pós durante o processo.

### 3.3.5 Preparação de amostras de alumina-SiC pelo método precipitação heterogênea

O procedimento experimental consistiu na precipitação dos sais  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , utilizando-se a uréia ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) como agente precipitante, sob agitação mecânica a  $100^\circ\text{C}/100\text{min}$ , seguido de resfriamento rápido para a temperatura ambiente, obtendo-se uma solução levemente abaixo do requerido para ocorrer a nucleação heterogênea, opticamente transparente e de  $\text{pH} = 4$ , que foi denominada “concentrado para recobrimento”, do precursor da alumina.

Para o processo de recobrimento, 0,4 g de inclusões de SiC (5%vol.) foi dispersa em 800 ml de água destilada e 150 ml do “concentrado para o recobrimento” foi adicionado à solução. Foram verificados dois tamanhos separadamente de  $\alpha$ -SiC:  $0,6 \mu\text{m}$  (ASC-26) e  $4,0 \mu\text{m}$  (ASC-28). A mistura foi mantida sob agitação mecânica vigorosa a temperatura ambiente utilizando-se agitador magnético de hélice. A agitação mecânica permaneceu nessa condição por 72 h para permitir o crescimento da espessura da camada depositada nas inclusões.

Na seqüência do processo de recobrimento, a suspensão foi decantada e lavada com água destilada e a fase sólida foi recuperada por centrifugação a 1500 rpm por 30 min. Após a secagem em estufa a  $70^\circ\text{C}$ , estes pós foram calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  por 2 h em atmosfera de argônio, verificando-se a perda de massa para estimar a formação da camada depositada sobre as inclusões, uma vez que a massa de inclusões é conhecida, o acréscimo na massa final corresponde à massa da camada depositada. O diagrama de blocos da Figura 3.2 ilustra o procedimento experimental.

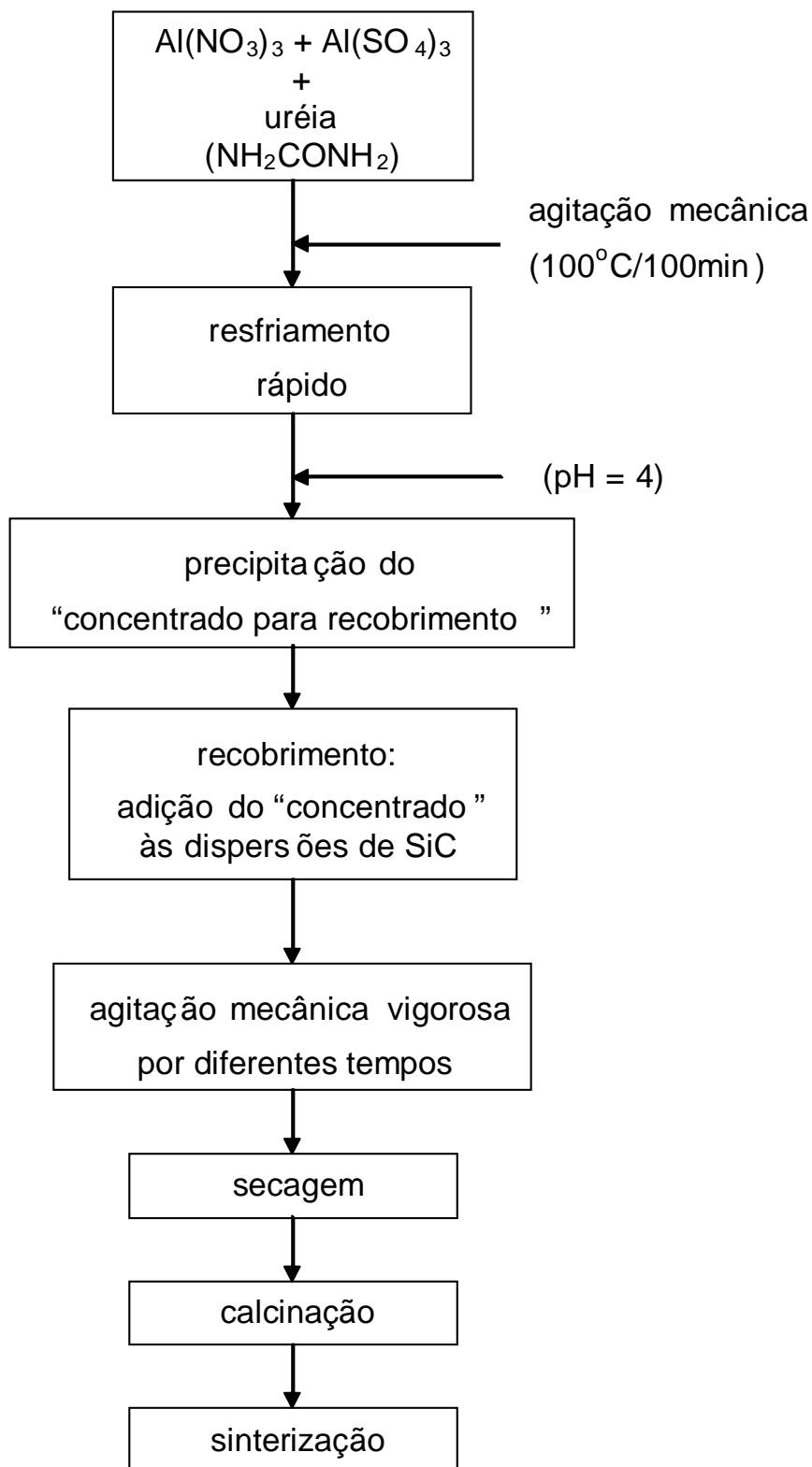


Figura 3.2: Diagrama de blocos ilustrando a seqüência dos procedimentos para a precipitação heterogênea.

Em função da baixa densidade obtida para as amostras anteriores quando conformadas por prensagem uniaxial (25 MPa) e isostática (200 MPa), depois dos pós recobertos serem peneirados em malha 80 (ABNT), e sinterizados a 1500°C por 2 h em atmosfera de nitrogênio, foi adotada uma variação do método quanto as relações do *concentrado para o recobrimento* e tempo de agitação vigorosa, como descrito a seguir.

No procedimento para o recobrimento das inclusões de SiC de 0,6 µm foram realizados recobrimentos com agitações vigorosas por tempos de 95 e 120 h. A diluição do “concentrado” para a dispersão de inclusões para o tempo de 95 h foi aumentada de 150 ml para 400 ml, enquanto que para 120 h foi utilizado 300 ml do concentrado. Novamente o sobrenadante da solução foi decantado e o remanescente lavado com água destilada, trocada por decantação e recuperado por centrifugação. Após a secagem a 70°C por 24 h, os pós foram calcinados a 1000°C por 2 h em atmosfera de nitrogênio.

Com base nos primeiros resultados de microscopia eletrônica de varredura, este método foi refeito mais uma vez com a mesma concentração inicial do “concentrado” e menor quantidade de inclusões de SiC, conforme descrito a seguir.

Para o processo de recobrimento 0,21 g de inclusões de SiC foi dispersa em 800 ml de água destilada e 150 ml do *concentrado para o recobrimento* foi adicionado a solução. A mistura foi mantida sob agitação mecânica vigorosa utilizando-se agitador magnético a temperatura ambiente, permanecendo nessa condição por 72 h. Na seqüência, a suspensão foi decantada e lavada com água destilada e a fase sólida foi recuperada por centrifugação a 1500 rpm por 30 min. Após a secagem a 70°C por 24 h, obteve-se um pó solto que então foi calcinado a 400°C por 4 h.

Os pós sintetizados com inclusões de 0,6 µm e agitação mecânica de 72 h foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X (DRX), análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TG).

### 3.3.6 Preparação de amostras de alumina-SiC pelo método “sol-freeze-drying” e “sol-spray-drying”

Os métodos de secagem da solução sintetizada de boemita/SiC por freeze-dryer e spray-drying foram comparados. O procedimento experimental da síntese consiste em diluir 100 g do sal de cloreto de alumina hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em um becker com 750 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, adicionando-se 5%vol. de SiC e 20 mg de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como *seed grains*, para catalisar a formação dessa fase durante o tratamento térmico de calcinação. Em seguida fez-se a precipitação com 48 ml de  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em uma bureta, gota a gota, sob agitação mecânica. Após a maturação por 24 h do precipitado, branco quando não há SiC e marrom quando são adicionadas as inclusões de SiC, este é então filtrado e lavado com 1000 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada e 300 ml de álcool etílico para eliminar o excesso de amônia. O filtrado é diluído novamente em água destilada (800 ml a 1000 ml) e o pH é corrigido para 4 com  $\text{HNO}_3$  (80 ml, a 20%), então submetido as secagens freeze-drying e spray-drying. O procedimento experimental está ilustrado no diagrama de blocos da Figura 3.3.

No processo freeze-drying a solução é aspergida em um líquido frio ( $-45^\circ\text{C}$ ) até o congelamento da mistura de hidróxido de alumínio/SiC e gelo com despressurização do sistema ( $4 \times 10^{-2}$  Torr). O solvente, no caso água destilada, é sublimado abaixo do ponto triplo pelo aumento gradativo da temperatura até atingir a temperatura ambiente; o tempo de secagem foi de 16 a 20 h.

A secagem por spray-drying consiste na pulverização da suspensão em um meio seco e quente para produzir grânulos de pós aproximadamente esféricos e relativamente homogêneos. A área superficial específica alta das gotículas e a dispersão destas gotículas no ar seco contribuem para a alta eficiência de pulverização. Utilizou-se álcool etílico como solvente e temperatura de pulverização de entrada de  $230^\circ\text{C}$  e saída de  $135^\circ\text{C}$ .

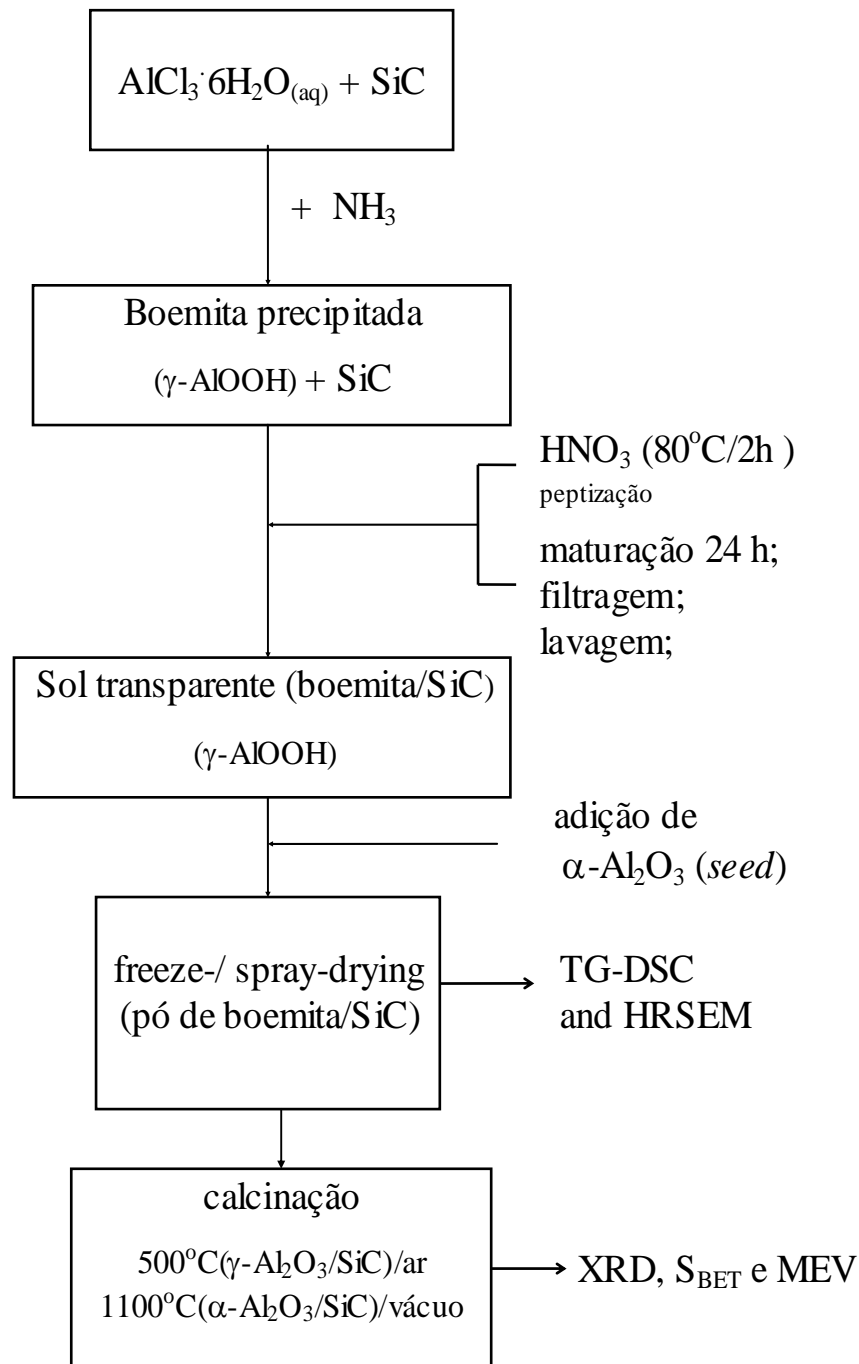


Figura 3.3: Diagrama esquemático ilustrando o procedimento de preparação dos pós via sol-freeze-drying e sol-spray-drying.

### 3.3.7 Preparação de amostras de alumina-SiC por colagem de barbotina sob pressão

O pó de SiC com 0,6  $\mu\text{m}$  foi desaglomerado separadamente em moinho de bolas por 24 h, enquanto a alumina (AKP-30) foi processada em moinho SPEX 8000 seguindo da desaglomeração em moinho de bolas por 12 h, conforme as condições estabelecidas anteriormente. As suspensões foram preparadas com diferentes concentrações (20, 30 e 40% de fração sólida) em água, utilizando-se polimetacrilato de sódio (Darvan 7S; R. T. Vanderbilt Company, Inc.), alumina e alumina com 5% em volume de SiC apenas desaglomerados em moinho de bolas ou com os pós previamente processados em moinho de alta energia. Foram preparadas as diferentes suspensões aquosas com 0,042%p. de Darvan-7S para a mistura de alumina e inclusões de carbetto e 0,018% para a alumina sem inclusões.

A Figura 3.4 apresenta um esboço do aparato experimental desenvolvido para o ensaio de colagem sob pressão. O diâmetro interno do sistema é de 37 mm e a espessura do colado foi em torno de 6 mm. A pressão é aplicada por uma máquina de ensaios mecânicos, Instron 5500 R, com o movimento do êmbolo dado pelo deslocamento do travessão, com velocidade constante, registrando-se a força e o deslocamento. O filtro de papel utilizado tem malha de 0,45  $\mu\text{m}$ .

O experimento foi realizado inicialmente sem a aplicação de pressão no colado, ou seja, com excesso de barbotina e o movimento do êmbolo era interrompido antes que o mesmo atingisse o colado. Foi utilizada a velocidade de deslocamento do travessão de 0,5 mm/min. Esse procedimento resultou em peças impraticáveis quanto à operação de desmoldagem, ou seja, a dificuldade deste experimento estava em retirar o colado do sistema sem deformá-lo gerando grandes defeitos na peça. Como as suspensões não ficaram estáveis, ou seja, ocorreu floculação, uma nova curva de defloculação foi obtida para a alumina em um viscosímetro Brookfield, mod. LVT, agora processada previamente em um moinho de bolas por 24 h com poder de moagem de 2:1 em água, com 40% de fração sólida e agente dispersante polimetacrilato de sódio. Melhores resultados tornaram-se possíveis em experimentos realizados

sem excesso de barbotina, com o embolo não apenas atingindo o colado, mas aplicando-se pressão sobre o mesmo. Foram preparadas amostras com aplicação de pressões finais de 20, 30 e 40 kg/cm<sup>2</sup> sobre a peça colada e com velocidades de deslocamento do travessão de 0,5 e 2,0 mm/min.

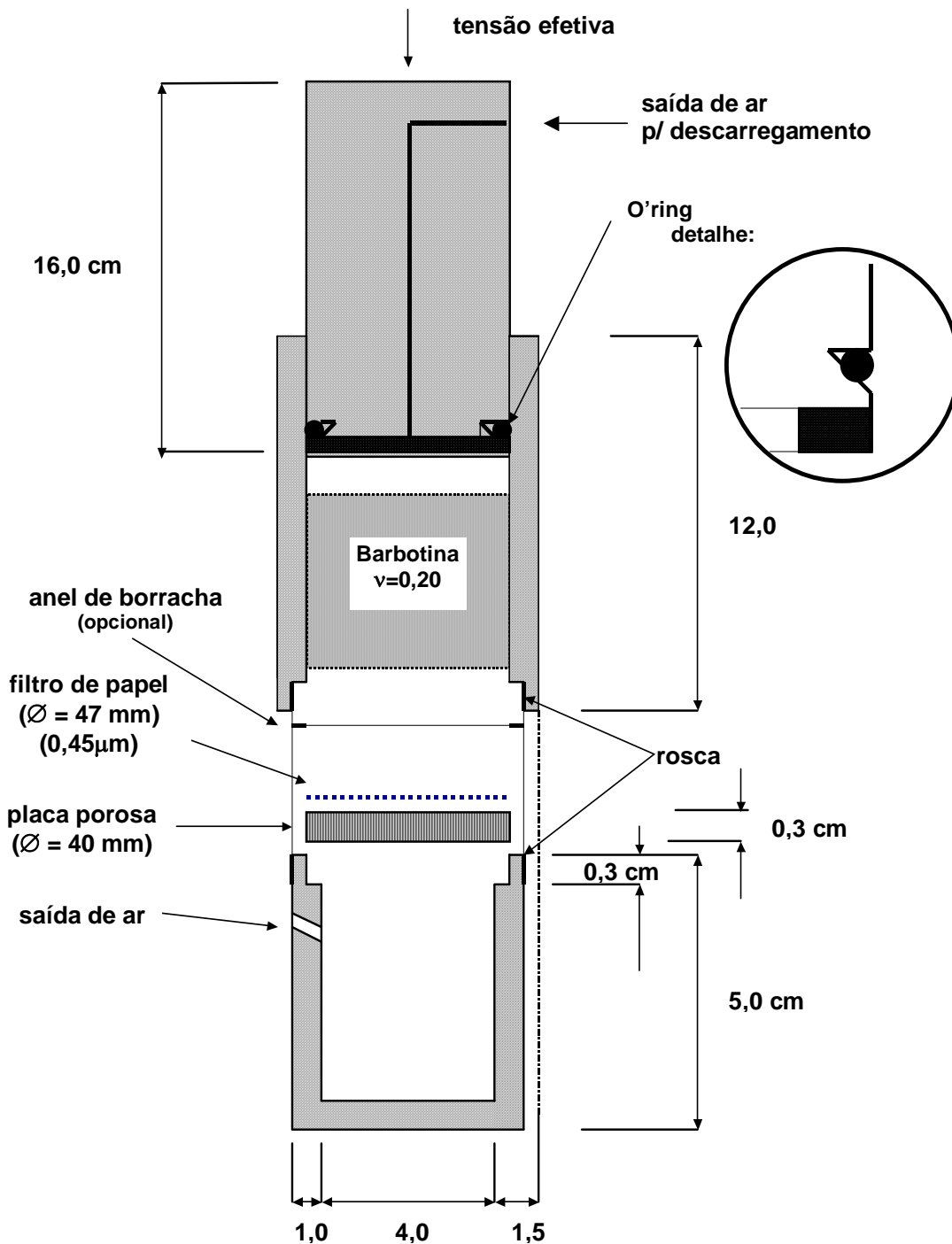


Figura 3.4: Esboço do aparato experimental utilizado na colagem sob pressão.



### 3.3.8 Sinterização dos corpos de prova para o ensaio de resistência à flexão

Para a amostra de alumina (AKP-53) sem inclusões, processada no moinho de alta energia e desaglomerada em moinho de bolas, realizou-se o ensaio de dilatométrica em equipamento Netzsch thermal Analysis, DIL 402C, até 1400°C com taxa de aquecimento de 9°C/min, para determinar a temperatura onde ocorre a maior taxa de densificação. As amostras de alumina somente desaglomerada em moinho de bolas e da alumina moída sob alta energia e posteriormente desaglomerada, foram então sinterizadas em atmosfera de nitrogênio e vácuo a 1360°C, com patamar de 2 h e taxa de aquecimento de 10°C/min.

A fim de se determinar a melhor condição de sinterização para as diferentes amostras com inclusões, foram feitas as análises microestruturais da fratura após a sinterização da alumina a 1360°C sob vácuo ( $<10^{-5}$  Torr) e dos compósitos em diferentes temperaturas e atmosfera de nitrogênio ou vácuo, por 1 e 2 h. As amostras também foram caracterizadas por medidas de densidade aparente. Verificou-se que a densidade aparente da alumina processada via moagem de alta energia e sinterizada por duas horas sob vácuo a 1360°C sem e com um patamar intermediário de uma hora a 1050°C. Este patamar intermediário a 1050°C, temperatura esta ligeiramente abaixo da temperatura onde o processo de retração linear é máximo, conforme determinado pela análise de dilatométrica, foi adotado com o objetivo de evitar o crescimento de grãos, conforme a hipótese verificada na tese de doutorado de Chinelatto et al. [42] de que nessa temperatura se possa obter uma maior relação entre velocidades de densificação e de crescimento de grãos.

Para a sinterização dos compósitos submetidos ao ensaio de flexão, amostras de cada compósito foram denominadas conforme o tipo de processamento, ou seja, de alumina obtida por moagem de alta energia e desaglomerada em moinho planetário seguido de moinho de bolas para a mistura e/ou correção do volume de inclusões de TiC ou SiC em 5%vol., foram denominadas “sp” (referência ao moinho SPEX-8000) ou denominadas “mb” quando obtida via mistura do pó original de alumina com as inclusões de TiC

ou SiC, previamente desaglomeradas, em moinho de bolas.

Para o ensaio de resistência à flexão, as amostras dos compósitos com inclusões de TiC foram sinterizadas, com o patamar intermediário a 1050°C/2h, a 1560°C/1h em vácuo, enquanto que as amostras com inclusões de SiC foram sinterizadas a 1630°C/1h em vácuo e nitrogênio e a 1660°C/1h sob vácuo e com o mesmo patamar intermediário. As aluminas sem inclusões foram sinterizadas a 1360°C por 1 e 2 h com o patamar intermediário de queima a 1050°C/1h.

Todas as amostras foram conformadas por prensagem uniaxial na forma de barras em um molde de aço endurecido de 6 x 10 x 35 mm, com pressão de 35 MPa seguida de prensagem isostática a 200 MPa. As amostras apresentaram dimensões finais de aproximadamente 35,0 mm de comprimento, 3,7 mm de altura e 5,0 mm de espessura. Para o ensaio de resistência à flexão à temperatura ambiente, que seguiu a Norma C 1161 – 90 ASTM com sistema de apoio articulado de três pontos configurado para 20 mm de distância entre os apoios, as amostras foram submetidas ao polimento em politriz automática com lixas diamantadas de 45 e posteriormente de 6 µm, até se obter duas faces paralelas. Uma dessas faces longitudinais foi polida até se obter uma superfície quase totalmente espelhada, sem realizar o polimento das arestas sugerido pela norma. As dimensões finais foram medidas com um paquímetro na região onde ocorreu a fratura, normalmente no centro entre os apoios.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudo da moagem de alta energia de pós de alumina

O estudo da moagem de alta energia (MAE) a seco e a úmido de pós de alumina foi realizado com a alumina comercial A-1000. As amostras foram moídas inicialmente a seco com diferentes condições de poder de moagem (PM) e tempo. Os ensaios de moagem semi-úmida são discutidos na próxima seção.

A Tabela 4.1 mostra os valores de área superficial específica (AE) obtidos por adsorção de nitrogênio (método BET), da alumina como recebida e das amostras obtidas após MAE a seco, e em diferentes condições de PM/tempo. Para a alumina A-1000 como recebida, verifica-se que o valor de AE medido é significativamente superior ao valor dado como especificação do fabricante (seção 3.2.1). A área superficial específica, como esperado, tende a aumentar com o aumento do PM e do tempo. No entanto, as variações de valores de AE entre as amostras obtidas com PM de 3:1 são de difícil explicação.

Nos processamentos realizados podem ser esperados três diferentes processos: (a) na MAE da alumina, pode ocorrer a quebra de partículas primárias, aumentando a AE; (b) ainda na MAE, pode ocorrer a compactação dessas partículas, sob os fortes impactos entre os meios de moagem e a formação de aglomerados densos, com aumento da área de contato entre as partículas primárias e a conseqüente diminuição da AE com o tempo de moagem e (c) na moagem em moinho de bolas, após a MAE, espera-se que ocorra desaglomeração, aumentando a AE. Assim, para PM de 3:1, entre os resultados obtidos com 1h, 2h e 4h seguido de moagem em moinho de bolas, pelo menos um encontra-se incoerente com o comportamento esperado.

Tabela 4.1: Valores de área superficial específica da alumina A-1000 sem a MAE e moídas a seco em diferentes condições de PM e tempo. (As moagens em moinhos de bola foram realizadas em álcool, com PM = 2:1)

Alumina A-1000 como recebida		12,94 m <sup>2</sup> /g
Alumina A-1000 moídas a seco no SPEX 8000  (PM / Tempo):	3:1 / 1h	15,74 m <sup>2</sup> /g
	3:1 / 1h + 10 h em moinho de bolas	19,63 m <sup>2</sup> /g
	3:1 / 2h	12,87 m <sup>2</sup> /g
	3:1 / 4h	22,73 m <sup>2</sup> /g
	3:1 / 4h + 10 h em moinho de bolas	16,51 m <sup>2</sup> /g
	5:1 / 1h	16,05 m <sup>2</sup> /g
	5:1 / 2h	25,03 m <sup>2</sup> /g;
	15:1 / 4h	30,88 m <sup>2</sup> /g
	15:1 / 4h + 10 h em moinho de bolas	34,29 m <sup>2</sup> /g

A análise por DRX dos pós de alumina submetida a MAE, Figura 4.1, mostra um evidente alargamento dos picos correspondentes à alumina alfa, com relação ao pó de alumina original, devido a MAE com PM de 5:1 por 4 h e com PM de 15:1 por 4 h. Para materiais frágeis podemos considerar este alargamento devido à diminuição do tamanho de cristalito, como resultado da moagem.

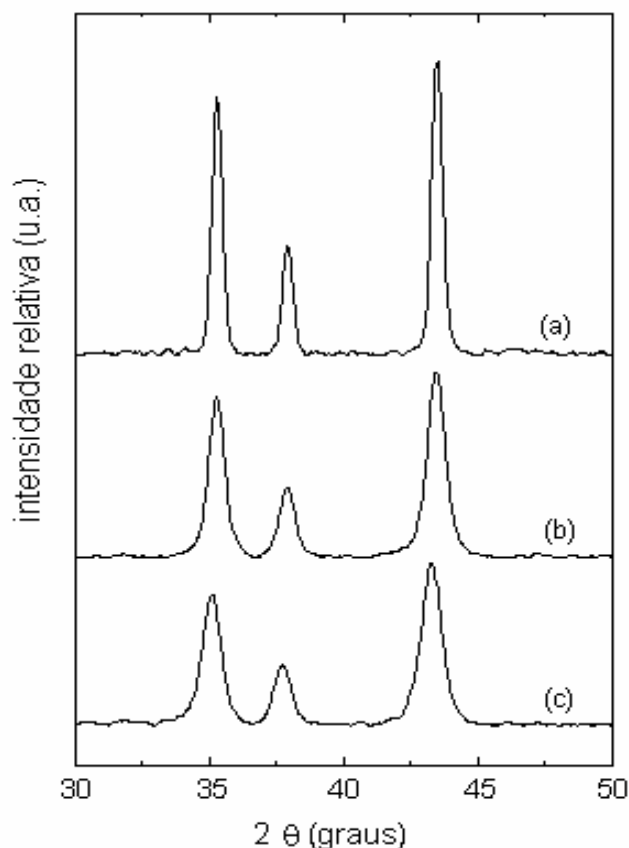


Figura 4.1: DRX das amostras de alumina: (a) original A-1000; (b) após a MAE com PM de 5:1, por 4 h e (c) com PM de 15:1, por 4 h.

Os valores de tamanho de cristalito, calculados pela fórmula de Scherrer e apresentados na Tabela 4.2, mostram uma diferença significativa entre a alumina original e as amostras moídas, mas não entre as amostras moídas. O aumento da área superficial específica (Tabela 4.2), por outro lado, é muito significativa, bem como a diminuição do tamanho de partícula esférico equivalente calculado a partir da área superficial específica. A grande diferença entre o tamanho de cristalito e diâmetro esférico equivalente da partícula nesta extensão pode ser atribuída a diferentes fatores que afetam a medida.

Três destes fatores são: grande razão de aspecto das partículas primárias, grande área de contato ou contornos de grãos entre as partículas e forte deformação plástica. A razão de aspecto tem efeito contrário ao observado. Já a presença de grande área de contato entre as partículas

primárias, diminuindo o valor medido de área superficial específica pode ser a principal causa da diferença aqui discutida, o que será reforçado pelos resultados, a serem apresentados em seguida, de distribuição de tamanho de partículas ou aglomerados. A deformação plástica pode diminuir o valor determinado de tamanho de cristalito e também pode ser um fator a contribuir com a diferença observada para as amostras submetidas a MAE, mas não deve estar presente na alumina original.

Tabela 4.2: Tamanho de cristalito; área superficial específica e diâmetro esférico equivalente calculado da alumina original (A-1000) e após a MAE sob diferentes condições de PM e tempo de moagem.

