



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$

**SONIA MARIA BARÇANTE DA VEIGA**

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

Orientador:  
Dr. José Carlos Bressiani

São Paulo  
1996

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Autarquia associada a Universidade de São Paulo

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
DO COMPÓSITO  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$

SONIA MARIA BARÇANTE DA VEIGA

Tese apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear

Orientador:

Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO

1996



Quando alguém evolui, evolui tudo que está a sua volta.  
(Paulo Coelho)

A busca pelo conhecimento é uma caminhada infinita.

À Mariana e ao Victor

Ao Marcello

## AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. A.C.D. Chaklader, Department of Metals and Materials Engineering, University of British Columbia (UBC), Canada, e ao Dr. J. C. Bressiani, IPEN, pela orientação, apoio e incentivo.
- Ao Dr. Marcello Mariz da Veiga, UBC, por acreditar nesta pesquisa, pelo grande incentivo, apoio e ajuda. Pelas valiosas contribuições e co-orientação, pois sem elas não seria possível a conclusão deste trabalho.
- À Dra. Ana Helena A. Bressiani, IPEN pela grande participação e contribuição na microscopia eletrônica de transmissão e varredura.
- Ao IPEN e ao RHAEC/CNPq pelo suporte financeiro.
- Ao Eng. E.C.Y. Lin, UBC, pela grande colaboração durante o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.
- Ao Dr. A.C. Lisboa pelas execução das análise termogravimétricas no Dep. de Engenharia Química da UBC.
- À Simone Perche de Toledo, Instituto de Física/USP, ao Júlio Cesar Dutra, Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais-Escola Politécnica da USP, à Léa Sarita Montagna, CTM-SP, pela operação dos microscópios eletrônicos. À Marilene Morelli Serna e Luís Gallego Martinez, IPEN, pela realização de parte das análises de difração de raios-x.
- Ao Eliel Domingos de Oliveira e a Rosa M.R. Pasotti, IPEN, pela ajuda prestada na revelação das fotografias e preparação das amostras para microscopia eletrônica.
- Ao Dr. Tom Troczynski, UBC, pelas importantes discussões.
- Ao Dr. Nelson Batista de Lima, IPEN, pela colaboração nas interpretações dos difratogramas de raios-x.

- Aos meus amigos, MSc. Antônio Augusto Couto e Dr. José Octavio A. Paschoal, que acreditaram no meu trabalho e muito me incentivaram e apoiaram durante a realização desta pesquisa.
- Ao Marcello pela compreensão, paciência, carinho e amor que teve comigo em todos os momentos durante a realização deste trabalho.
- Aos meus filhos, Mariana e Victor, pelo carinho e compreensão, principalmente nos momentos em que estive ausente.
- Aos meus amigos que me incentivaram, apoiaram e ajudaram durante a realização deste trabalho.

# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$

Sonia Maria Barçante da Veiga

## RESUMO

Cerâmicas estruturais com melhores propriedades e tenacidade à fratura podem ser obtidas pela incorporação de zircônia e carbeto de silício às cerâmicas de alumina. O presente trabalho estudou um processo de obtenção do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ , empregando minerais de baixo custo, tais como caulinita ou cianita e zirconita. A utilização de zircônia, a partir de zirconita, procurou melhorar a tenacidade do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ . Empregou-se a reação carbotérmica em forno de indução a 1500 °C e atmosfera de argônio. Estudou-se a termodinâmica das reações intermediárias do processo de síntese que dá origem, preferencialmente, ao pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ . Este por sua vez necessita ser oxidado para transformar o carbeto de zircônio em zircônia. As pressões parciais de CO e de SiO controlam a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ . Variações na quantidade de caulinita ou cianita e zirconita não formaram diferentes produtos, mas somente pós de diferentes composições.

Para a oxidação do ZrC da mistura do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  foi utilizado um oxidante forte,  $\text{KNO}_3$ . A técnica de oxidação influencia na formação de maior quantidade de zircônia tetragonal. Via de regra obtém-se uma mistura homogênea dos três compostos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e  $\text{ZrO}_2$  (monoclínica e tetragonal). A densificação do compósito cerâmico foi realizada por prensagem uniaxial a quente. A influência da variação do teor de zircônia na tenacidade à fratura foi avaliada. O compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  com cerca de 8% em vol. de zircônia apresenta aumento da tenacidade de até 40% em relação aos outros compósitos com maiores teores ou sem adição de  $\text{ZrO}_2$ . Os resultados deste trabalho mostram a viabilidade técnica do processamento do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  pelo método da síntese carbotérmica a partir de zirconita e aluminossilicatos.

PROCESS OF OBTAINING AND CHARACTERIZATION  
OF  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> COMPOSITE

Sonia Maria Barçante da Veiga

**ABSTRACT**

Improvements in mechanical properties of structural ceramics have been achieved by adding zirconia and silicon carbide to alumina ceramics. The process of obtaining the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> composite by employing cheap minerals such as kaolinite or kyanite and zircon as precursors has been considered in this work. Zirconia from zircon was introduced to improve the fracture toughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC composite. An induction furnace was used with argon injection to carry out the carbothermal reactions at 1500 °C. The thermodynamics of the process indicates that the powder of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC is preferentially formed. After formation this composite powder, ZrC was oxidized into ZrO<sub>2</sub>. The partial pressure of CO and SiO controls the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC formation. Variations of kaolinite, kyanite and zircon content did not result on different product formation, but rather different compositions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC composite powder.

A strong oxidizing agent, KNO<sub>3</sub>, was employed to oxidize ZrC. The amount of tetragonal zirconia formed is determined by the oxidation procedure. In general, a homogeneous mixture of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrO<sub>2</sub> (monoclinic and tetragonal) is obtained. Densification by uniaxial hot pressing was used to form the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> composite. The effect of zirconia concentration on composite toughness was evaluated. The composite with 8% vol. ZrO<sub>2</sub> and 23% vol. SiC has shown improvements in fracture toughness compared with other compositions containing higher amount of ZrO<sub>2</sub>. The current results highlight the technical feasibility of processing  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> composite by using carbothermal reaction of zircon and aluminosilicates.

## SUMÁRIO

Página

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	iv
SUMÁRIO .....	v
1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 - Cerâmicas Estruturais .....	4
2.2 - Mecânica da Fratura .....	7
2.2.1 - Teoria de Griffith .....	9
2.2.2 - Avaliação da Tenacidade à Fratura .....	11
2.3 - Tenacidade à Fratura .....	13
2.3.1 - Aumento da Tenacidade por Reforçamento de Fibras ou Whiskers .....	13
2.3.2 - Aumento da Tenacidade por Transformação de Fase .....	16
2.3.3 Tenacidade à Fratura por Mecanismos Múltiplos .....	22
2.4 - Processamento de Compósitos Cerâmicos .....	25
2.4.1 - Matérias-primas para Reação Carbotérmica .....	26
2.4.2 - Reação Carbotérmica de Aluminossilicatos .....	29
2.4.3 - Redução Carbotérmica da Sílica .....	30
2.4.4 - Formação de Carbeto de Silício .....	32
2.4.5 - Formação da Mistura Alumina e Carbeto de Silício .....	35
2.5 - Formação da Zircônia a Partir de Zirconita .....	37
2.6 - Oxidação de Carbeto de Zircônio .....	39
3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
3.1 - Matérias-Primas .....	40
3.2 - Obtenção do Pó .....	40
3.2.1 - Preparação dos Pós para Reação Carbotérmica .....	40
3.2.2 - Síntese Carbotérmica .....	42
3.2.3 - Oxidação do Pó .....	45
3.3 - Densificação do Compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ .....	46
3.4 - Caracterização Física .....	49
3.4.1 - Análise por Difração de Raios-X .....	49
3.4.2 - Análise Granulométrica .....	49
3.4.3 - Determinação de Densidade .....	50

3.4.4 - Análise Microscópica.....	50
3.5 - Determinação da Tenacidade à Fratura .....	51
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
4.1 - Síntese Carbotérmica.....	55
4.1.2 - Equacionamento da Reação Carbotérmica de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC .....	62
4.2 - Estudos Termodinâmicos .....	73
4.3 - Oxidação do ZrC.....	77
4.4 - Caracterização dos Pós: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC e $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO <sub>2</sub> .....	83
4.5 - Caracterização das Pastilhas Densificadas.....	94
4.5.1- Cálculo da Densidade.....	94
4.5.2 - Avaliação da Tenacidade à Fratura.....	96
4.5.3 - Caracterização Microestrutural .....	102
<b>5 - CONCLUSÃO .....</b>	<b>111</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>114</b>
<b>APÊNDICE 1.....</b>	<b>115</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>122</b>

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
Tabela 2.1 - Propriedades de cerâmicas avançadas estruturais e compósitos cerâmica-cerâmica .....	7
Tabela 2.2 - Resistência a flexão e tenacidade dos compósitos $Al_2O_3$ -SiC, $Al_2O_3$ -ZrO <sub>2</sub> e $Al_2O_3$ -SiC-ZrO <sub>2</sub> .....	23
Tabela 3.1 - Composição química da caulinita, cianita e zirconita .....	41
Tabela 4.1 - Fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1490 e 1590 °C, por 60 min .....	56
Tabela 4.2 - Fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita com baixa adição de carbono .....	57
Tabela 4.3 - Fases obtidas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1490 e 1590 °C por 90 min .....	59
Tabela 4.4 - Fases formadas na síntese carbotérmica de caulinita e zirconita a 1490 e 1590 °C, variando-se o tempo .....	60
Tabela 4.5 - Fases formadas na síntese carbotérmica de caulinita e zirconita por 120 min, variando-se a temperatura .....	61
Tabela 4.6 - Fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1590 °C, variando-se o tempo .....	66
Tabela 4.7 - Fases formadas na síntese carbotérmicas de cianita e zirconita por 120 e 180 min, variando-se a temperatura .....	66
Tabela 4.8 - Fases formadas na síntese carbotérmica de caulinita e zirconita variando-se a temperatura e o tempo .....	69
Tabela 4.9 - Comparação entre análises por DRX e valor calculado baseado na composição dos produtos das reações carbotérmicas de cianita ou caulinita e zirconita segundo as equações 4.14 e 4.22 .....	72

Tabela 4.10 - Composições das misturas das matérias-primas testadas na síntese carbotérmica a 1500 °C e 180 min .....	72
Tabela 4.11 - Resultados de análises quantitativas por DRX dos pós de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-ZrC com diferentes composições .....	95
Tabela 4.12 - Composições das fases formadas nos pós oxidados com diferentes composições.....	95
Tabela 4.13 - Densidades teórica e média de pastilhas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-ZrO <sub>2</sub> .....	96
Tabela 4.14 - Módulos de Elasticidade.....	97
Tabela 4.15 - Valores médios de dureza e tenacidade à fratura.....	98
Tabela A.1 - Posições para análise das intensidades integradas no difratograma de raios-x .....	117
Tabela A.2 - Comparação entre a análise de difração de raios-x e método do balanço de massa (calculado).....	121
Tabela A.3 - Comparação entre a análise de difração de raios-x e método do balanço de massa (calculado).....	121

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
Figura 2.1 - Três modos de carregamento utilizados na análise da mecânica da fratura linear elástica.....	9
Figura 2.2 - Mecanismos que contribuem para o aumento da tenacidade por transformação de fase.....	18
Figura 2.3 - Tenacidade à fratura em função da percentagem volumétrica de segunda fase nos compósitos de mulita com reforçamento de whiskers de SiC, com e sem partículas de zircônia.....	23
Figura 2.4 - Resistência mecânica e tenacidade à fratura do compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-ZrO <sub>2</sub> com 25% vol. SiC em função da fração volumétrica de ZrO <sub>2</sub> .....	24
Figura 2.5 - Resistência mecânica e tenacidade à fratura do compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-ZrO <sub>2</sub> com 15% vol. ZrO <sub>2</sub> em função da fração volumétrica de SiC.....	25
Figura 2.6 - Energias livres em função da temperatura das equações 2.16 a 2.20.....	32
Figura 2.7 - Energias livres em função da temperatura das equações 2.16, 2.21 e 2.25.....	33
Figura 2.8 - Energias livres em função da temperatura das equações 2.19 e 2.21 a 2.24.....	35
Figura 3.1 - Matérias-primas compactadas para a síntese carbotérmica.....	42
Figura 3.2a - Foto do forno de indução utilizado na síntese carbotérmica.....	43
Figura 3.2b - Esquema do forno de indução utilizado na síntese carbotérmica.....	44
Figura 3.3 - Prensa uniaxial a quente para densificação do compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-ZrO <sub>2</sub> .....	47
Figura 3.4 - Matriz e punções utilizados na densificação do compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-ZrO <sub>2</sub> .....	48
Figura 3.5 - Pastilha densificada mostrando os locais onde foram realizadas as indentações Vickers.....	52

Figura 3.6 - Micrografias, obtidas por MEV, do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ , mostrando (a) impressão característica da indentação Vickers (b) trinca resultante da indentação Vickers.....	54
Figura 4.1 - Difratoograma de raios-x das fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1590 °C por 60 min.....	56
Figura 4.2 - Difratoograma de raios-x das fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita com baixa adição de carbono.....	58
Figura 4.3 - Difratoograma de raios-x das fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1590 °C por 90 min.....	59
Figura 4.4 - Difratoograma de raios-x das fase formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita por 120 min em diferentes temperaturas (a) 1280 °C; (b) 1490 °C; (c) 1590 °C.....	68
Figura 4.5 - Diagramas de energias livres em função da temperatura das reações carbotérmicas entre cianita e zirconita.....	76
Figura 4.6 - Diagramas de energias livres em função da temperatura das reações carbotérmicas entre caulinita e zirconita.....	76
Figura 4.7 - Análises termogravimétricas de ZrC, SiC e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ .....	77
Figura 4.8 - Difratoograma de raios-x da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ oxidada a 700 °C por 40 min.....	79
Figura 4.9 - Difratoograma de raios-x da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ sinterizada em cadinho de alumina.....	79
Figura 4.10 - Difratoograma de raios-x do pó $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ oxidado com $\text{KNO}_3$ .....	82
Figura 4.11 - Difratoograma de raios-x da pastilha após prensagem uniaxial à quente utilizando o pó de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ oxidado com $\text{KNO}_3$ .....	83
Figura 4.12 - Detalhe do difratograma de raios-x do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ mostrando os picos referentes aos planos (400) e (004) da zircônia tetragonal formada durante a oxidação do pó $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ .....	84
Figura 4.13 - Difratoograma de raios-x do pó $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ (tetragonal), obtido após a oxidação do pó $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ .....	85

Figura 4.14 - Análise granulométrica do pó antes e após a oxidação (a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrC}$ ; (b) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrO}_2$ .....	86
Figura 4.15 - Micrografia obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados, da morfologia dos pós (a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrC}$ e (b) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-}$ $\text{ZrO}_2$ .....	87
Figura 4.16 - Micrografia em MEV de grão de $\text{Al}_2\text{O}_3$ com partículas de $\text{SiC}$ e $\text{ZrO}_2$ disseminados.....	89
Figura 4.17 - Micrografia em MET de pó de $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrO}_2$ , destacando $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2$ .....	90
Figura 4.18 - Micrografia em MET de pó de $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrO}_2$ , destacando $\text{SiC}$ .....	90
Figura 4.19 - (a) Padrão de difração de elétrons de $\text{ZrO}_2$ monoclinico obtido no pó $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrO}_2$ . (b) Padrão de difração de elétrons de zircônia monoclinica referente a figura 4.17, obtido através do programa DIFPAT. $\vec{B} = [-1, -2, 0]$ .....	91
Figura 4.20 - (a) Padrão de difração de elétrons de $\text{Al}_2\text{O}_3$ alfa obtido no pó $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrO}_2$ (b) Padrão de difração de elétrons de $\text{Al}_2\text{O}_3$ alfa referente a figura 4.17, obtido através do programa DIFPAT. $\vec{B} = [5, -5, 0, 4]$ .....	92
Figura 4.21 - (a) Padrão de difração de elétrons de $\text{SiC}$ beta obtido no pó $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrO}_2$ (b) Padrão de difração de elétrons de $\text{SiC}$ beta referente a figura 4.18, obtido através do programa DIFPAT. $\vec{B} = [1, -1, 0]$ .....	93
Figura 4.22 - Micrografia mostrando a deflexão de trinca na amostra com 65,6% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,2% $\text{SiC}$ e 11,9% $\text{ZrO}_2$ , provocada pela indentação Vickers.....	100
Figura 4.23 - Micrografia (MEV) da pastilha com 65,6% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,2% $\text{SiC}$ e 11,9% $\text{ZrO}_2$ mostrando microtrincas ao redor das partículas de zircônia.....	100
Figura 4.24 - (a) Micrografia (MET) e padrão de difração de elétrons de uma partícula de $\text{ZrO}_2$ monoclinica obtido no pó $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrO}_2$ (b) Padrão de difração de elétrons de $\text{SiC}$ beta referente a figura 4.22, obtido através do programa DIFPAT. $\vec{B} = [0, 1, 0]$ .....	101
Figura 4.25 - (a) Micrografia (MET) e padrão de difração de elétrons de $\text{TiO}_2$ monoclinico, obtido no pó $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-ZrO}_2$ da amostra com 33,8% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 35,2% $\text{SiC}$ e 25,4% $\text{ZrO}_2$ (em peso). (b) Padrão de difração de elétrons de $\text{TiO}_2$ , obtido através do programa DIFPAT. $\vec{B} = [-5, -5, -4]$ .....	104

Figura 4.26 - Micrografia (MEV) da amostra com 65,6% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,2% SiC e 11,9% $\text{ZrO}_2$ (em peso) e imagens de EDS de alumínio, silício e zircônio.....	105
Figura 4.27 - Micrografia (MEV) da amostra com 33,8% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 35,2% SiC e 25,4% $\text{ZrO}_2$ (em peso) e imagens de EDS de alumínio, silício e zircônio.....	106
Figura 4.28 - Micrografia (MEV) da amostra 29,8% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 36,8% SiC e 26,8% $\text{ZrO}_2$ (em peso) e imagens de EDS de alumínio, silício e zircônio.....	107
Figura 4.29 - Micrografia (MEV) mostrando SiC no interior do grão de alumina.....	108
Figura 4.30 - (a) Micrografia (MET) e padrão de difração de elétrons de $\text{Al}_2\text{O}_3$ alfa obtido no pó $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{ZrO}_2$ da amostra com 33,8% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,4% SiC e 35,2% $\text{ZrO}_2$ (em peso). (b) Padrão de difração de elétrons de $\text{Al}_2\text{O}_3$ alfa, obtido através do programa DIFPAT. $\vec{B} = [6, 2, -8, -11]$ .....	109
Figura 4.31 - (a) Micrografia (MET) e padrão de difração de elétrons de SiC obtido no pó $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{ZrO}_2$ da amostra com 33,8% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,4% SiC e 35,2% $\text{ZrO}_2$ (em peso). (b) Padrão de difração de elétrons de SiC, obtido através do programa DIFPAT. $\vec{B} = [0, -1, 1]$ .....	110
Figura A.1 - Obtenção da intensidade integrada real no difratograma de raios-x.....	117
Figura A.2 - Curva de calibração de quantificação da $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, ZrC.....	118

## 1 - INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos, sejam convencionais ou avançados, com funções estruturais, apresentam significantes propriedades de resistência mecânica, química e térmica e por isto representam uma parte significativa do mercado mundial de cerâmicas. O desenvolvimento de cerâmicas estruturais com melhores propriedades tem recebido atenção especial de pesquisadores e engenheiros nas últimas duas décadas.

As conhecidas cerâmicas avançadas surgem como materiais de maior conteúdo tecnológico no processamento que resultam em materiais de maior vida útil e melhor desempenho em serviço. As cerâmicas avançadas promovem o desenvolvimento de processos de produção mais eficientes (ex: ferramentas de corte), viabilizam o avanço tecnológico microeletrônico (ex: as cerâmicas de funções eletrônicas) e permitem a substituição de materiais tradicionais. Neste último caso, as cerâmicas estruturais vêm competindo com os aços e outras ligas metálicas nas aplicações industriais onde são requeridos componentes resistentes ao desgaste, à corrosão, à altas temperaturas, etc.

O mercado automotivo tem sido um alvo perseguido pelos ceramistas. Aumento da eficiência dos motores, redução do consumo de combustível, redução de desgaste, redução de peso, redução de poluição são algumas das vantagens oferecidas pelas cerâmicas ao setor automobilístico. Turbinas já são fabricadas à base de cerâmicas para usos em motores especiais. Contudo o caráter frágil das cerâmicas é a maior limitação para aplicações estruturais mais exigentes. Parece ser consenso entre os pesquisadores que as cerâmicas estruturais, mesmo apesar de intenso desenvolvimento, são ainda materiais sem segurança

para serem amplamente aplicados. Maiores esforços em pesquisa e desenvolvimento são necessários, principalmente no que diz respeito aos processos de fabricação.

Para que os materiais cerâmicos tenham suas propriedades estruturais melhoradas e portanto sejam mais difundidos no mercado, alguns pontos ainda necessitam ser observados<sup>1</sup>:

- A sinterabilidade dos produtos cerâmicos deve ser bem caracterizada e melhorada.
- Os processos de produção em alta escala necessitam de maior reprodutibilidade.
- O acabamento superficial dos produtos deve melhorar.
- Os processos de caracterização das propriedades necessitam evoluir.
- Os custos de produção devem reduzir.
- A tenacidade à fratura deve aumentar

Buscando observar esses pontos, a Engenharia dos Materiais tem criado novos materiais misturando diferentes pós cerâmicos de diversas características. Quando densificados, dão origem aos chamados compósitos cerâmicos cuja melhoria das propriedades mecânicas tem sido observada. Isto tem-se apresentado como uma alternativa interessante e econômica para conferir maior tenacidade às cerâmicas.