Moagem (PM/tempo)	Alumina A-1000	3:1/4 h	15:1/4 h
Tamanho de cristalito (nm)	85.7	34.4	31.7
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	12.9	16,51	34.3
Diâmetro esférico equivalente (nm)	116,6	91,1	43.8

A Fig. 4.2(a) apresenta curvas de distribuições de tamanho de partículas (DTP) dos pós, onde se observa que o aumento de tempo de MAE e o aumento de poder de moagem resultam no aumento de tamanho de aglomerados. Observa-se que diante do método de preparação da suspensão do pó para a realização do ensaio, a distribuição do tamanho de partículas determinada corresponde de fato ao tamanho de aglomerados remanescentes do processo de dispersão utilizado. A Fig. 4.2(b) mostra a evolução da desaglomeração no moinho de bolas após a MAE do pó por 4 h, com PM de 3:1. A distribuição do tamanho de partículas apresenta valores comparáveis com o pó original, mas com maior proporção de partículas finas, após a moagem em moinho de bolas por 10 h. O comportamento da desaglomeração em moinho de bolas, de outras amostras de pós, obtidos sob diferentes

condições de MAE foi similar ao mostrado na Fig. 4.2(b). A Fig. 4.2(c) mostra que uma maior quantidade de defloculante é necessária para a dispersão dos pós da MAE com PM de 15:1, por 4 h e desaglomerados por 10 h no moinho de bolas. A forma da curva 3 na Fig. 4.2(c) é típica de pó flocculado. O aumento da quantidade de defloculante leva a curva de distribuição de tamanho de partículas para valores próximos ao do pó original. O aumento da quantidade necessária de defloculante é uma consequência do aumento da área superficial específica dos pós. Entretanto, a curva 5 na Fig. 4.2(c) não apresenta um pó completamente desaglomerado, o que se pode concluir da comparação entre os tamanhos de aglomerados apresentados nessa curva com os resultados de área específica e de tamanho de cristalitos do mesmo pó.

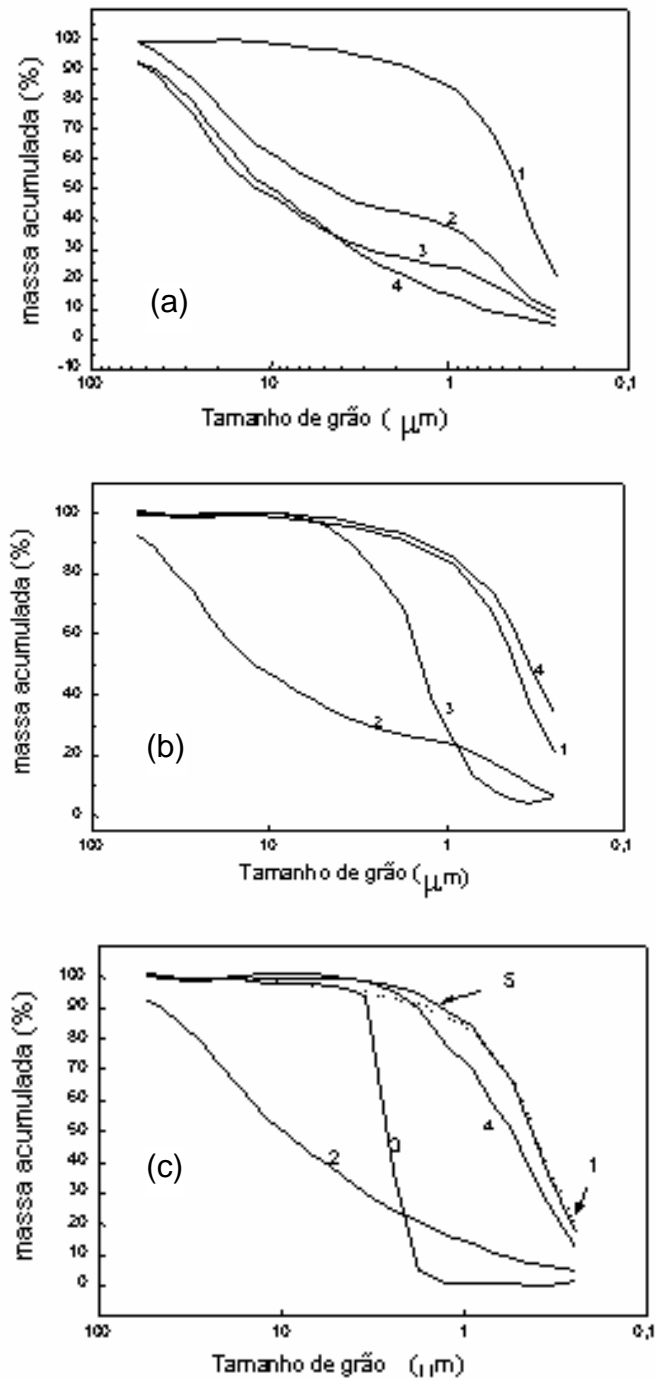
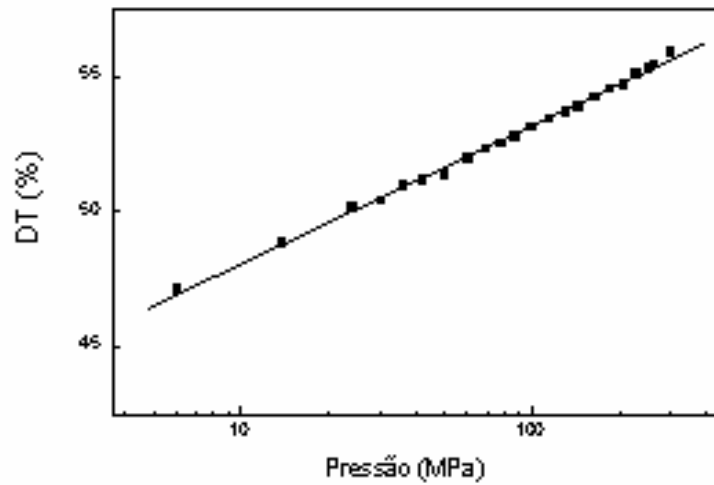


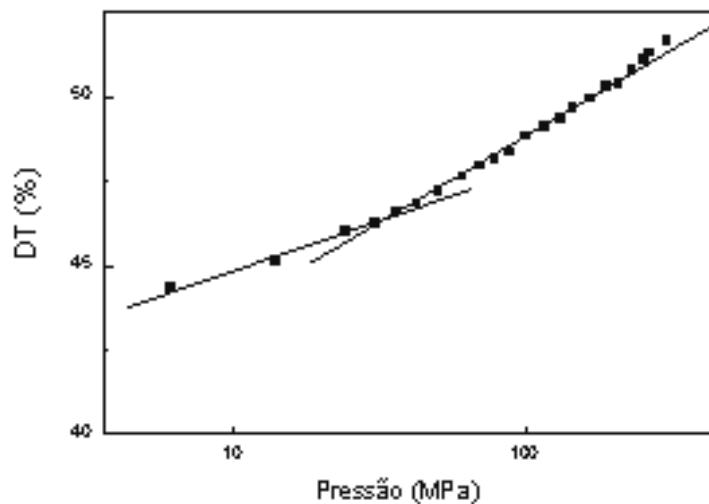
Figura 4.2: DTP após dispersão em água com defloculação: (a) efeito da MAE: (1) pó original e após MAE (2) com PM=3:1, 1h; (3) PM=3:1, 4h e (4) PM=15:1, 4h; (b) desaglomeração em moinho de bolas do pó da MAE (PM=3:1, 4h): (1) pó original; (2) MAE; (3) moinho de bolas (MB) por 2 h e (4) MB por 10 h; (c) defloculação de um pó da MAE com PM=15:1, 4 h: (1) pó original; (2) MAE; (3) MB por 10 h em água com 6 gotas do defloculante; (4) com 12 gotas do defloculante e (5) com 24 gotas do defloculante.



A Figura 4.3 apresenta a curva de compactação da alumina A-1000 como recebida e a curva de compactação do pó submetido a MAE. Para a alumina como recebida, não se observa mudança de inclinação na curva de aumento da densidade com a pressão de prensagem, indicando uma relativamente boa dispersão das partículas, que produz um aumento progressivo da densidade aparente do compacto, devido ao deslizamento e rearranjo das partículas com o aumento da pressão aplicada. Para os pós de alumina da MAE, a presença de grandes aglomerados, como já mostrado nas curvas de distribuição de tamanho de partículas, produz uma curva de compactação que apresenta uma mudança de inclinação a partir de um certo valor de pressão. Isto é tipicamente devido à presença de agregados ou aglomerados. Em baixas pressões o primeiro estágio de compactação ocorre devido ao deslizamento e rearranjo dos aglomerados. O segundo estágio inicia quando a pressão aplicada passa a ser suficiente para produzir deformação ou fratura dos aglomerados. Esse segundo estágio continua enquanto a elevação da pressão produz o aumento da quantidade de aglomerados que são fraturados. No presente caso isso ocorre até a pressão máxima aplicada, onde ainda devem existir aglomerados que estão sendo quebrados, indicando a presença de aglomerados fortes. A resistência dos aglomerados pode ser dada pelo ponto de inflexão da curva, indicando a pressão necessária para o início da quebra de aglomerados ou agregados.



(a)



(b)

Figura 4.3: Curvas de compactação, com densidade aparente em porcentagem da densidade teórica (DT) em função da pressão aplicada: (a) para a alumina A-1000 como recebida e (b) pó de alumina obtido da MAE com PM=5:1, 1h.

Na Tabela 4.3, os valores de densidade aparente a verde e das amostras sinterizadas a 1450°C/1h e 1600°C/3h, obtidas dos pós moídos em diferentes condições, são comparados. Observa-se que a MAE produz um aumento da densidade a verde e uma diminuição da densidade aparente após sinterização a 1600 °C. Esses dois efeitos são praticamente independentes das

condições de MAE. Provavelmente, as densidades a verde dos compactos preparados com os pós moídos são maiores devido à maior densidade dos aglomerados. Por outro lado, as amostras preparadas por MAE, sinterizadas a 1600°C, têm densidade em torno de 96% da densidade teórica. A porosidade remanescente é provavelmente devido aos grandes poros interaglomerados. Para a sinterização a 1450°C as amostras apresentam variações de comportamento mais complexas, sendo que entre as amostras submetidas à MAE, se observa uma tendência da densidade ser maior para poderes de moagens e tempos menores. As amostras sinterizadas a 1600°C provavelmente apresentam densidades próximas à densidade máxima possível, a partir da qual ocorrem pequenas variações com a continuidade do processo de sinterização. Por isso, provavelmente a porosidade remanescente deve ser devida a poros grandes e fechados que são estáveis. Por outro lado, as amostras sinterizadas a 1450°C encontram-se em estágio intermediário de sinterização, onde a variação de densidade ainda é intensa, o que pode fazer com que pequenas diferenças de cinética de sinterização levem a significativas diferenças de densidade final, como as observadas.

A análise microestrutural da seção transversal polida das amostras (MEV), após a sinterização, mostrou uma distribuição heterogênea de poros, com poros interaglomerados grandes (Fig. 4.4). Para a amostra com menor temperatura de sinterização na Fig. 4.4(a), a grande quantidade de poros mostra claramente o perfil dos aglomerados, que aparecem como regiões mais densas contornadas pelas regiões porosas. As amostras dos pós aglomerados da MAE quando sinterizados a 1600°C, apresentaram quase a mesma distribuição de poros, restando poros grandes, como mostrado na Fig. 4.4(b) e 4.4(c). Estas observações confirmam os resultados de densidades aparentes das amostras antes e após a sinterização.

Tabela 4.3: Densidade aparente a verde (200 MPa) e das amostras sinterizadas, obtidas dos pós moídos em diferentes condições.

amostra*	Densidade aparente (%DT)		
	a verde	1450°C/1h	1600°C/3h
A1000**	57.7	91.6	97.0
3:1/1***	64.3	94.8	96.7
3:1/2	65.6	94.2	96.3
3:1/4	65.4	95.3	-
5:1/1	64.4	94.5	96.4
5:1/2	65.0	95.7	95.9
5:1/4	66.1	86.9	94.1
15:1/1	67.1	88.4	-
15:1/2	64.5	83.9	-
15:1/4	63.0	84.8	95.3

(\*) amostra identificada pela condição de preparação dos pós por MAE (PM/tempo);

(\*\*) pó original;

(\*\*\*) pó identificado pela condição de MAE (PM/tempo, h).

Observou-se que a moagem de alta energia tem forte efeito de aglomeração dos pós com partículas em dimensões nanométricas. Esse efeito é explicado pelo impacto de alta energia das bolas, os quais podem fraturar as partículas ou apenas causar a compactação das mesmas, ou seja, aglomerados são formados e destruídos durante todo o processo de moagem e estão sempre presentes no produto final. Nesse último caso, que sempre ocorre, são formados aglomerados de alta resistência. O aumento da área superficial específica do pó produz aglomerados mais resistentes.

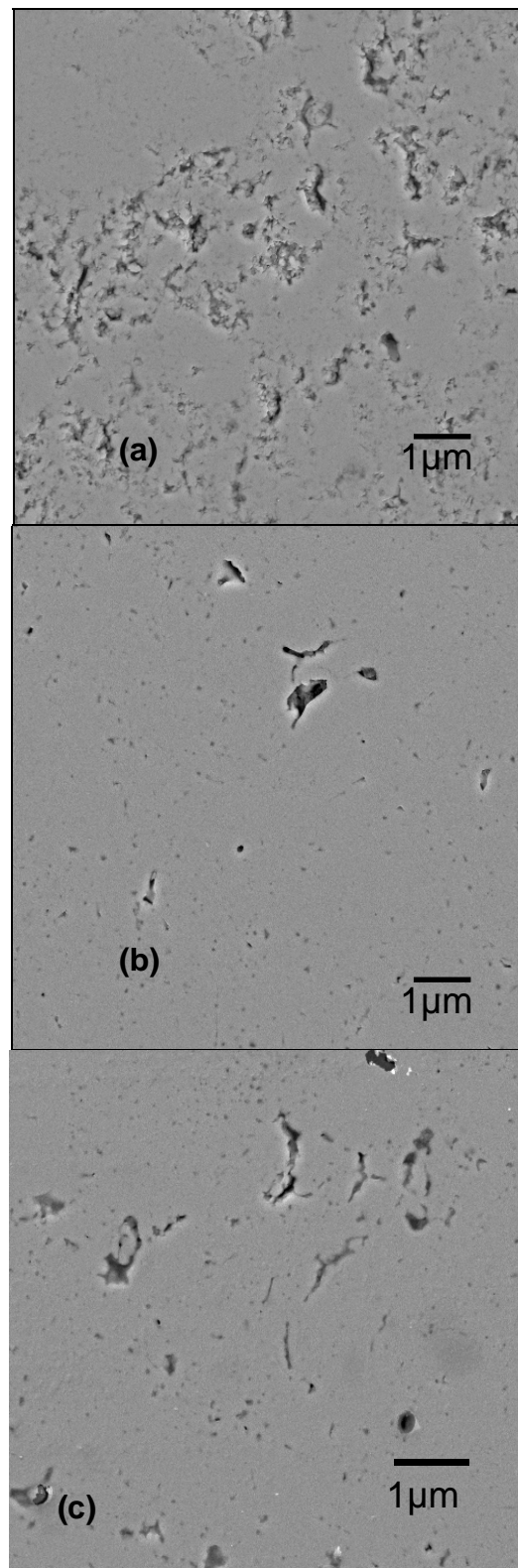


Figura 4.4: MEV da seção transversal polida das amostras sinterizadas: (a) do pó com PM=5:1/1h, sinterizado a 1450°C/2h; (b) PM= 5:1/1h, sinterizado a 1600°C/3h e (c) PM= 5:1/4h, sinterizado a 1600°C/3h.

## 4.2 Desaglomeração de alumina obtida por moagens de alta energia e moagem de alta energia semi-úmida

O estudo da desaglomeração dos pós obtidos na moagem de alta energia, utilizando a alumina A-1000, tem os resultados discutido a seguir.

Na Figura 4.5, os resultados obtidos de DTP da alumina A-1000 moída no SPEX (3:1/2h) a seco, e processada no moinho de bolas com 0,5%p. PABA por 4, 8 e 12 h, mostraram claramente a influência do tempo de moagem. A porcentagem necessária de PABA foi um pouco maior para tempos maiores, conforme verificado experimentalmente, e provavelmente é um efeito da MAE, ou seja, devido ao aumento da área específica. A desaglomeração foi proporcional ao tempo no moinho de bolas, ou seja, mais eficiente para tempos maiores. Mesmo que a curva para 12 h tenha sido interrompida para os valores inferiores a 0,18  $\mu\text{m}$ , o comportamento é o mesmo das demais e pode-se observar que este é o melhor resultado de desaglomeração entre os tempos aqui verificados.

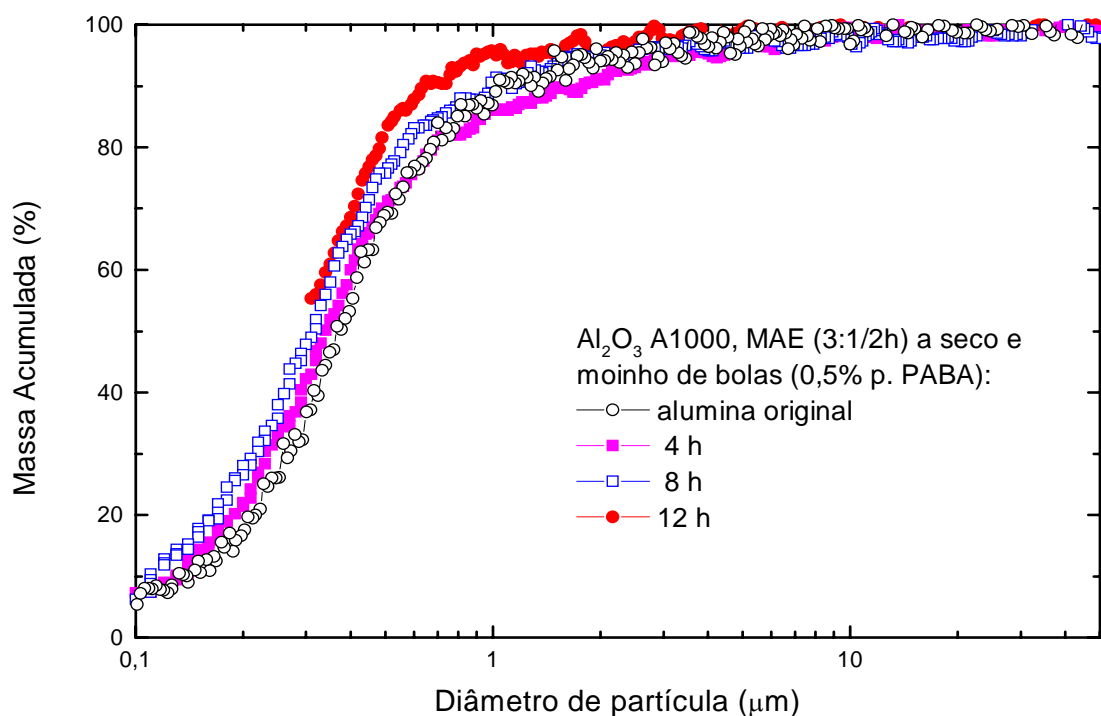


Figura 4.5: DTP da alumina A-1000 com MAE (3:1/2h) a seco e desaglomerada no moinho de bolas com 0,5%p. PABA por 4, 8 e 12 h.

A DTP da alumina A-1000 quando a MAE (PM/t=3:1/2h) foi feita a seco e com as diferentes adições de álcool isopropílico e estão representadas na Figura 4.6. As moagens com adições de álcool são aqui denominadas semi-úmidas, sendo que o líquido foi adicionado em pequenas quantidades até um máximo de 15 ml em que a mistura apresentava aspecto de pasta viscosa. O objetivo do experimento foi o de verificar a possibilidade de obter a MAE, mas evitando a formação dos fortes aglomerados observados na MAE a seco. Tendo como referência a DTP do pó original mostrada na figura anterior (Figura 4.5) e desse pó submetido a MAE a seco e não desaglomerado, mostrado na Figura 4.6, temos que com a adição de até 3 ml a quantidade de partículas maiores que  $1\ \mu\text{m}$ , ou seja, de aglomerados, aumenta. Isso pode ser explicado pela compactação do pó, em camadas espessas sobre as paredes do frasco de moagem. Com 5 e 10 ml de álcool a quantidade de aglomerados volta a diminuir mas a quantidade de partículas, por exemplo, menores que  $0,2\ \mu\text{m}$ , ainda não é maior que na alumina original. O resultado de moagem mais efetiva foi observado com a adição de 15 ml de álcool.

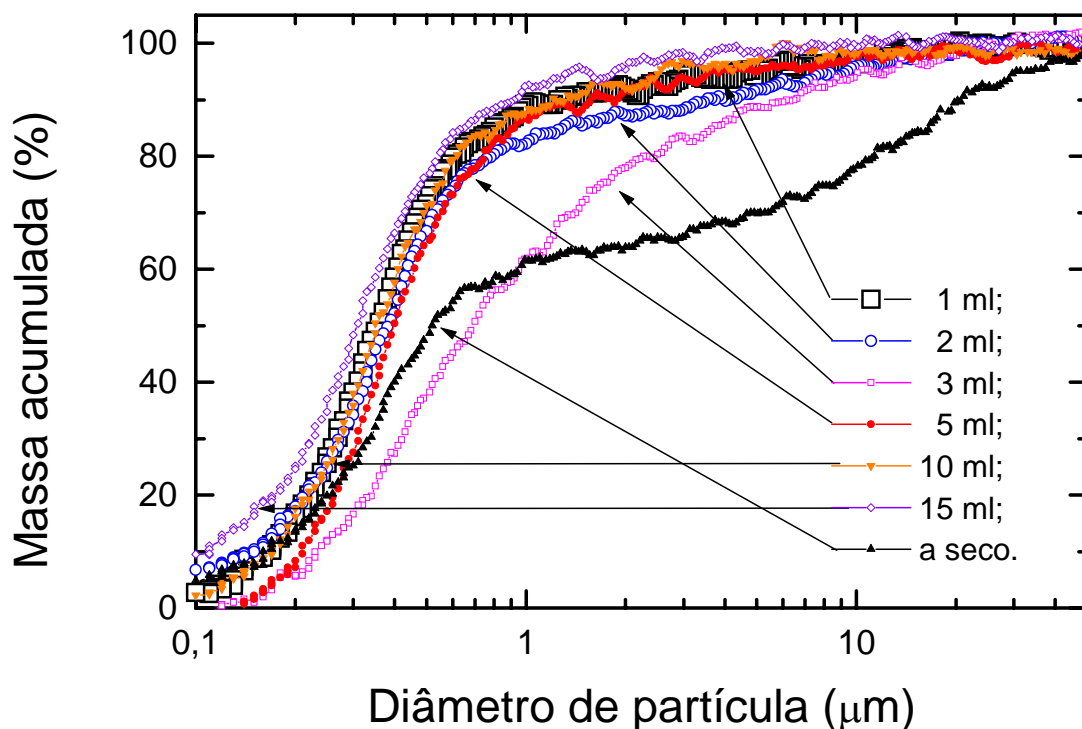


Figura 4.6: DTP da alumina A-1000 com MAE (PM/t=3:1/2h) a seco e com 1, 2, 3, 5, 10 e 15 ml de álcool isopropílico.

A Figura 4.7 mostra a DTP da alumina A-1000 quando moídas no SPEX (3:1/2h) com 15 ml de álcool isopropílico e em seguida submetida ao processo de desaglomeração no moinho de bolas em álcool e PM=2:1, com 0,5% peso PABA, por 4, 8 e 12 h (mesmas condições de desaglomeração das amostras desaglomeradas em MB discutidas na seção 4.1). Para a desaglomeração em MB de 4h, a curva de DTP obtida não é coerente com os demais resultados. Para estes, independentemente do tempo de moagem em MB, os resultados foram bastante próximos, mas superiores ao observado para os pós submetidos a moagem a seco, com menor formação de aglomerados. Na MAE com álcool, mesmo sem desaglomeração em MB, a quantidade de partículas entre 0,3 e 1  $\mu\text{m}$  é maior que para a alumina original. Por outro lado, nessa mesma faixa de tamanhos, o processamento em MB não tem o efeito sobre a curva de DTP, confirmando menor presença de aglomerados.

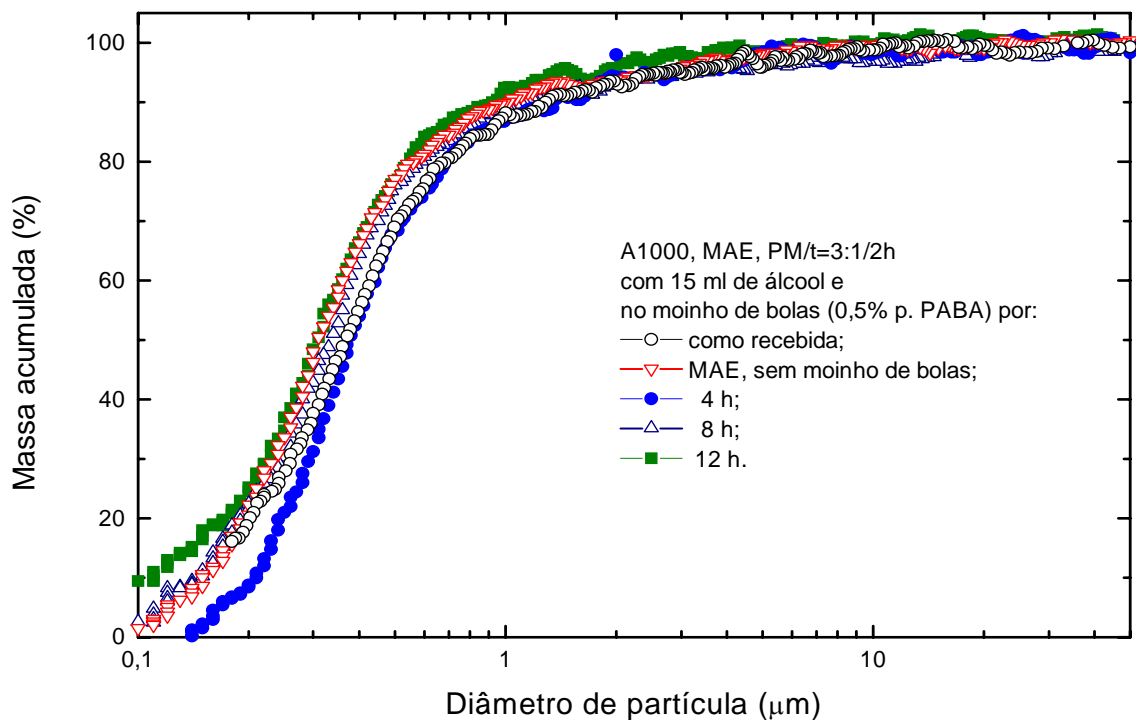


Figura 4.7: DTP da alumina A-1000 da MAE (PM/t=3:1/2h) com 15 ml de álcool isopropílico e moinho de bolas com 0,5%p. PABA por 4, 8 e 12 h.

Comparando-se os resultados da MAE a seco e com 15 ml de álcool isopropílico, fica claro que a tendência à aglomeração do pó é maior quando



moído a seco. Assim, o álcool contribui para diminuir a presença dos aglomerados fortes, sendo que o melhor resultado foi para 15 ml de álcool.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da determinação dos tamanhos de cristalitos da alumina A-1000, pela fórmula de Scherrer [80], após processamento sob três diferentes condições: uma apenas submetida a desaglomeração em MB em álcool com PABA por 12 h; outra submetida a MAE a seco e a desaglomeração em MB em álcool com PABA por 12 h e outra submetida a MAE com 15 ml de álcool e desaglomeração em MB em álcool com PABA por 12 h. Fica evidente que a MAE a seco é a que efetivamente reduz o tamanho de cristalitos. Todos esses valores de tamanho de cristalito são relativamente pequenos, no entanto é importante lembrar que o tamanho de cristalitos muitas vezes e por diversos motivos, pode ser significativamente menor que as partículas primárias de um pó. Conclui-se que, embora a MAE a seco seja efetiva em reduzir o tamanho de cristalitos também é responsável pela formação de aglomerados fortes, enquanto a MAE com adição de álcool é mais efetiva apenas na redução de aglomerados. Nesta última também foi evidente a maior contaminação com partículas de ferro provenientes da MAE, observada tanto visualmente, pelo escurecimento da suspensão, quanto pela maior quantidade de partículas de ferro retidas por ímã.

Tabela 4.4: Tamanhos de cristalitos da alumina A-1000, pela fórmula de Scherrer [80], após processamento sob três diferentes condições.

Condição de MAE e Desaglomeração	Tamanho de Cristalitos (nm)
Sem MAE e desaglomeração em MB em álcool com PABA por 12 h	40,7
MAE a seco e desaglomeração em MB em álcool com PABA por 12 h.	23,8
MAE com 15ml de álcool e desaglomeração em MB em álcool com PABA por 12 h	40,2

Os valores de perda ao fogo, retração linear e principalmente os de densidades relativas a verde e após sinterização a 1500°C por 1 h em ar, para a alumina A-1000, conforme pode ser verificado na Tabela 4.5, quando preparadas por MAE a seco e com 15 mL de álcool isopropílico, mostram que a formação de aglomerados fortes durante a MAE pode ser contornada através do posterior processamento em moinho de bolas. Densidades relativas de 96% da densidade teórica foram obtidas para a alumina com a MAE quando sinterizada a 1500°C por 1 h ao ar, ou seja, atingiu-se um valor de densidade final com a alumina A-1000 processada por MAE e desaglomerada em moinho de bolas similar ao da alumina original sinterizada a 1600°C por 3 h (ver Tabela 4.3 da seção 4.1).

Tabela 4.5: Alumina A-1000, submetida a MAE: com PM/t=3:1/2h, a seco e com 15 ml de álcool isopropílico; desaglomeradas 12 h em MB e sinterizada a 1500°C/1h.

Condição de moagem no SPEX 8000	a seco	com 15 ml de álcool Isopropílico
Retração linear	20%	20%
Perda ao fogo	3,6%	14%
Densidade relativa a verde	61%	55%
Densidade relativa final	96%	97%

Com esses resultados e conforme as informações sobre desaglomeração encontradas na literatura [81-84], concluiu-se que o melhor procedimento para a MAE seria a moagem a seco ou livre de umidade. Um procedimento adotado que se mostrou efetivo em prevenir o empacotamento do pó no interior do moinho foi a adição de gotas (aproximadamente 1 ml) de álcool sobre o pó previamente aquecido em estufa a 70°C, fechando-o rapidamente no frasco de moagem, para gerar uma atmosfera de vapor de álcool durante a moagem.

#### 4.2.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos pós de alumina AKP-53.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, com elétrons secundários, dos pós de alumina AKP-53, são apresentadas nas Figuras 4.8 e 4.9, para a alumina como recebida e Figuras 4.10 e 4.11, para a alumina após desaglomeração em moinho de bolas por 72 h. Apesar da evidência da presença de aglomerados grossos como observada nos resultados de DTP para a alumina como recebida, discutidos no item anterior, esses aglomerados maiores não podem ser identificados nas imagens de MEV. A quantidade de partículas observada nas micrografias não permite uma análise quantitativa significativa da distribuição de tamanhos de partículas da amostra, mas é evidente que as partículas apresentam tamanhos inferiores a 200 nm. Na Figura 4.9, é mostrada uma partícula maior que 500 nm. Outros aglomerados grandes podem ser formados por partículas primárias que estejam mais fortemente ligadas entre si, no entanto, a força de ligação entre as partículas primárias não pode ser verificada pelas imagens de MEV.

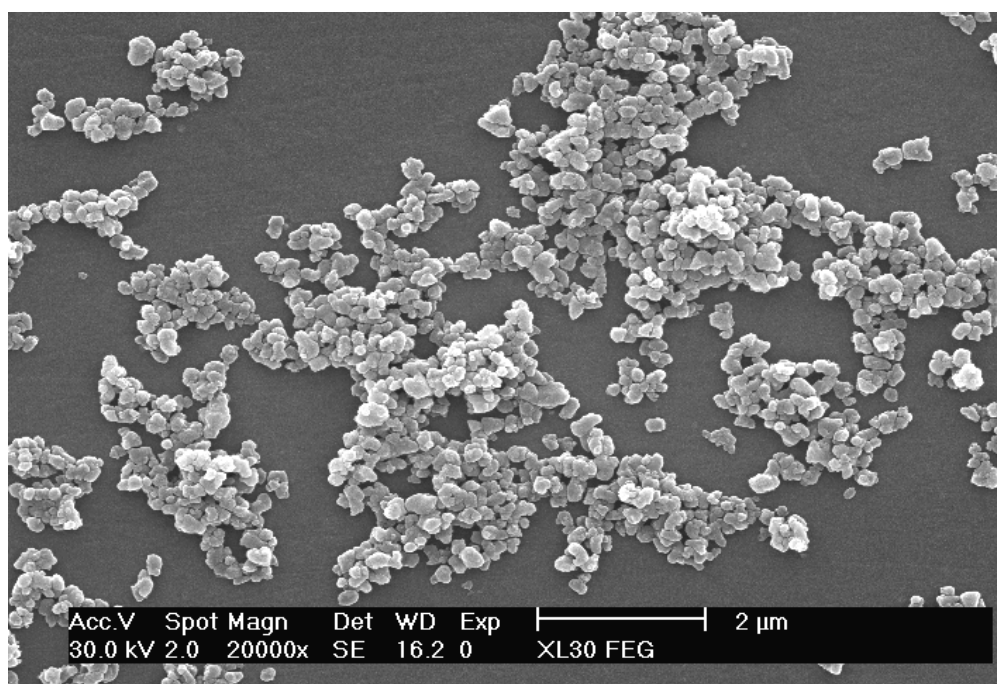


Figura 4.8: MEV da alumina AKP-53 como recebida.

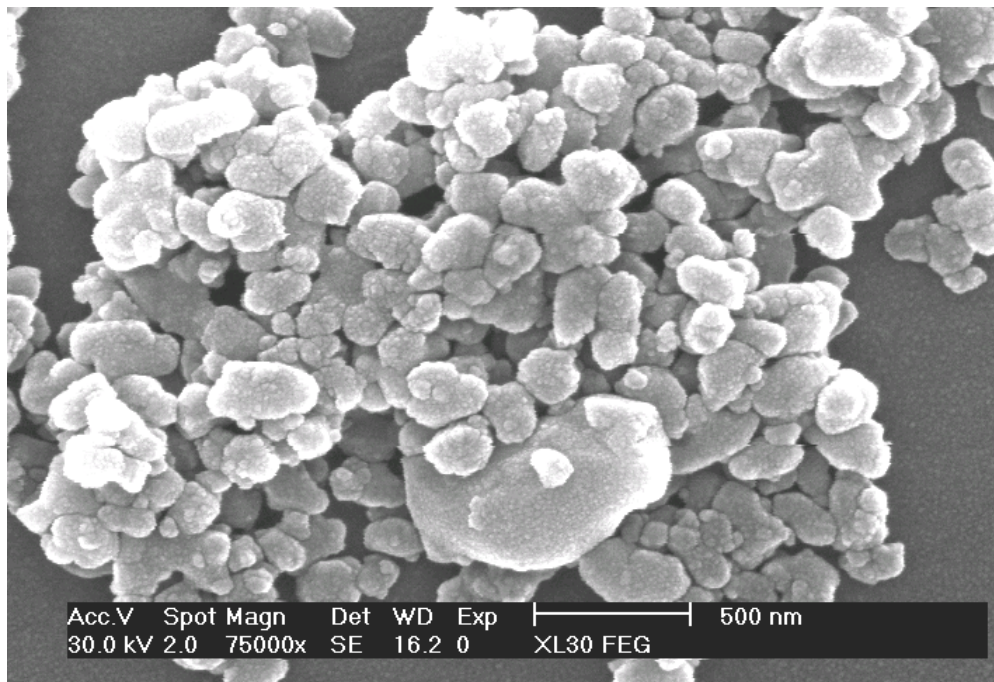


Figura 4.9: MEV da alumina AKP-53 como recebida.

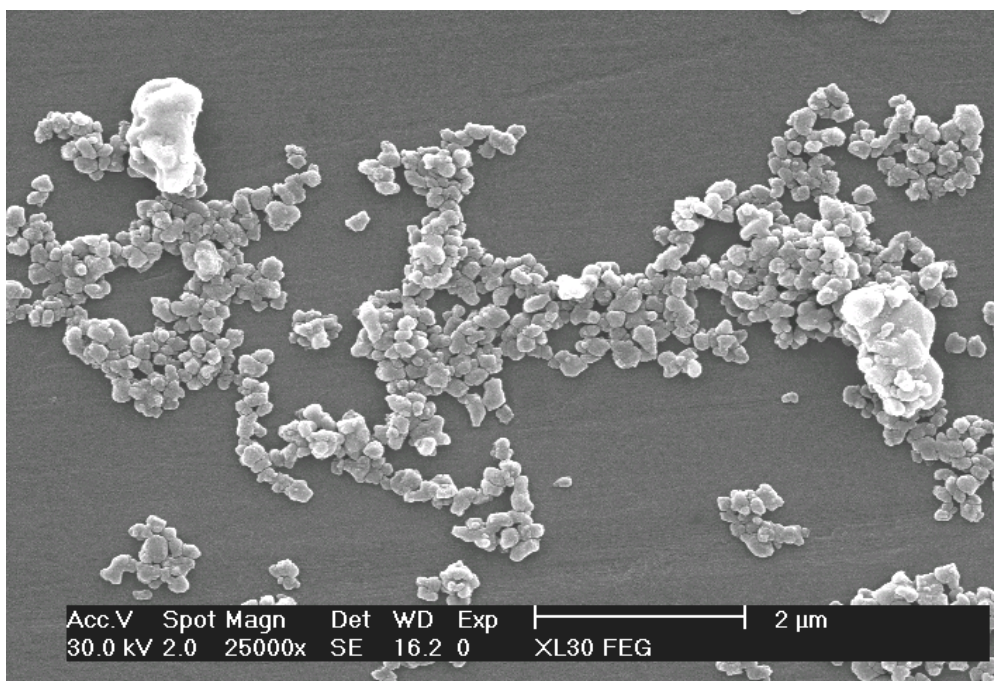


Figura 4.10: MEV da alumina AKP-53 desaglomerada 72 h em moinho de bolas, apresentando dois aglomerados significativamente maiores.



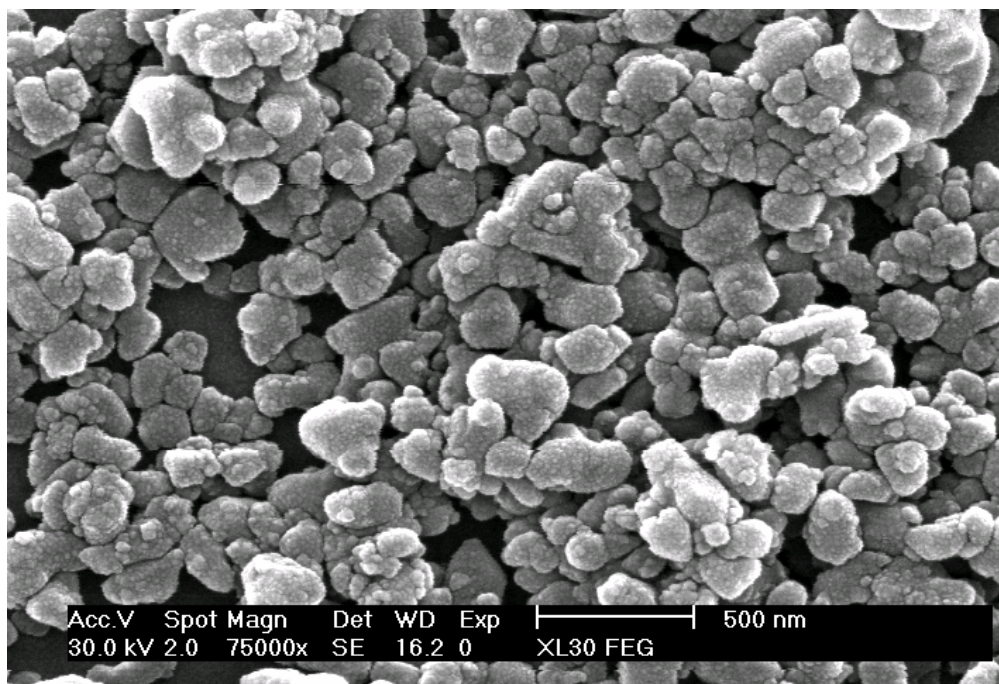


Figura 4.11: MEV da alumina AKP-53 desaglomerada 72h em moinho de bolas.

É possível verificar, na Figura 4.11, que na amostra de alumina processada em moinho de bolas por 72 h as partículas primárias mais finas aparecem em maior número, mas por outro lado, observa-se, como evidenciado na Figura 4.10, a presença de algumas partículas significativamente maiores e de aspecto diferenciado com relação ao pó original. A Figura 4.10 mostra um campo de observação escolhido para mostrar a presença dessas partículas, não sendo portanto, representativa da frequência com que as mesmas são observadas em toda a amostra. É provável que essas partículas sejam resultantes de contaminação proveniente dos meios de moagem de alumina utilizados, o que certamente compromete a possibilidade de evitar a presença de defeitos críticos, em termos de propriedades mecânicas, nas microestruturas de produtos obtidos a partir desses pós. Esse problema não foi observado nas amostras pós processados em moinho de bolas por 12 h. Esse resultado confirma observações apresentadas na literatura [57], as quais também mostraram que longos tempos de desaglomeração em moinho de bolas produz redução da resistência mecânica dos corpos cerâmicos obtidos após prensagem a quente.

#### **4.2.2 Caracterização dos pós de alumina AKP-53 processados em moinhos tipo planetário e atritor**

Para tentar melhorar a desaglomeração dos pós, verificamos ainda o efeito da desaglomeração do pó original da alumina AKP-53 em moinhos tipo planetário e atritor. Os resultados produzidos nos ensaios com esses moinhos foram analisados através da caracterização dos pós obtidos por MEV de alta resolução. As micrografias são apresentadas nas Figuras 4.12 e 4.13 para alumina desaglomerada em moinho planetário e nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 para alumina processada no moinho atritor. Apesar da utilização de álcool na desaglomeração ser mais interessante por formar aglomerados mais fracos após a secagem, como apresentados na seção 2.2.1.1, no moinho atritor não foi possível utilizar álcool devido à localização do motor, nesse moinho acima do frasco de moagem, oferecendo riscos devido ao vapor de álcool. Como observado na seção anterior, as micrografias apresentadas não permitem distinguir as partículas primárias que podem se apresentar formação de aglomerados. Na amostra obtida do processamento em moinho planetário parece também não haver diferença significativa com relação à alumina como recebida, apresentada anteriormente. Já para a alumina processada no moinho atritor observa-se, na Figura 4.15, maior número de partículas primárias mais finas e a presença de algumas partículas significativamente maiores e de aspecto diferenciado com relação ao pó original, como mostra a Figura 4.9. Estas últimas são tipicamente atribuídas à contaminação proveniente do desgaste dos meios de moagem, que no caso é também constituído de alumina.

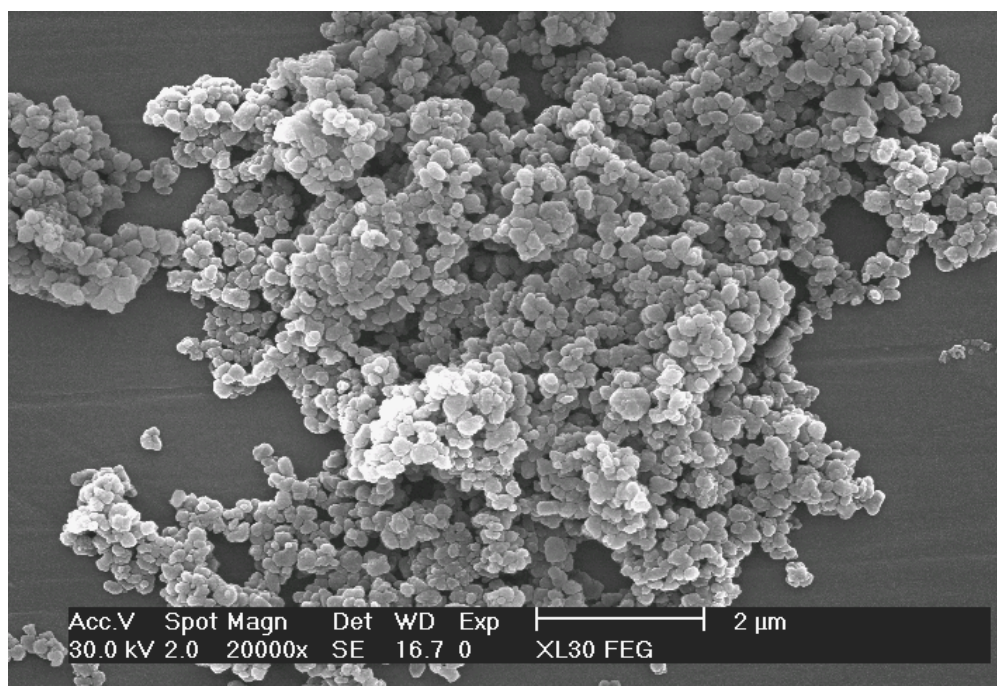


Figura 4.12: MEV da alumina AKP-53 desaglomerada no planetário por 6 h.

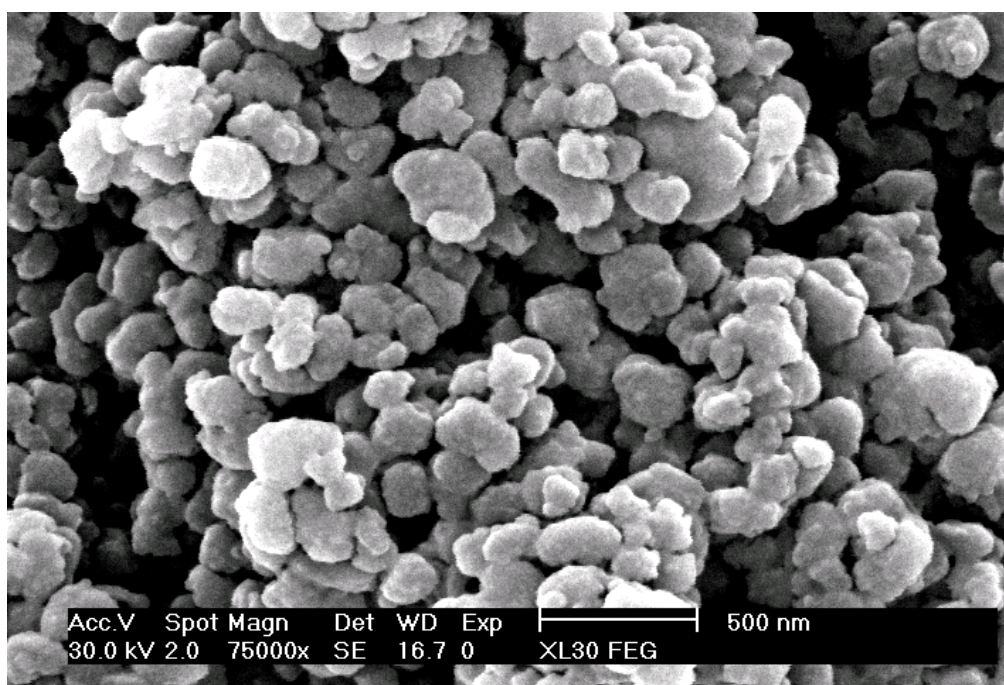


Figura 4.13: MEV da alumina AKP-53 desaglomerada no planetário por 6 h.



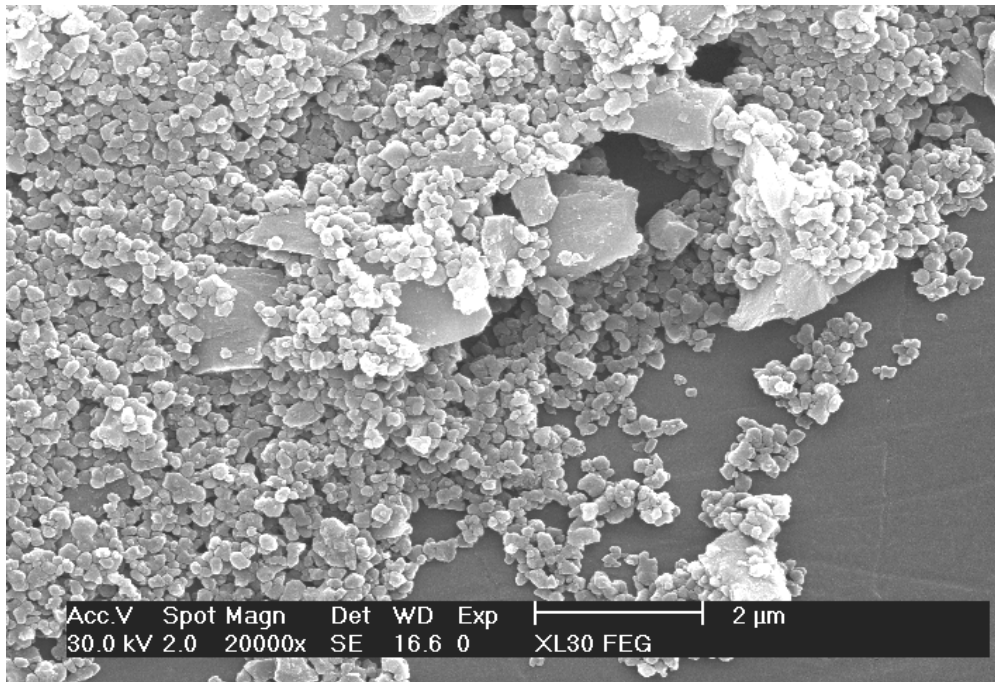


Figura 4.14: MEV da alumina AKP-53 moída no atritor por 1 h, mostrando partículas grosseiras provenientes da contaminação.

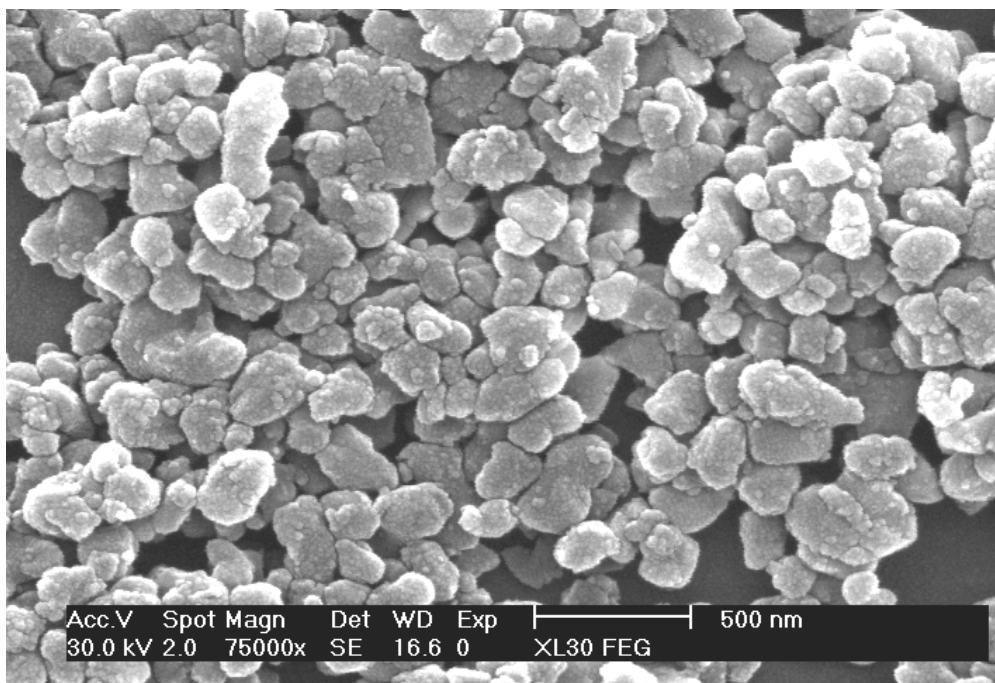


Figura 4.15: MEV da alumina AKP-53 moída no atritor por 1 h.



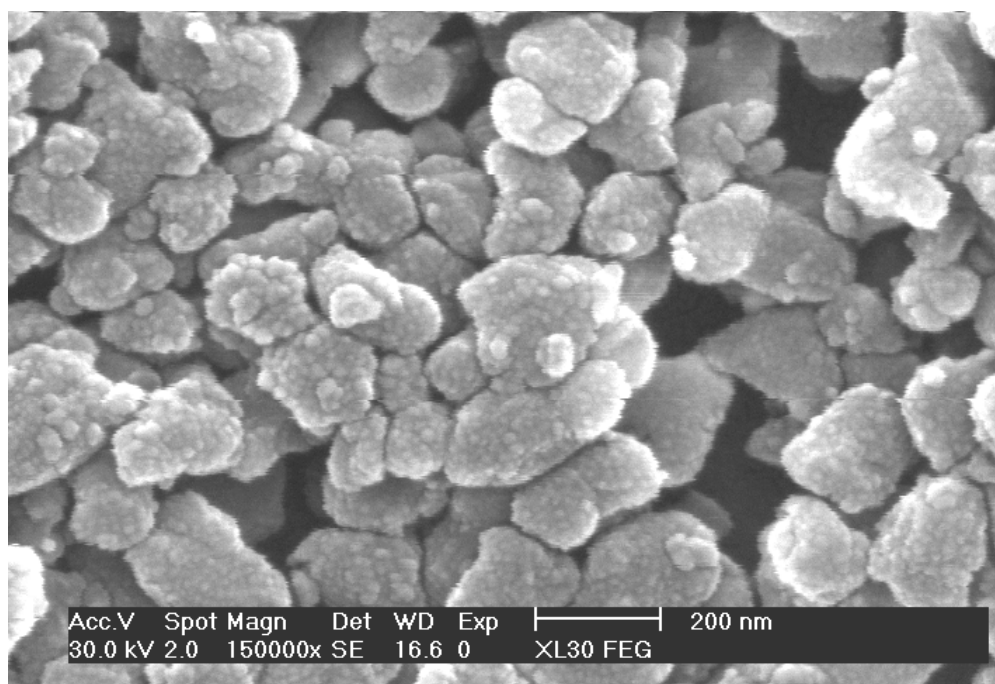


Figura 4.16: MEV da alumina AKP-53 moída no atritor por 1 h.

As micrografias do pó processado no moinho atritor mostram uma certa rugosidade na superfície das partículas que, como mostra a imagem de maior aumento (150.000X), é devida ao recobrimento da amostra com ouro em excesso.

A Tabela 4.6 mostra os resultados de área específica e de tamanho de cristalito dos pós de alumina processadas em moinho planetário e atritor.

Tabela 4.6: Resultados de área específica e de tamanho de cristalito dos pós de alumina processadas em moinho planetário e atritor.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AKP-53) Tipo de moínho:	planetário 6h +12h MB	atritor 1 h
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	26,55	15,74
Tamanho de cristalito (nm)	40	14,4

Os resultados de área específica são contraditórios com relação aos de tamanho de cristalitos, determinados por difração de raios-X, ou seja, enquanto a amostra obtida no planetário apresenta maior área superficial específica, a amostra obtida no moinho atritor apresenta menor tamanho de cristalitos. De um modo geral, os resultados apresentados não mostram qualquer vantagem adicional dos processamentos estudados com relação ao moinho de bolas.

### 4.3 Preparação da mistura alumina-SiC por moagem de alta energia

São apresentados os resultados de otimização do processo de obtenção da mistura  $\text{Al}_2\text{O}_3 + (5\% \text{vol.})\text{SiC}$ , usando a alumina AKP-53, em ensaios com diferentes condições de moagem de alta energia e diferentes tempos de desaglomeração.

As curvas de difração de raios-X das amostras de pós são apresentadas na Figura 4.17, na qual o PM e tempo no SPEX 8000 e tempo de desaglomeração em moinho de bolas das amostras de pós são respectivamente: (a) 2:1/1h, 12h; (b) 2:1/1h, 24h; (c) 5:1/1h, 12h; (d) 5:1/1h, 24h; (e) 2:1/10h, 12h e (f) 5:1/10h, 12h. A curva (d) foi obtida sem adição da referência. Dessas curvas foi possível determinar o tamanho de cristalitos pela fórmula de Scherrer [80]. Para isso foram utilizadas as medidas das diferenças de alargamento dos picos analisados, em  $2\theta = 43^\circ$ , com o pico do material de referência ( $\text{SiO}_2$ , 10% em peso) em  $2\theta = 47^\circ$ .

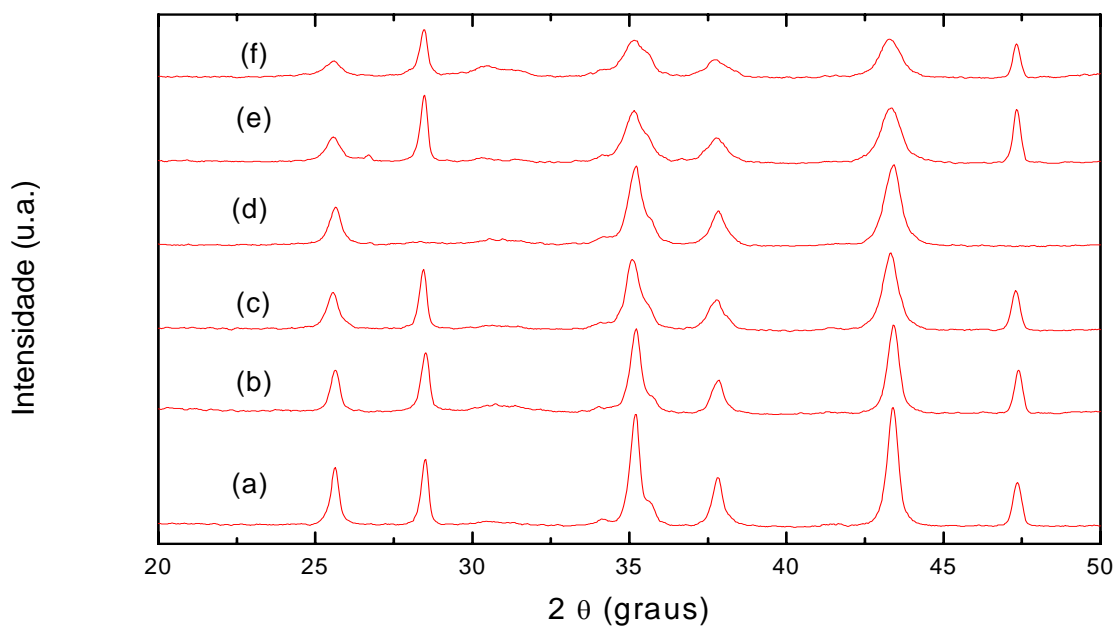


Figura 4.17: DRX dos pós de alumina processados por MAE com PM e tempo de desaglomeração em moinho de bolas de respectivamente: (a) 2:1/1h, 12h; (b) 2:1/1h, 24h; (c) 5:1/1h, 12h; (d) 5:1/1h, 24h; (e) 2:1/10h, 12h e (f) 5:1/10h, 12h. A curva (d) foi obtida sem adição da referência.