Alternativamente à simples mistura de pós cerâmicos de alta pureza, os compósitos cerâmicos podem ser fabricados a partir de um grande número de matérias primas de baixo custo, tais como aluminossilicatos naturais. Compósitos como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  já são industrialmente produzidos no Tennessee, EUA e Richmond, Canadá por reação carbotérmica de caulinita, cianita ou pirofilita. Além de ser um processo de fabricação que não envolve equipamentos nem matérias primas sofisticadas, a volatilização de impurezas (álcalis) confere relativa pureza ao produto final<sup>2</sup>.

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um processo de obtenção do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  utilizando minerais de baixo custo e abundantes no Brasil, tais como a caulinita, cianita e zirconita. A utilização de zircônia, a partir de zirconita, procurou melhorar a tenacidade do compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ . Estudou-se a reação carbotérmica da caulinita ou cianita que, juntamente com a zirconita, dão origem ao pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  e conseqüentemente ao compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  por meio de oxidação e densificação. As etapas da síntese carbotérmica, assim como o equacionamento das reações envolvidas foram estudados. A influência da variação do teor de zircônia na tenacidade à fratura do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  também foi enfocada.

A parte experimental deste trabalho, relativa à síntese carbotérmica, oxidação e fabricação do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ , foi desenvolvida no "Department of Metals and Materials Engineering, University of British Columbia", Vancouver, Canadá. A caracterização microestrutural assim como o estudo da tenacidade do compósito foram realizados nos laboratórios do IPEN e da USP.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Cerâmicas Estruturais

As cerâmicas estão entre os materiais mais atraentes tanto no ponto de vista da história cultural do homem, na fabricação de utensílios domésticos há pelo menos 12 000 anos, como na tecnologia de materiais avançados. Os materiais cerâmicos até a segunda década deste século foram utilizados, principalmente, como tijolos, telhas, louças sanitárias, pisos e azulejos, cimentos, refratários etc. O avanço tecnológico nas áreas de processamento e caracterização de materiais cerâmicos nos últimos anos tem contribuído para a aplicação desses materiais em outros setores industriais. Dentre estes, destacam-se os setores eletro-eletrônico, estrutural, nuclear, mecânico, ótico, químico, térmico e biomédico. As cerâmicas empregadas nesses setores são chamadas de cerâmicas avançadas por exigirem técnicas bem mais sofisticadas de processamento e por possuírem propriedades muito específica para cada aplicação.

O mercado de cerâmicas avançadas vem apresentando um grande crescimento na área de aplicações estruturais, onde se inclui as cerâmicas utilizadas em trocadores de calor, componentes automotivos, abrasivos especiais, tubos, guia-fios, próteses biomédicas, revestimentos etc. O mercado americano de cerâmicas avançadas estruturais foi estimado na ordem de US\$ 1,2 bilhões em 1995<sup>3</sup>, enquanto o mercado brasileiro foi estimado por Veiga e col<sup>4</sup> em torno de US\$ 90 milhões em 1994, onde os abrasivos representam 75% e os selos mecânicos, tubos e revestimentos abarcam 25% deste mercado. No Japão segundo Tagushi e Assato<sup>5</sup> o mercado das cerâmicas estruturais foi avaliado em torno de US\$ 4,4 bilhões em 1995. Para estas aplicações os materiais devem possuir elevada resistência mecânica à

temperatura ambiente e/ou a alta temperatura, tenacidade à fratura relativamente alta, resistência ao ataque químico, densidade e expansão térmica relativamente baixas. A combinação de todas estas propriedades é problemática e por isto dificulta o maior uso das cerâmicas avançadas com funções estruturais.

Por apresentarem característica frágil, os materiais cerâmicos têm uso restrito em alguns setores industriais. Esta fragilidade é inerente aos materiais cerâmicos e ocasiona o rompimento desses materiais com pouca ou nenhuma deformação plástica. Esta característica leva a concentração de tensões ao redor de defeitos e a incapacidade desses materiais de aliviarem essas tensões por deformação plástica. Os materiais cerâmicos também estão altamente sujeitos a presença de falhas estruturais como poros, trincas etc, provenientes do processo de fabricação, que são capazes de provocar rupturas catastróficas quando em serviço. A propagação dessas falhas no material está relacionada com a energia de fratura, módulo de elasticidade e tamanho da falha. Portanto, para a utilização dos materiais cerâmicos, torna-se necessário diminuir o tamanho das falhas e/ou aumentar a tenacidade à fratura<sup>6,7</sup>.

O desenvolvimento de cerâmicas estruturais, assim como de outros materiais, com melhores propriedades mecânicas depende do conhecimento das interações entre o processamento, microestrutura e propriedades. Para isto, o tipo de processamento e a pureza dos pós empregados são de fundamental importância para a fabricação de cerâmicas estruturais, favorecendo a obtenção de uma microestrutura adequada e conseqüentemente melhores propriedades. Com esta finalidade, rotas alternativas de preparação de pós e de processamento cerâmicos vêm sendo desenvolvidas<sup>8-16</sup>.

Dentre os pós utilizados na fabricação de cerâmicas estruturais destacam-se alguns óxidos, como a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e os materiais cerâmicos covalentes,

como o carbeto de silício (SiC) e o nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e o SiC são os materiais de maior interesse para aplicações em altas temperaturas, devido às suas excelentes propriedades de resistência ao choque térmico, resistência mecânica a alta temperatura e resistência ao desgaste. O  $\text{ZrO}_2$  é normalmente empregado em cerâmicas estruturais para proporcionar maior resistência e tenacidade à fratura. A alumina vem sendo utilizada como cerâmica estrutural mais frequentemente do que os outros tipos de cerâmicas onde solicita-se dureza e resistência à corrosão. Associada à alta resistência e ao caráter inerte da alumina, este pó é o de maior disponibilidade no mercado e de médio custo. Aluminas de alta pureza ( $< 0,2\% \text{Na}_2\text{O}$ ), utilizadas em velas de ignição, substratos de circuitos impressos, resistores, tubos, cadinhos etc, têm preço entre US\$ 1000 e 1500/ton. Já a alumina de baixa pureza, normalmente empregadas em corpos moedores, pode ser adquirida pela metade do preço da alumina de alta pureza<sup>17,18</sup>.

As propriedades dos produtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vem sendo melhoradas continuamente durante as últimas duas décadas. Um grande aumento na resistência mecânica e tenacidade a fratura tem sido alcançado através do desenvolvimento de materiais cerâmicos com mais de um composto, denominados compósitos cerâmica-cerâmica, como alumina-zircônia, cerâmica reforçada por whiskers ou plaquetas de SiC, principalmente alumina e produtos reforçados por fibras (C-C e SiC-SiC)<sup>7,19</sup>.

Estudos recentes mostram que a tenacidade à fratura e resistência mecânica podem ser melhoradas ainda mais com adições de zircônia aos compósitos, como por exemplo o compósito alumina, carbeto de silício e zircônia<sup>20,21,22</sup>.

Algumas propriedades das cerâmicas avançadas estruturais  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e compósitos cerâmica-cerâmica<sup>20</sup> são mostradas na tabela 2.1. As propriedades apresentadas dependem da composição, porosidade, microestrutura etc<sup>21</sup>. Observa-se que

os compósitos cerâmica-cerâmica,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ,  $\text{SiC-SiC}$ , isto é, aqueles reforçados com fibras, apresentam valores superiores de tenacidade à fratura quando comparados às cerâmicas monolíticas. O compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  apresenta também maior resistência à flexão quando comparado às cerâmicas monolíticas de alumina ou de carbetto de silício.

Tabela 2.1 - Propriedades de cerâmicas avançadas estruturais e compósitos cerâmica-cerâmica<sup>20</sup>.

Material ou Matrix (% vol.)	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência a Flexão (MPa)	Tenacidade a Fratura ( $K_{IC}$ ) (MPa·m <sup>1/2</sup> )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,98	400	400 (1000) <sup>a</sup>	3 - 4
$\text{ZrO}_2$ (monolítica ou reforçada)	5,56	205 <sup>b</sup>	600 - 900 (1500) <sup>a,b</sup>	3 - 9
$\text{SiC}$	3,21	300 - 400	400 - 800	3
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3,19	160 - 300	250 - 1000	2 - 8
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ , 20-30% <sup>c</sup>	3,6	400	850	8,5
C-C, 30% <sup>d,e</sup>	1,9	70	1000	-
$\text{SiC-SiC}$ , 45% <sup>d,f</sup>	2,9	250 - 270	580	12 - 18

Nota: a: valor máximo

b: parcialmente estabilizada

c: whiskers

d: fibra

e: reforçada em uma dimensão

f: reforçada em duas dimensões

## 2.2 - Mecânica da Fratura

A mecânica da fratura é o estudo das forças, tensões e deformações em trincas estacionárias ou dinâmicas<sup>23</sup>. Seu objetivo básico é a previsão da velocidade de propagação de trincas e da variação da resistência mecânica com o tempo. Para isto é necessário

conhecer a natureza dos processos que atuam na ponta de uma trinca, de forma a bloqueá-la. A natureza da fratura depende do material, do estado de tensões, da geometria, da temperatura e da taxa de deformação (carregamento) aplicada à peça<sup>24</sup>.

Os materiais cerâmicos fraturam de maneira frágil, isto é, por um processo no qual pouca ou nenhuma deformação plástica ocorre e a trinca se propaga de maneira instável.

A fratura é consequência de uma trinca pré-existente, quando o campo de tensões elásticas na ponta dessa trinca atinge um valor crítico. Portanto, a força motriz para a fratura está relacionada à energia elástica armazenada no material.

A concentração de tensões na ponta da trinca é caracterizada em termos dos fatores de intensidade de tensões  $K_I$ ,  $K_{II}$  e  $K_{III}$ . Os índices referem-se a direção da aplicação da carga com relação a posição da trinca. Se a carga é perpendicular a trinca, como é típico nos casos dos ensaios de tração e flexão, o deslocamento é referenciado com modo I e representado por  $K_I$ , também chamado de "opening mode". O modo I é característico para materiais frágeis, como cerâmicas. O carregamento cisalhante é denominado modo II e modo III, é representado por  $K_{II}$  e  $K_{III}$ , respectivamente. As direções de carregamento são mostradas na figura 2.1.

Griffith<sup>23-25</sup> demonstrou a importância dos defeitos microscópicos na resistência mecânica dos materiais frágeis. A propagação do defeito em forma de trinca ocorre quando o fator de intensidade de tensões na ponta da trinca alcança o valor crítico,  $K_{IC}$ , acarretando a fratura do material. Portanto o  $K_{IC}$  ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) mede a tenacidade à fratura do material e pode ser considerado um parâmetro importante para caracterização de materiais cerâmicos. Quanto maior a tenacidade, mais difícil é a iniciação e a propagação da trinca no material.

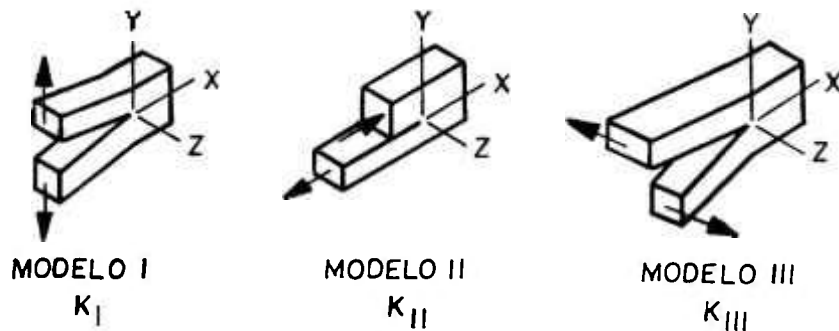


Figura 2.1 - Três modos de carregamento utilizados na análise da mecânica da fratura linear elástica<sup>6</sup>.

### 2.2.1 - Teoria de Griffith

Griffith<sup>25</sup> explicou a discrepância entre os valores teóricos e reais da resistência coesiva à ruptura pela presença de fissuras no material. A teoria original de Griffith é aplicável somente aos materiais frágeis.

Segundo Griffith, uma população de fissuras contidas em um material frágil produz um concentrador de tensões de valor suficiente para alcançar a resistência coesiva teórica nessas regiões, mesmo sob uma tensão nominal menor que o valor teórico. Quando a trinca propaga-se de modo frágil produz um aumento na área superficial da trinca. Para o aumento da área superficial é necessário que a energia supere a força coesiva dos átomos, ou seja, aumente a energia superficial. A fonte para o aumento da energia superficial é a energia de deformação elástica, que é liberada com a propagação da trinca<sup>23-26</sup>.

Griffith propôs o seguinte critério para a propagação da trinca: a trinca se propaga quando a redução na energia de deformação elástica for pelo menos igual a energia requerida para criar nova superfície de trinca. Este critério pode ser usado para determinar o valor de tensão de resistência que acarreta a propagação de uma trinca de certo tamanho, causando fratura frágil. A tensão requerida para propagar uma trinca no material frágil, de acordo com o critério de Griffith, em função do tamanho da microtrinca é expressa pela equação 2.1:

$$\sigma = \left[ \frac{2E\gamma_s}{\pi C} \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

onde,

E: módulo de elasticidade,

$\gamma_s$ : energia superficial,

C: metade do comprimento da trinca.

A distribuição de tensões em torno da trinca é expressa pelo fator de intensidade de tensões, K, de acordo com a equação 2.2.

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi C} \quad (2.2)$$

onde,  $\sigma$  é a tensão nominal e Y é uma constante adimensional que depende da geometria do carregamento e da configuração da trinca.

A equação geral da tensão de fratura ( $\sigma_f$ ) de um material contendo trincas (eq.2.1) é igual a equação da tensão de fratura requerida para a propagação da trinca (eq.2.2)<sup>6,27</sup>, conforme mostra a equação 2.3.

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \left[ \frac{2E\gamma_s}{C} \right]^{1/2} = \frac{K_{IC}}{Y C^{1/2}} \quad (2.3)$$

onde  $K_{IC}$  é o valor crítico de  $K_I$  para fratura. O  $K_{IC}$  é portanto equivalente a  $(2E\gamma_S)^{1/2}$  para uma fratura ideal, quando se aplica os princípios da mecânica da fratura linear elástica<sup>24,28</sup>.

O fator de intensidade de tensões,  $K_I$ , é utilizado para medir a tenacidade à fratura e é considerado uma propriedade intrínseca dos materiais.

### **2.2.2 - Avaliação da Tenacidade à Fratura**

Os métodos convencionais para determinar o  $K_{IC}$ , "single edge notched beam (SENB), chevron notched beam (CVNB), double cantilever beam (DCB)" solicitam procedimento experimental complexo e um número mínimo de amostras, geralmente de grandes dimensões<sup>29-32</sup>.

O método de indentação tem sido empregado para avaliar a tenacidade à fratura de materiais frágeis, por ser considerada uma técnica mais simples e econômica no procedimento do teste<sup>32-37</sup>. Esta técnica baseia-se no teste de dureza padrão e requer uma pequena área de uma amostra plana e polida. A indentação Vickers ou Knoop são as mais utilizadas, devido a facilidade de produzirem trincas radiais bem definidas na superfície de amostra cerâmicas<sup>38-41</sup>.

O método de indentação mede o tamanho das trincas radiais formadas ao redor da indentação na superfície da amostra. As trincas são geradas pela carga crítica,  $P$ , aplicada na amostra.

Este método baseia-se na teoria da mecânica da fratura aplicada a indentação em função da deformação elástica/plástica<sup>41</sup>. Várias expressões têm sido desenvolvidas para o cálculo de  $K_{IC}$ , em função da diagonal da indentação, comprimento da trinca e carga aplicada<sup>42,43</sup>. Estes parâmetros estão relacionados com a dureza,  $H$ , e tenacidade do material,  $K_{IC}$ , pelas equações 2.4 e 2.5<sup>44,45</sup>.

$$H = \frac{P}{\alpha_0 \cdot a^2} \quad (2.4)$$

$$K_{IC} = \frac{P}{\beta_0 \cdot a^2} \quad (2.5)$$

onde,  $P$  é a carga máxima,  $a$  e  $C$  são dimensões características da impressão "plástica" e da trinca radial/mediana, respectivamente.  $\alpha_0$  e  $\beta_0$  são constante numéricas, para a indentação Vickers  $\alpha_0 = 2$  e  $\beta_0$  corresponde a um fator de complexidade geométrica.

Utilizando a análise de campo elástico/plástico, o volume da zona plástica é acomodado pela matriz elástica ao redor da trinca, portanto depende da relação entre o módulo de elasticidade e a dureza da matriz. Anstis e col.<sup>44</sup> empregando a mecânica da fratura bi-dimensional simplificada, obtiveram a expressão 2.6 para o cálculo de  $K_{IC}$ .

$$K_{IC} = 0,016 \frac{P}{C_0^{3/2}} \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

onde,

$P$ : a carga aplicada (N),

$C_0$ : comprimento da trinca medida do centro da indentação até a ponta da trinca (m),

$E$ : módulo de elasticidade (GPa),

$H$ : dureza Vickers (GPa).

## 2.3 - Tenacidade à Fratura

A natureza frágil das cerâmicas tem levado à realização de trabalhos sobre a melhoria da tenacidade à fratura e resistência mecânica nos últimos 20 anos. As cerâmicas policristalinas, incluindo a grande variedade de óxidos e não-óxidos, apresentam os valores de tenacidade à fratura muito baixos<sup>7,46-48</sup>, geralmente inferiores ou iguais a  $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , quando comparadas ao metal, 15 a  $150 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

O aumento da tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos pode ser obtido através de reforçamento por fibras, whiskers ou plaquetas, dispersão de segunda fase, transformação de fase, formação de uma superfície de compressão e formação de uma camada de absorção de energia superficial<sup>37,49</sup>. Para o escopo deste estudo apenas o aumento da tenacidade por transformação de fase e o reforçamento por fibras ou whiskers serão revisados.

### 2.3.1 - Aumento da Tenacidade por Reforçamento de Fibras ou Whiskers

A preparação de fibras e whiskers tem despertado interesse devido as suas propriedades, como módulo de elasticidade, resistência mecânica etc. Os whiskers são geralmente fabricados por transporte de fase vapor e apresentam crescimento preferencial em certas orientações, aproximando-se de um monocristal perfeito, conseqüentemente possuem a resistência à ruptura próxima da teórica. Estas fibras/whiskers têm sido utilizadas para o reforçamento de cerâmicas

Um aumento considerável na tenacidade à fratura de materiais cerâmicos (de até 2 vezes) pode ser alcançado pelo reforçamento com fibras ou whiskers<sup>50-55</sup>. Trata-se da introdução de fibras cerâmicas ou metálicas, em matriz cerâmica, acarretando um aumento da resistência mecânica e tenacidade, devido ao bloqueamento da propagação da trinca, imposta pela fase de reforçamento. O reforçamento de cerâmicas por whiskers tem demonstrado resultados de tenacidade similares aqueles por reforçamento por fibras. Entretanto as cerâmicas reforçadas por whiskers têm a vantagem de serem fabricadas por técnicas de processamento de pós convencionais. Os whiskers resistem às condições severas de prensagem a quente durante a incorporação destes na matriz<sup>37</sup>.

O aumento da tenacidade de compósitos cerâmicos por reforçamento de fibras ou whiskers pode ser explicado pelas diferenças entre os módulos de elasticidade e coeficientes de expansão térmica da fibra/whisker e da matriz<sup>37,50-53,56-58</sup>. O mecanismo principal que confere tenacidade aos compósitos cerâmicos, pode ser atribuído à seguinte seqüência de fenômenos:

1. trincamento da matriz ("matrix cracking"): a trinca se propaga até encontrar a fibra reforçante;
2. destacamento da fibra da matriz ("fiber debonding"): a trinca contorna a fibra e a libera da matriz;
3. arrancamento da fibra ("fiber pullout"): a fibra, já desligada da matriz, é puxada para fora.

A tenacidade de cerâmicas reforçadas, explicada sob a ótica dessa seqüência de fenômenos, requer uma ligação mínima entre a fibra e a matriz ou, ausência de tensão compressiva na interface fibra-matriz. O sucesso da tenacidade de um compósito cerâmico necessita da interação da trinca com a fibra e a presença de um processo que absorva grandes quantidades de energia durante a fratura<sup>59</sup>.

O aumento da tenacidade à fratura por reforçamento por fibra/whiskers também pode ser realizado pelo mecanismo de deflexão de trinca. Isto ocorre quando existe uma interface fraca entre a fibra/whisker e a matriz, deformação residual ou diferenças de propriedades mecânicas entre as duas fases, acarretando o desvio da trinca. A trinca ao se propagar desvia seu percurso ao encontrar a fibra reforçante. A trinca desviada avança fora do seu plano original, onde a força motriz (modo I) ou o fator de intensidade de tensões na ponta da trinca é reduzido localmente pelo desvio. Isto acarreta um crescimento lento da trinca, aumentando a tenacidade do material. No caso de alumina de granulação fina (1 a 2  $\mu\text{m}$ ) reforçada com whiskers de SiC, o desvio da trinca foi associado ao fenômeno de destacamento ("debonding") da fibra. Esse destacamento é importante e ocorre através do rompimento das ligações elásticas entre a matriz e a fibra ("crack bridging"), ocasionando posteriormente um arrancamento ("pullout") da fase reforçante<sup>51,56,60-63</sup>.

Um exemplo do aumento de tenacidade e resistência por reforçamento por fibras tem sido obtido através da incorporação de whiskers de carbeto de silício em matriz de alumina<sup>54,60</sup>. A tenacidade aumenta cerca de duas vezes nos compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC, com adições de 20% SiC whiskers e é mantida mesmo à alta temperatura<sup>20,52,64-66</sup>. O mecanismo atribuído para o aumento de tenacidade à fratura nestes compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC foi o de deflexão de trinca<sup>52,67</sup>. O aumento da tenacidade depende da fração volumétrica de SiC-whiskers e da temperatura.