Os resultados de distribuição de tamanho de partículas/aglomerados determinados por sedimentação simples dos pós processados no moinho SPEX (PM = 1:1, 3:2, 3:1, 5:1 e 2:1), obtidos após desaglomeração desses pós em moinho de bolas por 12 h, são apresentados na Figura 4.18.

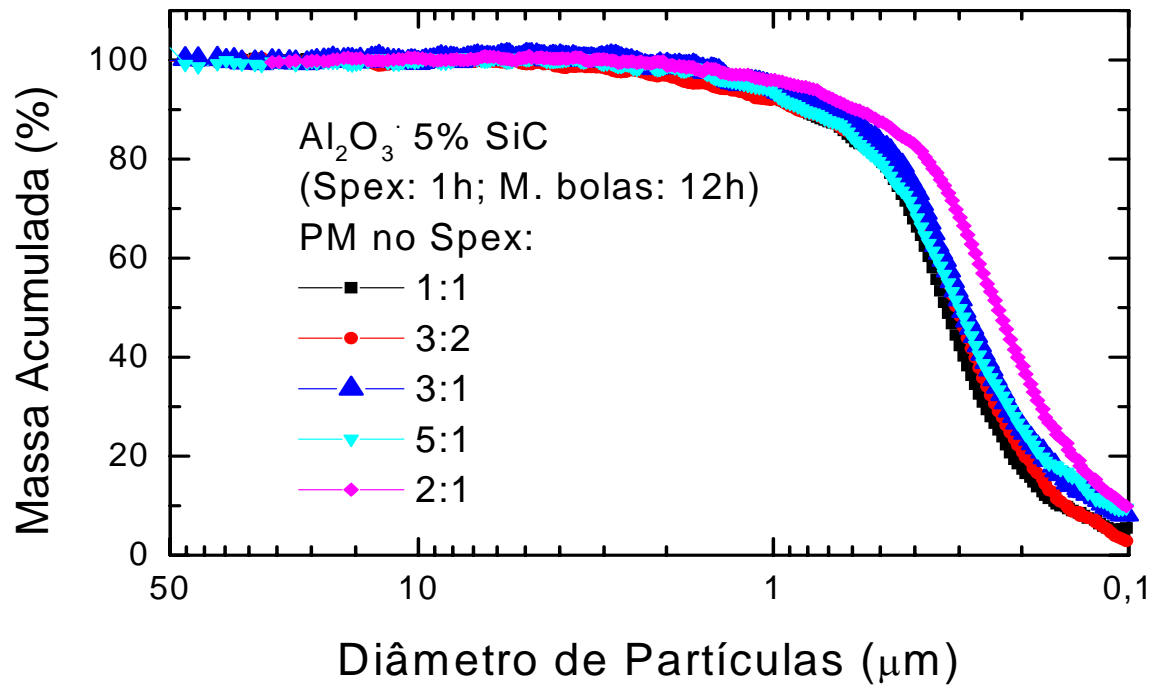


Figura 4.18: DTP das misturas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC após MAE de 1 h nas condições de PM indicadas e desaglomeração em MB por 12 h.

A Figura 4.19 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas obtidos com os pós processados com poderes de moagem intermediários aos de 2:1 e 5:1, porém após a desaglomerações em moinho de bolas por 24 h, onde se verifica apenas uma pequena mudança da fração fina.

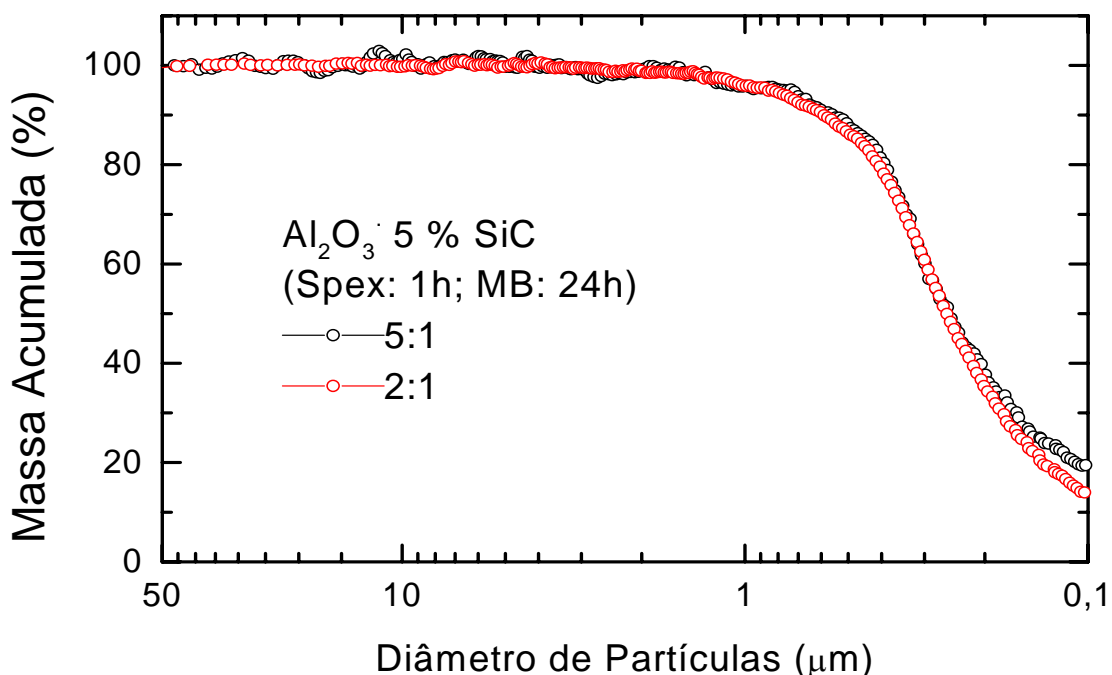


Figura 4.19: DTP das misturas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC após moagem de 1 h em moinho SPEX nas condições de PM indicadas e desaglomerações de 24 h no moinho de bolas.

Os resultados de distribuição de tamanhos de partículas estão resumidos na Tabela 4.7, junto com os resultados de tamanho de cristalito  $t$  (nm) e são apresentados em termos da fração de partículas com tamanhos menores que  $0,1 \mu\text{m}$  ( $d_{0,1}$ ).

Considerando que o nosso objetivo ao realizar os ensaios descritos era o de produzir um pó com redução significativa do tamanho de cristalitos através da moagem de alta energia com relação ao pó comercial original ( $t = 38 \text{ nm}$ ) e, além disso, conseguir desaglomerar esse pó através da moagem em moinho de bolas, minimizando a presença de aglomerados fortes formados na moagem de alta energia, podemos considerar que o resultado obtido para o procedimento com PM de 5:1 por 1 h no moinho/misturador SPEX 8000, seguido de desaglomeração por 24 h no moinho de bolas e de lixívia ácida é melhor do que com PM de 2:1 por apresentar maior fração de finos, como desejado. Nesse caso temos tamanhos de cristalitos reduzidos e maior fração acumulada com tamanho inferior a  $0,1 \mu\text{m}$ .

Tabela 4.7: Variáveis da moagem e desaglomeração, tamanho de cristalito (t) e fração fina acumulada (%) inferior a  $0,1\mu\text{m}$ .

SPEX 8000 PM/tempo	tempo no moinho de bolas	t (nm)	$d_{0,1}$ (%)
2:1 / 1 h	12 h	33,1	08
2:1 / 1h	24 h	26,9	14
5:1 / 1 h	12 h	16,4	10
5:1 / 1 h	24 h	15,6	19
2:1 / 10 h	12 h	11,7	02
2:1 / 10 h <sup>(*)</sup>	36 h	-	28
5:1 / 10 h	12 h	11,2	05

(\*) utilizando esferas de zircônia de dois tamanhos

Com o PM de 2:1 ocorre pouca redução do tamanho de cristalitos e provavelmente pouca redução do tamanho de partículas primárias, pois mesmo após desaglomeração em moinho de bolas por 24 h, a fração de partículas menores que  $0,1\mu\text{m}$  permanece pequena.

A moagem com PM de 5:1 por 10 h, resulta em menor tamanho de cristalitos, mas também em maior dificuldade de desaglomeração no moinho de bolas, indicada pela pequena quantidade de partículas menores que  $0,1\mu\text{m}$  após desaglomeração e grande contaminação com ferro (meio de moagem no SPEX). A moagem com relação de PM/t=2:1/10h, seguida de 36 h de desaglomeração no moinho de bolas, foi descartada por ter apresentado contaminação muito maior que as demais.

A verificação do estado de dispersão das partículas de SiC, obtida pelo procedimento de mistura acima analisado foi feita através da preparação de amostras sinterizadas e da caracterização microestrutural da superfície de fratura das mesmas. A Figura 4.20 apresenta a micrografia da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC após a sinterização a  $1630^\circ\text{C}/2\text{h}$  sob vácuo, onde pode-se observar uma fratura intergranular na qual é possível identificar as inclusões de

SiC, as quais, além de apresentarem-se bem dispersas, em grande parte encontram-se em dimensões inferiores a 500 nm.

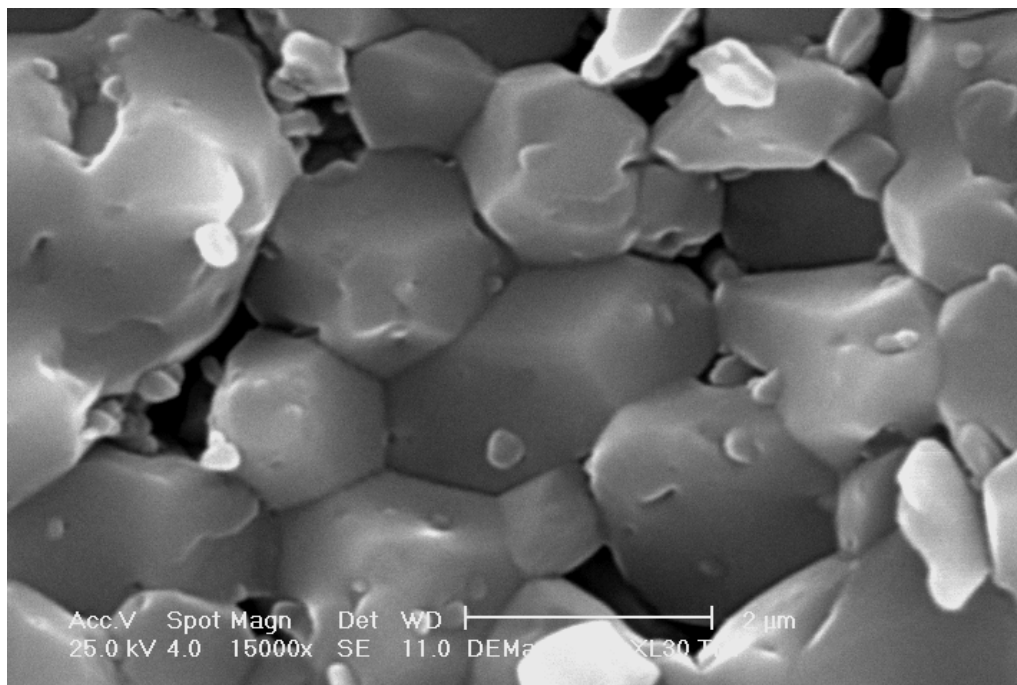


Figura 4.20: MEV de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .(5%vol.)SiC sinterizado a  $1630^\circ\text{C}/2\text{h}$  sob vácuo (barra de referência de  $2\ \mu\text{m}$ ).

Podemos então, considerar que para a preparação de pós por moagem e mistura em moinhos de alta energia, passando pela desaglomeração mecânica em moinho planetário, lixívia ácida e nova desaglomeração em moinho de bolas os estudos realizados foram suficientes para a preparação de diferentes amostras de alumina pura e do composto alumina-SiC.

#### 4.4 Preparação da mistura alumina-TiC por moagem reativa

Para a preparação dos compósitos de alumina-TiC por moagem reativa, após a etapa de moagem reativa, realizada no moinho SPEX, foi estabelecida a mesma rota de processamento de desaglomeração acima definida para a mistura alumina-SiC, ou seja, segue-se a desaglomeração em moinho planetário, lixívia e desaglomeração final em moinho de bolas e álcool.

Para comparação após as sinterizações, amostras destas mesmas composições foram obtidas utilizando-se alumina e inclusões apenas desaglomeradas por 12 h em moinho de bolas.

O efeito da concentração de diluente alumina,  $v$ , variando em 0,2, e 0,3 Mol e sem diluente é apresentado na Figura 4.21. O pico de temperatura indica a ocorrência da reação, sendo que para 0 e 0,2 Mol de diluente obteve-se um tempo de ignição de 6 h e 15 min. Com a adição de 0,3 Mol de diluente a reação não ocorre de modo auto-propagante. O objetivo da diluição foi a redução da temperatura máxima atingida no material durante a reação altamente exotérmica, diminuindo assim a formação de produtos da reação na forma de agregados fortes e densos. Desse modo, na preparação do pós de alumina-TiC a ser utilizado na obtenção de amostras sinterizadas de compósitos, foi adotada a diluição com 0,2 Mol de alumina. Além disso, nessa preparação, foi utilizado um tempo adicional de moagem, após a ignição, com o objetivo de submeter o produto a reação a um processo de moagem de alta energia.

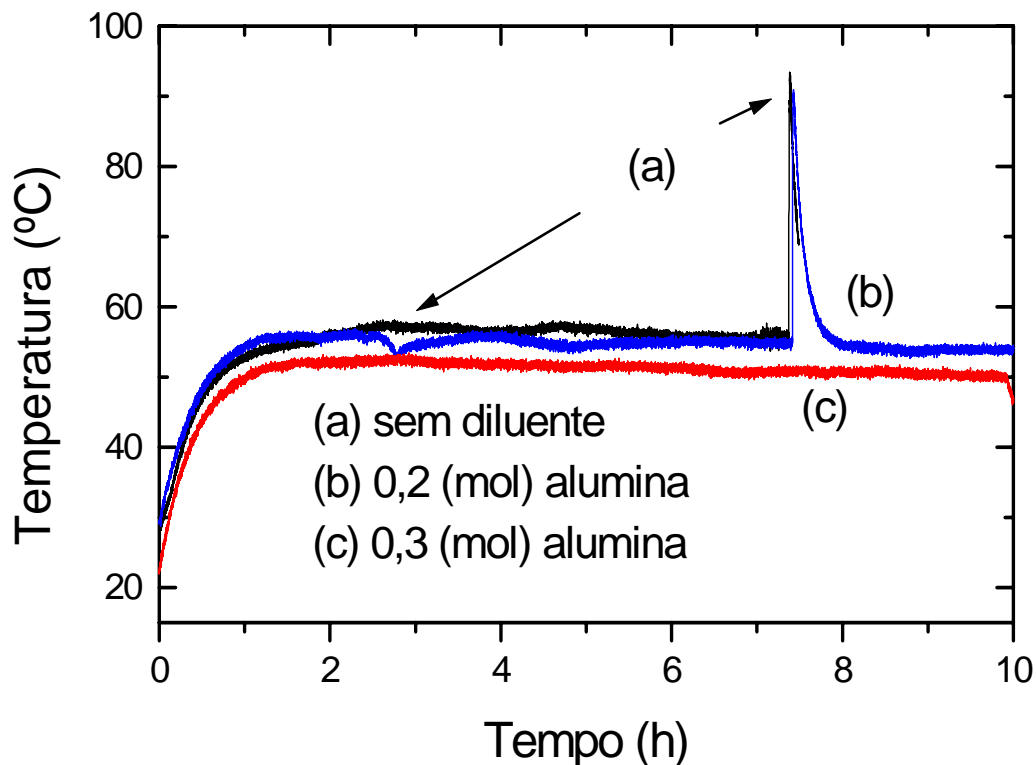


Figura 4.21: Variação de temperatura de reação pelo tempo de moagem com e sem diluente na moagem reativa.



A Tabela 4.8 apresenta o tamanho de cristalito médio (nm) dos pós de alumina e alumina com inclusões de TiC e SiC com os dois diferentes processamentos adotados de desaglomeração após a moagem reativa e moagem de alta energia, respectivamente. Na moagem reativa, para a correção do volume de alumina a fim de se obter 5% de inclusões de TiC, denominou-se “sp” quando se utilizou a alumina processada no moinho SPEX 8000, e “mb” quando a alumina foi apenas desaglomerada em moinho de bolas.

Tabela 4.8: Tamanho de cristalito médio (nm) dos pós de alumina e alumina com inclusões de TiC e SiC.

Tipo de processamento:	mb	sp
$\text{Al}_2\text{O}_3$	96	49
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%)TiC	83	47
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%)SiC	72	29

O tamanho de cristalito dos pós submetidos à moagem de alta energia e processo de desaglomeração é menor do que quando apenas desaglomerados em moinho de bolas. Como a densificação foi inversamente proporcional aos tamanhos de cristalitos, isto comprova que há presença de aglomerados na amostra da moagem de alta energia que não foram totalmente eliminados na desaglomeração, atrapalhando o processo de sinterização.

Os resultados de densidade e de análise micrográfica obtidos neste estudo são apresentados na seção 4.9.

#### 4.5 Preparação do pó de alumina AKP-53 para a conformação por prensagem

Os resultados de distribuição de tamanho de partículas (DTP) da alumina AKP-53, processadas conforme descrito na seção 3.3.2, são apresentados na Figura 4.22.

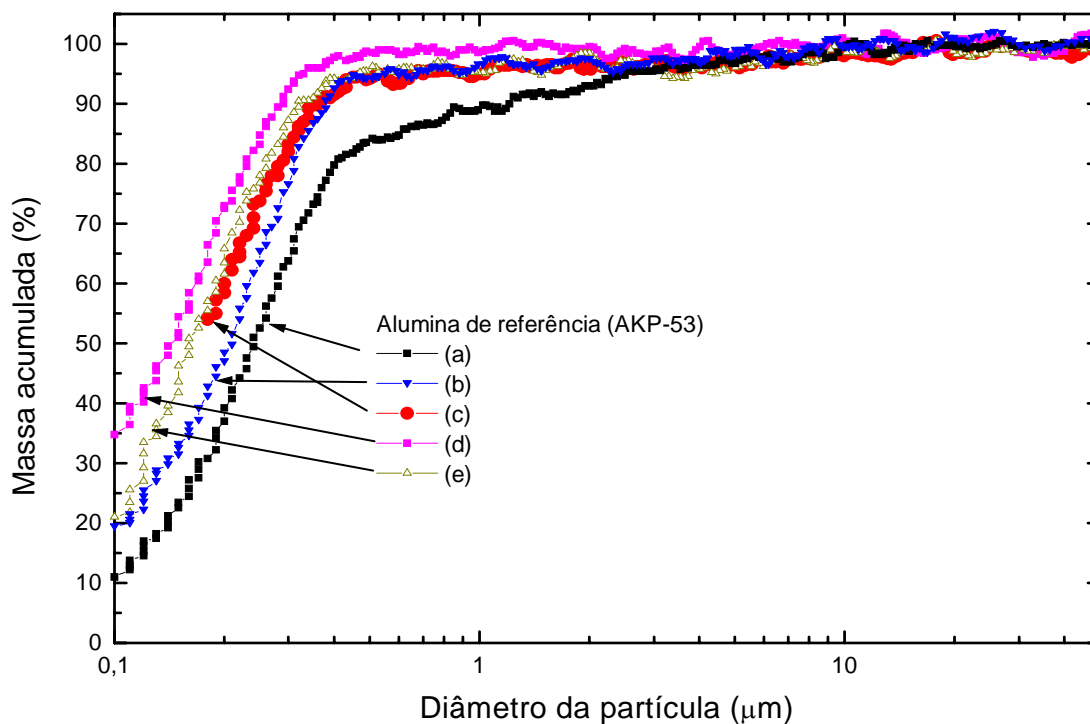


Figura 4.22: DTP da alumina de referência (AKP-53) (a) como recebida, em água e sem defloculante; (b) após moagem em moinho de bolas por 14 h, em água com adição de poli-acrilato de amônia; (c) após moagem em moinho de bolas por 14 h, em álcool e adição de (PABA); (d) moída como em (c), mas com classificação por dupla centrifugação, separando a fração grossa e a fração mais fina; (e) moída como em (c), porém submetendo-se a suspensão à centrifugação para separação da fração grossa.

Pode-se verificar, conforme as curvas (a), (b) e (c), que a alumina AKP-53, como recebida, apesar de ser especificada como sendo uma alumina ultrafina e pronta para utilização na fabricação de produtos densos e de alto desempenho de alta alumina, apresenta quantidade significativa de

aglomerados grossos. Estes podem ser identificados como as partículas maiores que aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$  e que são reduzidas para menos que 5% após moagem em MB. A moagem em álcool e com defloculante poliácido aminobenzóico (PABA), foi mais eficiente do que em água e com polimetacrilato de amônia (Drew), não com relação à diminuição da quantidade de aglomerados maiores que  $0,5 \mu\text{m}$  e sim pelo aumento das partículas mais finas. Quando se compara o sobrenadante separado por centrifugação a 1000rpm/15min com 0,1%p. de PABA, mostrado na curva (e), com a não centrifugada, a DTP se desloca para valores menores, sendo significativa a redução da quantidade de partículas e/ou aglomerados maiores que  $0,3 \mu\text{m}$ . Quando o sobrenadante foi separado por centrifugação a 800 rpm e novamente, centrifugado a 2400rpm/30min com 0,2%p. de PABA, a curva se deslocou para tamanhos de partículas maiores com relação à anterior. Isso ocorreu não apenas pela diminuição da quantidade das partículas mais finas, como desejado, mas também devido a um aumento na quantidade de grossos, provavelmente devido à menor velocidade de rotação da primeira etapa de centrifugação. As micrografias dos pós de alumina AKP-53 serão apresentados na próxima seção.

A Tabela 4.9 apresenta os resultados de densidade a verde e de densidade aparente, após sinterização a  $1500^{\circ}\text{C}$ , por 1 h, das diferentes amostras obtidas a partir dos pós. Dos resultados obtidos com a alumina AKP-53 submetida a diferentes processos de desaglomeração e classificação, é importante observar que sendo esse um pó comercial com características originalmente especiais, particularmente com relação ao pequeno tamanho de partículas ( $d_{50}=0,2 \mu\text{m}$ ), apesar da não utilização de qualquer aditivo de sinterização, as densidades obtidas são bastante elevadas.

O principal efeito do simples processamento no moinho de bolas resultou num abaixamento da densidade a verde (DV), provavelmente devido à diminuição da quantidade de aglomerados que individualmente contribuem para o aumento de densidade do compacto e o aumento das partículas finas soltas que aumenta o atrito durante a prensagem. Nas amostras com presença de 5% de álcool remanescente da secagem controlada, de um modo geral observa-se que a densidade a verde foi pouco afetada e a densidade aparente

após sinterização (PA) foi ligeiramente prejudicada. O PABA, como defloculante, deve atuar para aumentar a dispersão das partículas finas na suspensão de moagem, mas não se observa significativo efeito sobre a DV ou sobre a DA. O que contribuiu efetivamente para o aumento da densidade a verde nas amostras de pós desaglomerados foi a adição de lubrificante (ácido oléico). Esse aumento, obtido como o melhor empacotamento das partículas finas é, provavelmente, o responsável pela maior DA das amostras contendo ácido oléico.

Tabela 4.9: Densidade a verde e após sinterização a 1500°C por 1 hora. As amostras são identificadas pelo tipo de alumina e pelo processamento utilizado na preparação dos pós.

Amostra (Tipo de alumina – Processamento)	Densidade a Verde (%DT)	Densidade Final (%DT)
AKP-53 / como recebida	59,9	96,0
AKP-53 + 5% em peso de álcool	59,1	97,9
AKP-53 / MB	54,9	97,0
AKP-53 / MB + 5%p. álcool	56,9	96,5
AKP-53 / MB + 0,1%p. PABA	57,1	96,9
AKP-53 / MB + 0,1%p. PABA / 5% álcool	56,9	94,5
AKP-53 / MB + 0,1%p. PABA+ 0,5% ácido oléico	60,3	98,3
AKP-53 / MB + 0,1%p. PABA+ 0,5% ácido oléico / 5% álcool	59,1	99,0
AKP-53 / MB + 0,1%p. PABA / centrifugação	59,9	98,9
AKP-53 / MB + 0,1%p. PABA / centrifugação / 5% álcool	59,4	93,6
AKP-53 / MB + 0,1%p. PABA / dupla centrifugação	55,9	95,7
AKP-53 / MB + 0,1%p. PABA / dupla centrifugação / 5% álcool	55,9	95,0
A 1000 / MAE 3:1/ 2h, a seco / MB + 0,1%p. PABA	61,0	96,0
A 1000 / MAE 3:1/ 2h, 15 ml álcool / MB + 0,1%p. PABA	55,0	97,0

O pó submetido ao processo de centrifugação, que é o pó com menor quantidade de aglomerados grossos e com maior quantidade relativa de partículas finas, apresenta comportamento de densificação similar às amostras contendo ácido oléico. Essas e a amostra submetida à centrifugação apresentam os resultados mais elevados de densidade a verde e de densidade aparente. Para a amostra obtida com pó submetido a centrifugação e prensado com 5%p. de álcool, o resultado muito baixo de DA não pode ser explicado e foi, possivelmente, causado por algum erro experimental não identificado. Os mesmos resultados foram obtidos para as amostras preparadas com a alumina A-1000, submetida à moagem de alta energia (repetidos da Tabela 4.5, para comparação). A maior DV do pó obtido da MAE a seco é devida à maior presença de aglomerados densos, enquanto o pó mais desaglomerado da MAE com álcool apresenta menor DV. Por outro lado este, apesar do maior tamanho de partículas primárias, atinge maior DA que o anterior, conforme já discutido na seção 4.2. A importância desse resultado com a alumina A-1000 submetida a MAE pode ser evidenciada pela proximidade com os resultados obtidos com a alumina AKP-53 e pela comparação com resultados obtidos com a alumina A-1000 não submetida a MAE, discutidos na seção 4.1, em que foram obtidas densidades finais nunca superiores a 96%DT, mesmo após sinterização a 1600°C por 3 h, devido à presença de poros interaglomerados grandes.

A influência positiva da desaglomeração e do aditivo de prensagem, 0,5%p. de ácido oléico, sobre a microestrutura final pode ser observada na Figura 4.23). O resultado mais interessante é a significativa diminuição de tamanho de grãos e a diminuição da quantidade e do tamanho dos poros maiores, na amostra obtida com pó desaglomerado. Na Figura 4.23 (a), o crescimento de grãos é causado pelas heterogeneidades resultantes da presença de aglomerados densos. Na amostra preparada com lubrificante a eliminação de poros grandes é significativa e o maior tamanho de grãos é consequência de se ter atingido densidade típica do final do último estágio de sinterização, quando a pequena quantidade de poros nos contornos de grãos permite o crescimento mais acelerado dos grãos.

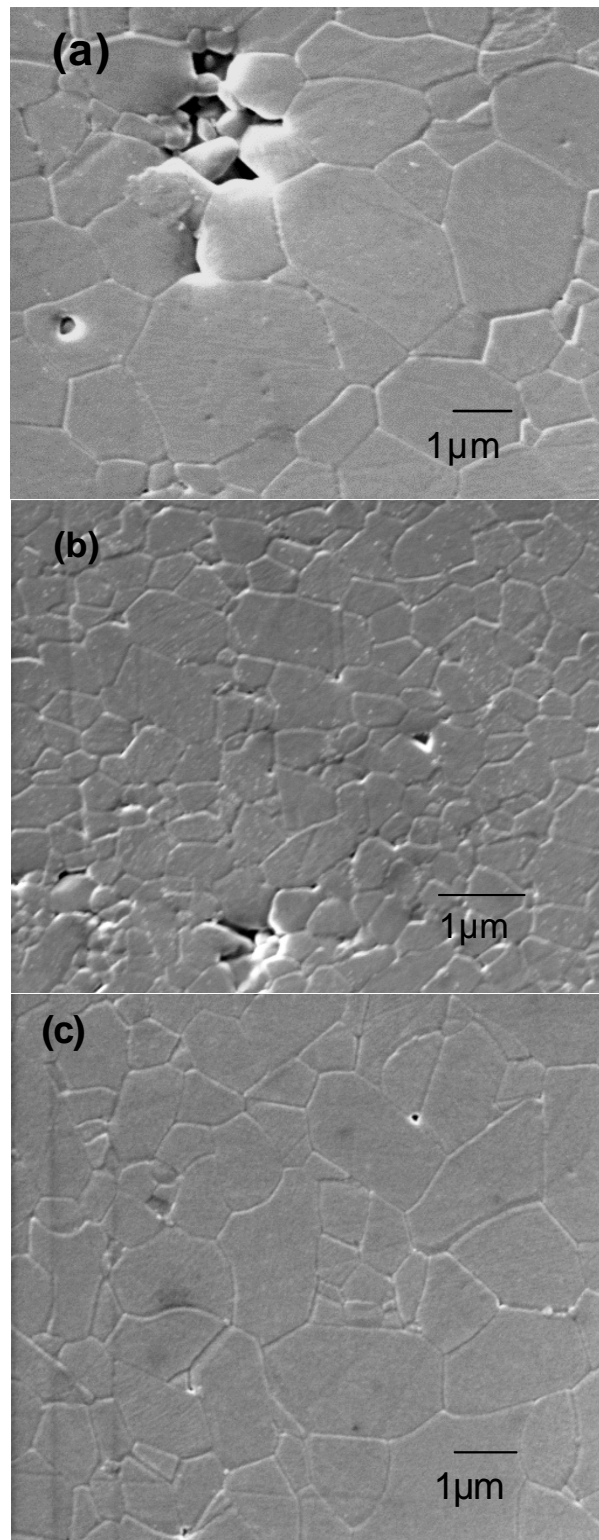


Figura 4.23: MEV de amostras sinterizadas a 1500°C por 1h, obtidas de alumina AKP-53: (a) como recebida; (b) desaglomerada em MB em álcool e PABA e (c) desaglomerada em MB em álcool e PABA e com adição de ácido oléico como lubrificante.