Um aumento ainda maior da tenacidade à fratura e resistência do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC pode ser obtido melhorando-se a distribuição do carbeto de silício na matriz<sup>7,51,66,67</sup>. A dificuldade de uma dispersão homogênea de whiskers de SiC no material, acarreta regiões propensas a falha, além de porosidade. Os whiskers também requerem temperaturas e pressões de sinterização maiores do que as do material monolítico. Para a solução destes problemas, estudos vem sendo realizados no sentido de se obter um reforçamento microestrutural com características iguais aos dos whiskers. A utilização de plaquetas de

SiC para o reforçamento de alumina e mulita tem demonstrado um aumento de tenacidade à fratura comparável ao obtido por whiskers de SiC<sup>7,51,66,68</sup>. Outro problema relacionado ao manuseio intensivo de whiskers é a sua toxicidade.

Chaklader e col.<sup>2,69</sup> observaram que a distribuição e a morfologia do SiC no compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC podem ser controladas através de compósitos obtidos por reação carbotérmica de aluminosilicatos. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as partículas do pó do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC possuem uma forma de esponja. Algumas partículas de SiC são encontradas dentro dos grãos de alumina. A análise por espectroscopia de energia dispersiva mostrou que o SiC também está homoganeamente distribuído no pó do compósito. O pó apresentou tamanho de partícula inferior a 1 µm. A microestrutura de amostras prensadas a quente mostrou partículas nanométricas de SiC no interior dos grãos de alumina, o que confere ao compósito dureza de 2300 a 2600 kgf/mm<sup>2</sup> e tenacidade à fratura, usando indentação Vickers, de 5 a 6 MPa.m<sup>1/2</sup>.

### **2.3.2 - Aumento da Tenacidade por Transformação de Fase**

Melhoria na tenacidade à fratura e resistência mecânica dos materiais cerâmicos durante as duas últimas décadas vem sendo conseguida através da adição de zircônia.

A zircônia possui três fases bem definidas: a monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável até, aproximadamente, 1170 °C, transformando-se para a fase tetragonal, que por sua vez é estável até 2370 °C. A partir de 2370 °C, a fase cúbica é formada, permanecendo até o ponto de fusão, 2680 °C<sup>37,47</sup>.

A grande contribuição da zircônia no aumento da tenacidade é a transformação da fase tetragonal para monoclinica, que é uma reação martensítica. A transformação martensítica é caracterizada como um processo de cisalhamento sem difusão, acarretando um aumento de volume de cerca de 3% a 5%<sup>37,47,70,71</sup>. A acomodação das distorções de rede induzidas pelo aumento de volume acarreta uma deformação elástica ou plástica da região vizinha à partícula de zircônia, criando resistência a propagação da trinca. Este efeito pode ser utilizado para aumentar a tenacidade à fratura nos materiais cerâmicos. Portanto, a zircônia na fase tetragonal metaestável é de grande importância para o aumento da tenacidade das cerâmicas<sup>46,72-75</sup>.

A transformação tetragonal-monoclinica da zircônia pode contribuir para melhores propriedades, principalmente, por três mecanismos diferentes: microtrincas, transformação induzida por tensão e deflexão de trincas<sup>19,37,51,72,73,76-83</sup>, conforme ilustra a figura 2.2. Os mecanismos diferem nos seguintes aspectos:

- (i) a transformação induzida por tensão e a deflexão de trincas contribuem para o aumento da tenacidade à fratura e resistência mecânica;
- (ii) microtrincas contribuem para o aumento da tenacidade à fratura, porém diminuem a resistência mecânica do material cerâmico.

O mecanismo de microtrincas está relacionado com a expansão volumétrica causada pela transformação tetragonal-monoclinica durante o resfriamento das partículas de  $ZrO_2$  dispersas em matriz cerâmica. Tensões são geradas ao redor das partículas transformadas induzindo microtrincas na matriz. Estas microtrincas podem crescer e absorver a energia de fratura da trinca que se propaga na matriz. Quando isso ocorre, a trinca é bloqueada, aumentando a tenacidade do material.

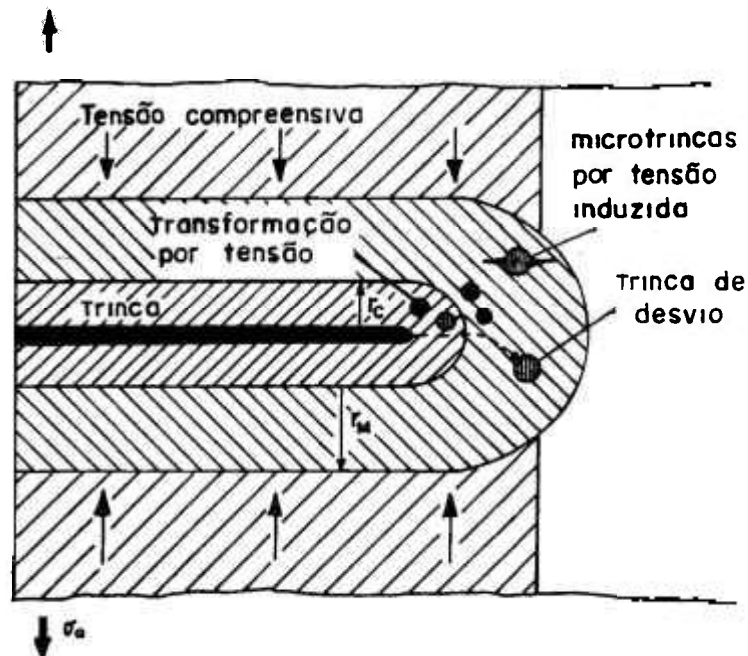


Figura 2.2 - Mecanismos que contribuem para o aumento da tenacidade por transformação de fase<sup>19</sup>.

A melhor condição para o mecanismo de microtrincas é obtida quando as partículas de zircônia tetragonal são suficientemente grandes para se transformarem em monoclinicas, porém pequenas para limitar o desenvolvimento de microtrincas.

A fração volumétrica das partículas de zircônia também é um parâmetro importante, na tenacidade. A tenacidade máxima é obtida até o ponto em que as microtrincas geradas pelas partículas de zircônia passam a interagir umas com as outras. A partir deste ponto, a interação resulta no decréscimo da tenacidade da cerâmica.

Durante o resfriamento, as partículas de zircônia menores do que  $0.1 \mu\text{m}$ <sup>71</sup> permanecem na forma tetragonal na temperatura ambiente, devido a compressão exercida pela matriz. Quando isto ocorre, o mecanismo por tensão induzida poderá atuar nas partículas de zircônia tetragonais, transformando-as para fase monoclinica. Este mecanismo está associado à presença de um campo de tensões na ponta de uma trinca que se propaga. A mudança de volume e a deformação cisalhante ocasionadas pela transformação

martensítica das partículas dificultam o crescimento da trinca. A energia requerida para criar o campo de tensões, em torno da partícula a ser transformada, é fornecida pela tensão externa<sup>47,71</sup>. As partículas de zircônia que sofrem a transformação tetragonal-monoclínica, pelo mecanismo de tensão induzida, próximas à propagação da trinca, possuem um tamanho crítico. As partículas inferiores ao tamanho crítico não se transformam e as superiores se transformam espontaneamente. Este limite do tamanho crítico depende da compressão da matriz e da fração volumétrica da zircônia.

Adições de MgO, CaO ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são utilizadas para reter partículas maiores de ZrO<sub>2</sub> na forma tetragonal metaestável na temperatura ambiente ou para diminuir a temperatura da transformação martensítica. Portanto, estas adições contribuem para evitar os efeitos de distorções de rede causados pela expansão volumétrica durante a transformação de fase tetragonal-monoclínica no resfriamento, consequentemente reterendo a fase tetragonal à temperatura ambiente<sup>47,56,84,85</sup>.

A tenacidade à fratura torna-se crítica na cerâmica com zircônia, ou compósito, quando o fator de intensidade de tensões atinge um valor crítico ( $K_{IC}$ ), acarretando a fratura do material. Esse fator pode ser expresso pela soma da tenacidade da matriz com a contribuição da tenacidade por transformação de fase<sup>7,37,47,72,86,87</sup>:

$$K_{IC}^C = K_{IC}^M + \Delta K_{IC}^T \quad (2.7)$$

onde,

$K_{IC}^C$ : fator de intensidade de tensão crítica do compósito,

$K_{IC}^M$ : fator de intensidade de tensão crítica da matriz,

$\Delta K_{IC}^T$ : variação do fator de intensidade de tensão crítica de transformação da fase dispersa.

O termo  $\Delta K_{IC}^T$  está relacionado com a largura máxima ( $r_c$ ) da região em torno da trinca onde ocorreu a transformação de fase, através da seguinte equação:

$$\Delta K_{IC}^T = AV_f E_c \varepsilon^T (r_c)^{1/2} \quad (2.8)$$

onde,

A: constante que depende do estado de tensão,

$V_f$ : fração do volume total do material representado pela transformação tetragonal de  $ZrO_2$ ,

$E_c$ : módulo de elasticidade do compósito,

$\varepsilon^T$ : deformação devido a transformação de fase (0,04 a 0,05 para  $ZrO_2$ ).

O tamanho da zona de transformação,  $r_c$ , está relacionado com a tensão crítica requerida para a transformação ( $\sigma_C^T$ ) de uma partícula de  $ZrO_2$  e a intensidade de tensão aplicada, como no caso da zona de deformação plástica na ponta da trinca. A intensidade de tensão máxima é função da tenacidade da matriz  $K_{IC}^M$ . Portanto o tamanho da zona máxima alcançada ( $r_c$ )<sup>72,87</sup>, é expressa por:

$$r_c = B \left[ \frac{K_{IC}^M}{\sigma_C^T} \right]^2 \quad (2.9)$$

onde B é função da condição da tensão requerida para a transformação de fase.

Substituindo-se a equação 2.9 na equação 2.8, obtém-se

$$\Delta K_{IC}^T = AV_f E_c \varepsilon^T B^{1/2} \frac{K_{IC}^M}{\sigma_C^T} \quad (2.10)$$

O tamanho da zona  $r_c$  aumenta com a intensidade de tensão aplicada, até o valor crítico de tenacidade da matriz  $K_{IC}^M$  e portanto com a velocidade de propagação da trinca

para uma dada matriz do material. Isto significa que quanto maior for a tensão aplicada, maior é a velocidade da trinca e conseqüentemente o tamanho da zona de transformação e, portanto, a tenacidade do material. Esta observação demonstra que a transformação de fase da zircônia contribui para o aumento da resistência ao crescimento da trinca.

A  $\sigma_C^T$  requerida para a transformação das partículas de zircônia tetragonal é uma função da energia necessária para a transformação. Esta energia é equivalente a energia livre total, que é a diferença entre a energia livre das fases tetragonal e monoclinica da partícula na matriz<sup>72</sup>,  $\Delta G^{t \rightarrow m}$ , logo:

$$\sigma_a \geq \sigma_C^T = \frac{\Delta G^{t \rightarrow m}}{\epsilon^T} \quad (2.11)$$

onde,  $\sigma_a$ : tensão aplicada.

Substituindo-se a equação 2.11 em 2.10, obtém-se:

$$\Delta K_{IC}^T = (\Delta G^{t \rightarrow m})^{-1} K_{IC}^M (\epsilon^T)^2 E_c V_f AB^{1/2} \quad (2.12)$$

A tenacidade aumenta quando  $\Delta G^{t \rightarrow m}$  se aproxima de zero. A transformação de fase por tensão induzida ocorre quando  $\Delta G^{t \rightarrow m} > 0$ . Quando  $\Delta G^{t \rightarrow m} \leq 0$  a auto-transformação ocorre, resultando na perda de tenacidade. Adições de  $Y_2O_3$  são utilizadas para manter  $\Delta G^{t \rightarrow m}$  positivo, isto é, permitir a retenção da zircônia tetragonal à temperatura ambiente.

### 2.3.3 Tenacidade à Fratura por Mecanismos Múltiplos

Maior tenacidade à fratura e resistência mecânica podem ser conseguidas quando diferentes mecanismos de tenacidade atuam simultaneamente. Os mecanismos de reforçamento por whiskers e transformação de fase são os mais aplicados.

Os mecanismos de tenacidade por reforçamento de whiskers e por transformação de fase podem resultar num aumento de tenacidade igual ou maior do que a soma das tenacidades dos mecanismos individualmente. Compósitos de mulita com reforçamento de whiskers de SiC com e sem partículas de zircônia foram avaliados<sup>7,88,89</sup>. A figura 2.3 mostra que a mulita reforçada com 20% de SiC (em volume) apresenta uma tenacidade maior, em torno de 2,2 vezes, do que a mulita não reforçada. Adições de 20% de partículas de zircônia (em volume) aumentam a tenacidade em torno de 1,5 vezes em relação a mulita não reforçada. Porém quando a mulita foi reforçada com 20% vol. de SiC e 20% vol. de partículas de ZrO<sub>2</sub> a tenacidade do compósito aumentou 3,4 vezes. Neste caso os mecanismos de tenacidade atuantes são independentes e são expressos pela adição dos mecanismos individuais. A resistência também aumenta no mesmo grau da tenacidade, porém o alinhamento do whiskers no compósito pode diminuir a resistência. Os whiskers distribuídos aleatoriamente contribuem para o aumento maior na tenacidade.

Claussen e Petzow<sup>52</sup> mostraram que adições de 20% vol. de whiskers de SiC e 15 % vol. de zircônia tetragonal a alumina apresentam um aumento significativo na tenacidade à fratura, 9 MPa (~3 vezes), em relação a alumina sem reforçamento (4,7 MPa), conforme tabela 2.2. Este aumento de tenacidade é superior a soma da tenacidade causada pelos dois incrementos individuais, SiC (3,8 MPa) ou ZrO<sub>2</sub> (1,5 MPa). Isto mostra que existe interação entre os mecanismos de tenacidade por transformação e reforçamento por whiskers na alumina.

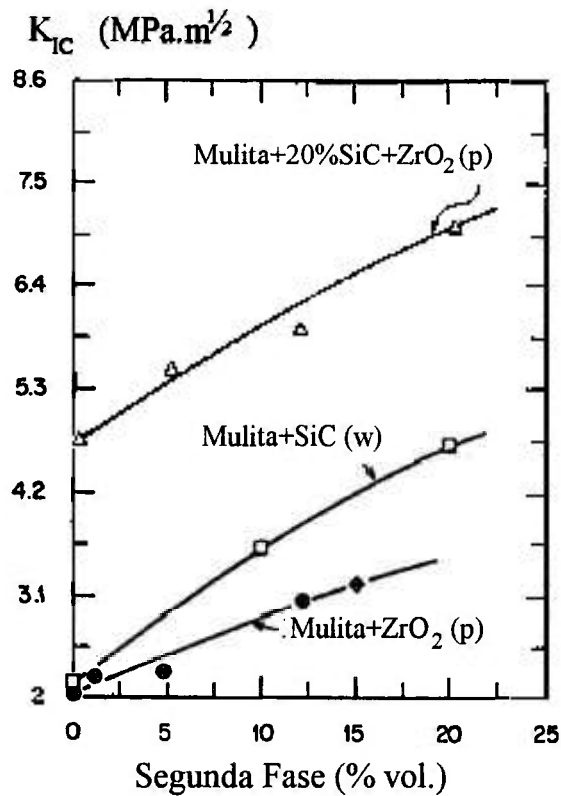


Figura 2.3 - Tenacidade à fratura em função da percentagem volumétrica de segunda fase nos compósitos de mulita com reforçamento de whiskers (w) de SiC, com e sem partículas (p) de zircônia<sup>88</sup>

Tabela 2.2 - Resistência a flexão e tenacidade dos compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZrO<sub>2</sub> e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub><sup>52</sup>

No.	Composição da matriz, % vol.	Whiskers	$K_{IC}$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Resistência MPa
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	4,7	520
2	$\text{Al}_2\text{O}_3$	+ 20 SiC	8,5	650
3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ZrO}_2(\text{t})^*$	-	6,2	1080
4	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ZrO}_2(\text{t})^*$	+ 20 SiC	13,5	700

Nota: \*15 % vol. de zircônia tetragonal

Uchiyama e col.<sup>64</sup> mostraram que a alumina com reforçamento de 25% vol. de whiskers de SiC e adição de 15% vol. de partículas de zircônia tetragonal aumenta em até 60% a tenacidade à fratura e 90% a resistência mecânica. Os gráficos das figuras 2.4 e 2.5 apresentam a variação da tenacidade à fratura e resistência mecânica do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> dos compósitos estudados por Uchiyama e col.<sup>64</sup>. Na figura 2.4, a porcentagem volumétrica de SiC de 25% é mantida constante e a de ZrO<sub>2</sub> varia de 0 a 15%. Observa-se que a tenacidade à fratura e resistência aumentam com o teor de zircônia. Na figura 2.5, a %vol. ZrO<sub>2</sub> é fixada em 15% e a de SiC varia de 0 a 35%. A tenacidade à fratura e resistência aumentam até valores máximos que correspondem à adições de 25% vol. SiC no compósito e a partir deste ponto as curvas mostram decréscimo destas propriedades. Os autores associaram este decréscimo com a dificuldade de misturar os whiskers na matriz de alumina, pois a relação entre o comprimento e o diâmetro do whisker era muito grande. A incorporação de ZrO<sub>2</sub> nos compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC abaixou a temperatura de sinterização de 1800 °C para 1600 °C, diminuiu o tamanho de grão da matriz de alumina e a morfologia da fratura tornou-se intergranular.

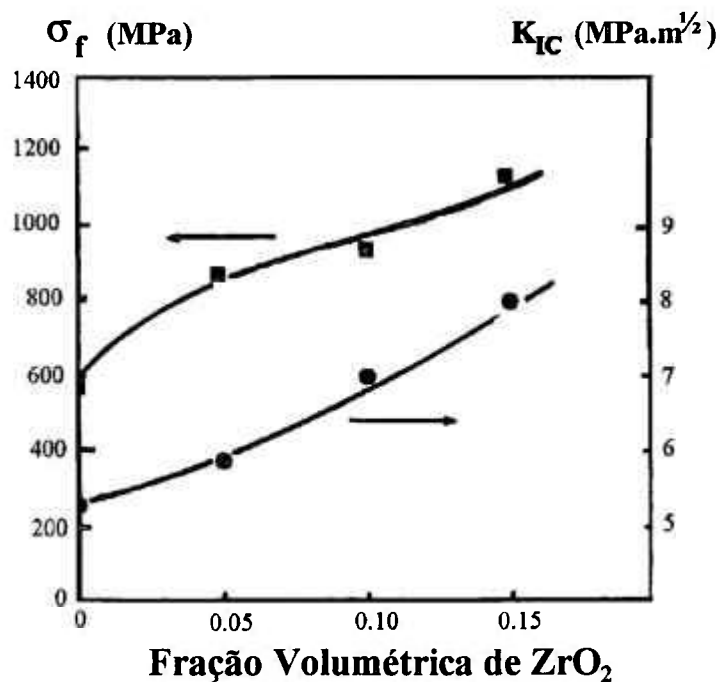


Figura 2.4 - Resistência mecânica e tenacidade à fratura do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> com 25% vol. SiC em função da fração volumétrica de ZrO<sub>2</sub><sup>64</sup>.

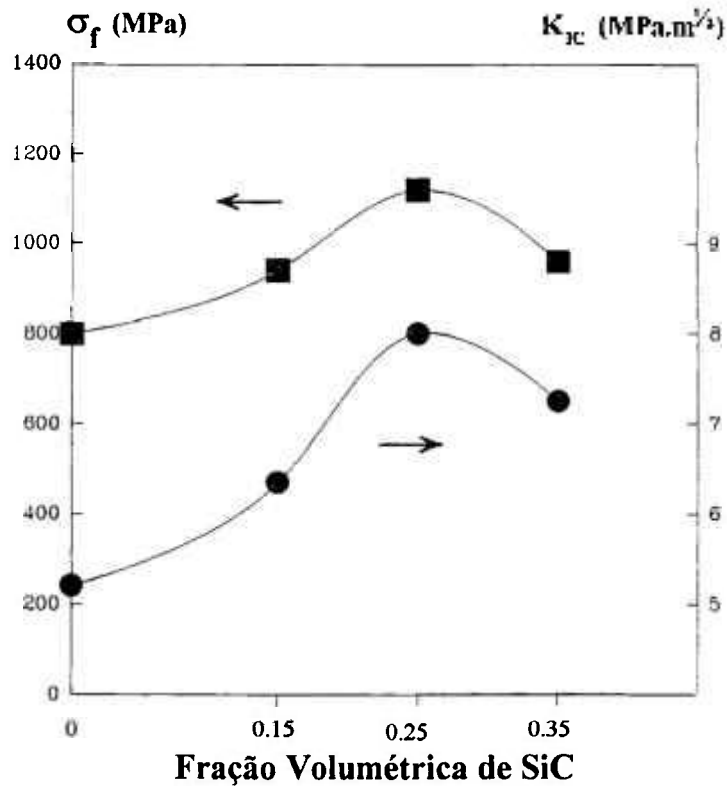


Figura 2.5 - Resistência mecânica e tenacidade à fratura do composto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  com 15% vol.  $\text{ZrO}_2$  em função da fração volumétrica de SiC<sup>64</sup>.

## 2.4 - Processamento de Compósitos Cerâmicos

O processamento dos compósitos cerâmica-cerâmica é um fator importante na obtenção de melhores propriedades mecânicas do material. A alumina tem sido empregada como matriz nos compósitos cerâmica-cerâmica utilizados a alta temperatura.