Esses resultados mostram que a desaglomeração em moinho de bolas foi efetiva na eliminação do problema causado pelos aglomerados formados no processo de MAE. Com este estudo, utilizando a alumina A-1000 comparada a AKP-53, foi possível mostrar que na MAE, capaz de produzir partículas nanométricas, a formação de aglomerados fortes é intrínseca ao método. Assim, para a utilização do pó em processos cerâmicos é necessária sua prévia desaglomeração. Por outro lado a desaglomeração é importante, mesmo para um pó originalmente ultrafino e disperso, como no caso da alumina AKP-53.

A Figura 4.24 apresenta as curvas de DTP da alumina submetida a desaglomeração em moinho de bolas com adições do ácido aminobenzóico de 0,2% em peso para os tempos de 4, 8, 12 e 24 h e de 0,4% em peso para os tempos de 48 e 72 h, como descrito na seção 3.3.3.

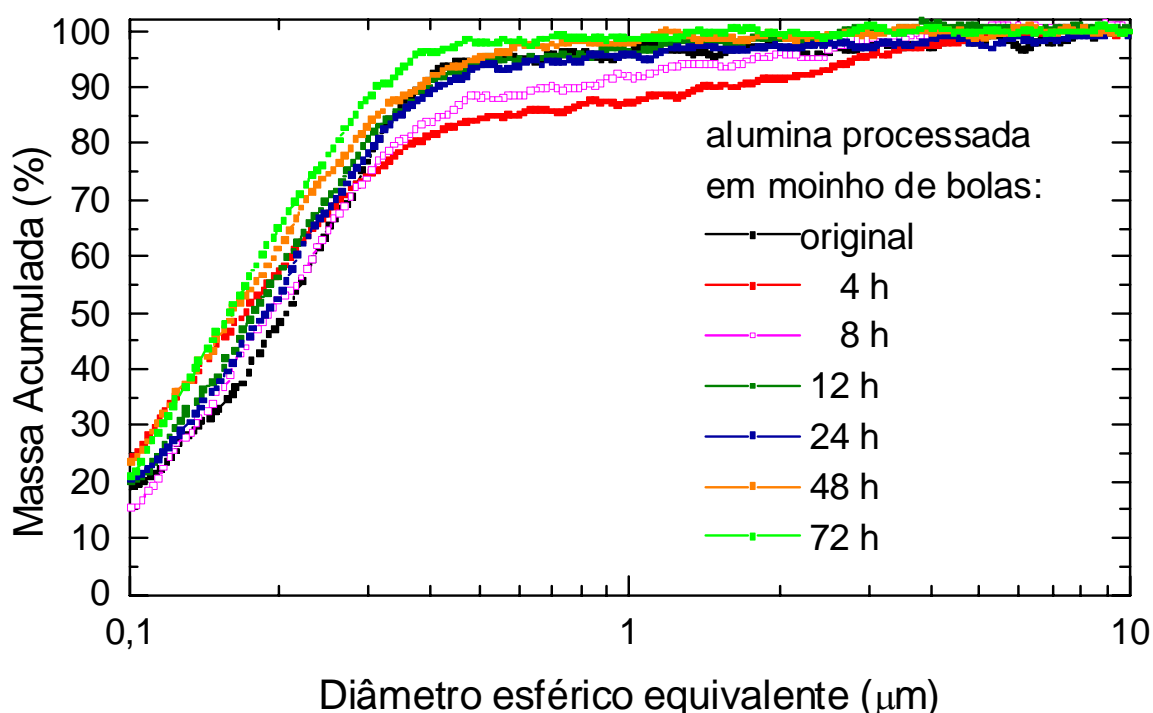


Figura 4.24: DTP para a alumina AKP-53 processada em moinho de bolas por 4, 8, 12, 24 e 72 h com 0,2 a 0,4%p. de 4-ácido aminobenzóico.

Observa-se na Figura 4.24 que as moagens de 4 h e de 8 h, mesmo que resultem em DTP com  $d_{50}$  menor do que a DTP da alumina não moída apresenta um aumento da quantidade maior de aglomerados grossos. Não foi possível identificar a causa desse resultado. Para os tempos de moagem de 12 h e superiores, o tamanho médio de partículas diminui progressivamente enquanto a distribuição de tamanho tende a ser mais estreita. Isso é, no entanto, pouco significativo com relação ao grande aumento de tempo. Uma pequena diminuição da quantidade de partículas mais grossas, entre  $0,3 \mu\text{m}$  e  $0,5 \mu\text{m}$ , que pode ser associada à desejada desaglomeração, é observada apenas com o tempo de 72 h. Esse, no entanto, é um tempo de moagem em moinho de bolas em que a contaminação produzida pelos meios de moagem é normalmente muito alta, segundo a literatura [57].

Para tentar melhorar a desaglomeração dos pós, verificamos ainda o efeito da desaglomeração do pó original da alumina AKP-53 em moinhos tipo planetário e atritor. Os resultados produzidos nos ensaios com esses moinhos foram analisados apenas através da caracterização dos pós por MEV de alta resolução e serão discutidos juntamente com os resultados de MEV obtidos para os demais pós através dos experimentos de processamento discutidos acima.

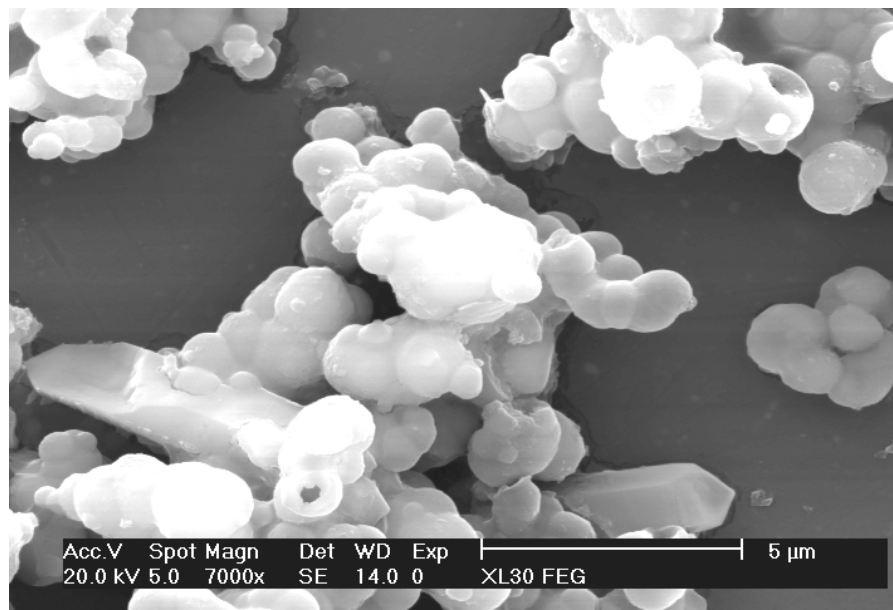
#### **4.6 Utilização do método de precipitação heterogênea para obtenção de compósito alumina-SiC**

Inicialmente é apresentada a caracterização microestrutural das amostras preparadas por precipitação heterogênea controlada com diferentes tempos de agitação mecânica. As equações químicas de formação, decomposição e hidrólise foram apresentadas na seção 2.3 da revisão bibliográfica.

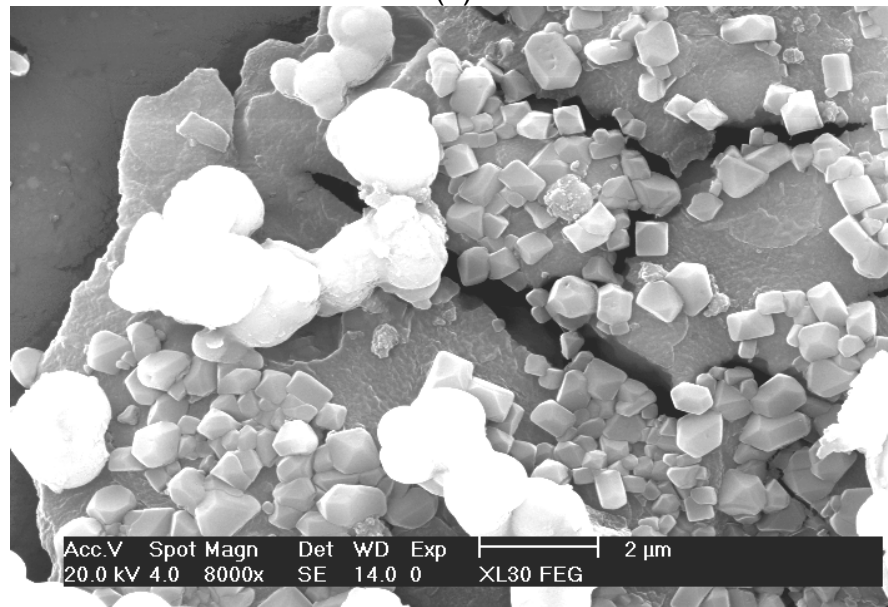
A Figura 4.25 refere-se ao  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  obtido com as inclusões SiC de  $0,6 \mu\text{m}$  e 72 h de agitação mecânica, calcinado a  $1000^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{N}_2$ . Na Figura 4.25(a) as partículas arredondadas são das inclusões recobertas pelos sais



precursores da alumina, enquanto as partículas alongadas são do sal que não recobriu a inclusão. Na figura 4.25(b) pode-se observar as partículas mais claras recobrindo algumas inclusões, cristais dispersos do precursor da alumina precipitado que não recobriram as inclusões e um aglomerado de grande dimensão com trincas, na base da micrografia, formado pelos sais precursores que sedimentaram.



(a)



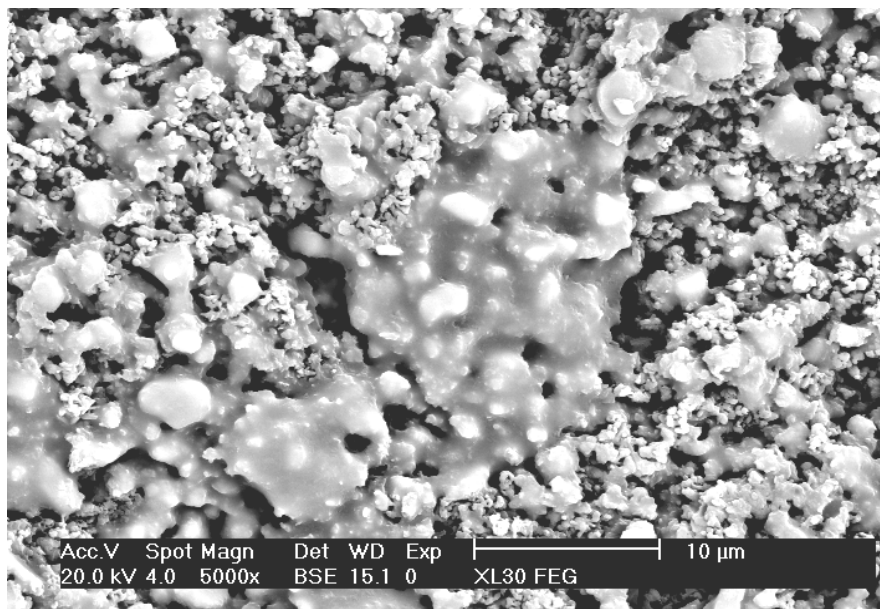
(b)

Figura 4.25: MEV de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC obtido com 72 h de agitação mecânica e calcinado a 1000°C/2h/N<sub>2</sub> com SiC de 0,6 μm.

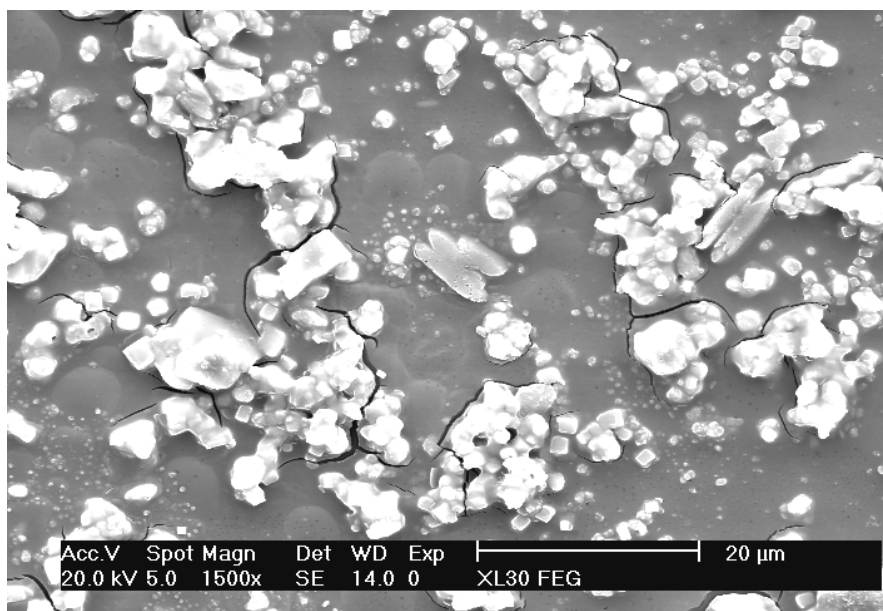
Observa-se que houve um certo grau de recobrimento das inclusões. Entretanto a perda de massa após a calcinação a 1000°C por 2 h em atmosfera de nitrogênio foi de 44,4%. A esta amostra foi adicionada alumina, AKP-53 como recebida, corrigindo-se o volume de inclusões para 5% em volume e feita a sinterização à 1500°C por 2 h em atmosfera de nitrogênio. A densidade relativa obtida foi de 93% DT. As micrografias dos diferentes SiC, não apresentadas, mostraram a presença de aglomerados grandes no pó, mesmo após a prévia desaglomeração em moinho de bolas.

A Figura 4.26 apresenta a microestrutura do  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  obtido com SiC de 4,0  $\mu\text{m}$  e agitação mecânica de (a) 95 horas e (b) 120 horas, calcinados a 1000°C/2h/ $\text{N}_2$ , que apresentaram porosidades aparentes de 66 e 63% e densidades relativas de 32 e 33% DT, respectivamente, após a sinterização das amostras a 1500°C/2h/ $\text{N}_2$ .

Como o método apresentou densidade final muito baixa, o experimento foi refeito com maior concentração dos sais precursores e maior diluição da dispersão de inclusões de SiC, porém não foi utilizado nenhum tipo de defloculante em nenhuma das tentativas, o que prejudicou a eficiência deste método. A Figura 4.27 apresenta a microestrutura obtida  $\text{Al}_2\text{O}_3(5\%p.)\text{SiC}$  obtido com 72 h de agitação mecânica, SiC de 0,6  $\mu\text{m}$  e calcinação a 400°C/4h/ $\text{N}_2$ . Novamente o precipitado formou um recobrimento parcial das inclusões.

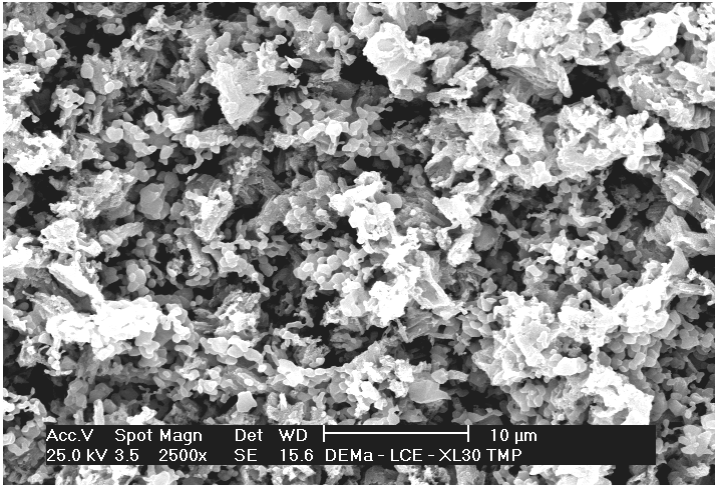


(a)

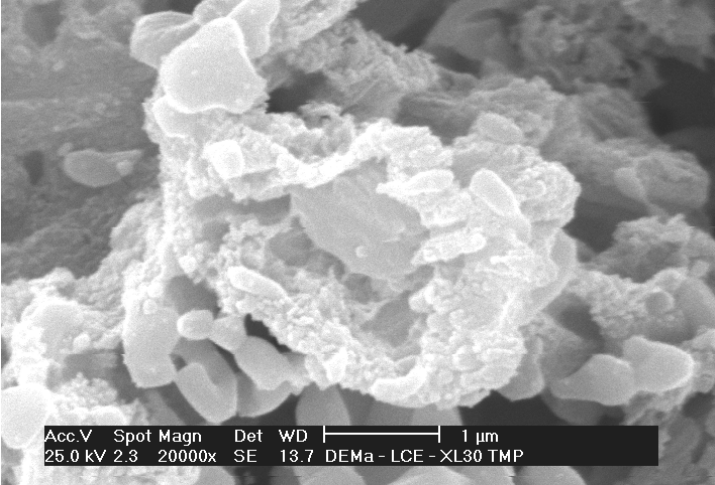


(b)

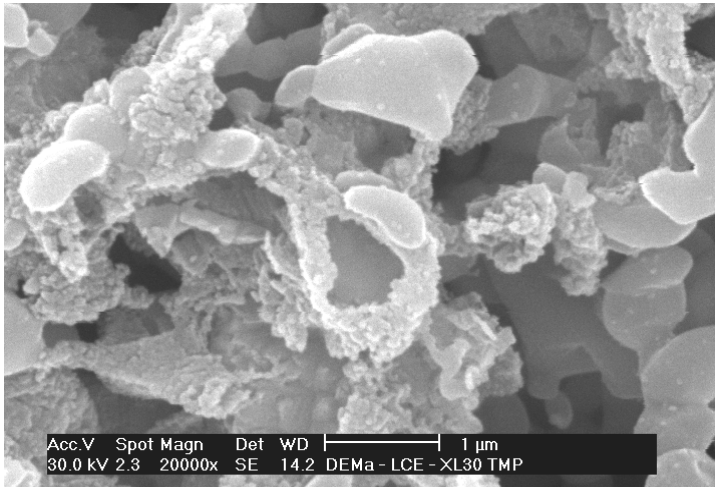
Figura 4.26: MEV de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiC}$  obtido com SiC de  $4,0\ \mu\text{m}$  e agitação mecânica de (a) 95 horas e (b) 120 horas, calcinados a  $1000^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{N}_2$



(a)



(b)



(c)

Figura 4.27: MEV de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%p.)SiC obtido com 72 h de agitação mecânica, SiC de 0,6  $\mu\text{m}$  e calcinação a  $400^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{N}_2$ . Barras de (a) 10  $\mu\text{m}$ ; (b) e (c) 1  $\mu\text{m}$ .

A Figura 4.28 mostra os difratogramas de raios-X das inclusões recobertas de SiC com 4,0  $\mu\text{m}$  (ASC-28) do pó calcinado e após a desaglomeração em almofariz de ágata do mesmo pó. Esta foi uma tentativa de se comprovar que houve um certo grau de recobrimento das inclusões, uma vez que a intensidade dos picos associados ao SiC ficam um pouco mais definidos após esta desaglomeração.

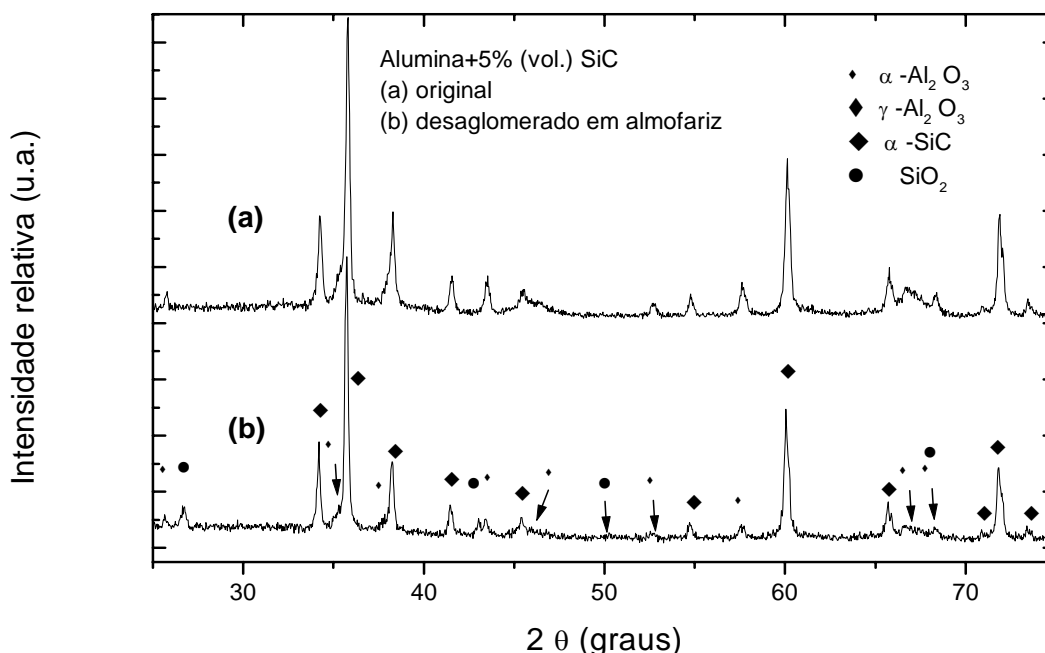


Figura 4.28: DRX (com referência interna de  $\text{SiO}_2$ ) das inclusões de SiC (4,0  $\mu\text{m}$ ) recobertas para o (a) pó calcinado a  $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$  em atmosfera de argônio e (b) após o mesmo pó ser desaglomerado em almofariz de ágata.

A Figura 4.29 apresenta a análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica do pó sintetizado com inclusões de 0,6  $\mu\text{m}$  e agitação mecânica de 72 h. O primeiro desvio endotérmico da curva a partir do início do ensaio até  $\approx 500^\circ\text{C}$ , com uma correspondente perda de massa mostrada na termogravimetria, que ocorre com maior intensidade em torno de  $300^\circ\text{C}$  está associado à remoção de água adsorvida, água de hidratação e

água de cristalização dos precursores, acompanhada pela correspondente perda de massa na termogravimetria (TG).

O desvio exotérmico em torno de 580°C é atribuído à decomposição de nitrato e sulfato de alumínio, enquanto que o pico endotérmico a  $\approx 914^\circ\text{C}$  é atribuído à formação de uma fase intermediária da alumina. Outra transformação que ainda ocorre é a reação exotérmica de cristalização da  $\alpha$ -alumina próximo a 1200°C.

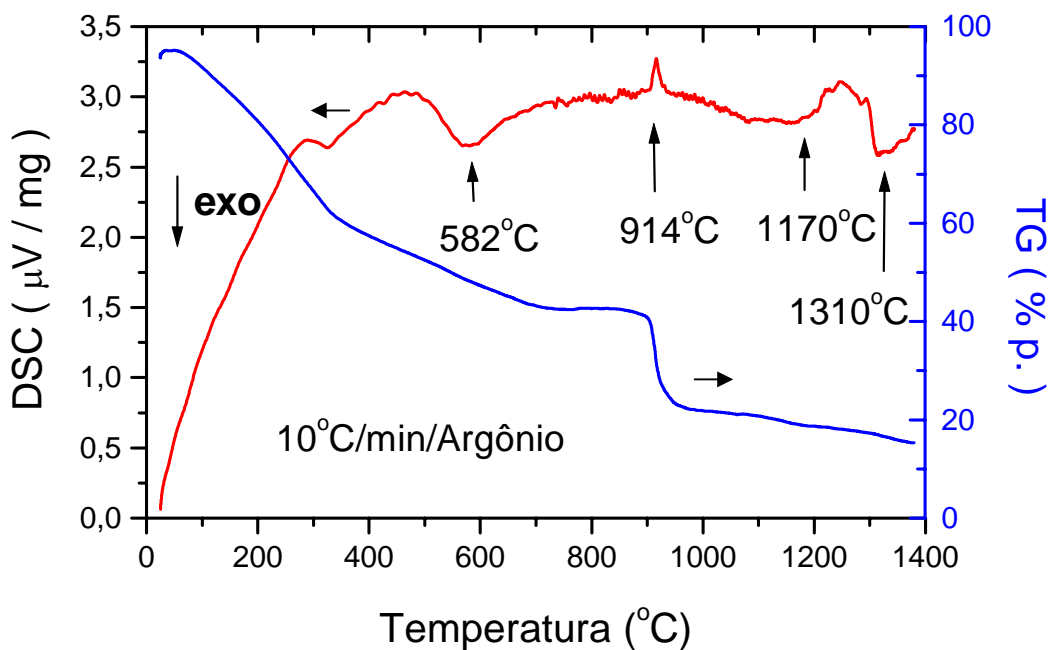


Figura 4.29: Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria do pó sintetizado com inclusões de 0,6  $\mu\text{m}$  e agitação mecânica de 72 h.

Um dos fatores que provavelmente influenciaram no experimento foi à falta de uma verificação das condições que possibilitassem a dispersão simultânea dos materiais em suspensão, ou seja, a utilização de um defloculante eletroestérico adequado (poli-eletrólitos aniônicos ou catiônicos). Depois de realizar a defloculação, poder-se-ia tentar também sinterizações em temperaturas mais elevadas para obter maior densificação.

Portanto, os ensaios relativos ao processo de precipitação heterogênea para o recobrimento de pós nanométricos mostraram que a qualidade do

recobrimento é dependente das variáveis de precipitação, tais como concentração dos sais precipitantes e defloculação da suspensão e tem vasta aplicação para a formação de compósitos policristalinos de matriz cerâmica, podendo atingir maior densidade por sinterização se o recobrimento produzido for uniforme e livre de trincas sobre inclusões com boa afinidade química com o precipitado.

#### 4.7 Síntese de $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (5%vol.)SiC pelo método “sol-freeze-drying” e “sol-spray-drying”

As imagens de MEV dos pós sintetizados na precipitação de  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com adições de 5%vol de SiC e secados via spray-drying estão nas Figuras de 4.30 a 4.32, enquanto que para o freeze-drying estão nas Figuras de 4.33 a 4.35.

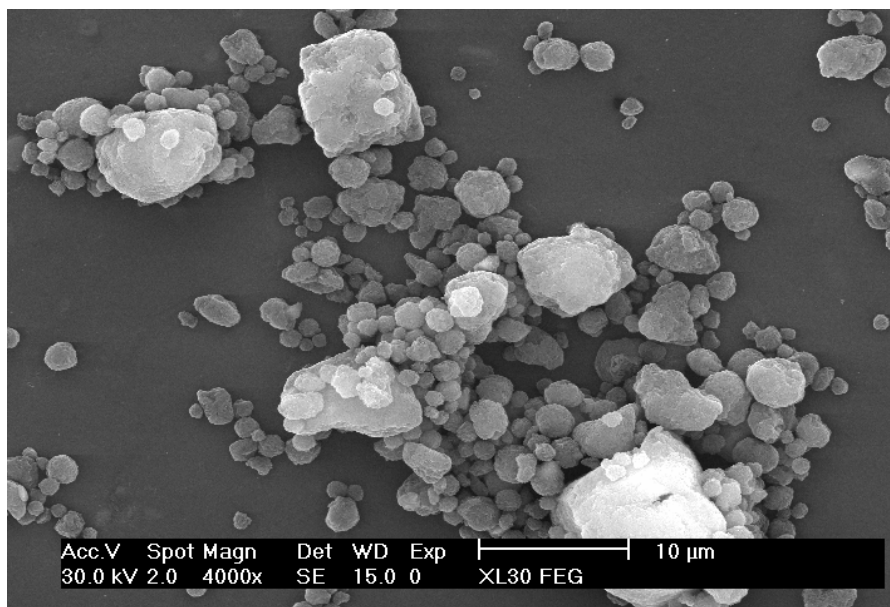


Figura 4.30: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (5%vol.)SiC seco em spray-dryer.

As Figuras 4.30 a 4.32, mostram que o procedimento permitiu obter os aglomerados arredondados esperados para os produtos de secagem por “spray-drying” e que deve contribuir para a homogeneidade na prensagem.

Durante o processo de congelamento para o pó preparado via freeze-drying ocorreu segregação do SiC nas laterais do frasco de vidro. Nas Figuras 4.33 a 4.35 observa-se que o pó proveniente do freeze-drying apresenta aglomerados grandes e de aspecto irregular e deformado, diferentemente do obtido por spray-drying. Essa questão do comportamento na prensagem vai ainda depender da resistência que os aglomerados vão apresentar após a calcinação.

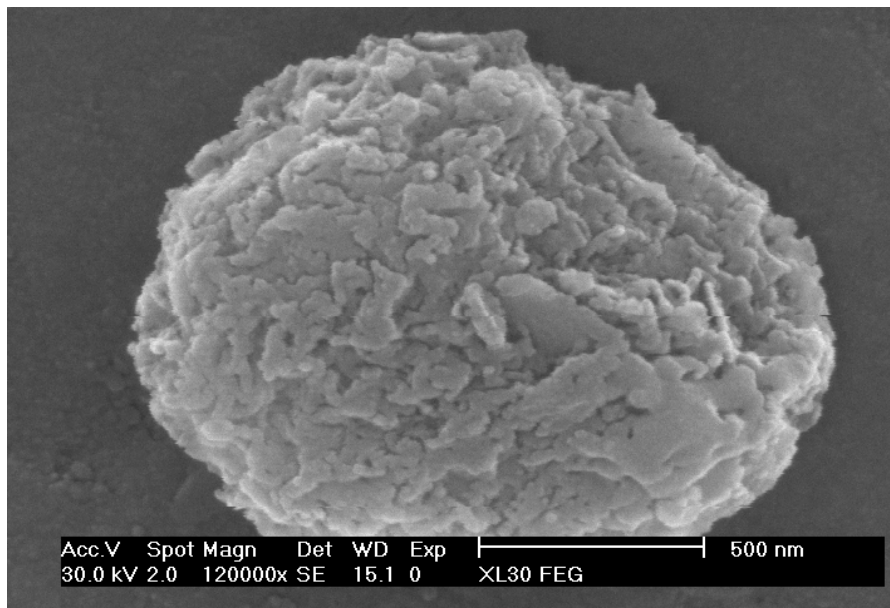


Figura 4.31: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC seco em spray-dryer.