Os compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  têm sido densificados por prensagem a quente<sup>37,59,90-92</sup>. A vantagem da técnica de prensagem a quente está relacionada com a alta densificação do material. A pressão e temperatura aplicadas simultaneamente contribuem para diminuir o tempo e a temperatura para atingir altas densidades, quando comparada a sinterização sem pressão. Outra vantagem é o controle da microestrutura quanto ao

tamanho de grão e poro. A microestrutura também depende dos pós utilizados na obtenção dos compósitos.

Os compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  têm sido obtidos misturando-se os pós individualizados de cada componente, que são produzidos por processos químicos (Bayer, Acheson, fusão alcalina etc.)<sup>37</sup>.

O processo de preparação das misturas de pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  tem apresentado problemas de homogeneização do  $\text{ZrO}_2$  e do SiC, afetando a tenacidade à fratura do material. Métodos de dispersão são necessários, como ultrassom.

Métodos alternativos para a obtenção de misturas de pós para compósitos cerâmicos têm sido desenvolvidos, como deposição por vapor químico, sol-gel, reação por sinterização etc, com o objetivo de proporcionar um pó de alta pureza e fino<sup>8,37</sup>, contribuindo para melhores propriedades do material. Dentre os vários métodos pode-se destacar o de reação de sinterização. Este método tem sido empregado na obtenção do compósito mulita-zircônia a partir de alumina e zircônia<sup>93-97</sup>. O pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  também tem sido obtido por reação carbotérmica.

#### **2.4.1. - Matérias-primas para Reação Carbotérmica**

Os minerais aluminossilicatados são os materiais mais abundantes da crosta terrestre. Através de intemperismo químico, estes minerais se alteram formando os argilominerais que são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos<sup>98</sup>. Os argilominerais são os principais componentes

da fração argila, isto é da fração granulométrica de um sedimento de diâmetro equivalente inferior a 2  $\mu\text{m}$ . A fração argila pode conter outros minerais que não são argilominerais (ex: calcita, dolomita, quartzo, etc). A caulinita é um dos principais argilominerais de sedimentos (solos) tropicais, resultante de intenso intemperismo onde o produto residual é formado por óxidos de Al, Fe e Si. A caulinita tem larga utilização na indústria cerâmica e é composta por uma camada tetraédrica de sílica e uma octaédrica de alumina<sup>99</sup>.

Os argilominerais têm sido as principais matérias primas para fabricação de cerâmicas convencionais e têm despertado a atenção para seu uso nas cerâmicas avançadas. A reação carbotérmica de caulinita e de outros aluminossilicatos (ex: cianita, silimanita, pirofilita) pode produzir uma mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiC}$ <sup>100-102</sup>. As impurezas presentes na matéria prima tem apresentado vantagens e desvantagens na síntese carbotérmica. Como vantagem destaca-se o papel catalisador do ferro na formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$  a partir de caulinita<sup>103,104</sup>. Como desvantagem, o alto teor de ferro pode formar carbetos que são indesejáveis para o composto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$ .

Outros produtos de cerâmica avançada, como nitretos de silício,  $\beta$ -sialon, também têm sido obtidos através de reação carbotérmica, a partir de caulinita<sup>104-107</sup>.

A cianita tem sido também utilizada como precursor de reações carbotérmicas para obtenção de mistura de pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiC}$ <sup>2,69</sup>. A cianita é um aluminossilicato ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) de estrutura triclinica que apresenta como polimorfos a silimanita (ortorrômbica) e andaluzita (ortorrômbica). São minerais com hábitos prismáticos, de origem metamórfica, no qual a pressão e temperatura de formação define o campo de estabilidade de cada um dos minerais. Cianita é formada a baixa temperatura e alta pressão. Geologicamente, associada a cianita, pode ocorrer a formação de um mineral relativamente raro, pirofilita  $\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ , que também já foi utilizado para obter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$  por reação carbotérmica<sup>2,69,102</sup>. A pirofilita é

um filosilicato que tem estrutura parecida com a do talco,  $Mg(Si_2O_5)_2(OH)_2$ . A pirofilita é o mineral principal de uma rocha chamada agalmatolito cujas reservas brasileiras situam-se em torno de 6.200.000 t e a produção anual, quase constante desde 1985, de 110.000 t é restrita aos depósitos mineiros. A pirofilita compete com o talco no mercado de cargas para plásticos, tintas e borrachas.

Outro precursor utilizado na reação carbotérmica é o carbono. A escolha do tipo de carbono é importante para a reatividade e a morfologia do SiC formado no compósito  $Al_2O_3$ -SiC. Plaquetas hexagonais ou fibras de grafita conferem diferentes formas ao SiC obtido na reação carbotérmica<sup>2,69,108</sup>.

A zirconita também tem sido utilizada como matéria-prima para obtenção de pó de zircônia de alta pureza através de reação carbotérmica<sup>14</sup>. A zirconita ou zircão ( $ZrSiO_4$ ) é um mineral acessório de estrutura tetragonal, abundante em rochas ígneas e apresenta-se normalmente em cristais bipiramidais bem formados em pegmatitos. Por causa de sua alta resistência ao intemperismo, a zirconita se acumula em depósitos residuais de areias de praias e rios juntamente com outros minerais pesados (ex: monazita -  $(Ce,La,Th)PO_4$ , ilmenita -  $FeTiO_3$ , rutilo -  $TiO_2$  etc.)<sup>99</sup>.

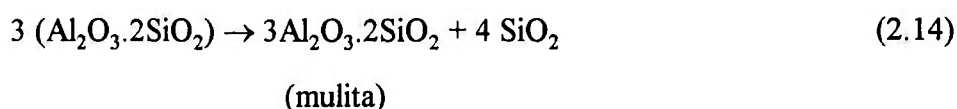
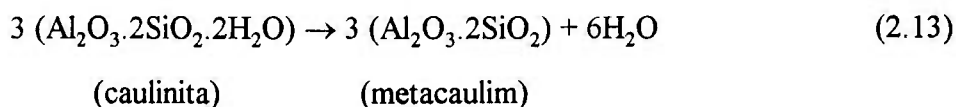
O consumo nacional de zirconita (da ordem de 40.000 t/a) é basicamente para uso como refratário em areia de fundição. As reservas nacionais de minérios de zircônio alcançam cerca de 2 milhões de toneladas, estando grande parte associadas às areias monazíticas do litoral brasileiro, ao depósito de rocha alcalina de Poços de Caldas e aos depósitos de cassiterita da Amazônia<sup>108,109</sup>. O preço internacional da zirconita beneficiada para uso cerâmico em geral ou específico para refratário é da ordem de US\$ 300/t<sup>110</sup>.

Apesar da zirconita ser mundialmente conhecida como o principal minério de zircônio, com cerca de 67% de óxido de zircônio, a badeleita ( $ZrO_2$ ), um mineral raro, é minerado comercialmente na África do Sul. A badeleita ocorre no Brasil, em Poços de Caldas, misturada com zirconita na rocha conhecida como caldasito<sup>111</sup>.

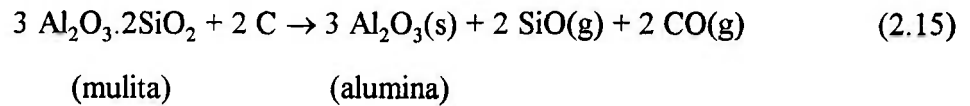
A zircônia é produzida no Brasil a partir da zirconita, somente em escala piloto pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por meio de fusão alcalina. A zircônia ainda tem participação muito modesta no mercado nacional com consumo de 1 a 1,5 t/a para uso em alguns tipos de cerâmicas avançadas. A zircônia de maior pureza (importada) alcança preço de US\$ 11/kg, enquanto aquela de menor qualidade é vendida por US\$ 3/kg<sup>18</sup>.

#### 2.4.2 - Reação Carbotérmica de Aluminosilicatos

O entendimento das reações químicas intermediárias que ocorrem durante a reação carbotérmica de aluminosilicatos traz grande contribuição para formulação de novos compósitos cerâmicos. No caso da reação carbotérmica da caulinita, observa-se que o primeiro passo da reação é marcado pela desidratação deste argilomineral transformando-o em metacaulim ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) à temperatura entre 500 °C e 950 °C, de acordo com a equação 2.13. Em seguida, entre 1000 °C e 1200 °C, ocorre a decomposição do metacaulim formando mulita e sílica livre<sup>37,69</sup>, conforme a equação 2.14.



A mulita reage com carbono em torno de 1350 °C formando alumina, com conseqüente redução da sílica a monóxido de silício gasoso (equação 2.15)<sup>102,112</sup>.



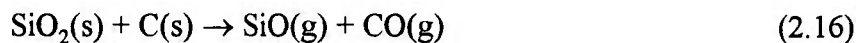
Khalafalla e Haas<sup>113</sup> mostraram que a capacidade de redução carbotérmica de silicatos à baixa pressão, 0.01 torr, (1,3 Pa) e temperaturas da ordem de 1400 °C, é dependente da composição química do precursor, embora seja praticamente independente da estrutura do silicato. A capacidade de redução carbotérmica aumenta com o teor de sílica. Silicatos que mantêm sua forma sólida até a temperatura de redução são reduzidos mais rapidamente do que aqueles que se fundem. Isto pode ser atribuído a diminuição do contato interfacial entre o silicato fundido e a grafita (ou outro redutor sólido). Esta, por ser mais leve, flutua na fase líquida<sup>102,113</sup>.

### 2.4.3 - Redução Carbotérmica da Sílica

A redução da sílica dos aluminosilicatos pelo carbono ocorre na faixa de temperatura entre 1300 e 1500 °C<sup>101,102,113</sup>.

Estudos têm mostrado que a redução carbotérmica da sílica ocorre, principalmente, através do produto intermediário, monóxido de silício (SiO) gasoso. O mecanismo de formação do SiO é ainda bastante discutido<sup>102,112,114,115</sup>.

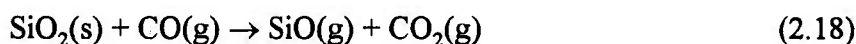
Weimer e col.<sup>114</sup> verificaram que a reação sólido-sólido entre sílica e carbono à pressão atmosférica ocorre a temperaturas superiores a 1752 °C, formando o monóxido de silício (SiO), equação 2.16.



A geração de SiO também pode ser resultado da dissociação de SiO<sub>2</sub>, de acordo com a equação 2.17:



O SiO (g) pode ainda ser formado pela redução sólido-gás, conforme equação 2.18.



As energias livre da geração de SiO via mecanismo sólido-sólido (eq. 2.16), dissociação de SiO<sub>2</sub> (eq. 2.17) e sólido-gás (eq. 2.18) são mostradas na figura 2.6. Os dados de energia livre indicam que o SiO é gerado preferencialmente pela equação 2.16, quando comparado às reações 2.17 e 2.18. Observa-se que na ausência do contato direto carbono e sílica, o SiO pode ser formado pelas reações equações 2.17 e 2.18. Para pressão de SiO entre 0,1 e 0,9 atm (10<sup>4</sup> Pa e 9·10<sup>4</sup> Pa) e temperatura de 1527 °C, as reações 2.17 e 2.18 podem ocorrer quando a pressão de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> forem muito baixas, da ordem de 10<sup>-20</sup> e 10<sup>-6</sup> atm (10<sup>-15</sup> Pa, 10<sup>-1</sup> Pa) respectivamente<sup>116</sup>, tornando a energia livre negativa (ΔG<0).

O monóxido de carbono (CO) pode ser gerado pelas equações 2.19 e 2.20. A figura 2.6 também mostra a variação da energia livre com a temperatura destas reações.





A redução da pressão parcial de CO favorece as reações de formação de monóxido de silício a temperaturas mais baixas, por exemplo 1350 °C.

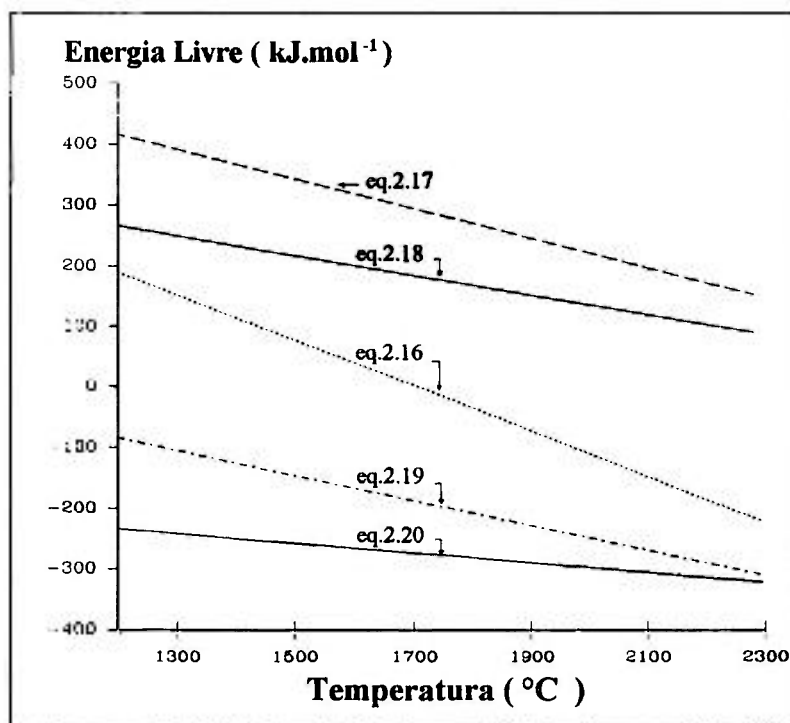
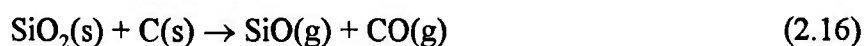
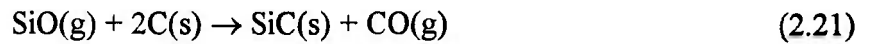


Figura 2.6 - Energias livres em função da temperatura das equações 2.16 a 2.20<sup>114</sup>.

#### 2.4.4 - Formação de Carbeto de Silício

A formação do carbeto de silício beta é bem documentada<sup>102,115-119</sup>. Weimer e col.<sup>114</sup> estudaram a cinética de formação do carbeto de silício beta a partir de reação carbotérmica, utilizando sílica e carbono como precursores. O mecanismo de reação mais provável para a formação do SiC é através da redução do produto intermediário, monóxido de silício gasoso (SiO), de acordo com as equações 2.16 e 2.21.





A variação de energia livre com a temperatura para as equações 2.16 e 2.21 na faixa de temperatura de 1227 °C a 2227 °C e pressão atmosférica é mostrada na figura 2.7. A geração de SiO através da reação eq. 2.16 ocorre espontaneamente a partir de 1752 °C. A reação expressa pela equação 2.21 é espontânea ao longo do espectro de temperatura.

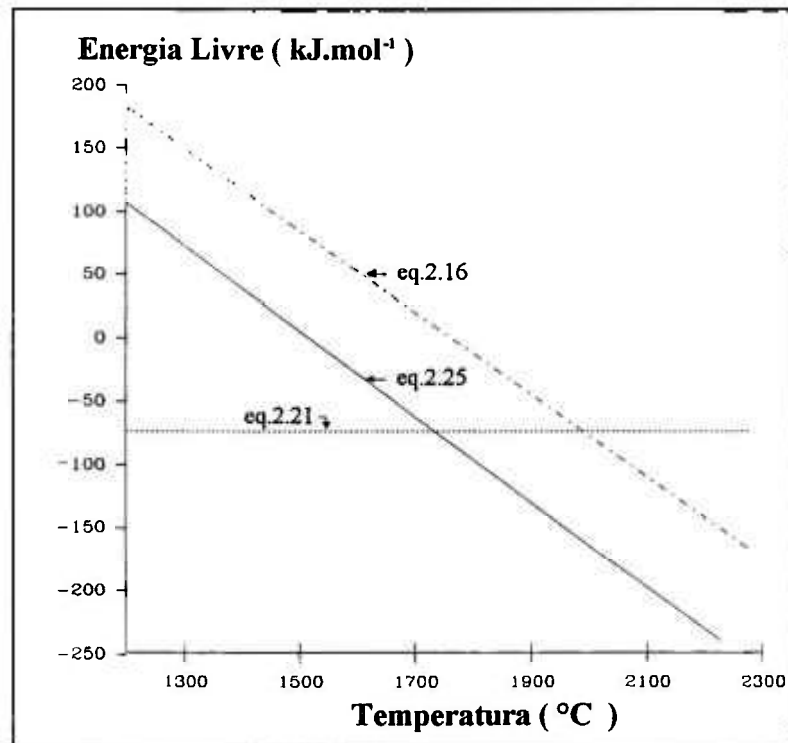
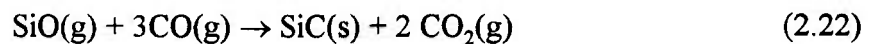
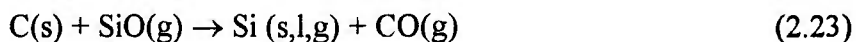


Figura 2.7 - Energias livres em função da temperatura das equações 2.16, 2.21 e 2.25<sup>114</sup>.

O monóxido de silício é reduzido a carvão de silício<sup>69,114</sup> também pelo monóxido de carbono (CO) como mostra a equação 2.22:



O SiC pode também resultar da redução carbotérmica de SiO a silício metálico conforme as equações 2.23 e 2.24:



As energias livres das equações 2.19 e 2.21 a 2.24 são mostradas na figura 2.8. Verifica-se que a reação de síntese de SiC por intermédio de SiO e CO (equação 2.22) não é favorecida na faixa de temperatura de 1227 a 2227 °C. A reação 2.22 torna-se espontânea a temperaturas inferiores a 927 °C<sup>108</sup>. Observa-se na figura 2.8 que a formação de SiC através da, redução do SiO (g) pelo carbono, equação 2.21, é a mais favorecida em relação as equações 2.22 e 2.24.

A formação de SiC a partir do silício metálico (g) é uma etapa considerada por alguns autores<sup>119,120</sup>, mas desprezada por Weimer e col.<sup>114</sup> pelo fato de que a pressão parcial de Si (g) é insignificante quando comparada com a pressão de SiO (g). Portanto a reação predominante para a formação de SiC é expressa pela equação 2.25, que é a representação da soma das equações 2.16 e 2.21. A figura 2.7 apresenta a variação da energia livre com a temperatura para a equação geral de formação de SiC, equação 2.25.



Weimer e col.<sup>114</sup> mostraram que a equação 2.22 ocorre pela formação de SiO(g) gerado pela equação 2.16, quando as partículas de carbono e sílica estão em contacto. O CO produzido reduz SiO<sub>2</sub> para formar o SiO, conforme equação 2.18. O CO<sub>2</sub> gerado reage com o carbono (equação 2.19) formando CO, que torna a reagir com SiO<sub>2</sub>, equação 2.18.

A redução da pressão parcial de CO permite que a equação 2.25 ocorra em temperaturas menores, devido o favorecimento da geração de SiO pela equação 2.16.

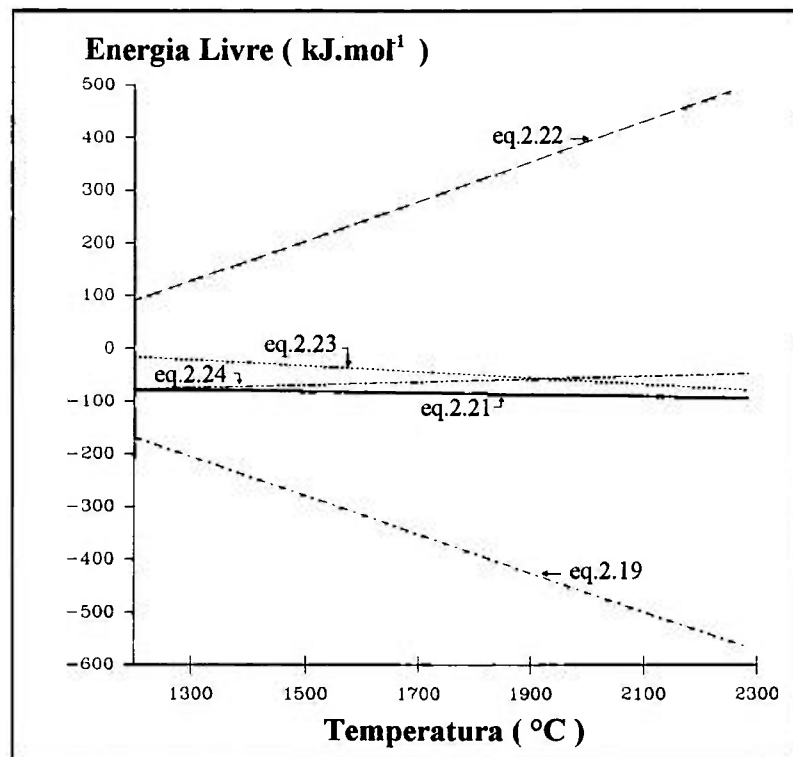
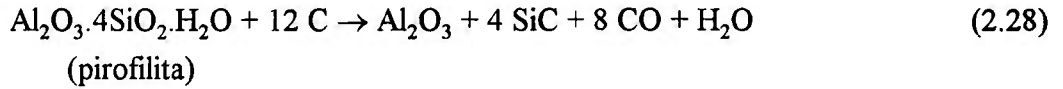
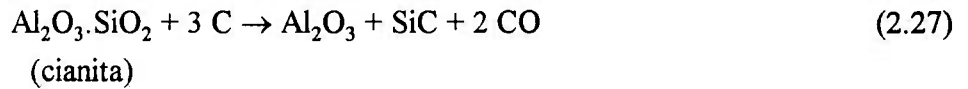
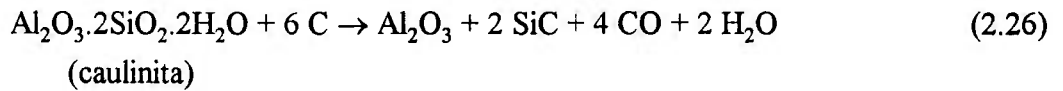


Figura 2.8 - Energias livres em função da temperatura das equações 2.19 e 2.21 a 2.24<sup>114</sup>.