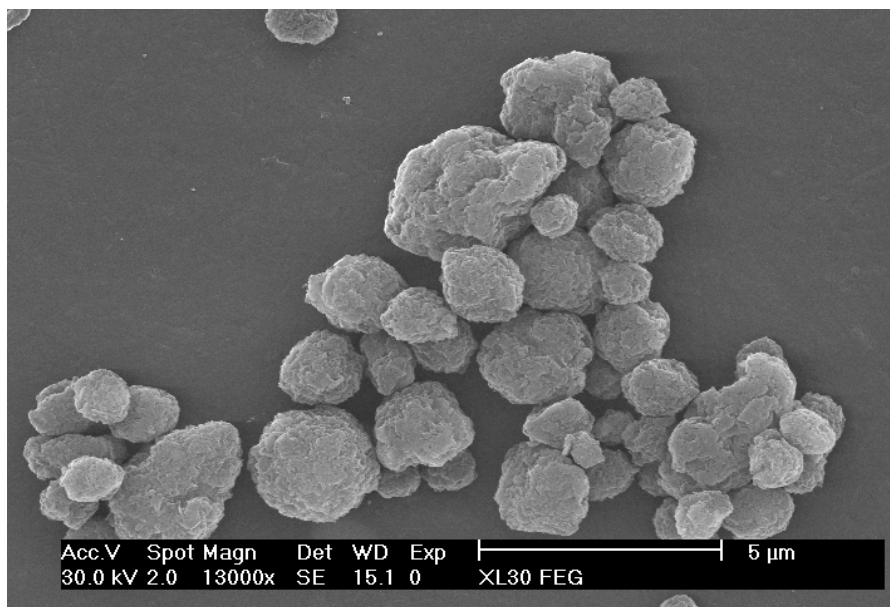




Figura 4.32: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC seco em spray-dryer.

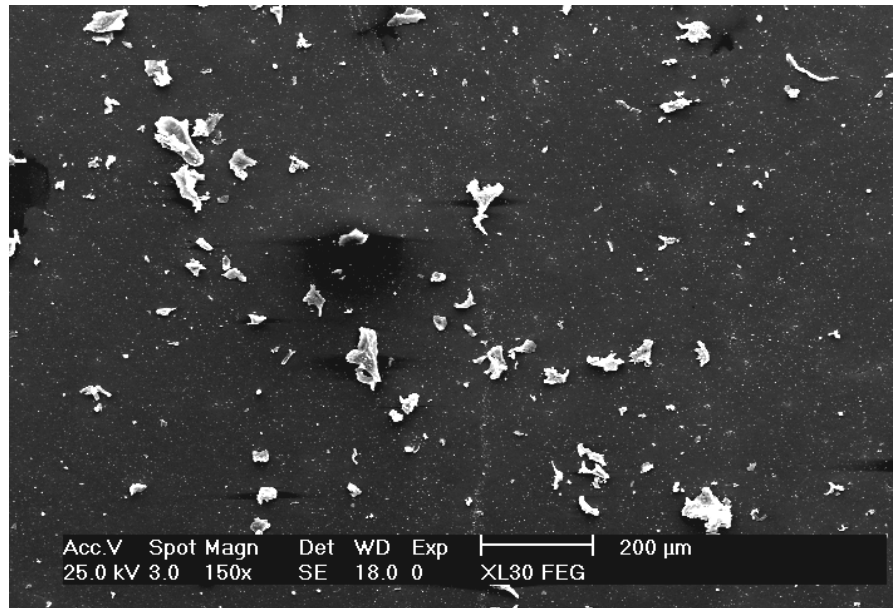


Figura 4.33: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC seco em freeze-dryer.

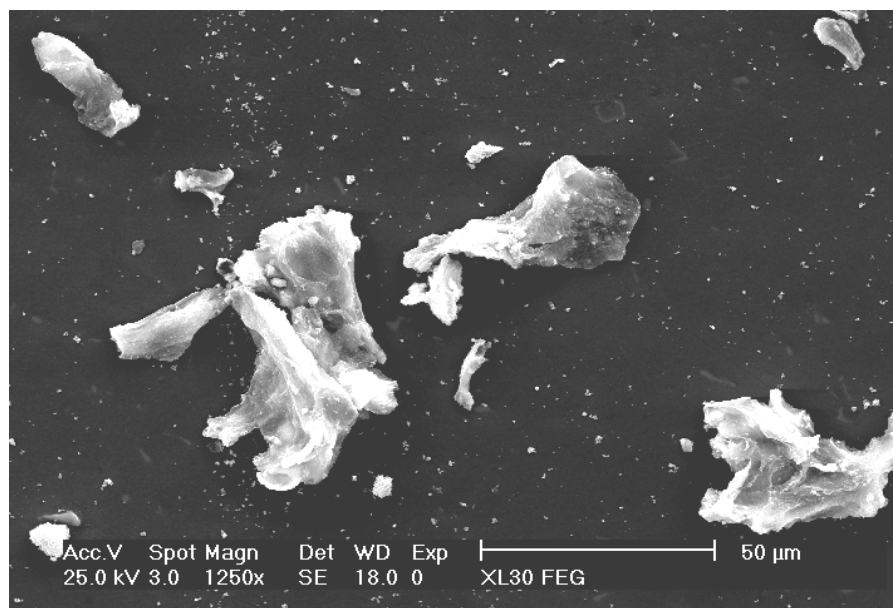


Figura 4.34: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC seco em freeze-dryer.

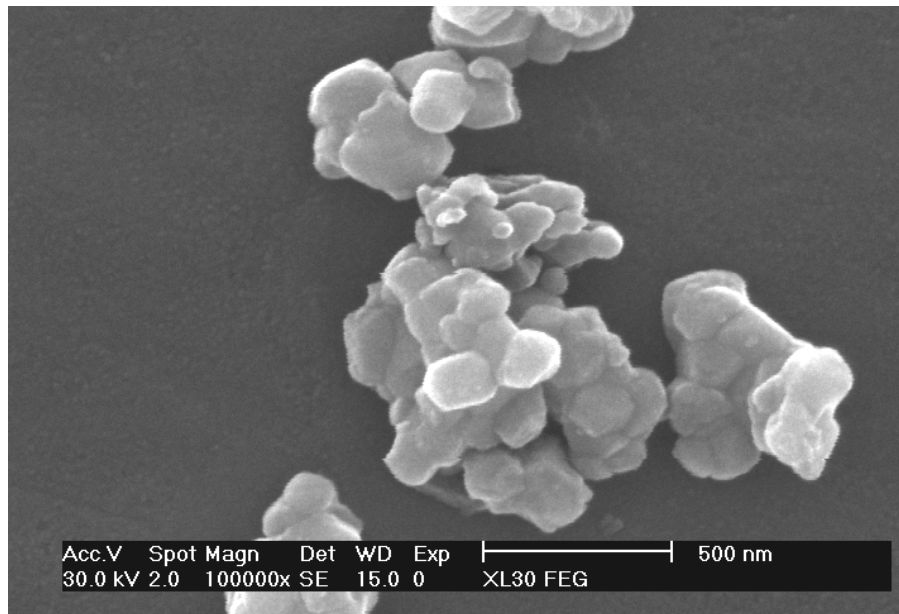


Figura 4.35: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%vol.)SiC seco em freeze-dryer.

A Figura 4.36 apresenta, nas curvas (a) e (b), os difratogramas de raios-X dos pós calcinados a  $1100^\circ\text{C}/1\text{h}$  em atmosfera de argônio. Observa-se que o produto da calcinação do pó obtido por spray-drying contém ainda uma significativa quantidade de alumina de transição, alumina- $\gamma$ . Já o pó obtido por freeze-drying apresenta apenas picos correspondentes a alumina- $\alpha$ , como desejado.

Na curva (c), do pó obtido por spray-drying recalcinado a  $1150^\circ\text{C}/1\text{h}$ , também em atmosfera de argônio, verifica-se a presença de grandes picos de alumina- $\alpha$  e também ainda é possível observar pequenos picos de alumina de transição. Uma possível oxidação do carbeto de silício não pode ser observada nos difratogramas obtidos, pois além do fato de se ter uma quantidade de SiC muito pequena para a detecção no difratograma obtido, o óxido de silício produto dessa oxidação é amorfo e a cristalização de mulita pela reação com a alumina, pode ocorrer apenas a temperaturas superiores às utilizadas.

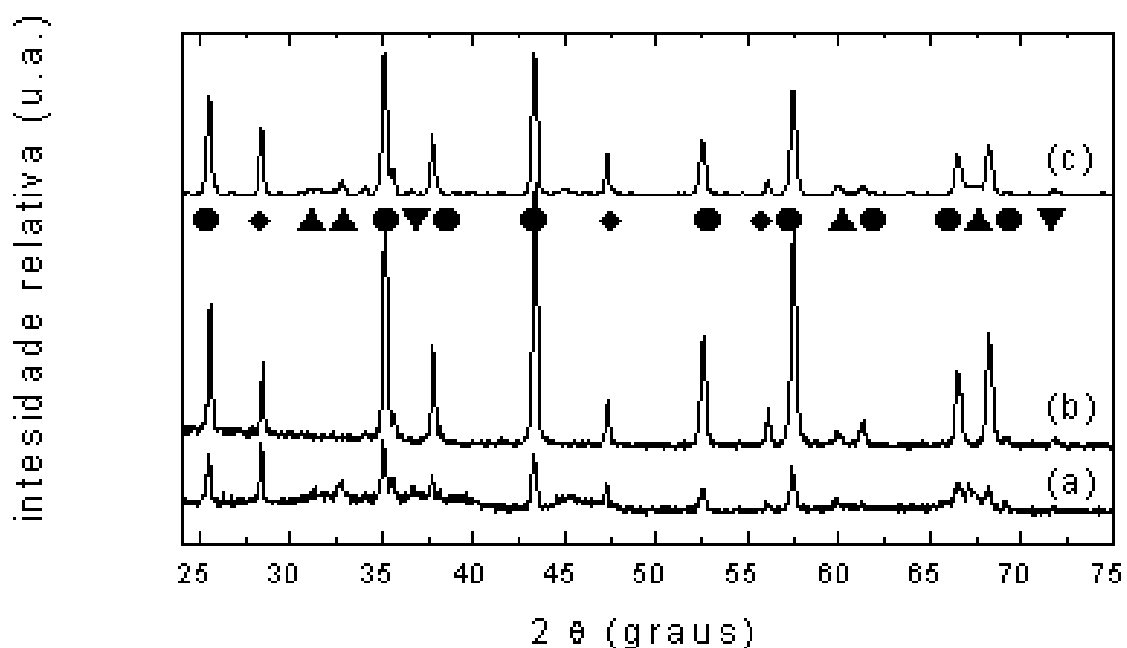


Figura 4.36: DRX para os pós secos por (a) spray, e (b) freeze-drying, em água e álcool respectivamente e calcinados em atmosfera de argônio a 1100°C/1h e (c) spray-drying recalcinado a 1150°C/1h ( $\lambda = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\sigma = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\tau = \text{SiC}$ ;  $\nu = \text{SiO}_2$  - referência interna em 10%p.).

A Tabela 4.10 apresenta os resultados de área superficial específica e o tamanho de cristalitos dos pós sintetizados e secados por spray-drying e freeze-drying, após calcinação. As altas áreas específicas mostram que os aglomerados obtidos devem ser constituídos de partículas muito finas, como confirmam os tamanhos de cristalitos, ao mesmo tempo em que são aglomerados provavelmente muito porosos (as superfícies das partículas primárias estão livres para o recobrimento pela camada gasosa, no ensaio BET). Após calcinação a diminuição de área superficial específica esta pode ser associada diretamente à cristalização da alumina- $\alpha$ .

Tabela 4.10: Resultados de área específica superficial e tamanho de cristalito dos pós sintetizados e secados por spray-drying e freeze-drying e calcinados a 1100°C/1h.

Método de secagem:	Spray-drying (em álcool)	Freeze-drying (em água)
$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	253,80	76,11
Tamanho de Cristalito (nm)	39,5	114,0

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) (Figura 4.37) e análise térmica gravimétrica das misturas de hidróxido de alumínio/SiC (Figura 4.38) obtidas por spray-drying e freeze-drying, apresentam poucas diferenças entre si. Observa-se uma banda endotérmica larga entre 100°C e aproximadamente 450°C correspondente, nas curvas de TG, à maior parte da perda de massa. Provavelmente, essa faixa de temperaturas deve incluir a liberação de água adsorvida, de hidratação e também a decomposição do hidróxido de alumínio. Isso significa que a perda de hidroxilas ocorre nessa faixa de temperatura, inferior, portanto às temperaturas normalmente observadas para os hidróxidos de alumínio. A amostra obtida por spray-drying apresenta uma pequena diferença na curva de DSC entre 660°C e 800°C pela presença de uma banda exotérmica de baixa intensidade. Nessa faixa de temperatura não se observa qualquer variação de massa nas amostras, sugerindo que a transformação exotérmica deve estar associada à cristalização de alumina de transição, particularmente da alumina- $\gamma$ . Essa fase tipicamente se cristaliza nessa faixa de temperatura e foi observada por difração de raios-X, como apresentado na Figura 4.36. Por outro lado, a formação de alumina- $\alpha$ , verificada na difração de raios-X, em particular para a amostra obtida por freeze-drying, não aparece na curva de DSC.

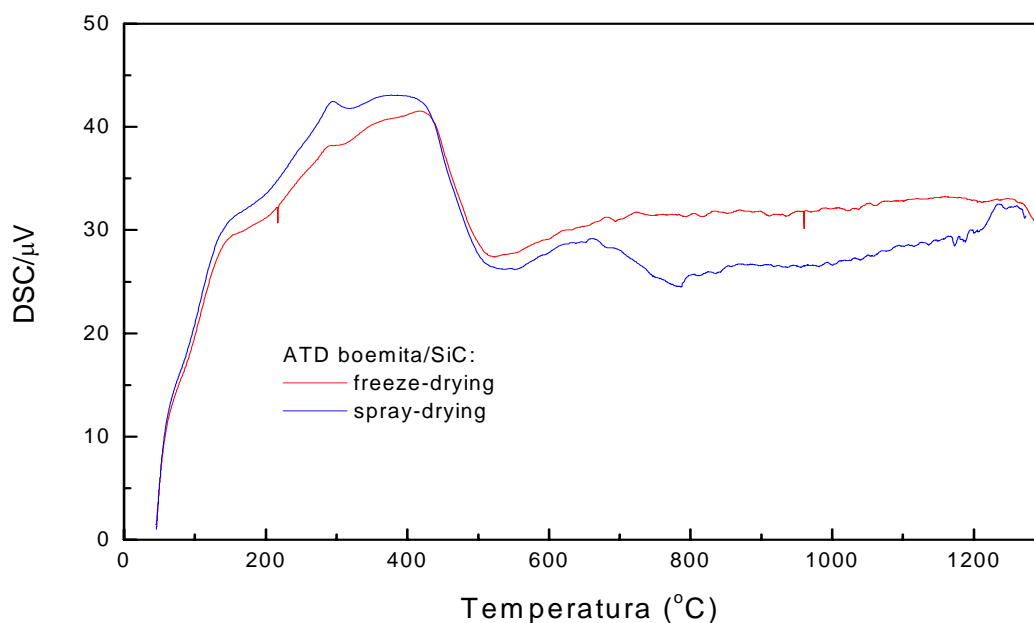


Figura 4.37: Calorimetria diferencial de varredura das misturas hidróxido de alumínio/SiC, obtidas por spray-drying e freeze-drying, realizada em fluxo de nitrogênio de alta pureza.

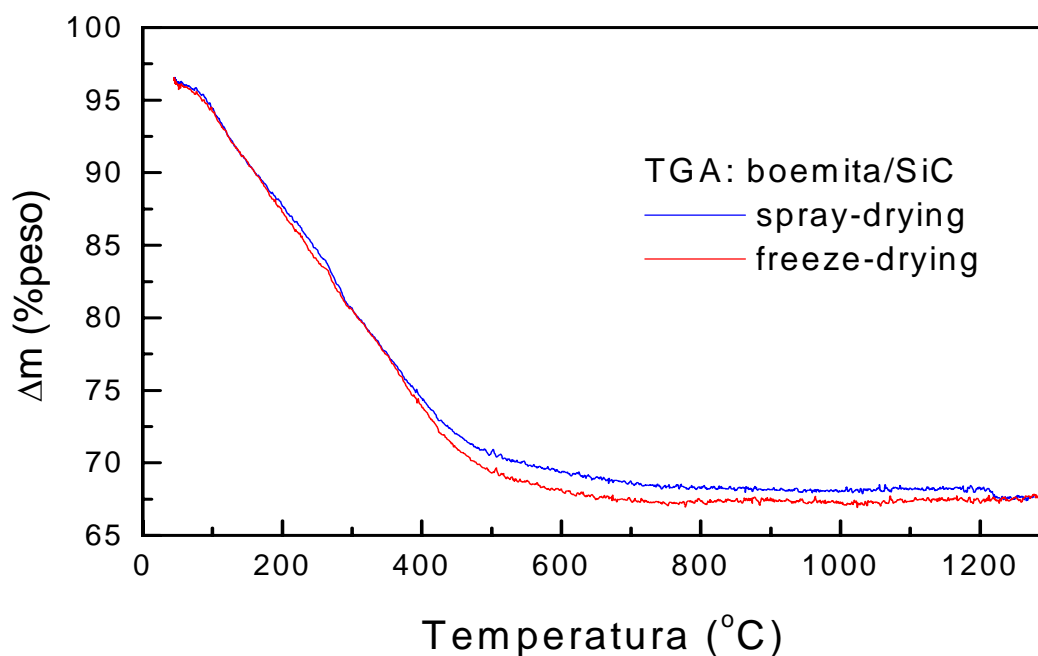


Figura 4.38: Análise térmogravimétrica das misturas hidróxido de alumínio/SiC, obtidas por spray-drying e freeze-drying, realizada em fluxo de nitrogênio de alta pureza.

#### 4.8 Utilização do método de conformação por colagem de barbotina sob pressão para preparação de amostras alumina-SiC

Uma curva de defloculação foi obtida em um viscosímetro Brookfield, mod. LVT, para a alumina processada previamente em um moinho de bolas por 12 h com poder de moagem de 2:1 em água, com 40% de fração sólida e agente dispersante polimetacrilato de sódio (Darvan 7S; R. T. Vanderbilt Company, Inc.), a qual é apresentada na Figura 4.39. Mesmo na condição de viscosidade mínima, defloculadas, as suspensões preparadas não eram completamente estáveis, apresentando sedimentação.

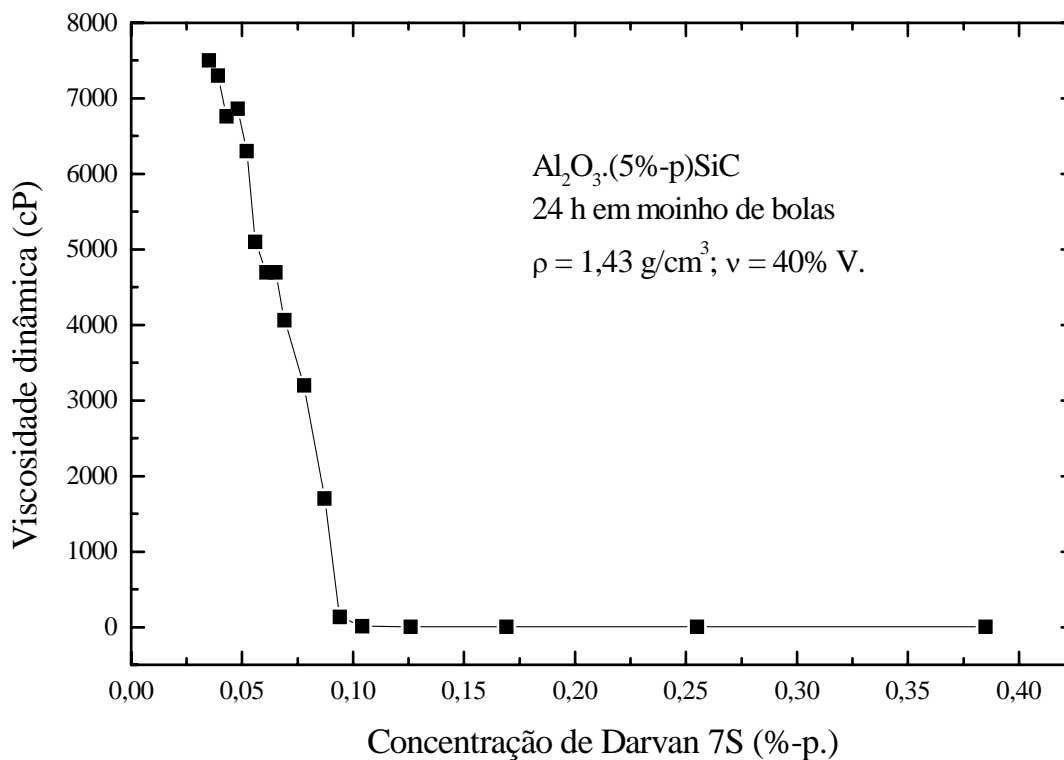


Figura 4.39: Variação da viscosidade com o teor de Darvan-7S para a suspensão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% vol.) SiC com 40% em volume de sólido.

Embora as suspensões não tenham se apresentado estáveis, uma primeira série de experimentos foi realizada sem a aplicação de pressão no colado com velocidade de deslocamento do travessão de 0,5 mm/min, o que

resultou em peças impraticáveis quanto à operação de desmoldagem, ou seja, as camadas depositadas sobre o filtro eram deformadas e sofriam alterações dimensionais ao serem retiradas do sistema de colagem, impossibilitando a obtenção de peças cerâmicas conformadas.

Nos experimentos realizados sem excesso de barbotina e com o embolo atingindo o colado e aplicando pressões de 20, 30 e 40 kg/cm<sup>2</sup> sobre a peça colada, com as velocidades de deslocamento do travessão de 0,5 e 2,0 mm/min, foi possível obter os corpos conformados com diâmetro aproximadamente igual ao diâmetro interno do sistema, de 37 mm e espessura do colado em torno de 6 mm. Salientamos que a principal dificuldade desse experimento foi a de retirar o colado do sistema sem quebrá-lo ou deformá-lo gerando grandes defeitos na peça.

Os resultados de densidade aparente (DA), porcentagem de densidade teórica (%DT), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA), determinados pelo método de Archimedes, estão mostrados na Tabela 4.11. As condições das suspensões (composição e condição de mistura/ moagem e teor de sólidos) e do ensaio (pressão do embolo sobre o colado e velocidade do travessão) estão numeradas abaixo da tabela. Todas as amostras foram secadas a 60°C, calcinadas a 400°C/4h e sinterizadas a 1550°C/2h em atmosfera de nitrogênio, exceto a de número 13, caracterizada à verde. Utilizou-se o solvente hexano (0,672 g/cm<sup>3</sup>) para as medidas de peso imerso e a úmido dos corpos de prova da amostra 13.

Na Tabela 4.11, observa-se que para as amostras sem adição de SiC foram obtidos os valores de densidade aparente (DA) após sinterização mais elevados, no entanto, tais valores não são superiores aos obtidos para amostras equivalentes conformadas por prensagem, como apresentado na seção 4.3. Dentre essas, as amostras de (1) a (3), mostram uma relação direta entre a DA e a pressão aplicada. No entanto, os resultados para as amostras (4) e (5), com os pós moídos, mostram resultado inverso com relação à pressão aplicada. Na amostras de (6) a (12), a menor DA é consequência do efeito das inclusões de SiC sobre o processo de sinterização.

Tabela 4.11: Valores de porosidade aparente, absorção de água, densidade aparente e densidade relativa à teórica para a colagem sobre pressão.

Amostras	PA (%)	AA (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	DA (%DT)
1)	6	2	3,59	90
2)	4	1	3,82	96
3)	3	1	3,85	96
4)	4	1	3,59	90
5)	2	<1	3,82	96
6)	20	6	3,28	83
7)	19	6	3,18	81
8)	17	5	3,26	83
9)	19	6	3,24	82
10)	9	3	3,53	90
11)	18	6	3,23	82
12)	11	2	3,60	91
13)	37	11	2,74	70

- (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> original (não processada): 50% em volume de sólido; 30 kg/cm<sup>2</sup>; 0,5 mm/min;
- (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> original: 50% em volume de sólido; 40 kg/cm<sup>2</sup>; 0,5 mm/min;
- (3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> original: 50% em volume de sólido; 40 kg/cm<sup>2</sup>; 2,0 mm/min;
- (4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 24 h MB: 40% em volume de sólido; 40 kg/cm<sup>2</sup>; 2,0 mm/min;
- (5) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 24 h MB: 40% em volume de sólido; 30 kg/cm<sup>2</sup>; 2,0 mm/min;
- (6) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5%V.SiC - 24 h MB: 40% em vol. de sólido; 20 kg/cm<sup>2</sup>; 0,5 mm/min;
- (7) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5%V.SiC - 24 h MB: 40% em vol. de sólido; 20 kg/cm<sup>2</sup>; 2,0 mm/min;
- (8) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5%V.SiC - 24 h MB: 40% em vol. de sólido; 30 kg/cm<sup>2</sup>; 0,5 mm/min;
- (9) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5%V.SiC - 24 h MB: 40% em vol. de sólido; 30 kg/cm<sup>2</sup>; 2,0 mm/min;
- (10) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5%V.SiC juntos no SPEX + 24 h MB: 40% vol. sólido; 40 kg/cm<sup>2</sup>; 0,5 mm/min;
- (11) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5%V.SiC juntos no SPEX + 24 h MB: 40% V. sólido; 30 kg/cm<sup>2</sup>; 0,5 mm/min;
- (12) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5%V.SiC – 24h MB: 40% V.; sem aplicação de pressão no colado; 0,5 mm/min;
- (13) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5%V.SiC – 24h MB: 40% V.; sem aplicação de pressão no colado; 0,5 mm/min; não sinterizado.



As Figuras 4.40 a 4.43 apresentam as micrografias obtidas das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras obtidas por colagem sob pressão. As diferenças de processamento entre cada amostra, dadas pela concentração da suspensão, velocidade de deslocamento do travessão, carga final aplicada e densidade final estão indicadas nas legendas das figuras.

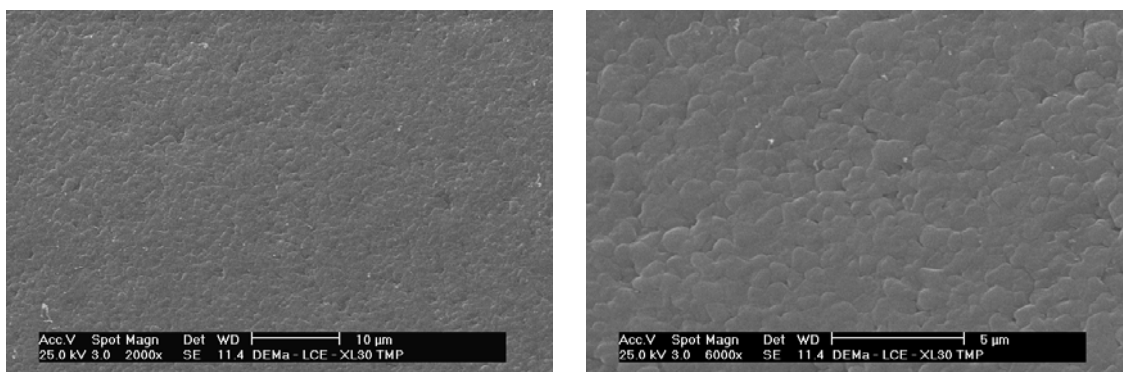


Figura 4.40: MEV da alumina (AKP-30) apenas desaglomerada em MB/24h, com 50% de fração sólida, colada sob pressão com carga final de 40 kgf e velocidade de deslocamento do travessão de 0,5 mm/min; 96%DT.

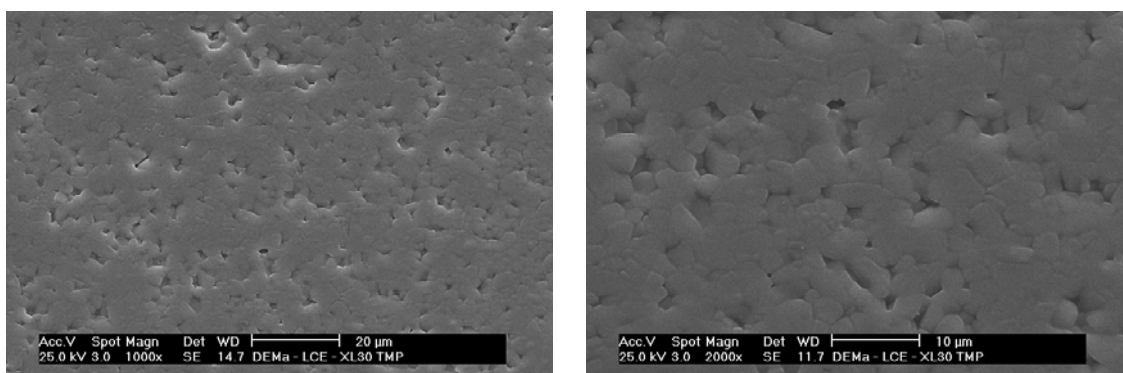


Figura 4.41: MEV da alumina (AKP-30) apenas desaglomerada em MB/24h, com 40% de fração sólida, colada sob pressão com carga final de 40 kgf e velocidade de deslocamento do travessão de 2,0 mm/min; 90%DT.