#### 2.4.5 - Formação da Mistura Alumina e Carbeto de Silício

A obtenção de pó da mistura alumina e carbeto de silício através de reação carbotérmica, utilizando aluminossilicatos como precursores foi estudada por vários autores<sup>101,102,121</sup>. Bechtold e col.<sup>102</sup> estudaram a reação carbotérmica de caulinita com o objetivo de separar SiC da alumina. Kimura e col.<sup>101</sup> tentaram produzir o pó do composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC a partir de sericita, que é um aluminossilicato alcalino (KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH,F)<sub>2</sub>). Bentsen e col.<sup>121</sup> estudaram a termodinâmica de formação de SiC a partir da mulita.

Chaklader e col.<sup>2,13,69</sup> mostraram que alumina e carbeto de silício podem ser obtidos a partir da reação carbotérmica de aluminossilicatos como caulinita, pirofilita e cianita de acordo com as seguintes reações (equações 2.26 a 2.28):



As equações estequiométricas 2.26, 2.27 e 2.28 produzem compósitos com teores de carбето de silício variando de 28 a 61% em peso, sendo que a reação carbotérmica utilizando pirofilita produz o maior teor de carбето de silício. O teor de carбето de silício no compósito pode variar, utilizando-se diferentes misturas de reagentes (aluminossilicatos).

Os pós dos compósitos cerâmicos são obtidos em forno de indução, à temperatura de cerca de 1500 °C e atmosfera de argônio. Chaklader e col.<sup>2,13,69</sup> também observaram a formação de mulita como fase intermediária na obtenção do pó do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC, conforme equação 2.14. A reação carbotérmica para a produção da mistura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC na forma de pó envolve perda de massa, conforme as equações 2.26 a 2.28. Por exemplo, na reação de caulinita e carbono, equação 2.15, ocorre perda de massa em torno de 37%. O pó do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC obtido a partir de reação carbotérmica de aluminossilicatos não tem apresentado significantes teores de impurezas. Os aluminossilicatos possuem óxidos como CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O que podem afetar a qualidade do produto final e conseqüentemente seu uso com cerâmica avançada. Os elementos alcalinos e alcalinos terrosos são removidos durante a síntese carbotérmica quase que totalmente por vaporização. Chaklader e col.<sup>103</sup> obtiveram o pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC com teores de impurezas inferiores a 0,1% em peso, apesar de partir de caulinita com teores de óxidos alcalinos e alcalinos terroso da ordem de 2,4%. Kimura e col.<sup>101</sup>, também não detectaram impurezas no pó Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC obtido por reação carbotérmica de sericita.

## 2.5 - Formação da Zircônia a Partir de Zirconita

Os processos químicos mais comumente empregados na extração de  $ZrO_2$  de concentrado de zirconita são basicamente<sup>122,123</sup>:

- Fusão alcalina,
- Cloração e
- Decomposição térmica.

A lixiviação direta de concentrados de zirconita com ácido sulfúrico se mostrou um processo de baixo rendimento, não sendo aplicável industrialmente<sup>124</sup>.

A fusão alcalina é o processo mais utilizado no mundo e consiste basicamente na abertura da zirconita com soda cáustica (ou carbonato de sódio) à temperatura de 500-700 °C. O silicato de sódio formado é solubilizado em água e a parte insolúvel, composta de zirconato de sódio, é filtrada para ser atacada por ácido sulfúrico ou clorídrico. O sulfato básico de zircônio é precipitado com sulfato de amônio a partir da solução de oxiclreto de zircônio quando a linha clorídrica é adotada. O sulfato básico é convertido a hidróxido de zircônio que após a calcinação transforma-se em zircônia<sup>109</sup>.

A cloração de zirconita é um processo industrial que consiste na passagem de gás cloro a 900 °C por uma mistura pelletizada de zirconita e carvão ou outra fonte de carbono, como por exemplo açúcar<sup>125</sup>. Os cloretos obtidos são voláteis e condensados sequencialmente. O tetracloreto de zircônio (contendo háfnio) é solubilizado obtendo-se o oxiclreto de zircônio<sup>126</sup> que segue a rota de obtenção da zircônia descrita no processo de fusão alcalina.

O processo de decomposição térmica a 1500 °C da zirconita, transformando-a em zircônia e monóxido de silício, pode ser conduzido em forno elétrico ou tocha de plasma. Três empresas norte-americanas, Corning, Norton e Tam, utilizam comercialmente o processo térmico de obtenção de zircônia<sup>126,127</sup>. Em presença de carbono, o carbeto de zircônio é formado no forno elétrico. Este composto tem ponto de fusão de 3530 °C e é usado como abrasivo<sup>128</sup>.

Uma nova rota de fabricação de zircônia a partir de reação carbotérmica de zirconita, sob baixa pressão, foi proposta por Funahashi e col.<sup>14</sup>. Briquetes de zirconita e carbono com granulometria de 1 µm, atmosfera de argônio, pressão de 10 a 10<sup>5</sup> Pa (10<sup>-4</sup> a 1 atm), temperatura entre 1227 e 1727 °C e tempo de 2 horas foram empregados. A redução carbotérmica de zirconita pode gerar zircônia ou carbeto de zircônio<sup>14</sup>, conforme as equações 2.29 e 2.30.



A termodinâmica mostra que a reação 2.30, para a formação de ZrC, é ligeiramente mais estável que a reação 2.29, para a formação de ZrO<sub>2</sub>, considerando a pressão atmosférica. Os resultados obtidos por Funahashi e col.<sup>14</sup> mostram que a dissociação da sílica (SiO<sub>2</sub>) da zirconita depende da pressão do sistema onde se processa a reação, favorecendo a equação 2.29 (ZrO<sub>2</sub>). A dissociação da sílica ocorre a 1500 °C, na pressão de 10<sup>3</sup> Pa (10<sup>-2</sup> atm). Esses autores obtiveram ZrO<sub>2</sub> associada ao ZrC na redução carbotérmica da zirconita. Uma etapa de oxidação a cerca de 800 °C foi utilizada para a transformação de ZrC em ZrO<sub>2</sub>. Sob baixas pressões, as impurezas da zirconita, tais como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O foram eliminadas. Os autores<sup>14</sup> associaram este fato a formação de metais ou sub-óxidos com alta pressão de vapor. A reação carbotérmica da zirconita à baixa pressão contribui para a

aceleração da dissociação da sílica e formação de SiO (g) obtendo pó de zircônia de alta pureza (99,8%) e tamanho de partícula inferior a 1 $\mu$ m.

## 2.6 - Oxidação de Carbetos de Zircônio

A oxidação do ZrC tem recebido pouca atenção de pesquisadores, embora seja um assunto controverso<sup>129-133</sup>. Bartlett e col.<sup>129</sup> estudaram a oxidação do pó de ZrC na faixa de temperatura entre 450 e 580 °C e pressão de oxigênio variando de 6,5 x 10<sup>5</sup> a 1 x 10<sup>5</sup> Pa. As medidas de ganho de peso na oxidação foram utilizadas para determinar a taxa de oxidação, através de análise termogravimétrica. O efeito do vapor d'água também foi estudado por Bartlett e col.<sup>129</sup> que constataram aceleração na taxa de oxidação. Este aumento é proporcional à pressão de vapor d'água.

A formação de um composto de oxicarbeto de zircônio - Zr(C<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>) na superfície das partículas de ZrC foi proposta por Bartlett e col.<sup>129</sup> como mecanismo de oxidação do ZrC. Kuriakose e Margrave<sup>130</sup>, também observaram a formação de um filme passivador composto por Zr-O-C que controla a difusão de oxigênio na reação de oxidação do ZrC.

### **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 - Matérias-Primas**

Para a síntese do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  foram utilizados como precursores caulinita, cianita, zirconita e carbono. Empregou-se caulinita da Georgia, cianita de Dillwyn, Virginia, zirconita comercializado pela Metal & Thermit Chemicals Corp., New Jersey e carbono na forma de negro de fumo, grau analítico, fornecido pela Anachemia Ltd. Para a estabilização da zircônia na forma tetragonal, obtida durante o processamento, foi utilizado ítria, grau analítico da Anachemia Ltd. Para a oxidação do ZrC formado durante a reação carbotérmica foi necessária a adição de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), grau analítico.

A análise química dos minerais precursores foi realizada por fluorescência de raios-x. Os resultados são mostrados na tabela 3.1. A caulinita, cianita e zirconita apresentam tamanhos de partículas de 1,8, 8,0, 1,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

#### **3.2 - Obtenção do Pó**

##### **3.2.1 - Preparação dos Pós para Reação Carbotérmica**

A reação carbotérmica se processou a partir da mistura compactada dos precursores. As matérias-primas foram cominuidas em moinho de bolas de porcelana, a seco

por 5 horas, com a finalidade de homogenizar e obter partículas menores que 1  $\mu\text{m}$  para mistura zirconita, carbono e caulinita e 2.5  $\mu\text{m}$  para zirconita, carbono e cianita. Após moagem, 32 gramas do pó moído foram compactados em forma de pastilha com diâmetro de 50,7 mm e altura de 10 mm. A compactação ocorreu em prensa hidráulica, uniaxial, exercendo-se pressão de 62 MPa. A figura 3.1 mostra os reagentes compactados antes de entrarem no forno de indução para a reação carbotérmica.

Tabela 3.1 - Composição química da caulinita, cianita e zirconita.

<b>Substância</b>	<b>Caulinita (% peso)</b>	<b>Cianita (% peso)</b>	<b>Zirconita (% peso)</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	38,74	57,56	0,01
$\text{SiO}_2$	44,54	39,87	33,99
$\text{CaO}$	0,19	0,11	0,03
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,52	0,75	0,01
$\text{MgO}$	0,05	0,15	0,01
$\text{K}_2\text{O}$	0,16	0,05	0,01
$\text{Na}_2\text{O}$	0,05	0,07	0,01
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,12	0,17	0,11
$\text{TiO}_2$	1,63	1,26	0,11
$\text{MnO}$	-		0,03
$\text{BaO}$	-		0,01
$\text{ZrO}_2$	-		65,67
$\text{H}_2\text{O}$	14,0		-

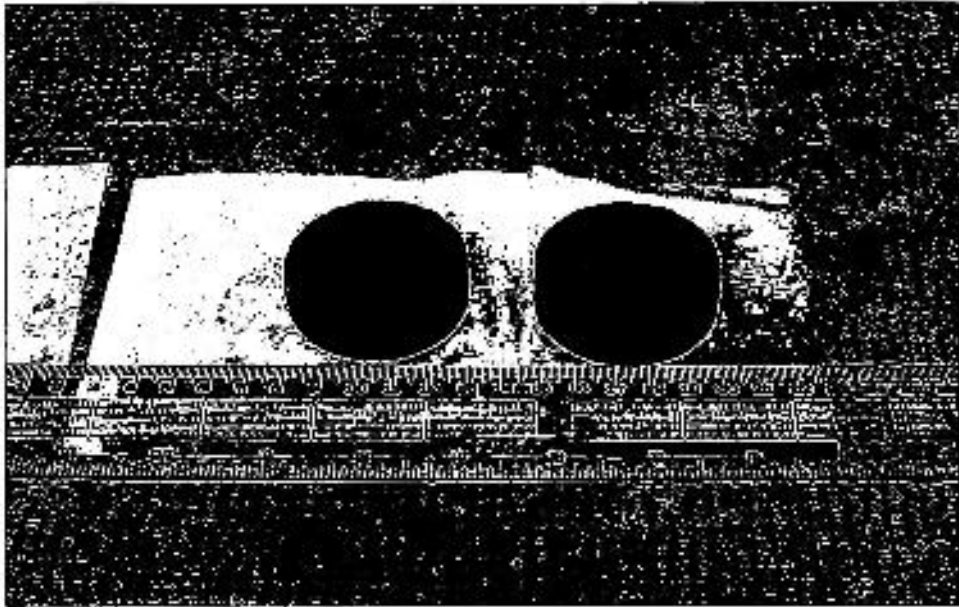


Figura 3.1 - Matérias-primas compactadas para a síntese carbotérmica

### 3.2.2 - Síntese Carbotérmica

A síntese carbotérmica foi realizada em forno de indução, com potência máxima de 13 kW, projetado e construído no Dept. of Metals and Materials Engineering, University of British Columbia. Este forno pode ser considerado um sistema aberto, onde os gases eram eliminados por um tubo de borracha de silicone colocado em sua tampa e conectado a um exaustor, como mostram as figuras 3.2a e 3.2b. A síntese carbotérmica foi realizada em atmosfera de argônio, com uma vazão de  $\sim 720 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  injetado na parte inferior do forno e  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  na parte superior. A taxa de aquecimento empregada foi de aproximadamente  $35 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Na síntese carbotérmica utilizou-se cadinho de grafita, com diâmetro de 61,5 mm e altura de 66,0 mm, com furos nas partes superior (tampa) e inferior, permitindo que o argônio fluísse no seu interior. Para melhor aproveitamento do forno, em alguns testes

foram colocadas duas pastilhas do pó prensado dos reagentes no cadinho, separadas por um disco de grafita de 2 mm de espessura. Mediu-se uma diferença de temperatura de 100 °C entre a pastilha inferior e a superior.

Para o estudo da obtenção do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  a partir da reação carbotérmica variou-se a temperatura de 1280 °C a 1590 °C e o tempo de 60 a 240 min. A temperatura foi medida através de um pirômetro de infravermelho, marca Mikron. As composições das misturas variaram, de 43,9 a 75% (em peso) para a caulinita, 35,8 a 73% para a cianita, 5 a 40% para a zirconita e 9,5 a 44,6% para o carbono. As porcentagens mencionadas nesse trabalho são sempre em relação ao peso, exceto quando explicitada a percentagem volumétrica, por % vol. Foram realizados 56 testes de síntese para o processamento dos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ .



Figura 3.2 - (a) Foto do forno de indução utilizado na síntese carbotérmica

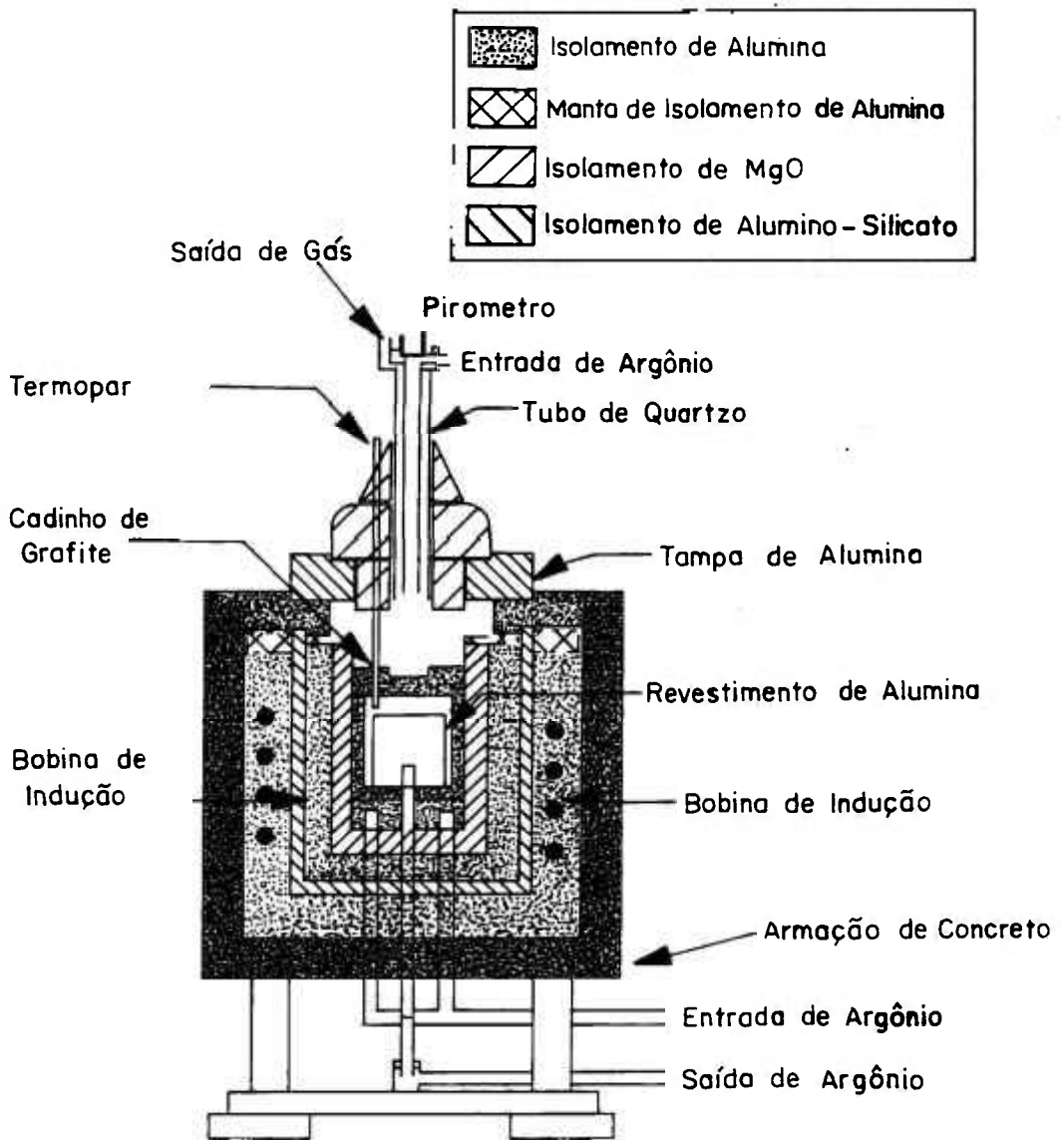


Figura 3.2 - (b) Esquema do forno de indução utilizado na síntese carbotérmica

Realizou-se também a síntese carbotérmica de 78,2% de caulinita e 21,8% de carbono utilizando a temperatura de 1500 °C e tempo de 60 minutos, para comparação da tenacidade à fratura dos compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ . As pastilhas foram pesadas antes e após a síntese em balança Metler com precisão de 0.001 grama, para avaliar o rendimento da reação carbotérmica através do peso. Após a síntese carbotérmica as pastilhas foram desagregadas manualmente em almofariz de ágata.

### 3.2.3 - Oxidação do Pó

Os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  não puderam ser obtidos diretamente da reação carbotérmica de silicatos, pois ocorre a formação preferencial de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  nas condições utilizadas. Uma etapa adicional de oxidação foi necessária para transformar o carbeto de zircônio em zircônia<sup>129,130</sup>.

Os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ , SiC e ZrC foram utilizados no estudo de oxidação. Para isto, empregou-se  $\beta\text{-SiC}$  (0,5  $\mu\text{m}$ ) e ZrC de grau analítico e pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ , obtidos a partir de reação carbotérmica de caulinita e cianita e zirconita, respectivamente.

Os testes de oxidação foram conduzidos em equipamento de análise termogravimétrica (ATG), marca Perkin Elmer modelo TGS2, com injeção de oxigênio ou ar. Utilizou-se aproximadamente 26 mg de cada material para todas as ATG.

Alguns testes de oxidação também foram realizados em forno elétrico com injeção de oxigênio ou ar, para ajustar os parâmetros de tempo e temperatura obtidos na ATG.

No estudo de oxidação dos pós de SiC, ZrC,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  o tempo variou de 15 a 1080 minutos e a temperatura de 700 a 950 °C. A oxidação em forno elétrico foi realizada com injeção de ar ou oxigênio. O pó do composto foi misturado com água e espalhado no interior de um tubo de alumina de diâmetro de 60 mm para a oxidação.

Para acelerar a reação de oxidação do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  utilizou-se um agente oxidante forte. Empregou-se o  $\text{KNO}_3$  como oxidante.

Na oxidação em forno elétrico do pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ , utilizou-se diferentes teores do agente oxidante  $\text{KNO}_3$ , 50% e 20% em peso, temperaturas de 900 °C, 700 °C, e 500 °C e o tempo variou de 120 a 240 minutos.

O tempo para a oxidação total do  $\text{ZrC}$ , utilizando  $\text{KNO}_3$ , foi estabelecido interrompendo-se a reação de oxidação de 10 g de  $\text{ZrC}$  puro a cada uma hora e analisando-se as fases formadas por difração de raios-x, até o  $\text{ZrC}$  não ser mais detectado em DRX e observar somente o  $\text{ZrO}_2$ .

A oxidação do  $\text{ZrC}$  e  $\text{SiC}$  utilizando-se  $\text{KNO}_3$  também foi estudada por análise termogravimétrica. Para isto foram feitas ATG, misturando-se 20% de  $\text{KNO}_3$  nas amostras dos pós puros de  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrC}$  e do pó da mistura  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ .

### **3.3 - Densificação do Compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$**

As misturas utilizadas na densificação dos compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  foram somente as provenientes da reação carbotérmica de caulinita e zirconita.

A partir das diferentes composições de caulinita e zirconita empregadas para obtenção da mistura dos pós  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ , foram escolhidas três composições para o estudo do efeito do teor de zircônia na tenacidade à fratura. Para cada composição foram prensadas a quente três amostras. As seguintes composições foram empregadas na

densificação: 43,9, 51,6 e 70,2% de caulinita; 31,4, 24,4 e 8,5% de zirconita; 24,7, 24,0 e 21,3% de carbono, respectivamente.

A zircônia foi mantida na estrutura tetragonal com adição de aproximadamente 5% molar de ítria em relação ao número de moles de zircônia. A homogeneização da mistura do pó com a ítria foi feita em moinho vibratório, marca Spex, com água por 15 min. A mistura foi seca em estufa a uma temperatura de 200 °C.

Para a densificação das misturas utilizou-se prensagem uniaxial a quente. A figura 3.3 apresenta a prensa empregada. Os pós foram prensados a quente em forma de pastilha ( $\varnothing$  20 mm, 4 g) em matriz de grafita e revestido com 1 g de alumina (diâmetro médio de 30  $\mu$ m) na parte superior e inferior, para evitar o contato do pó com os punções de grafita.



Figura 3.3 - Prensa uniaxial a quente para densificação do composto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$

A figura 3.4 apresenta a matriz e os punções utilizados na densificação do compósito. As prensagens a quente foram realizadas em atmosfera de argônio sob uma pressão de 20 MPa por 90 min e temperatura em torno de 1800 °C. Utilizou-se uma taxa média de aquecimento de 32 °C·min<sup>-1</sup> até a temperatura de 1650 °C, diminuindo-se para 5 °C·min<sup>-1</sup> até a temperatura de densificação desejada. No resfriamento a taxa empregada foi de 4 °C·min<sup>-1</sup> até a temperatura de 1650 °C, em seguida aumentando para 7 °C·min<sup>-1</sup> até 1300 °C e após 25 °C·min<sup>-1</sup> até alcançar a temperatura ambiente. Após a densificação as camadas protetoras de alumina, inferior e superior, aderidas nas superfícies das amostras foram removidas por meio de desbaste, em discos adiamantados de 40 e 20µm. Para o estudo da densificação do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrO<sub>2</sub> foram realizadas 33 prensagens a quente.

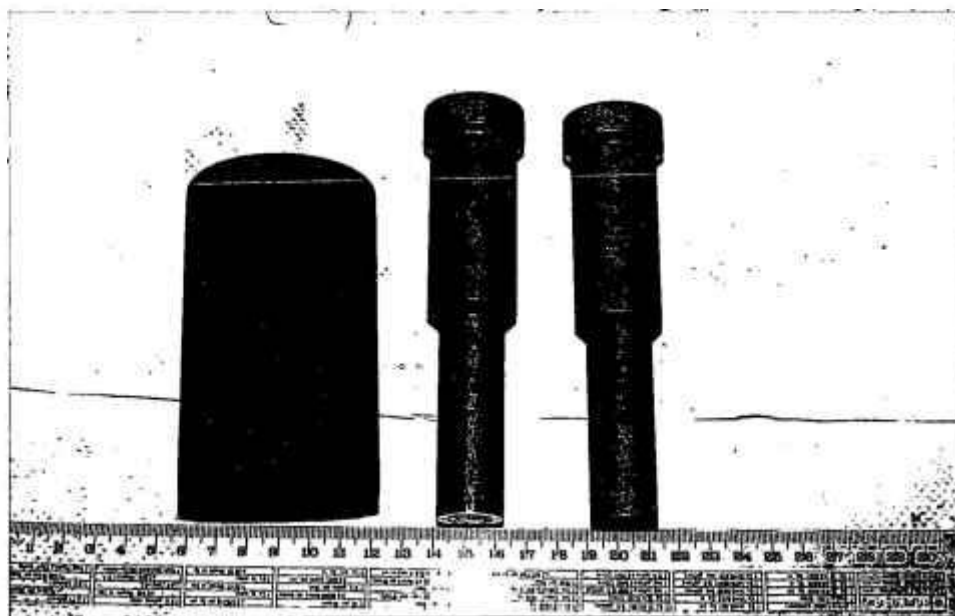


Figura 3.4 - Matriz e punções utilizados na densificação do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrO<sub>2</sub>

### 3.4 - Caracterização Física

#### 3.4.1 - Análise por Difração de Raios-X

As fases intermediárias e finais obtidas nas reações carbotérmicas, na etapa de oxidação e na densificação foram identificadas pelo método de difração de raios-x, utilizando-se difratógrafo Philips com goniômetro vertical e radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

Um estudo detalhado para identificar a estrutura da zircônia, tetragonal ou cúbica, formada na etapa de oxidação foi feito através de difração de raios-x. Para isto foi utilizado o ângulo de  $2\theta$  na faixa de  $72$  a  $76^\circ$  e velocidade de goniômetro de  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

A difratometria de raios-x também foi utilizada para quantificar as fases formadas nos pós do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  obtidos na reação carbotérmica, empregando-se o método do padrão interno com fluorita. Para tanto foram levantadas curvas de calibração e o método foi comparado com a análise termogravimétrica e com o balanço estequiométrico das equações. O Apêndice 1 detalha o método empregado e os resultados obtidos.

#### 3.4.2 - Análise Granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica das partículas dos reagentes e dos produtos obtidos nas reações carbotérmicas e na etapa de oxidação foi realizada num analisador de tamanho de partículas Horiba Capa 700, que emprega o método de luz transmitida. O dispersante utilizado foi solução de hexametáfosfato de sódio.

### 3.4.3 - Determinação de Densidade

A densidade das amostras prensadas a quente foi determinada pelo método de Archimedes. A densidade teórica foi calculada a partir das composições obtidas no pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ , sabendo-se que ocorre um aumento de 19,4% em peso na oxidação do ZrC. Para isto, utilizou-se as concentrações de alumina, carbetto de silício e carbetto de zircônio obtidas nos produtos finais das reações carbotérmicas. Estas concentrações foram determinadas através de análise quantitativa por difração de raios-x, empregando-se o método do padrão interno, conforme Apêndice 1. As densidades teóricas utilizadas de acordo com a literatura foram  $3,97 \text{ g/cm}^3$  para a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3,21 \text{ g/cm}^3$  para o SiC e  $5,89 \text{ g/cm}^3$  para a zirconia (média entre a densidade da zircônia monoclínica,  $5,68 \text{ g/cm}^3$ , e a zircônia tetragonal,  $6,10 \text{ g/cm}^3$ )<sup>37</sup>.

### 3.4.4 - Análise Microscópica

A morfologia dos pós  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ , produtos das reações carbotérmicas e da etapa de oxidação, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, em microscópio Hitachi 5-570, com espectroscopia de energia dispersiva de raios-x fluorescentes. Utilizou-se também microscopia eletrônica de transmissão, em equipamento Philips CM200, para complementar o estudo de identificação de fases dos produtos.

A microestrutura dos pós densificados a quente também foi estudada em microscópio óptico Olympus AH3, eletrônico de varredura e transmissão. Por microscopia ótica e eletrônica de varredura observaram-se as superfícies polidas das amostras, preparadas em discos adiantados de 40 e 20  $\mu\text{m}$  e pastas de diamante de 15, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

No microscópio eletrônico de transmissão (MET) verificou-se a presença de fases não identificadas por difração de raios-x. As amostras para a MET foram preparadas por desbaste mecânico (dimpler) e iônico ( canhão de ions - 5 kV).

Utilizou-se microanálise por espectroscopia de energia dispersiva para avaliar a distribuição das fases presentes tanto nos pós dos produtos da reação carbotérmica e oxidação, assim como nas amostras densificadas.

### **3.5 - Determinação da Tenacidade à Fratura**

A tenacidade à fratura foi determinada utilizando-se o método da indentação Vickers. Quatorze indentações foram realizadas na superfície polida de cada amostra em um microdurômetro Wolpert . Utilizou-se três amostras de cada composição (8,5, 24,4 e 31,4% de zirconita). Os testes de microdureza Vickers empregaram uma carga de 29,4 N e um tempo de aplicação de 10 segundos, em todas as amostras. As indentações foram realizadas ao longo do diâmetro das amostras. O valor de microdureza calculado para cada amostra foi o valor médio das quatorze medidas. A indentação foi realizada na direção paralela à direção de prensagem. A figura 3.5 mostra uma pastilha densificada e o local onde foram realizadas as indentações, que é a região marcada entre as linhas I e II. Sete indentações foram feitas em cada linha.

Os valores de tenacidade à fratura são expressos pelo fator de intensidade de tensão crítica ( $K_{IC}$ ), em  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , calculados conforme a equação proposta por Anstis e col.<sup>44</sup>:

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (3.1)$$

onde:

E: módulo de elasticidade, em GPa,

P: carga aplicada, em N,

C: soma do comprimento da trinca com a semi-diagonal Vickers, em m,

H: dureza Vickers expressa por  $P/2a^2$ , em GPa,

a: comprimento da semi-diagonal da impressão Vickers, em m.

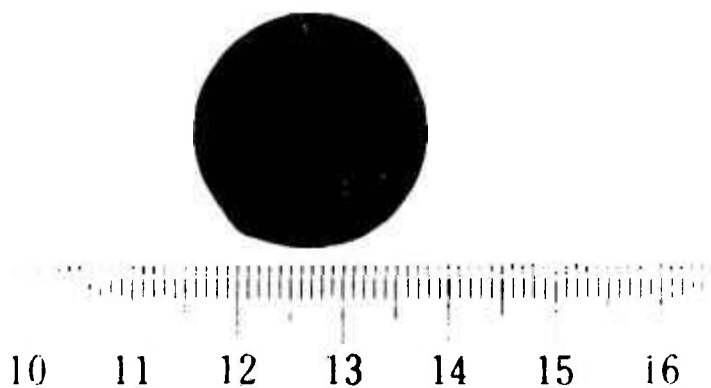


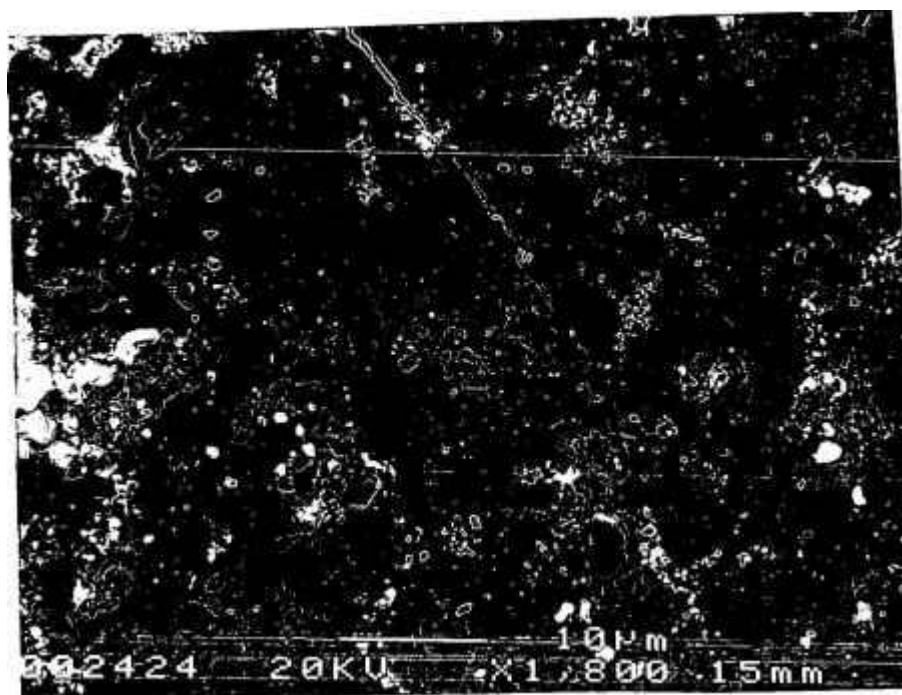
Figura 3.5 - Pastilha densificada mostrando os locais onde foram realizadas as indentações Vickers, entre as linhas I e II

O valor do módulo de elasticidade do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  foi calculado considerando a fração volumétrica e o módulo de elasticidade de cada fase. Os módulos de elasticidade utilizados de acordo com a literatura<sup>37</sup> foram: 365 GPa para a alumina, 469 GPa para o carbeto de silício e 205 GPa para a zircônia parcialmente estabilizada com ítria. As frações volumétricas das fases foram calculadas baseadas nas análises quantitativas de raios-x do pó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ , considerando-se a densidade de cada fase (volume = massa/densidade).

Empregou-se microscopia ótica com sistema de análise de imagem, Leica Quantimet 600HR, com aumento de 1250X para medir as trincas produzidas no ensaio de microdureza Vickers. Calculou-se o valor médio do comprimento das trincas que se originam nos vértices das diagonais da impressão Vickers, para o obter-se a tenacidade à fratura da amostra. A figura 3.6 apresenta uma indentação característica das amostras com a respectiva trinca. A tenacidade à fratura de cada amostra foi calculada tomando-se o valor médio de  $K_{IC}$  correspondente as quatorze medidas de indentações. O valor de tenacidade à fratura de cada composição foi a média dos valores de  $K_{IC}$  de suas três respectivas amostras.



(a)



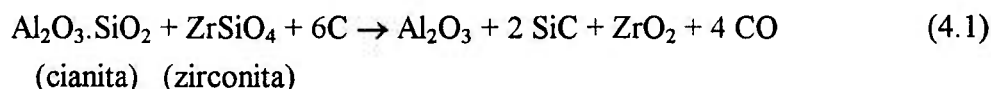
(b)

Figura 3.6 - Micrografias, obtidas por MEV, do composto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ , mostrando (a) impressão característica da indentação Vickers (b) trinca resultante da indentação Vickers

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Síntese Carbotérmica

Inicialmente, os experimentos enfocaram a obtenção de mistura de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbeto de silício (SiC) e zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) diretamente da síntese carbotérmica de cianita e zirconita. Preliminarmente, assumiu-se que a equação 4.1 representava a reação carbotérmica à temperatura por volta de  $1500^\circ\text{C}$ , uma vez que as condições termodinâmicas de espontaneidade eram favoráveis ( $\Delta G^\circ = -6.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):



O primeiro teste de síntese carbotérmica foi programado baseado na composição estequiométrica dos reagentes segundo equação 4.1 (38,8% cianita, 43,9% zirconita e 17,3% carbono). A temperatura e tempo de reação foram baseadas em pesquisas anteriores<sup>2,69,100,103</sup> para obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC a partir de reação carbotérmica de cianita. Na tabela 4.1, verifica-se que as fases alumina, carbeto de silício, carbeto de zircônio, zircônia e mulita foram formadas nas temperaturas de  $1490$  e  $1590^\circ\text{C}$  em 60 min. A figura 4.1 apresenta a difração de raios-x (DRX) das fases formadas no teste 1B.

Supondo-se que a reação da equação 4.1 não ocorreu por falta de agente redutor, adicionou-se, em um segundo teste, um excesso de 2,5 vezes mais carbono do que o estequiométrico (tabela 4.1, testes 2A e 2B). A reação foi testada nas mesmas temperaturas

e tempo dos testes 1A e 1B. Novamente os produtos obtidos foram idênticos aos do primeiro teste (1A e 1B).

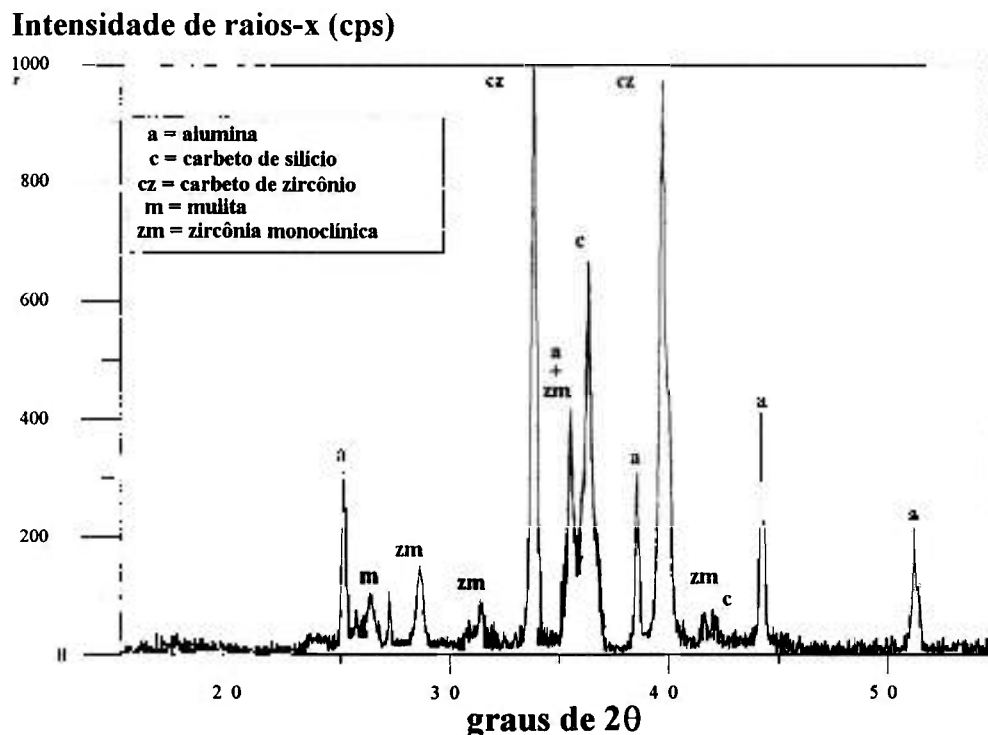


Figura 4.1 - Difratoograma de raios-x das fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1590 °C por 60 min

Tabela 4.1 - Fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1490 e 1590 °C, por 60 min.

	<b>Cianita</b>	<b>Zirconita</b>	<b>Carbono</b>	<b>Temp.</b>	<b>Tempo</b>	<b>DRX</b>
	<b>(% Peso)</b>	<b>(% Peso)</b>	<b>(% Peso)</b>	<b>(°C)</b>	<b>(min)</b>	
1A	38,8	43,9	17,3	1490	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC, ZrO <sub>2</sub> e mulita
1B	38,8	43,9	17,3	1590	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC, ZrO <sub>2</sub> , e mulita
2A	39,6	15,8	44,6	1490	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC, ZrO <sub>2</sub> , e mulita
2B	39,6	15,8	44,6	1590	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC, ZrO <sub>2</sub> , e mulita

Nota: Os índices A e B indicam posições superiores e inferiores, respectivamente, das pastilhas no cadinho de grafita, cuja diferença de temperatura foi de 100 °C.

Com intuito de avaliar a formação de ZrC, foi utilizada a metade da quantidade estequiométrica de carbono da equação 4.1, teste 3, ou seja uma razão molar zirconita:carbono igual a 1:3. Segundo Funahashi e col.<sup>14</sup> quando a razão molar zirconita:carbono é menor que 1:4, a formação de ZrO<sub>2</sub> é favorecida sobre a de ZrC. Observou-se que nas temperaturas testadas e tempo de 60 minutos, a quantidade de carbono não alterou as fases dos produtos finais (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, ZrC, ZrO<sub>2</sub>, e mulita), conforme tabela 4.2, mas somente menos carbetos foram formados, segundo indicação da intensidade dos picos na difratometria de raios-x (figura 4.2). De fato a formação de ZrC foi bastante reduzida (tabela 4.2), contudo observou-se que a quantidade de mulita aumentou na faixa de temperatura estudada 1490-1590 °C.

Tabela 4.2 - Fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita com baixa adição de carbono

Teste No.	Cianita (% Peso)	Zirconita (% Peso)	Carbono (% Peso)	Temp. (°C)	Tempo (min)	DRX
3A	60,7	29,8	9,5	1490	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , mulita, pouco SiC e ZrC
3B	60,7	29,8	9,5	1590	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , mulita, pouco SiC e ZrC

Nota: Os índices A e B indicam posições superiores e inferiores, respectivamente, das pastilhas no cadinho de grafita, cuja diferença de temperatura foi de 100 °C.

Para avaliar a influência do tempo na reação carbotérmica, os pós dos testes 1 e 2 foram reprocessados nas temperaturas de 1490 °C e 1590 °C por mais 30 min. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, ZrC, ZrO<sub>2</sub> e mulita foram ainda os produtos obtidos, porém houve indicação pela DRX de que as concentrações de mulita e zircônia foram reduzidas. Isto indica que o ZrO<sub>2</sub> e mulita são provavelmente fases metaestáveis.

Observando-se os resultados dos testes 1, 2 e 3, a obtenção do pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  não foi favorecida. Supondo-se que a eq. 4.1 não representava a formação do produto desejado, outras composições foram testadas. A composição de 70% de cianita, 10% de zirconita e 20% carbono foi experimentada no teste 4. As temperaturas utilizadas foram ainda de  $1590^\circ\text{C}$  e  $1490^\circ\text{C}$  (posição inferior e superior do cadinho, respectivamente) e tempo de 90 min. A tabela 4.3 mostra as fases obtidas neste teste.