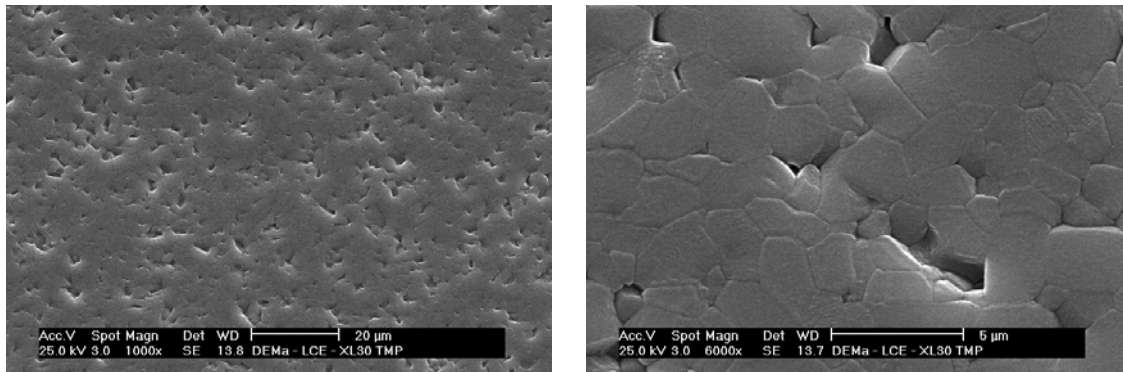


Figura 4.42: MEV da alumina (AKP-30) apenas desaglomerada em MB/24h, com 40% de fração sólida, colada sob pressão com carga final de 30 kgf e velocidade de deslocamento do travessão de 2,0 mm/min; 93%DT.

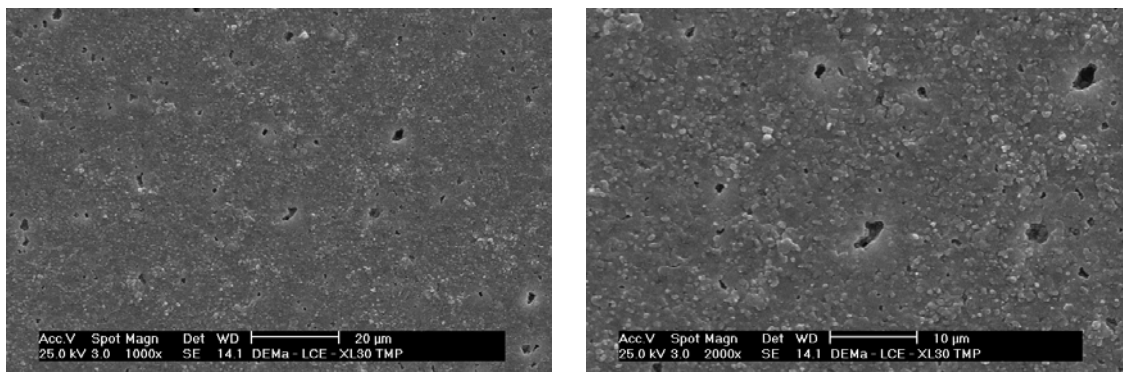


Figura 4.43: MEV de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC (AKP-30 e ASC-26 respectivamente) apenas desaglomerado em MB/24h, com 40% de fração sólida, colada sob pressão com carga final de 30 kgf e velocidade de deslocamento do travessão de 2,0 mm/min; 82%DT.

Nas Figuras 4.40 a 4.42, a principal diferença observada está nos tamanhos de grãos e de poros. Nas Figuras 4.41 e 4.42, observa-se que os tamanhos dos poros são aproximadamente proporcionais aos tamanhos dos grãos o que é típico dos processos de sinterização em que ocorre coalescimento dos poros devido à presença de alta porosidade no compacto a verde e de poros grandes formados entre um número grande de partículas. Na Figura 4.43, observa-se que as partículas de SiC encontram-se bem distribuídas, no entanto, observa-se a presença de poros muito maiores que na amostras acima analisadas e, entre esses poros, regiões mais densas porém

com heterogeneidades com relação à densificação e ao tamanho de grãos. Tanto a presença de poros grandes quanto à heterogeneidade de evolução do processo de sinterização sugerem a presença de grandes aglomerados no corpo a verde. O interior dos aglomerados mais densos sofre um processo de densificação mais rápido e os poros interaglomerados tornam-se ainda maiores durante a sinterização. Aglomerados grandes, no caso da colagem de barbotina, não são submetidos a forças de compressão tão elevadas como na conformação por prensagem convencional. Essa pode ser uma explicação para as microestruturas observadas.

Portanto, a colagem de barbotina sob pressão pode ser considerada um processo viável para a obtenção de corpos com boa homogeneidade das inclusões de SiC desde que seja obtida uma suspensão com boa dispersão das partículas e ausência de aglomerados. Podemos esperar que resultados finais, após sinterização, melhores que os acima discutidos, sejam possíveis com a continuidade dos experimentos com esse processo, procurando otimizar as etapas de dispersão dos pós e de acerto das propriedades reológicas da barbotina para obter suspensão mais estável e maior resistência mecânica do corpo colado.

#### **4.9 Sinterização dos corpos de prova para o ensaio de resistência à flexão**

Para o ensaio de dilatométrica da amostra de alumina sem inclusões processada por MAE e desaglomerada em moinho de bolas, verificou-se (Figura 4.44) que a maior taxa de densificação ocorreu a 1352°C.

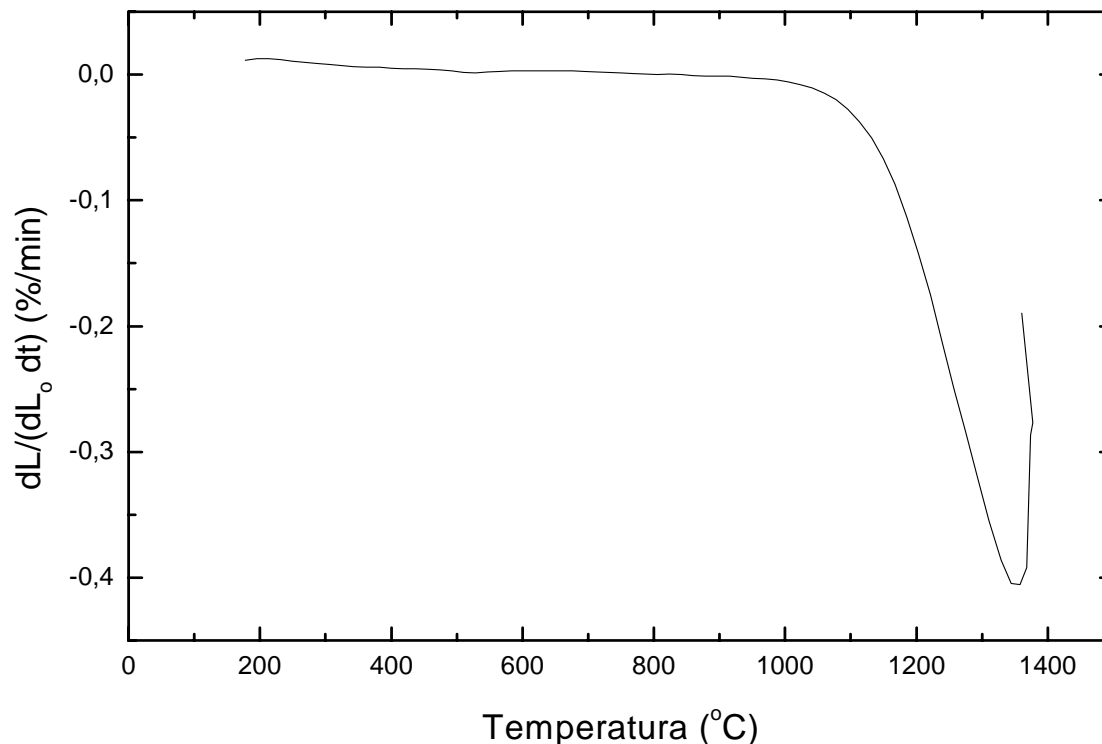


Figura 4.44: Dilatometria da alumina sem inclusões processada no moinho de alta energia e desaglomerada em moinho de bolas.

Assumimos, com base na literatura [42], na qual foi estudada a sinterização da mesma alumina não processada por MAE, que próximo a essa temperatura deve ocorrer a máxima densificação com menor crescimento de grãos. Adotamos então a temperatura de 1360°C, com patamar à temperatura máxima de 2 h e taxa de aquecimento de 10°C/min para a sinterização das amostras sem inclusões, tanto para a amostra apenas desaglomerada em moinho de bolas como para a submetida a MAE. Também, como descrito na seção 3.3.8, foram realizados ensaios de sinterização com a realização de um patamar intermediário de uma hora a 1050°C, durante o aquecimento.

Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados de densidade aparente relativa (%DT) de amostras de alumina pura (sem inclusões) que sofreram processos de desaglomeração em moinho de bolas, denominadas “mb” e amostras de alumina submetida à moagem de alta energia (MAE) e em seguida desaglomerada segundo o procedimento definido pelos ensaios discutidos na seção 4.4, denominadas “sp”. Verificou-se que a densidade aparente da alumina processada por moagem de alta energia e sinterizada a

1360°C por 2 h sob vácuo sem o patamar intermediário a 1050°C/1h apresentou densidade ligeiramente superior em relação a sinterizada com este patamar intermediário, respectivamente 97,5 e 96,2% da densidade teórica, entretanto, houve maior crescimento de grãos, para a amostra sem o patamar intermediário, com grãos aparentemente maiores e aspecto de fratura que ocorre parcialmente intragranular e parcialmente intergranular para ambas amostras (Figura 4.45).

Tabela 4.12: Densidade aparente relativa (%DT) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura com processamentos “mb” e “sp”, sinterizadas a 1360°C em diferentes condições.

amostra	atmosfera de sinterização/patamar de queima		
	vácuo/1h	vácuo/2h	
	com patamar a 1050°C/1h	sem patamar a 1050°C/1h	com patamar a 1050°C/1h
sp	96,0	97,0	96,2
mb	97,5	98,6	97,8

A diferença de densidade aparente da alumina quando se reduz o patamar de sinterização de 2 h para 1 h, com o patamar intermediário, é praticamente nula, respectivamente de 97,8% para 97,5% DT para a alumina apenas desaglomerada (mb) e de 96,2% para 96,0% DT para a alumina com MAE e desaglomerada (sp). A microestrutura final da amostra de alumina sinterizada com menor tempo no patamar de sinterização, resultou um pouco mais homogênea, como pode ser observado nas micrografias da Figura 4.46. Independentemente da presença do patamar intermediário de sinterização, a densidade aparente da alumina processada apenas em moinho de bolas (mb) é um pouco superior a da alumina processada por moagem de alta energia (sp), como já era esperado pela maior presença de aglomerados nesta última, como mostrado na discussão dos resultados da seção 4.4.

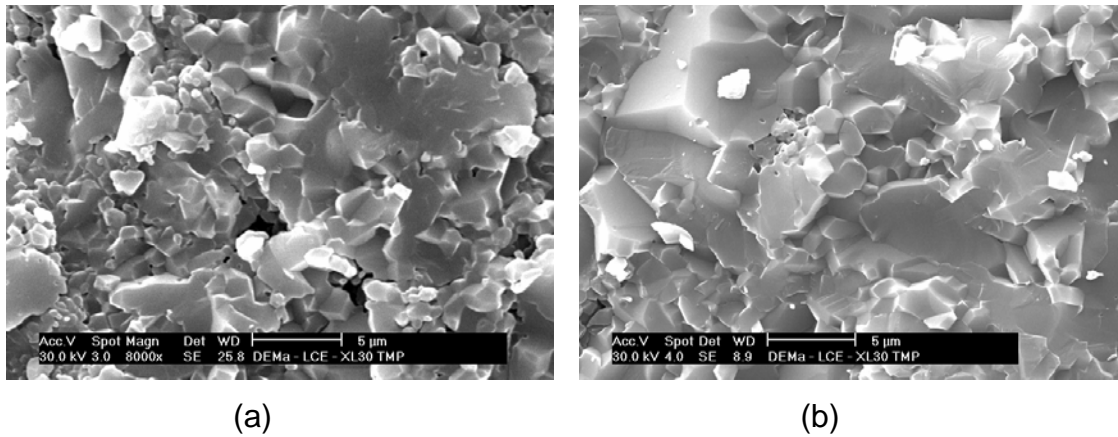


Figura 4.45: MEV da alumina da moagem de alta energia sinterizada a 1360°C/2h sob vácuo: com patamar intermediário a 1050°C/1h e (b) sem o patamar intermediário.

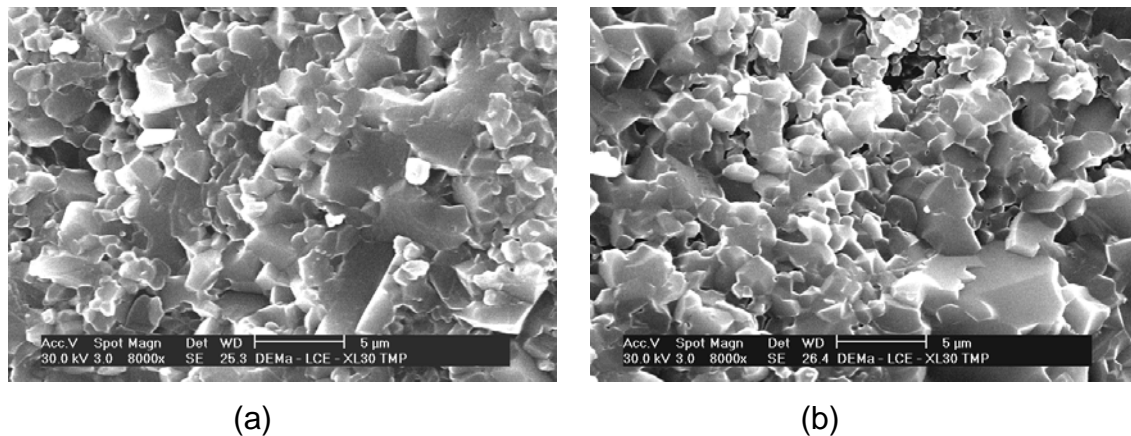


Figura 4.46: MEV da alumina da moagem de alta energia sinterizada sob vácuo a 1360°C com patamar intermediário a 1050°C por (a) 1 h e (b) 2 h.

Os resultados acima mostram que a sinterização com o patamar intermediário de uma hora a 1050°C apresenta melhores resultados de microestrutura e, portanto esse procedimento foi adotado na sinterização das amostras preparadas para serem utilizadas nos ensaios de resistência mecânica à flexão.

A Tabela 4.13 apresenta os resultados de densidade aparente relativa (%DT) da alumina (“sp”) com inclusões de TiC e SiC sinterizadas em diferentes condições. Para o compósito  $A_2O_3(5\%vol.)SiC$  sinterizado em atmosfera de

nitrogênio a 1560°C, os valores de densidade aparente obtidos foram próximos e relativamente baixos e as amostras apresentam microestruturas aparentemente similares, como mostra a Figura 4.47.

Tabela 4.13: Densidade aparente relativa (%DT) da alumina (“sp”) com 5 % em volume de inclusões de TiC e SiC sinterizadas em diferentes condições.

Amostra e temperatura		atmosfera de sinterização/patamar de queima			
		nitrogênio 1h	vácuo 1h	nitrogênio 2h	vácuo 2h
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%vol.)TiC	1500 °C	-	92,1	90,9	95,8
	1560 °C	88,5	92,3	-	93,0
A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%vol.)SiC	1560 °C	92,5	-	90,7	-
	1630 °C	94,2	95,9	96,4	95,7
	1660 °C	94,6	97,3	-	-

A adição de SiC causou uma mudança da fratura, aumentando significativamente a ocorrência do modo intragranular no nanocompósito. Entretanto isto não foi observado quando a sinterização foi feita em vácuo, a 1630°C. A 1630°C com patamar de 2 h (Figura 4.49), houve crescimento dos grãos em relação à amostra com patamar de 1 h (Figura 4.48).

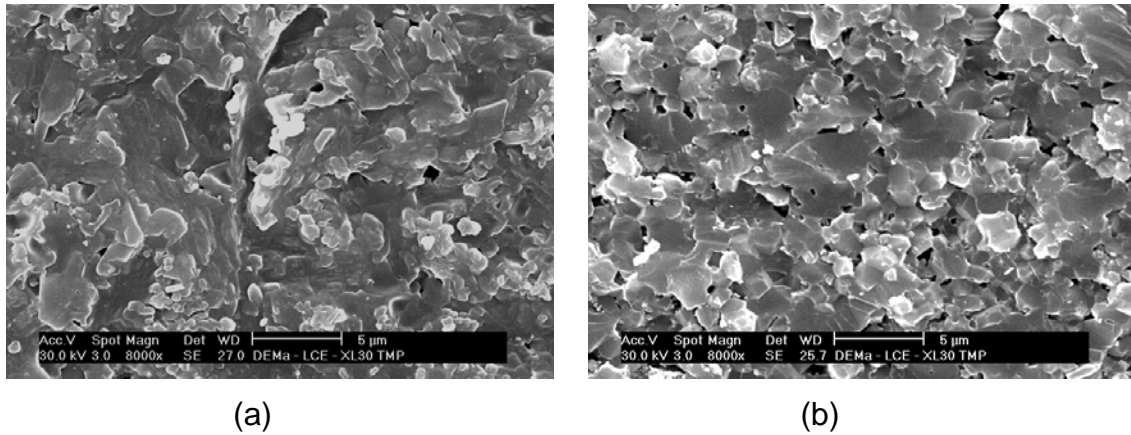


Figura 4.47: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC sinterizada a  $1560^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio (a) com patamar de 1 h; 92,5% DT, e (b) patamar de 2 h; 90,7% DT.

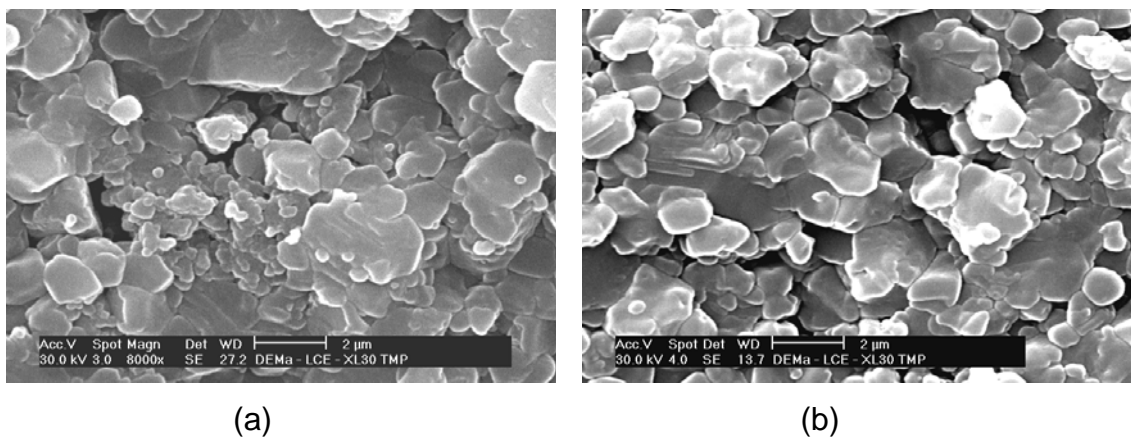


Figura 4.48: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC sinterizada a  $1630^\circ\text{C}/1\text{h}$  em atmosfera (a) de nitrogênio e (b) sob vácuo.



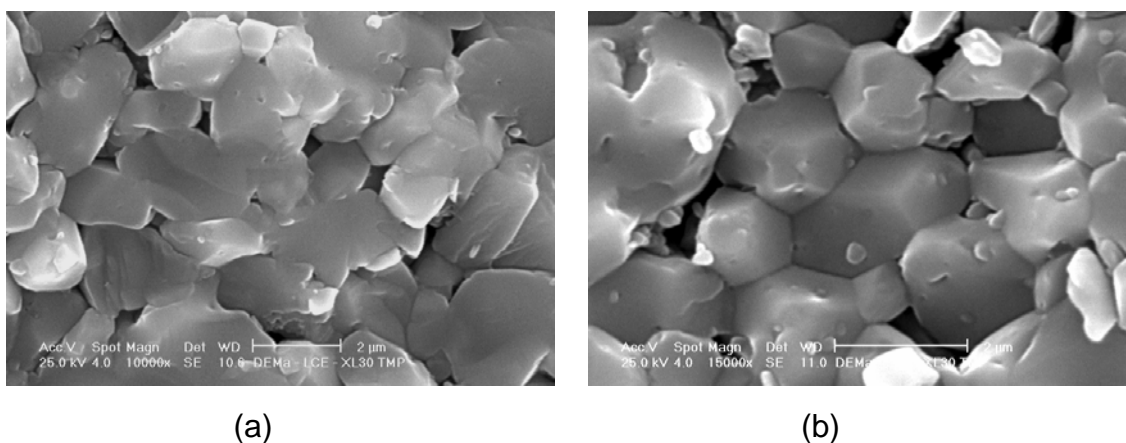


Figura 4.49: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC sinterizada a  $1630^\circ\text{C}/2\text{h}$  em atmosfera (a) de nitrogênio e (b) sob vácuo.

Para a sinterização a  $1660^\circ\text{C}$  com patamar de 1 h (Figura 4.50), a amostra densificou mais sob vácuo, mas ocorrendo o maior crescimento de grãos e com a fratura que era intergranular para a temperatura de  $1630^\circ\text{C}$  voltando a ter o modo intragranular, ao contrário do que ocorreu com a atmosfera de nitrogênio.

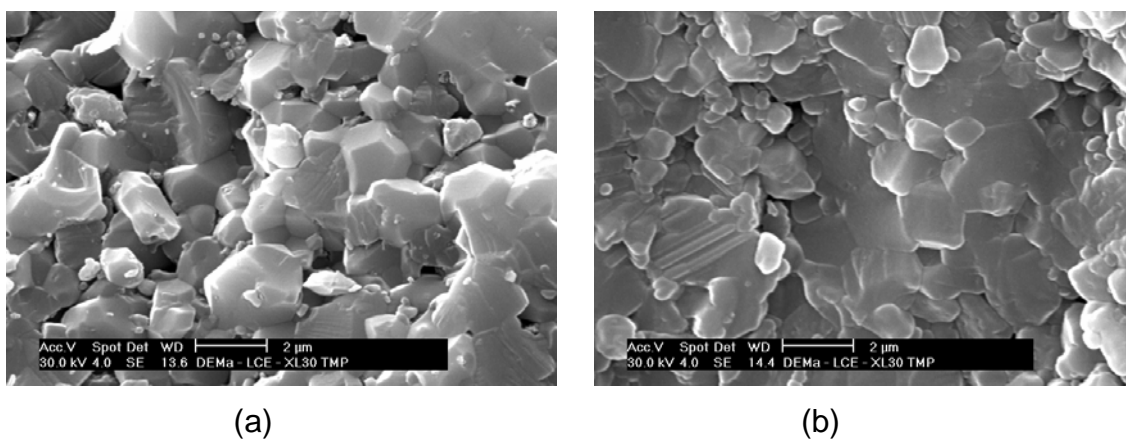


Figura 4.50: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)SiC sinterizada a  $1660^\circ\text{C}/1\text{h}$  (a) em atmosfera de nitrogênio e (b) sob vácuo.

Nas micrografias acima discutidas, as inclusões de SiC podem ser observadas tanto nos contornos de grãos, nas fraturas intergranulares como no interior dos grãos, Segundo observado na revisão de literatura, a indução de

fraturas intragranulares pela presença das inclusões de SiC é um resultado esperado.

A presença das inclusões nos contornos de grão é mais solicitada para reter o “processo de iniciação da trinca” do que o que se exige para a mudança do modo do modo de fratura de intergranular para transgranular no “processo de propagação da trinca” devido à presença das microtensões que se formam em torno das inclusões, uma vez as inclusões utilizadas possui coeficiente de expansão térmica diferente da matriz.

A Figura 4.51 mostra a microestrutura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)TiC sinterizado a  $1500^\circ\text{C}$  sob vácuo, onde a fratura ocorre de modo intergranular. Com o patamar de 2 h, ocorre aumento da densidade e de tamanho de grãos, e o aparecimento de alguns grãos maiores fraturados transgranularmente.

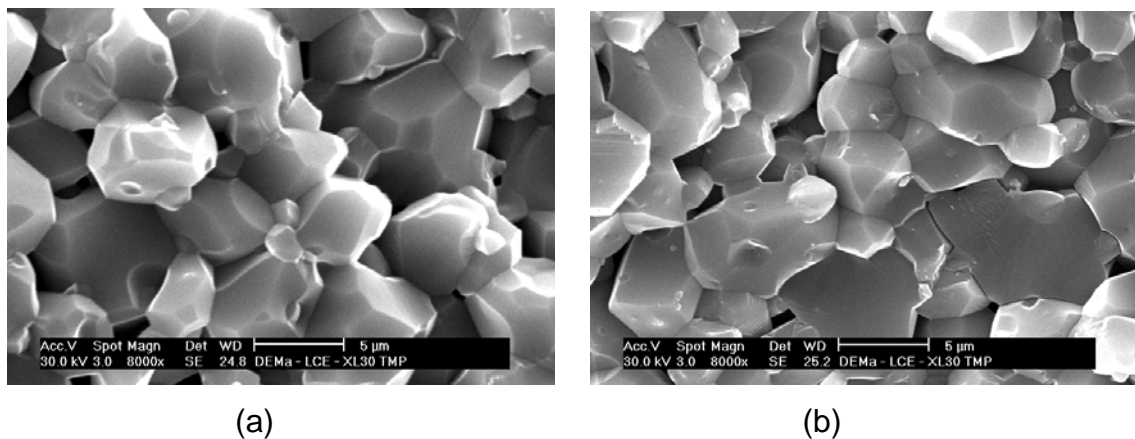


Figura 4.51: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)TiC sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$  em vácuo (a) com patamar de 1 h; 92,1% DT, e (b) patamar de 2 h; 95,8% DT.

Quando aumentamos a temperatura de sinterização para  $1560^\circ\text{C}$  (Figura 4.52), e comparando-se as atmosferas de vácuo e nitrogênio, com o patamar de 1 h observa-se menor tamanho de grãos para a amostra sinterizada em nitrogênio, entretanto, a densidade é muito baixa, 88,5 %DT. Para a sinterização nessa mesma temperatura sob vácuo, a densidade obtida foi de 92,3 %DT.

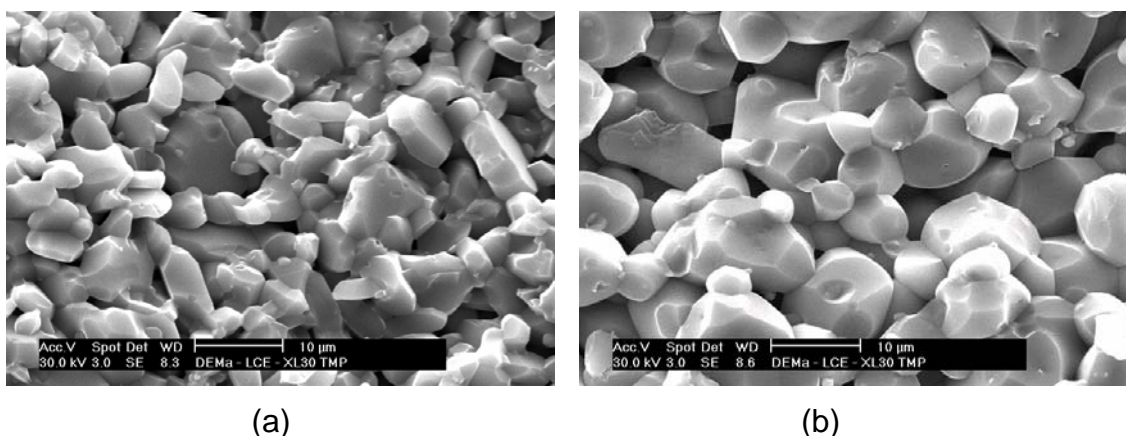


Figura 4.52: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)TiC sinterizada a  $1560^\circ\text{C}/1\text{h}$  em atmosfera de (a) nitrogênio e (b) vácuo.

Embora o objetivo da utilização do patamar intermediário de sinterização a  $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$  (Figura 4.53) não tenha sido alcançado, ou seja, não tenha inibido o crescimento de grãos como desejado, mesmo assim todas as amostras preparadas para serem submetidas ao ensaio de flexão de três pontos foram sinterizadas em vácuo, com o patamar intermediário a  $1050^\circ\text{C}$ , sendo que para a alumina pura utilizou-se 1 h e para os compósitos, patamar de 2 h.

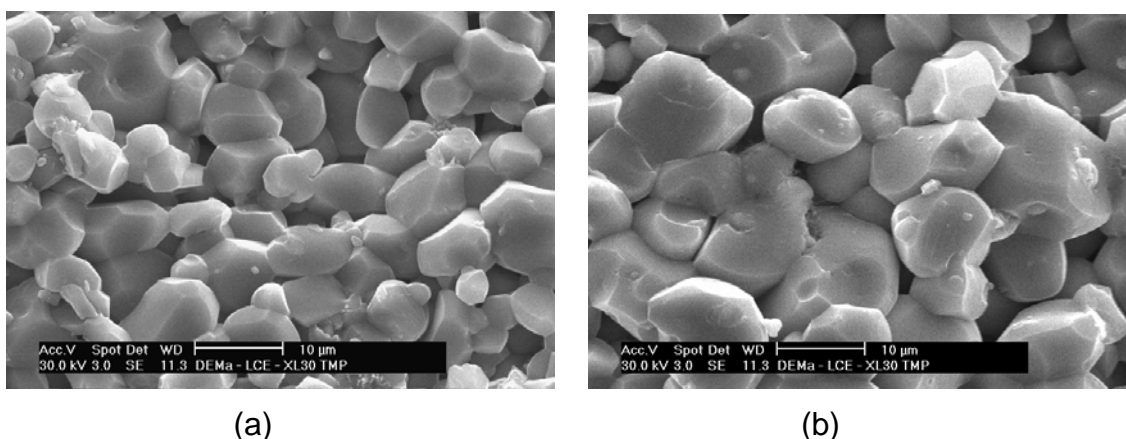


Figura 4.53: MEV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%vol.)TiC sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$  sob vácuo, por (a) 1 h e (b) 2 h com patamar intermediário de  $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$ .

Os valores de densidade relativa das amostras selecionadas para o ensaio de flexão, processadas e sinterizadas nas diferentes condições

estabelecidas e os respectivos valores médios de resistência à flexão são apresentados na Tabela 4.14, indicando-se ainda o número de amostras polidas e submetidas ao ensaio.

Alguns valores de resistência à flexão apresentaram desvio padrão elevado provavelmente devido à presença de corpos de prova com laminações. Esse problema foi verificado em um conjunto de corpos de prova e atribuído a um excesso de pressão na prensagem uniaxial. As amostras aqui analisadas foram obtidas após a solução do problema de laminação, diminuindo a pressão na etapa de prensagem uniaxial, como descrito na seção 3.3.8. Os melhores valores atingidos foram para as amostra de alumina pura apenas desaglomeradas em moinho de bola, “mb”, sinterizadas por 1 e 2 h a 1360°C, seguido das amostras de alumina-TiC “mb” sinterizadas a 1560 e 1500°C em vácuo por 1 h. Os resultados de resistência mecânica obtida para esses casos foram compatíveis com os valores de densidades.

Tabela 4.14: Densidades relativas e resistência à flexão das amostras (mb e sp) sinterizadas com o patamar intermediário a 1050°C de 1h para a alumina sem inclusões e de 2 h para os compósitos.

amostra	Temperatura, patamar e atmosfera de sinterização	Método de processamento, número de amostras	Densidade Relativa (%DT)	Resistência à Flexão (MPa) *
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100%DT=3,99g/cm <sup>3</sup> )	1360°C/1h vácuo	mb (6)	97,5	399±128
		sp (4)	96,0	226±17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1360°C/2h vácuo	mb (5)	97,8	336±113
		sp (5)	96,2	222±18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%V.)TiC (100%DT=4,03g/cm <sup>3</sup> )	1500°C/1h vácuo	mb (3)	91,4	300±4
		sp (3)	91,8	226±17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%V.)TiC	1560°C/1h vácuo	mb (3)	93,4	305±42
		sp (3)	94,6	260±11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%V.)SiC (100%DT=3,94g/cm <sup>3</sup> )	1630°C / 1h Nitrogênio	mb (3)	95,8	190±49
		sp (2)	83,9	< 42**
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%V.)SiC	1630°C/1h vácuo	mb (3)	93,4	197±39
		sp (3)	89,5	162±14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%V.)SiC	1660°C/1h vácuo	mb (3)	94,9	270±22
		sp (3)	89,8	164±10

(\*) com o desvio padrão das medidas;

(\*\*) amostra rompe sob a carga mínima de ensaio.

Para a alumina ultrafina sem inclusões, desaglomerada sem a moagem de alta energia, o melhor valor de resistência mecânica à flexão obtido foi cerca de 12% maior do que o relatado em handbook [60] para a alumina com a mesma ordem de tamanho de grãos e densidade relativa (96% DT). Entretanto, analisando-se os resultados obtidos de resistência à flexão pela medida de dispersão através da análise de variância, definida como o quadrado do desvio padrão, verifica-se que não há diferenças significativas entre as amostras em relação aos valores de resistência à flexão. O desvio padrão corresponde aos dados de um determinado número de amostras, enquanto a variância representa melhor o desvio padrão da população de amostras [85]. Para as amostras obtidas por moagem de alta energia ('sp'), tanto para as amostras sem inclusões, que atingiram densidades bem próximas às amostras "mb", quanto para as amostras com inclusões, os resultados de resistência à flexão são significativamente inferiores. Isso é explicado pela já discutida presença de aglomerados nos pós processados por MAE que, nas amostras sinterizadas, é responsável pela presença de heterogeneidades na microestrutura. Essas heterogeneidades remanescentes dos poros interaglomerados presentes no corpo conformado, causam a presença de regiões mais densas e com grãos maiores, contendo poros grandes entre essas regiões, conseqüentemente são causadores da diminuição da resistência mecânica (maiores defeitos críticos).

Na Tabela 4.14 pode-se também observar que mesmo nas amostras obtidas com a alumina apenas desaglomerada em MB ("mb"), o efeito das inclusões de TiC e de SiC é significativo em reduzir a sinterabilidade. O efeito do SiC é ainda maior pois são necessárias temperaturas de sinterização superiores em pelo menos 100°C do que as utilizadas nas amostras com TiC, para obter densidades aparentes aproximadamente iguais. Uma possível explicação para essa diferença pode ser dada pela diferença de tamanho de partículas das inclusões. As inclusões de SiC, originadas de um pó comercial com  $d_{50} \cong 0,6 \mu\text{m}$ , são significativamente maiores que as de TiC obtidas por moagem reativa. Comparando as micrografias acima apresentadas, pode-se notar que enquanto as inclusões de SiC aparecem claramente e em grande quantidade, nas amostras contendo TiC apenas poucas inclusões, as maiores, podem ser identificadas com o aumento utilizado. Outra diferença que se

observa nas micrografias é o maior tamanho de grãos nas amostras contendo TiC, apesar da menor temperatura de sinterização e de apresentar densidades próximas às com SiC. Isso também pode ser devido à diferença de tamanho das inclusões ou devido a maior energia superficial no contorno alumina-SiC que entre alumina-TiC, permitindo ao primeiro, maior efeito de ancoragem dos contornos dos grãos de alumina. Por outro lado, ainda para as amostras “mb”, verifica-se que as amostras contendo SiC, com densidades iguais ou ligeiramente superiores apresentam valores de resistência mecânica significativamente inferiores às das amostras contendo TiC. Esse resultado é contraditório com uma análise das microestruturas desses dois tipos de amostras, uma vez que aparentemente as amostras contendo SiC apresentam não apenas menores tamanhos de grãos como também menores tamanhos de poros entre esses grãos. Para amostras contendo SiC, obtidas por prensagem a quente, em geral os resultados apresentados na literatura mostram um aumento, mesmo que pequeno em alguns casos, com relação a amostras de alumina. Já para amostras obtidas por sinterização sem aplicação de pressão, a revisão de literatura mostra resultados contraditórios. Não existe uma explicação aceita para esses resultados. Para os resultados obtidos no presente trabalho, um aspecto adicional que pode contribuir para o efeito prejudicial das inclusões de SiC é a faixa de tamanho dessas inclusões.





## 5. CONCLUSÕES

Experimentos foram realizados utilizando diferentes métodos de processamento de pós submicrométricos e nanométricos, particularmente a síntese e obtenção por moagem de alta energia de pós nanométricos, visando a obtenção de compósitos de matriz de alumina com inclusões de SiC e TiC. As conclusões que se destacam dos resultados obtidos são as seguintes:

Mesmo em pós de alumina comerciais, como a alumina AKP-53, especificada como tendo tamanhos médios de partículas submicrométricos que, no caso é de 0,2  $\mu\text{m}$ , e pronta para a fabricação de produtos densos de alta alumina de alto desempenho, foi mostrado que é importante a redução da presença de aglomerados para que os melhores resultados de densificação por sinterização, sem aplicação de pressão sejam obtidos. Para isso, métodos convencionais de desaglomeração em moinho de bolas foram os mais adequados, mas também foi mostrado que alguns parâmetros de processamento podem ter efeitos significativos, tais como: a utilização de álcool como meio líquido de moagem em lugar da água; a adição de defloculantes e lubrificantes para a prensagem, tempo de moagem, relação de carga, tipo de moinho e meios de moagem, que sejam suficientes para que a desaglomeração desejada seja obtida com um mínimo de contaminação originada do desgaste dos meios de moagem, mesmo que estes sejam de alumina.

A moagem de alta energia de pós de alumina é efetiva na redução das partículas primárias para dimensões nanométricas, mas também resulta na produção de grande quantidade de aglomerados muito fortes. A resistência desses aglomerados exigiu o processamento em moinho planetário, que é um moinho de alta energia, para obter a redução da quantidade dos mesmos nesse pó. De todo modo, a presença de aglomerados remanescentes das etapas de desaglomeração foi responsável pela presença de defeitos (poros) na microestrutura após sinterização, reduzindo a densidade aparente final e a resistência mecânica com relação à alumina comercial.

A moagem reativa resultou na obtenção de um pó constituído por uma mistura de alumina com TiC, com características similares ao pó de alumina obtido da MAE, com as mesmas dificuldades de desaglomeração. Por outro

lado, a utilização dessa mistura como fonte de inclusões de TiC, quando adicionada à alumina comercial, permitiu boa dispersão das inclusões e a obtenção de microestrutura similar à obtida da mistura de alumina comercial com SiC, também comercial, preparada por processamento mecânico convencional. A vantagem adicional da moagem reativa foi a possibilidade de obter inclusões em dimensões nanométricas. Isso mostra que um produto sintetizado por moagem reativa pode ser utilizado como fonte de inclusões nanométricas.

Com relação à microestrutura das amostras obtidas por mistura e dispersão das inclusões, verificou-se que os processos mecânicos, convencionais, em moinho de bolas e incluindo moagem de alta energia, foram os que apresentaram melhores resultados. Por outro lado, para as amostras dos compósitos obtidos a partir de suspensões ou da barbotina, ou seja, pelos métodos químicos precipitação heterogênea, sol-freeze-drying/sol-spray-drying e por colagem de barbotina sob pressão, os melhores resultados obtidos foram para a colagem sob pressão, onde a formação de aglomerados pode ser reduzida, uma vez que se evita a etapa de secagem antes da conformação. Os métodos de recobrimento das inclusões via precipitação química não foram bem sucedidos, provavelmente devido a pouca afinidade entre as superfícies dos precipitados e das partículas de inclusões e ocorrência de floculação.

No ensaio de resistência à flexão os melhores valores atingidos foram para as amostra de alumina pura apenas desaglomeradas em moinho de bola, “mb” ( $399 \pm 128$  MPa, sinterizada sob vácuo a  $1360^{\circ}\text{C}$  por 1 hora), seguido das amostras de alumina-TiC “mb” ( $305 \pm 42$  MPa, sinterizada sob vácuo a  $1560^{\circ}\text{C}$  por 1 hora e  $300 \pm 4$  MPa, quando sinterizada sob vácuo a  $1500^{\circ}\text{C}$  por 1 hora). Para a alumina ultrafina sem inclusões, desaglomerada sem a moagem de alta energia, o melhor valor de resistência mecânica à flexão obtido foi cerca de 12% maior do que o relatado em handbook [60] para a alumina com a mesma ordem de tamanho de grãos e densidade relativa (96% DT). O valor de resistência à flexão reportada no Handbook de Materiais Cerâmicos [60] é de 358 MPa na temperatura ambiente para amostras com densidade de 96% DT e tamanho de grãos de 2 a 20  $\mu\text{m}$ . Para densidade de 99,5% DT e tamanho de grãos de 5 a 50  $\mu\text{m}$  este valor aumenta para 379 MPa enquanto para

densidade de 99,9% DT e grãos de 1 a 6  $\mu\text{m}$  a resistência à flexão é de 551 MPa. O efeito das inclusões de TiC e de SiC é significativo em reduzir a sinterabilidade sendo que este efeito é maior para as inclusões de SiC. Esses resultados foram compatíveis com os valores de densidade, mostrando que as amostras não processadas no moinho de alta energia apresentaram menor porosidade, proveniente dos defeitos introduzidos no processo e não totalmente eliminados, exceto para a alumina-TiC, obtidas por moagem reativa e desaglomeradas em moinho de bolas.



## 6. SUJESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilizar os resultados relativos aos procedimentos de preparação de pós, tanto os de desaglomeração e de dispersão de inclusões de pós comerciais como os de obtenção de pós nanométricos por moagem de alta energia, para a preparação de amostras por prensagem a quente e estudo das propriedades mecânicas dessas amostras. Como a prensagem a quente é o método utilizado pela quase totalidade dos trabalhos relatados na literatura para os compósitos em questão, os resultados desse trabalho possibilitariam avaliar se os procedimentos de preparação adotados permitem alguma melhoria relativa aos procedimentos convencionais.
- Realizar um trabalho completo de desenvolvimento do método de conformação por colagem sob pressão para os pós e misturas aqui utilizadas, fazendo um estudo dos principais parâmetros envolvidos, tais como, a determinação do “potencial zeta” das suspensões sob efeito de diferentes aditivos, de agentes estabilizadores das mesmas e um estudo mais completo das condições de colagem (concentração da suspensão, velocidade de deslocamento do travessão, aplicação de carga final, etc.).



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Niihara, K., “New design concept of structural ceramics - ceramic nanocomposites”, *J. Ceram. Soc. of Japan*, **99** [10] 974-82 (1991).
- 2 Mayo, M. J., “Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles”, *Intern. Mater. Reviews*, **41** [3] 85-115 (1996).
- 3 Wing., A. J. and Todd, R. I., “Microstructural requirements for alumina-SiC nanocomposites”, *Brit. Ceram. Trans.*, **98** [5] 219-224 (1999).
- 4 Lee, B. I. & Pope, E. J. A., “Chemical processing of ceramics”, Marcel Dekker Inc., New York, 1994, 554p.
- 5 Pérez-Rigueiro, J., Pastor, J. Y., Llorca, J., Elices, M., Miranzo, P. and Moya, J. S., “Revisiting the mechanical behavior of alumina/silicon carbide nanocomposites”, *Acta Mater.*, **46** [15] 5399-5411 (1998).
- 6 Davidge, R. W., Brook, R. J., Cambier, F., Poorteman, M., Leriche, A. O’Sullivan, D. Hampshire, S., and Kennedy, T., “Fabrication, properties, and modeling of engineering ceramics reinforced with nanoparticles of silicon carbide”, *Brit. Ceram. Trans.*, **96** [3] 121-127 (1997).
- 7 Zeng, W. M., Gao, L. and Guo, J. K., “A new sol-gel route using inorganic salt for synthesizing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders”, *Nano-Struct. Mater.*, **10** [4] 543-550 (1998).
- 8 Okamura, H., Barringer, E. A., and Bowen, H. K., “Preparation and sintering of narrow-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite powders”, *J. Mater. Scien.*, **24** 1867-80 (1989).
- 9 Koch, C. C., “The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review”, *Nano-Struct. Mater.*, **2** 109-29 (1993).
- 10 Ananthakumar, S., Hareesh, U. S., Damodaran, A. D., and Warriar, K. G. K., “Microwave drying of sol-gel alumina-30 vol.-%SiC precursor of particulate ceramic matrix composites”, *Brit. Ceram. Trans.*, **97** [5] 236-239 (1998).
- 11 Roosen, A. and Bowen, H. K., “Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [11] 970-77 (1988).

- 12 Calka, A. and Kavzmarek, W.A., "The effect of milling condition on the formation of nanostructures: synthesis of vanadium carbides", *Scripta Metallurgica et Materialia*, **26** [2] 249-53 (1992).
- 13 Matteazzi, P. and Le Caër, G., "Synthesis of nanocrystalline alumina-metal composites by room-temperature ball-milling of metal oxides and aluminum", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [10] 2749-55 (1992).
- 14 Li, H. P. and Liu, J., "Processing fine ceramic powders by a combination of self-propagating high-temperature synthesis and high energy milling", *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **27** [1] 1-8 (1996).
- 15 Ren, R. M., Yang, Z. G. and Shaw, L. L., "Nanostructured TiN powder prepared via an integrated mechanical and thermal activation", *Mater. Scie. Engin. A - Struct. Mater. Prop. Micros. Proces.*, **286** [1] 65-71 (2000).
- 16 Li, J. L., Cao, G. Y., Zhou, Y., Hu, H. A., "TiB<sub>2</sub>/TiC nano-composite powder fabricated via high energy milling", *J. Inorg. Mater.*, **16** [4] 709-714 (2001).
- 17 Zhang, D. L. and Ying, D Y., "Formation of fcc titanium during heating high-energy, ball-milled Al-Ti powders", *Materials Letters*, **50** [2-3] 149-153 (2001).
- 18 Dabhade, V. V., Mohan, T. R. R. and Ramakrishnan, P., "Synthesis of nanosized titanium powder by high energy milling", *App. Surf. Sci.*, **182** [3-4] 390-393 (2001).
- 19 Fanta, G., Bohn, R., Klassen, T. and Bormann, R. "High energy milling of Si-doped titanium aluminides – General problems and potential applications", *Metastable, Mechanic. Alloyed and Nanocrys. Mater.*, **386-3** 521-528 (2002).
- 20 Berbenni, V., Marini, A., Bruni, G. "Effect of mechanical milling on solid state formation of BaTiO<sub>3</sub> from BaCO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (rutile) mixtures", *Thermoch. Acta*, **374** [2] 151-158 (2001).
- 21 Matteazzi, P. and Le Caër, G., "Room-temperature mechanosynthesis of carbides by grinding of elemental powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [6] 1382-90 (1991).



- 22 Yen, B. K., Aizawa, t., Kihara, J., "Influence of powder composition and milling media on the formation of molybdenum by a mechanical induced self-propagating reaction". J. Am. Ceram. Soc., **79** [8] 2221-23 (1996).
- 23 Botta Fo; W. J., Hanai, D. E., Santana, B. N., Oliveira Jr., N. R. and Tomasi, R., "Ceramic-metal composites obtained by reaction milling", Materials Science Forum, **179-181** 635 (1995).
- 24 Tomasi, R., Pallone, E.M.J.A., Hanai, D. E. and Botta Fo., J. W., "High-energy and reactive milled ceramic-metal powders for nanocomposites", Proceedings of the Third International Conference on Composites Engineering, ICCE/3. New Orleans, L. A., 1996, p. 851.
- 25 Tomasi, R., Pallone, E.M.J.A., Ferraço, F. and Botta F<sup>o</sup>, W.J. "Characterization and sintering of reactive milled powders for ceramic matrix composites". Proceedings of the Fourth International Conference on Composites Engineering, ICCE/4. Big Island of Hawaii, July, 1997. pp.981-2.
- 26 Sato, E. and Carry, C., "Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained  $\alpha$ -Alumina", J. Euro. Ceram. Soc., **15** 9-16 (1995).
- 27 Sumita, S., Rhine,W. E. and Bowen, H. K., "Effects of organic dispersants on the dispersion, packing, and sintering of alumina", J. Am. Ceram. Soc., **74** [9] 2189-96 (1991).
- 28 Lange, F. F., "Powder processing science and technology for increased reliability", J. am. Ceram. Soc., **72** [1] 3-15 (1989).
- 29 Bonevich, J. E. and Marks, L. D., "The sintering behavior of ultrafine alumina particles", J. Mater. Res., **7** [6] 1489-1500 (1992).
- 30 Zhao, J., Stearns, L. C., Harmer, M. P., Chan, H. M. and Miller, G. A., "Mechanical behavior of alumina-silicon carbide "nanocomposites"", J. Am. Ceram. Soc., **76** [2] 503-10 (1993).
- 31 Pezzotti, g. and Sakai, M., "Effect of silicon carbide "nano-disperdion" on the mechanical properties of silicon nitride", J. Am. Ceram. Soc., **77** [11] 3039 (1994).

- 32 Jiao, S., Borsa, C. E. and Walker, C. N., "The microstructures of alumina ceramics containing nanoparticles of silicon carbide or titanium nitride", *Silicates Industriel*, **7-8** 211-214 (1995).
- 33 Borsa, C. E., Jones, N. M. R., Brook, R. J. and Todd, R. I., "Influence of processing on the microstructural development and flexure strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  nanocomposites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 865-872 (1997).
- 34 Todd, R. I., Bourke, M. A. M., Borsa, C. E. and Brook, R. J., "Measurement and role of residual stresses in alumina/SiC nanocomposites", *Fourth Euro Ceramics*, **4** 217-224(1996).
- 35 Carrol, L., Sternitzke, M. Derby, B., "Silicon carbide particle size effects in alumina-based nanocomposites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** [11] 4543-52 (1996).
- 36 Jang, B.-Y., Enoki, M., Kishi, T., Lee, S.-H., and Oh, H. K., in "Frature mechanics of Ceramics, Vol. 12, ed. R. C. Bradt *et al.* Plenum Press, N. Y., 1996, pp. 371-382.
- 37 Chinelatto, A. S. A., Contardi, O. A., Pallone, E. M. J. A. and Tomasi, R., "Production of alumina matrix nanocomposites with inclusions os TiC and  $\text{TiB}_2$ , via reative milling", *Key Engin. Mater.*, **189-191** 208-215 (2001).
- 38 Misra, A. K., "Thermochemical analysis of the silicon carbide-alumina reaction with reference to liquid-phase sintering of silicon carbide", *J. Am. Ceramic. Soc.*, **74** [2] 345-51(1991).
- 39 Chen, P.-L. and Chen, I-W. "Sintering of fine oxide powders: I, microstructural evolution", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [12] 3129-41 (1996).
- 40 Chen, P.-L. and Chen, I-W. "II, Sintering mechanisms", *J. Am. Ceram.Soc.*, **80** [3] 637-45 (1997).
- 41 Wang, J., Ponton, C. B. and Marquis, P. M., "Thermal stability of  $\text{Al}_2\text{O}_3(5\text{vol.})\%\text{SiC}$  nanocomposite", *J. Mater. Science*, **30** 321-333 (1995).
- 42 Chinelato, A. S. A., "Evolução microestrutural durante a sinterização de pós finos e de alta pureza de alumina", São Carlos, 2002. Tese (Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos.

- 43 Pallone, E.M.J.A., Tomasi, R. and Botta F., W. J., "Synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC by reative milling", *Materials Science Forum*, **343-346** 393-398 (2000).
- 44 Pallone, E.M.J.A., Leiva, D. R., Tomasi, R. and Botta F., W. J., "Synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb by reative milling", *Key Engin. Mater.*, **189-191** 38-43 (2001).
- 45 Hu, C.-L. and Rahaman, M. N., "Dense  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  particulate composites by free sintering of coated powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [3] 815-19 (1994).
- 46 Fan, C.-L. and Rahaman, M. N., "Factors controlling the sintering of ceramic particulate composites: I, conventional processing", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [8] 2056-65 (1992).
- 47 Hu, C-L. and Rahaman, M. N., "Factors controlling the sintering of ceramic particulate composites: II, coated inclusion particles", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [8] 2066-70 (1992).
- 48 Sudre, O. & Lange, F. F., "Effect of inclusions on densification: I, microstructural development in an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix containing a high volume fraction of  $\text{ZrO}_2$  inclusions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [3] 519-24 (1992).
- 49 Surdre, O., Bao, G., Fan, B. Lange, F. F. & Evans, A. G., "Effect of inclusions on densification: II, numerical model", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [3] 525-31 (1992).
- 50 Sudre, O. & Lange, F. F., "The effect of inclusions on densification: III, the desintering phenomenon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [12] 3241-51 (1992).
- 51 Slamovich, E. B. & Lange, F. F., "Densification of large pores: I, experimental", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [9] 2498-508 (1992).
- 52 Groza, J. R., "Nanosintering", *Nano-Struct. Mater.*, **12** 987-992 (1999).
- 53 Ferrante, M., "Seleção de Materiais", EDUFSCar, São Carlos, 1996, 326p.
- 54 Thompson, A. M., Chan, H. M. and Harmer, M. P., "Tensile creep of alumina-silicon carbide "nanocomposites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [9] 2221-28 (1997).

- 55 Niihara, K. and Nakahira, A., "Particulate strengthened oxide nanocomposites", In: *Advanced Structural Inorganic Composites*, ed. P. Vincenzini. Elsevier, London, 1990, pp. 637-64.
- 56 Ohji, T., Jeong, Y.-K., Choa, Y.-H. and Niihara, K., "Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [6] 1453-60 (1998).
- 57 Young, Y.-K., Nakahira, A., Morgan, P. E. D. and Niihara, K., "Effect of milling conditions on the strength of alumina-silicon carbide nanocomposites" *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [5] 1307-309 (1997).
- 58 Hübner, H., "A Curva R", PPG/CEM-DEMa/UFSCar, 14-16 de setembro de 1992, 25 p., Apostila.
- 59 Anya, C. C., "Microcracking and its toughening effect in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC(p) 'nanocomposites' ", *J. Mater. Scie. Lett.*, **16** 1300-1302 (1997).
- 60 Schneider, S. J. – technical chairman, *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, Ceramic and Glasses, ASM International Handbook Committee, p. 752, 1991.
- 61 Reeber, R. R., "Surface engineering of structural ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [2] 261-68 (1993).
- 62 Gupta, V., Yuan, J. and Martinez, D., "Calculation, measurement, and control of interface strength in composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [2] 305-15 (1993).
- 63 Zhang, D., Yang, H., and Weng, W., "Mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC composites containing various sizes and fractions of fine SiC particles", *J. Mater. Scie. Lett.*, **16** 877-879 (1997).
- 64 Stearns, L. C., Zhao, J. and Hamer, M. P., "Processing and microstructure development in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 'nanocomposites'", *J. Euro. Ceram. Soc.* **10** 473-477 (1992).
- 65 Sciti, D. and Bellosi, A., "Oxidation behaviour of alumina-silicon carbide nanocomposites", *J. Mater. Scie.*, **33** 3823-3830 (1998).
- 66 Hareesh, U. S., Damodaran, A. D. and Warriar, K. G. K., "Sol-gel precursor for alumina-silicon carbide nanocomposite through controlled flocculation and humidity drying", *Brit. Ceram. Trans.*, **96** [3] 99-101 (1996).

- 67 Zhang, J.-X., Gao, L.-Q., “Nanocomposite powders from coating with heterogeneous nucleation processing”, *Ceram. Intern.*, **27** 143-147 (2001).
- 68 Sharma, P. K., Jivali, M. H., Burgard, D., Nass, R. and Schmidt, H., “Hydrothermal synthesis of nanosize  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from seeded aluminium hydroxide”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10] 2732-34 (1998).
- 69 Luan, W.-L., Gao, L. and Guo J.-K., “Study on drying stage of nanoscale powder preparation”, *Nano-Struct. Mater.*, **10** [7] 1119-1125 (1998).
- 70 Varma, H. K., Mani, T. V., Damodaran, A. D. and Warriar, K. G., “Characteristics of alumina powders prepared by spray-drying of boehmite sol”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [6] 1597-600 (1994).
- 71 Fennelly, T. J. and Reed, J. S., “Mechanics of pressure slip casting”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** [5] 264-68 (1972).
- 72 Honeyman-Colvin, P. and Lange, F. F., “Infiltration of porous alumina bodies with solution precursors: strengthening via compositional grading, grain size control, and transformation toughening”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [7] 1810-14 (1996).
- 73 Smith, P. A., Herch, H. M., Haerle, <sup>a</sup> G., Keller, J., “Microstructural characterization of alumina and silicon carbide slip-cast cakes”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [10] 2515-26 (1996).
- 74 Kellett, B. and Lin, C.-Y., “Mechanics of constant-rate filter pressing of highly flocculated slurries”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [2] 381-93 (1997).
- 75 Lin, C.-L., and Kellett, B. J., “General observations of constant flow rate filter pressing”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [8] 2093-108 (1998).
- 76 Padture, N. P., “In-Situ toughened silicon carbide”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2] 519-23 (1994).
- 77 Wang, J., Lim, S. Y., Ng, S. C., Chew, C. H., Gan, L. M., “Dramatic effect of a small amount of MgO addition on the sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5vol% SiC nanocomposite”, *Mater. Lett.*, **33** 273-277 (1998).
- 78 Zhao, M. Li., X., Wang, Z., Song, L., Xiao, L. and Xu, B., “The effect of pressure on the specific surface area and density of nanocrystalline ceramic powders”, *Nano-Struct. Mater.*, **1** 379-386 (1992).

- 79 Klassen, T., Günther, R., Dickau, B. Bartels, A., Bormann, R. and Mecking, H., "Processing and characterization of novel intermetallic/ceramic composite", Mater. Scie. Forum, **269-272** 37-46 (1998).
- 80 Cullity, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publ. Co. Inc., USA, 1967.
- 81 Kitayama, M. and Pask, J. A., "Formation and control of agglomerates in alumina powder", J. Am. Ceram. Soc., **79** [8] 2003-11 (1996).
- 82 Inada, S., Kimura, T. and Yamaguchi, T., "Effect of green compact structure on the sintering of alumina", Ceram. Internat., **16** 369-73 (1990).
- 83 Bleier, A., Becher, P. F., Alexander, K. B. and Westmoreland, C. G., "Effect of aqueous processing conditions on the microstructure and transformation behavior in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{CeO}_2)$  composites", J. Am. Ceram. Soc., **75** [10] 2649-58 (1992).
- 84 Hidber, P. C., Graule, T. J. and Gauckler, L. J., "Citric acid - a dispersant for aqueous alumina suspensions", J. Am. Ceram. Soc., **79** [7] 1857-67 (1996).
- 85 Spiegel, M. R., Estatística, Trad. Pedro Consentino, São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1977, pp. 580.