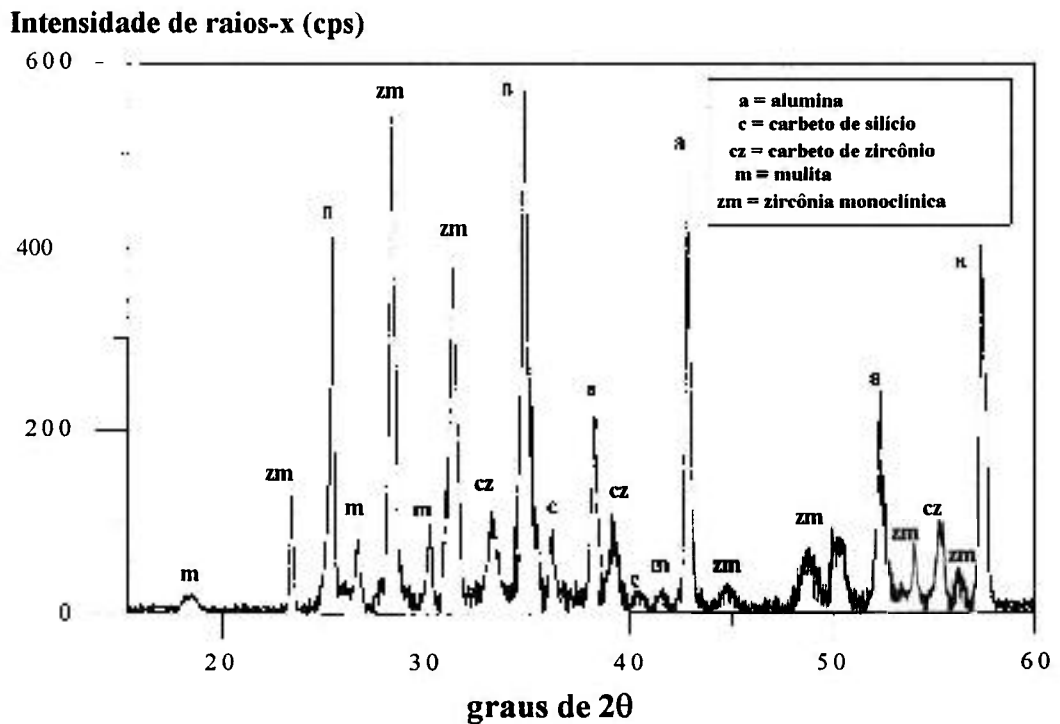


Figura 4.2 - Difratoograma de raios-x das fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita com baixa adição de carbono

Mais uma vez observa-se pela tabela 4.3 que o pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  não foi formado e existe tendência à formação do pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ . À temperatura mais alta, o teste 4B apresentou menor quantidades de  $\text{ZrO}_2$  e mulita do que o teste 4A. O pó do teste 4B foi requeimado a  $1590^\circ\text{C}$  por mais 30 minutos (totalizando 120 min.) e os picos de zircônia e mulita, anteriormente observados (figura 4.3), desapareceram do difratograma, mostrando que, nas condições experimentais, o  $\text{ZrC}$  possivelmente apresenta maior estabilidade do que o  $\text{ZrO}_2$ . Outros dez testes foram feitos variando-se a

concentração de cianita, zirconita e carbono (reagentes), à temperatura de 1590 °C em tempos iguais ou superiores a 120 minutos. Os resultados confirmaram que, independentemente da composição dos reagentes, os produtos obtidos foram sempre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC, mostrando que a eq. 4.1 não ocorre nas condições experimentais testadas, apesar de termodinamicamente apresentar condições favoráveis de espontaneidade ( $\Delta G^\circ = -71.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a 1590 °C).

Tabela 4.3 - Fases obtidas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1490 e 1590 °C por 90 min

Teste No.	Cianita (% Peso)	Zirconita (% Peso)	Carbono (% Peso)	Temp. (°C)	Tempo (min)	DRX
4A	70	10	20	1490	90	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, ZrC, $\text{ZrO}_2$ , e mulita
4B	70	10	20	1590	90	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, ZrC, traços de $\text{ZrO}_2$ , e mulita

#### Intensidade de raios-x (cps)

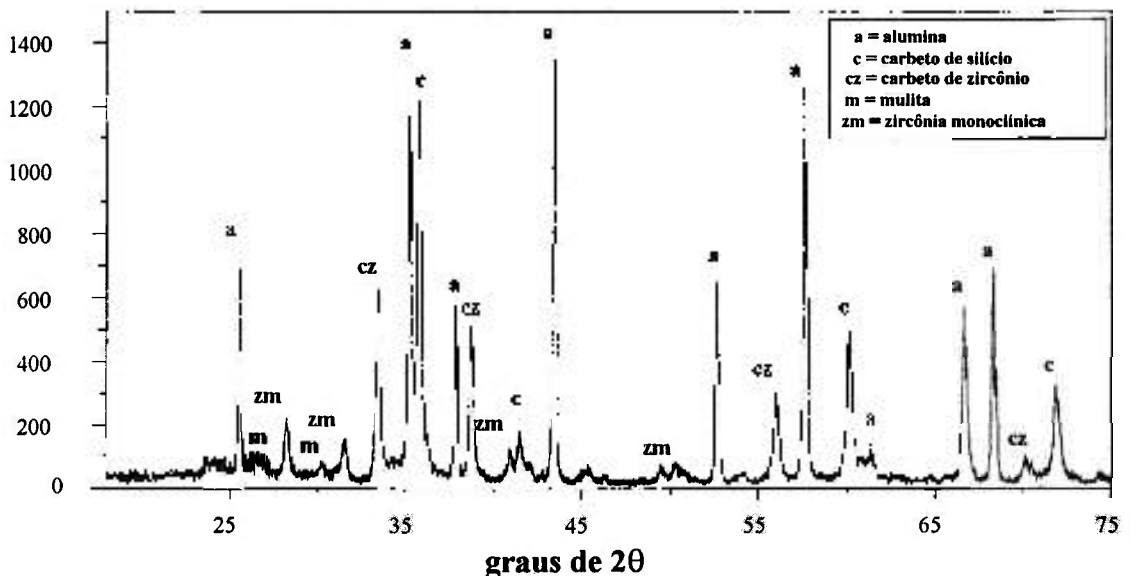


Figura 4.3 - Difratograma de raios-x das fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1590 °C por 90 min

A caulinita, um aluminossilicato abundante no Brasil, também foi testada como precursor. Outra série de experimentos foi realizada em condições semelhantes a do teste 4, mas substituindo cianita por caulinita. A mistura inicial dos reagentes empregou 70,2% de caulinita, 8,5% de zirconita e 21,3% de carbono. Esta composição foi calculada com a finalidade de obter-se 10% em peso de zircônia no produto final, assumindo-se a relação estequiométrica da equação 4.2, onde x e z representam a quantidade de moles, que para os testes 5, 6 e 7 foram  $x = 0,27$  e  $z = 0,05$  moles. A equação 4.2 foi avaliada em diferentes temperaturas e tempos. A tabela 4.4 apresenta as condições empregadas e as respectivas fases obtidas na síntese carbotérmica de caulinita e zirconita.

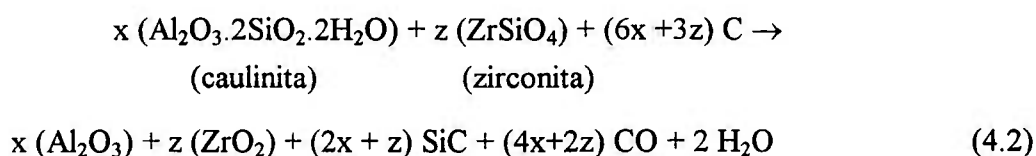


Tabela 4.4 - Fases formadas na síntese carbotérmica de caulinita e zirconita a 1490 e 1590 °C, variando-se o tempo

Teste No.	Caulinita (% Peso)	Zirconita (% Peso)	Carbono (% Peso)	Temp. (°C)	Tempo (min)	DRX
5A	70,2	8,5	21,3	1490	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC, ZrO <sub>2</sub> , e mulita
5B	70,2	8,5	21,3	1590	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC, ZrO <sub>2</sub> , e mulita
6A	70,2	8,5	21,3	1490	90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC, ZrO <sub>2</sub> , e mulita
6B	70,2	8,5	21,3	1590	90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC e traços de ZrO <sub>2</sub> , e mulita
7A	70,2	8,5	21,3	1490	180	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC
7B	70,2	8,5	21,3	1590	180	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC

Nota: Os índices A e B indicam posições superiores e inferiores, respectivamente, das pastilhas no cadinho de grafita, cuja diferença de temperatura foi de 100 °C.

A obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC novamente foi favorecida, mostrando, como ocorreu no caso da cianita, que a zircônia formada, não é estável com tempo prolongado (180 min) de reação. Mesmo variando a concentração dos reagentes, a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC nos produtos (tabela 4.5, testes 8 e 9) foi predominante com 120 min de reação.

Tabela 4.5 - Fases formadas na síntese carbotérmica de caulinita e zirconita por 120 min, variando-se a temperatura

Teste No.	Caulinita (% Peso)	Zirconita (% Peso)	Carbono (% Peso)	Temp. (°C)	Tempo (min)	DRX
8A	43,9	31,4	24,7	1490	120	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, ZrC
8B	43,9	31,4	24,7	1590	120	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, ZrC
9	61,7	17,6	20,7	1560	120	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, ZrC

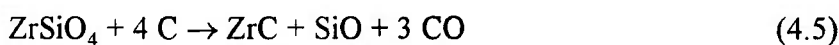
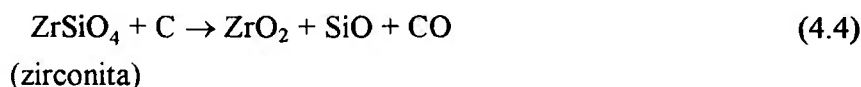
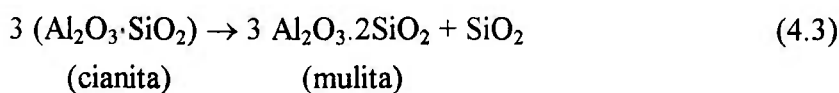
Nota: Os índices A e B indicam posições superiores e inferiores, respectivamente, das pastilhas no cadinho de grafita, cuja diferença de temperatura foi de 100 °C.

As expectativas de obtenção da mistura do pó cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> de acordo com as equações 4.1 e 4.2, nas condições utilizadas foram frustradas depois de exaustivas tentativas. Os dados termodinâmicos indicam que à pressão atmosférica, a energia livre da reação 4.1 torna-se negativa a partir de 1490 °C. Supondo-se que a pressão parcial de CO no sistema é inferior a 1 atm devido a injeção de argônio, esperava-se que a temperatura de equilíbrio da reação, equação 4.1, fosse ainda menor do que 1490 °C. A formação preferencial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC indica que a obtenção do pó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub>, nas condições experimentadas, não é viável. Uma vez que as equações 4.1 e 4.2 não retrataram a reação predominante, um novo equacionamento das reações carbotérmicas foi necessário.

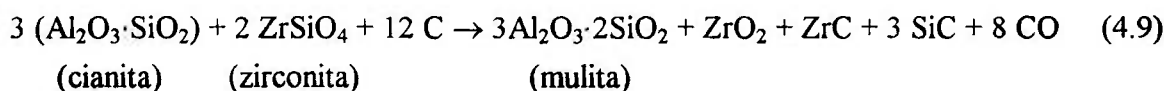
#### 4.1.2 - Equacionamento da Reação Carbotérmica de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC

Os pós obtidos a partir da síntese carbotérmica da cianita com teores de carbono superiores a 17%, que apresentaram  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, ZrC,  $\text{ZrO}_2$  e mulita, quando novamente tratados termicamente a 1590 °C em tempos superiores a 180 minutos formaram  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC. Para os pós obtidos com concentração de carbono inferior a 17% não foi observada a conversão total de  $\text{ZrO}_2$  e mulita. Funahashi e col.<sup>14</sup> estudaram a obtenção de ZrC através da reação carbotérmica de zirconita. A formação de ZrC necessita pelo menos uma relação molar de 1:4 para zirconita:carbono. A formação de SiC, por sua vez, pela reação carbotérmica de  $\text{SiO}_2$  necessita a razão molar de 1:3 para  $\text{SiO}_2$ :carbono, segundo Weimer e col.<sup>114</sup>. Esta avaliação mostra que, grosseiramente, é necessário uma relação molar de 1:1:7 para cianita:zirconita:carbono para obter SiC e ZrC nos produtos. Teoricamente, a caulinita, por ter mais sílica, necessitaria mais carbono.

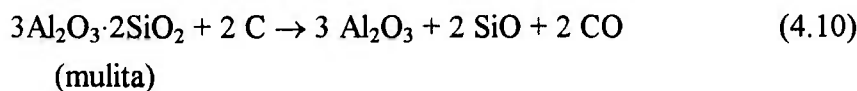
Tentou-se equacionar as reações carbotérmicas de cianita e zirconita a partir dos resultados dos testes realizados e de dados da literatura<sup>2,14,69,114</sup>. Posteriormente testou-se o equacionamento em diferentes temperaturas e tempo para definir os parâmetros das reações. Partiu-se da premissa que, provavelmente, na reação carbotérmica ocorre inicialmente a transformação da cianita em mulita e sílica livre, como foi verificado por Bechtold<sup>102,116</sup> e Chaklader<sup>2,69,100,103</sup> e subsequentemente a formação de monóxido de silício (SiO). O SiO reage com o carbono produzindo o carbeto de silício (SiC). A zirconita é transformada em zircônia e esta por sua vez em carbeto de zircônio. Verificou que o carbeto de zircônio também pode ser formado a partir da reação da zirconita com carbono<sup>14</sup>, de acordo com a equação 4.5. Baseado nestas hipóteses as seguintes reações (4.3 a 4.8) foram utilizadas no equacionamento das etapas intermediárias da reação carbotérmica de cianita e zirconita:



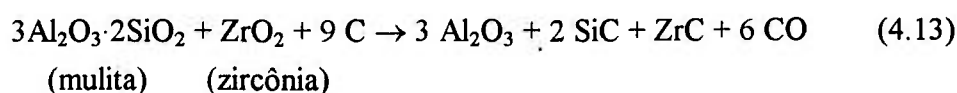
Somando-se as equações 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 obtém-se:



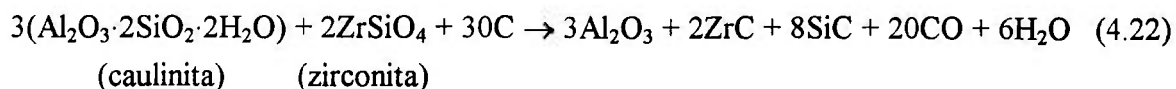
Como observado nos testes à temperaturas mais altas, a mulita e zircônia não são estáveis. Então as seguintes equações também são propostas para a etapa posterior para formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrC}$ , conforme Bentsen e col.<sup>121</sup>:



Somando-se as equações 4.10, 4.11 e 4.12 obtém-se a reação de transformação (eq. 4.13) de mulita e zircônia em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrC}$  à temperaturas superiores a 1500 °C.







Para verificar a ocorrência das reações intermediárias propostas realizou-se testes utilizando-se, as quantidades estequiométricas dos reagentes das equações finais 4.14 e 4.22. De acordo com a equação 4.14 os reagentes devem ser misturados na seguinte proporção: 44 % cianita, 33 % zirconita e 23% carbono e segundo a equação 4.22: 51,6 % caulinita, 24,4 % zirconita e 24,0 % carbono.

A equação proposta 4.14 foi testada em diferentes temperaturas e tempos para acompanhamento da cinética e para observar se outro composto (ex:  $\text{Al}_4\text{C}_3$ )<sup>103</sup> poderia ser formado em tempos prolongados. A tabela 4.6 apresenta as condições experimentais e as fases formadas mantendo-se temperatura de 1590 °C e variando-se o tempo de reação. A tabela 4.7 apresenta os resultados dos testes fixando-se o tempo de reação em 120 minutos e variando-se a temperatura. Uma vez que o teste 12 confirmou a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC a 1590 °C e 120 min., os testes 15 e 16 foram programados para reduzir a temperatura de reação para 1540 °C mantendo-se o tempo de 120 (teste 15) e aumentando-se para 180 min. (teste 16).  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC foram obtidos com 180 min.(teste 16), porém o mesmo não ocorreu com o tempo de 120 min. (teste 15). Adotou-se, então o tempo de 180 min. e reduziu-se a temperatura de reação carbotérmica da cianita e zirconita para 1500 °C. O resultado foi bem sucedido na síntese de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, ZrC (teste 17, tabela 4.7).

As figuras 4.4a,b e c, testes 13, 14 e 12 respectivamente, apresentam os DRX da evolução do processo de síntese a 1280 °C, 1490 °C e 1590 °C, 120 min., que resulta na transformação das fases intermediárias em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC.

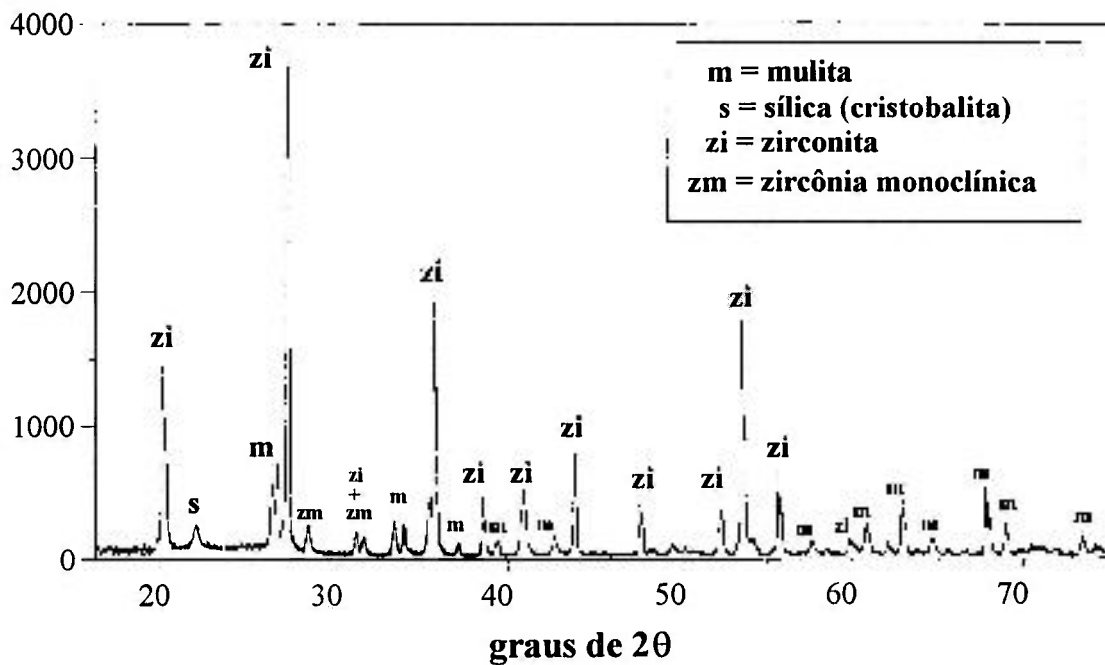
Tabela 4.6 - Fases formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita a 1590 °C, variando-se o tempo

Teste No.	Cianita (% Peso)	Zirconita (% Peso)	Carbono (% Peso)	Temp. (°C)	Tempo (min)	DRX
10	44,0	33,2	22,8	1590	240	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC e ZrC
11	44,0	33,2	22,8	1590	180	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC
12	44,0	33,2	22,8	1590	120	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC

Tabela 4.7 - Fases formadas na síntese carbotérmicas de cianita e zirconita por 120 e 180 min, variando-se a temperatura

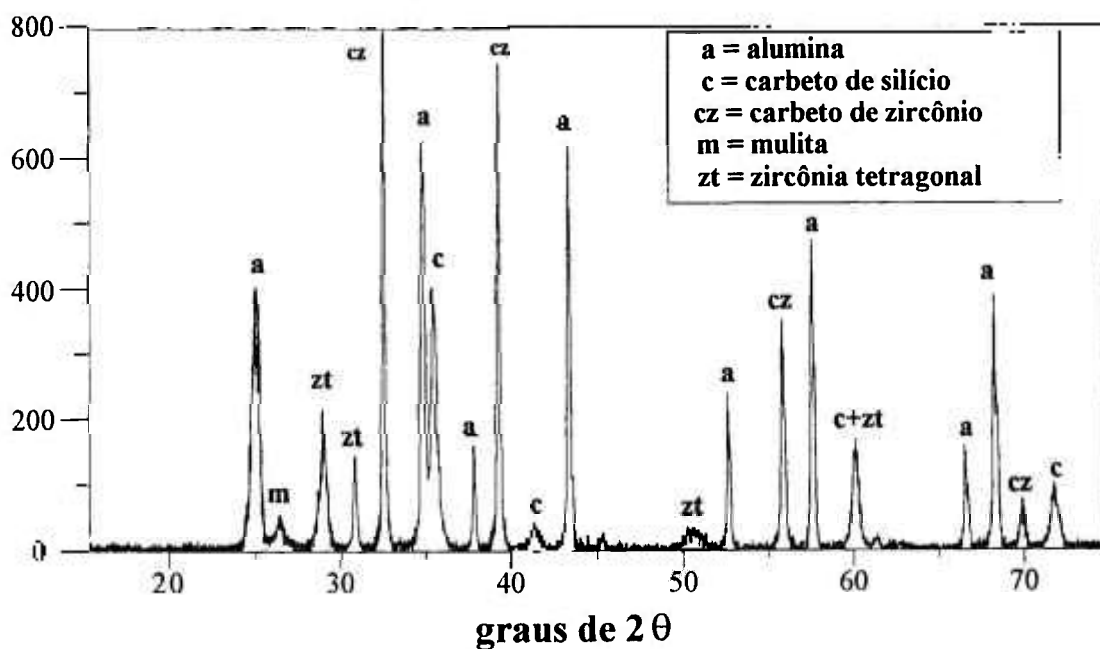
Teste No.	Cianita (% Peso)	Zirconita (% Peso)	Carbono (% Peso)	Temp. (°C)	Tempo (min)	DRX
13	44,0	33,2	22,8	1280	120	ZrSiO <sub>4</sub> , mulita, ZrO <sub>2</sub> e traços de SiO <sub>2</sub>
14	44,0	33,2	22,8	1490	120	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC e traços de ZrO <sub>2</sub> e mulita
15	44,0	33,2	22,8	1540	120	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrC e traços de ZrO <sub>2</sub> e mulita
16	44,0	33,2	22,8	1540	180	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC e ZrC
17	44,0	33,2	22,8	1500	180	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC e ZrC

### Intensidade de raios-x (cps)



(a) 1280 °C

### Intensidade de raios-x (cps)



(b) 1490 °C

### Intensidade de raios-x (cps)

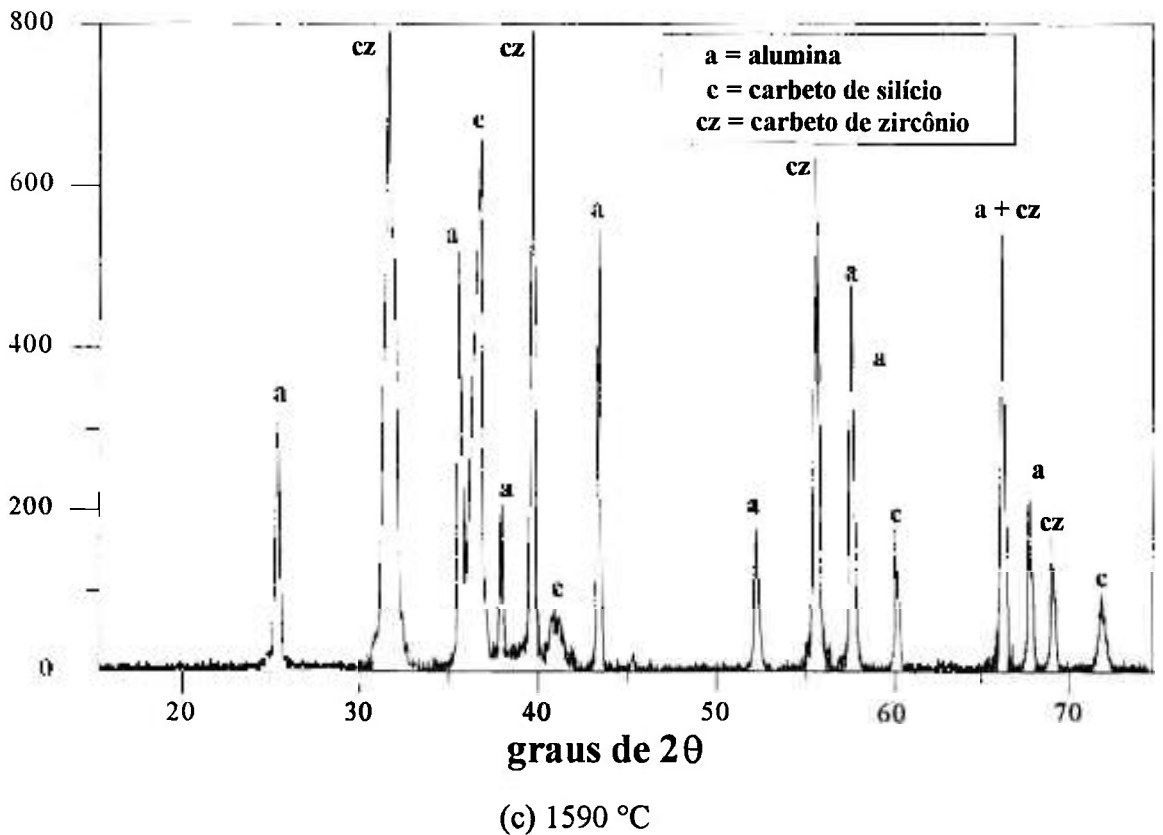


Figura 4.4 - Difratoograma de raios-x das fase formadas na síntese carbotérmica de cianita e zirconita por 120 min em diferentes temperaturas (a) 1280 °C; (b) 1490 °C; (c) 1590 °C

Utilizando-se os mesmos critérios adotados para a cianita, uma série de testes foram programados para empregar a caulinita como reagente, baseado na estequiometria da equação proposta 4.22.

Observando-se a tabela 4.8, verifica-se que a temperatura de 1490 °C e o tempo de 150 min. foram suficientes para converter caulinita e zirconita em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrC}$ .

Os resultados das tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 comprovam que a primeira etapa da reação carbotérmica é a transformação da caulinita ou cianita em mulita e sílica livre a temperatura por volta de 1300 °C (teste 13 e 20), confirmando os resultados de Chaklader e col.<sup>2,69,100,101</sup> e Bechtold<sup>102,116</sup>. Nessa temperatura, o carbeto de silício é formado a partir do

monóxido de silício (SiO)<sup>69,114</sup>. A disponibilidade de SiO é um parâmetro importante porém difícil de controlar, porque parte é perdido durante a reação. Para avaliar a perda de SiO do sistema foram realizadas análise quantitativas por difração de raios-x dos produtos obtidos nas reações carbotérmicas, apresentado no Apêndice 1. Esta perda de SiO situa-se em torno de 3%. A formação do SiC pode ocorrer a partir das reações de SiO com carbono ou CO, conforme equações 2.21 e 2.22<sup>69,111</sup>,

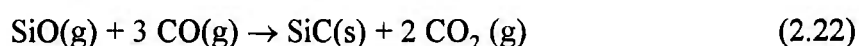
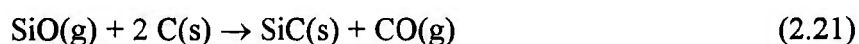


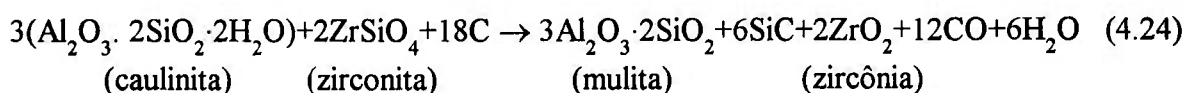
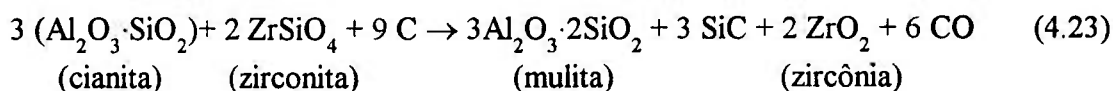
Tabela 4.8 - Fases formadas na síntese carbotérmica de caulinita e zirconita variando-se a temperatura e o tempo

Teste No.	Caulinita (% Peso)	Zirconita (% Peso)	Carbono (% Peso)	Temp. (°C)	Tempo (min)	DRX
18A	51,6	24,4	24,0	1490	150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC e ZrC
18B	51,6	24,4	24,0	1590	150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC e ZrC
19A	51,6	24,4	24,0	1490	120	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, ZrO <sub>2</sub> , mulita e ZrC
19B	51,6	24,4	24,0	1590	120	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC e ZrC
20	51,6	24,4	24,0	1300	60	SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , mulita e ZrSiO <sub>4</sub>

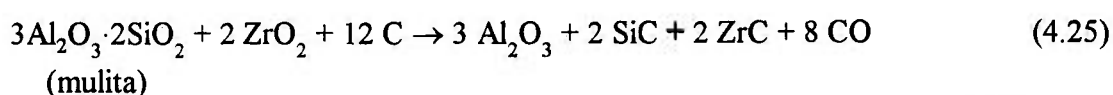
Nota: Os índices A e B indicam posições superiores e inferiores, respectivamente, das pastilhas no cadinho de grafita, cuja diferença de temperatura foi de 100 °C.

Verificou-se, também que a zirconita é transformada em zircônia na mesma faixa de temperatura da mulita e sílica livre (1300 °C), obtendo-se um produto com mulita e zircônia

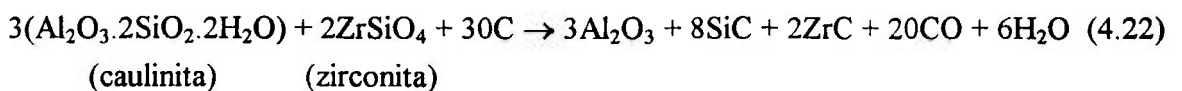
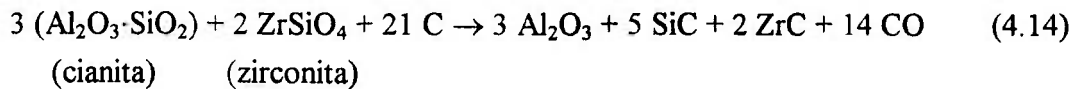
(teste 20). Finalmente, observou-se que o ZrC não se formava em temperaturas inferiores a 1300 °C. A reação carbotérmica da cianita ou caulinita com zirconita forma, preferencialmente, mulita e zircônia em temperaturas em torno de 1300 °C. O ZrC necessita temperatura mais alta para ser formado a partir do ZrO<sub>2</sub>, visto que a temperatura de equilíbrio da equação 4.12 é 1607 °C, na pressão atmosférica. A diminuição da pressão parcial de CO é fundamental para que o ZrC se forme à temperatura mais baixa do que a prevista pelos cálculos termodinâmicos, como é demonstrado no item 4.2 desse trabalho (Estudos Termodinâmicos). A formação de ZrC a partir da redução carbotérmica da zirconita ocorre, segundo Funahashi e col.<sup>14</sup>, na faixa de temperatura entre 1230 e 1730 °C sob baixa pressão, 10<sup>-4</sup> atm (10 Pa). A formação de ZrC a partir da redução da zirconita por carbono (equação 4.5) torna-se espontânea à temperatura de 1650 °C (1 atm). As reações intermediárias foram equacionadas novamente, modificando-se a reação 4.9 que assumia a formação de ZrC a partir da zirconita nos primeiros estágios da síntese carbotérmica. Foi então proposta, baseado nos resultados de DRX (testes 13 e 20), a formação de mulita e zircônia como fases intermediárias de acordo com as equações 4.23 e 4.24:



Uma segunda etapa da reação carbotérmica foi identificada em temperaturas superiores a 1490 °C. Os produtos das reações (equações 4.23 e 4.24) reagem com o carbono para produzir alumina alfa, carbeta de zircônio e carbeta de silício beta. A equação 4.13 foi reescrita de modo a não modificar as equações finais 4.14 e 4.22. Para isto a equação 4.12 foi multiplicada por dois para resultar a eq. 4.25.



As equações 4.14 e 4.22 são apropriadas para expressar o comportamento da síntese carbotérmica da cianita ou caulinita com zirconita, respectivamente. As equações de equilíbrio propostas para expressarem as reações da caulinita ou cianita e zirconita são novamente apresentadas a seguir:



Considerando a estequiometria das equações 4.14 e 4.22 os produtos finais teriam a seguinte composição: 43% e 37%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 28% e 38%  $\text{SiC}$ ; 29% e 25%  $\text{ZrC}$ , respectivamente. Contudo considerando o real conteúdo de alumina e sílica na cianita e caulinita, a composição química dos produtos finais apresenta pequena variação em relação ao valor estequiométrico conforme observado na tabela 4.9. Os pós obtidos a partir das reações finais propostas (equação 4.14, teste 11 e equação 4.22, teste 18), segundo resultados de análises quantitativas por difração de raios-x (Apêndice 1) também apresentaram composições próximas aos valores esperados (calculados pela estequiometria), conforme mostrado na tabela 4.9. As diferenças relativas entre as quantidades calculadas e analisadas nos produtos, aproximadamente 3% para a alumina e 8% para o carbeto de zircônio, são provavelmente devido a perda de  $\text{SiO}$  (gasoso) do sistema e também a possível formação de  $\text{SiO}_2$  amorfa.

O teste 1 (38,8% cianita e 43,9% zirconita) e o teste 2 (39,6% cianita e 15,8% zirconita) foram refeitos, utilizando as condições do teste 17, isto é temperatura de 1500 °C e tempo de 180 minutos. Obteve-se  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrC}$  no dois testes. Variações nos teores dos reagentes (cianita, zirconita e carbono), mostradas nos testes 21, 22, 23 e 24, tabela 4.10, também foram testadas à temperatura de 1500 °C por 180 min e resultaram em

formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC, o que não ocorreu em testes similares utilizando tempos de 60 e 120 min. Os testes da tabela 4.10 indicam que a variação da composição dos precursores acarreta somente diferentes teores dessas fases no produto.

Tabela 4.9 - Comparação entre análises por DRX e valor calculado baseado na composição dos produtos das reações carbotérmicas de cianita ou caulinita e zirconita segundo as equações 4.14 e 4.22

Equação	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)		SiC (%)		ZrC (%)		Total (%)
	Calculado	Analisado	Calculado	Analisado	Calculado	Analisado	Analisado
4.14*	43,0	42,3	31,2	26,6	28,9	27,3	96,2
4.22+	36,3	35,1	37,8	37,6	24,7	22,7	95,4

Nota: \* 44% cianita; 33,2% zirconita; 22,8% C  
+ 51,6% caulinita; 24,4% zirconita; 24% C

Tabela 4.10 - Composições das misturas das matérias-primas testadas na síntese carbotérmica a 1500 °C e 180 min

Teste No.	Cianita (% Peso)	Caulinita (% Peso)	Zirconita (% Peso)	Carbono (% Peso)
21	35,8	-	40,4	23,8
22	55,2	-	27,1	17,7
23	66,0	-	19,4	14,6
24	73	-	5,0	23,0
25	-	46,8	33,5	19,7
26	-	75,0	5,0	20,0

A cinética de uma reação carbotérmica pode ser controlada basicamente pelo processo de reação na superfície da partícula ou pelo processo de difusão do gás formado na interface de reação da partícula através da camada superficial reagida<sup>107,134</sup>. Estudos

cinéticos mais detalhados não foram enfocados neste trabalho. O efeito de diminuição do tempo de reação com o aumento da temperatura não foi possível de se quantificar com maior profundidade, por limitação da temperatura máxima do forno de indução em 1600 °C.

A síntese carbotérmica pode ser descrita como um processo de reação entre sólidos, que progride em direção ao interior das partículas e é controlada pela difusão dos gases resultantes através da camada de produto de reação<sup>102,116</sup>. Tanto CO como SiO (g) formados necessitam difundir para fora das partículas de cianita ou caulinita e zirconita. A eliminação de SiO do sistema, seja por formação de SiC ou por difusão pela camada superficial reagida, reduz a pressão parcial de SiO favorecendo a cinética das reações de redução que têm SiO como produtos (eq. 4.4 e 4.10). Da mesma forma, como observado por Khalafalla e Hass<sup>113</sup>, o maior teor de sílica nos reagentes aumenta a reducibilidade do material, pois mais SiO é gerado e conseqüentemente mais SiC é formado. Como observado neste trabalho, a caulinita apresenta menor tempo de reação do que a cianita para formação do pó do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC e ZrC. A caulinita, um argilomineral, apresenta maior área superficial e maior teor de sílica do que a cianita. A eliminação de água estrutural da caulinita, a 500 °C, formando meta-caulim aumenta o teor de sílica de 46,5 para 54%, enquanto a cianita contém 37% SiO<sub>2</sub>.

#### 4.2 - Estudos Termodinâmicos

Cálculos termodinâmicos foram realizados para verificar a espontaneidade das reações intermediárias e finais propostas (4.14, 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25). A energia livre pode ser calculada através das equações (4.26) e (4.27):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (4.26)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p \quad (4.27)$$

onde:  $\Delta H^\circ$ : Entalpia de formação;  $\Delta S^\circ$ : Entropia de formação; T: Temperatura absoluta; R: Constante do gás;  $K_p$ : Constante de equilíbrio;  $\Delta G$ : Energia livre;  $\Delta G^\circ$ : Energia livre de formação.

A pressão parcial de CO não pode ser medida dentro do forno de indução durante o processo de síntese. Como o forno não é selado e opera com um fluxo contínuo de argônio, considerou-se a pressão parcial de CO ( $P_{CO}$ ) igual a 1 atm ( $10^5$  Pa). A reação de Boudouard ( $CO_2 + C \rightarrow 2 CO$ ) indica que a 700 °C existe 60% CO e 40%  $CO_2$ , em volume, na mistura  $CO_2$  e CO e acima de 1100 °C a percentagem de  $CO_2$  tende a zero. Portanto, considerou-se somente a presença de CO. Os valores de energia livre foram obtidos a partir da equação 4.26, assumindo-se  $P_{CO} = 1$  atm, portanto  $\Delta G = \Delta G^\circ$  pela eq. 4.27. As relações entre as energias livre de Gibbs e as temperaturas de formação da mistura dos pós de  $Al_2O_3$ -SiC-ZrC a partir da reação carbotérmica de caulinita ou de cianita e zirconita são apresentada nas figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

Na equação 4.14 (reta A+B, da figura 4.5) proposta para a reação carbotérmica da cianita e zirconita, a temperatura de equilíbrio ( $\Delta G^\circ = 0$ ) é 1520 °C, indicando que a reação torna-se espontânea a partir desta temperatura. Porém, até 1560 °C, a energia livre da reação intermediária de formação de zircônia, mulita e SiC (equação 4.23, reta A da figura 4.5) é menor que das reações A+B e B, portanto a reação A, é termodinamicamente mais favorável. A partir de 1560 °C, a reação A+B (eq. 4.14), torna-se mais favorável. Comparando-se esse resultado com os encontrados nos experimentos, verifica-se que a temperatura de formação de  $Al_2O_3$ , SiC e ZrC a partir de mulita e zircônia esteve por volta de 1500 °C, para um tempo de 180 min. Esta diminuição da temperatura de formação de  $Al_2O_3$ , SiC e ZrC, em relação à temperatura de equilíbrio termodinâmico, está associada a redução da pressão parcial de CO no sistema ( $< 1$  atm) quando o argônio é injetado.

Assumindo-se hipoteticamente a pressão parcial de CO de  $10^{-2}$  atm ( $10^3$  Pa), a energia livre calculada (equação 4.27) para a reação A+B é de  $-899$  kJ.mol $^{-1}$  a  $1500$  °C. Para esta temperatura, considerando-se a pressão de CO de 1 atm ( $10^5$  Pa), a energia livre calculada é de  $56,6$  kJ.mol $^{-1}$ . Portanto, a reação torna-se espontânea somente com a redução da pressão de CO. Certamente, pelos resultados obtidos, a pressão parcial de CO durante a síntese carbotérmica foi menor que 1 atm, conseqüentemente ocorre a redução da temperatura no ponto de cruzamento das retas A e A+B na figura 4.5.

Na síntese carbotérmica da caulinita e zirconita (equação 4.22, reação A+B da figura 4.6), a reação torna-se espontânea a partir de  $1231$  °C. Porém, observa-se pela figura 4.6 que a energia livre da reação intermediária A (formação de mulita, zircônia e carbetto de silício) é mais negativa até alcançar a temperatura de  $1560$  °C. A partir desta temperatura a energia livre da reação final, A+B, torna-se mais negativa. Pela equação 4.26, a reação carbotérmica da caulinita e zirconita a  $1500$  °C apresenta energia livre de  $-1205$  kJ.mol $^{-1}$  para pressão parcial de CO de 1 atm e reduz para  $-2570$  kJ.mol $^{-1}$  assumindo-se  $P_{CO}=10^{-2}$  atm (equação 4.27). Considerando-se a  $P_{CO}$  como 1 atm ( $10^5$  Pa), observa-se na figura 4.6, a maior estabilidade da mulita e ZrO $_2$  do que da alumina e ZrC até  $1560$  °C, como comentado anteriormente.

Nos experimentos, foi observada a total transformação de mulita e zircônia em Al $_2$ O $_3$ , SiC e ZrC por volta de  $1500$  °C indicando que, como observado para a cianita, a redução da pressão parcial de CO abaixa a temperatura de formação do composto Al $_2$ O $_3$ -SiC-ZrC (ponto de cruzamento das retas A e A+B na figura 4.6).

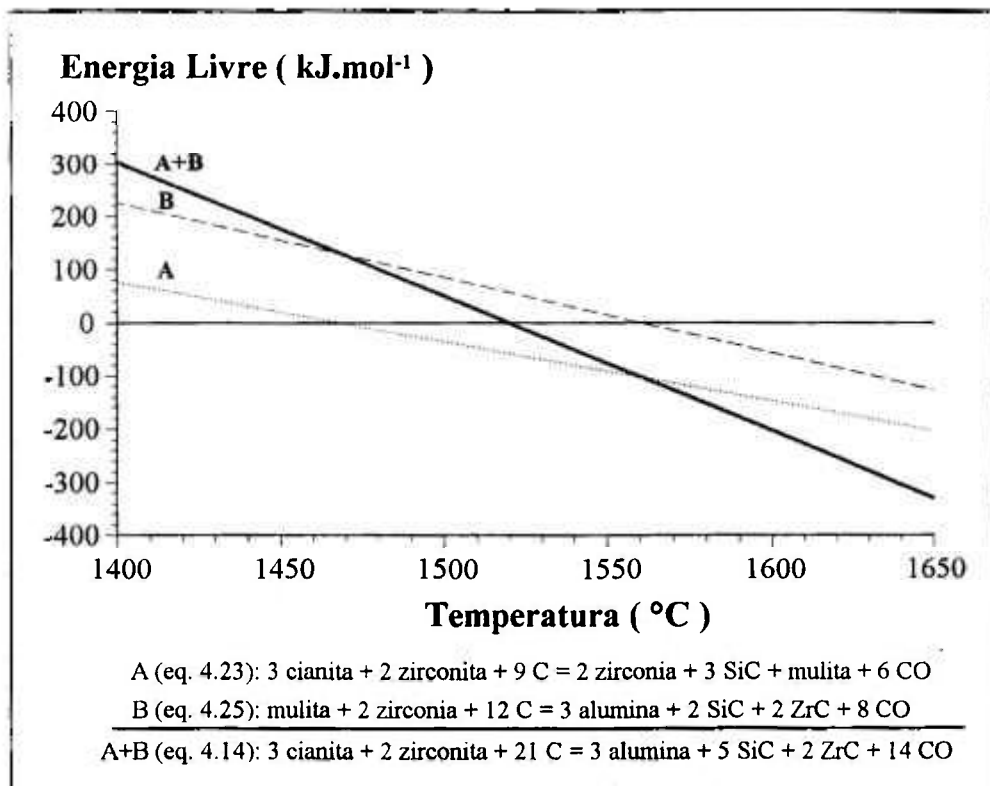


Figura 4.5 - Diagramas de energias livres em função da temperatura das reações carbotérmicas entre cianita e zirconita

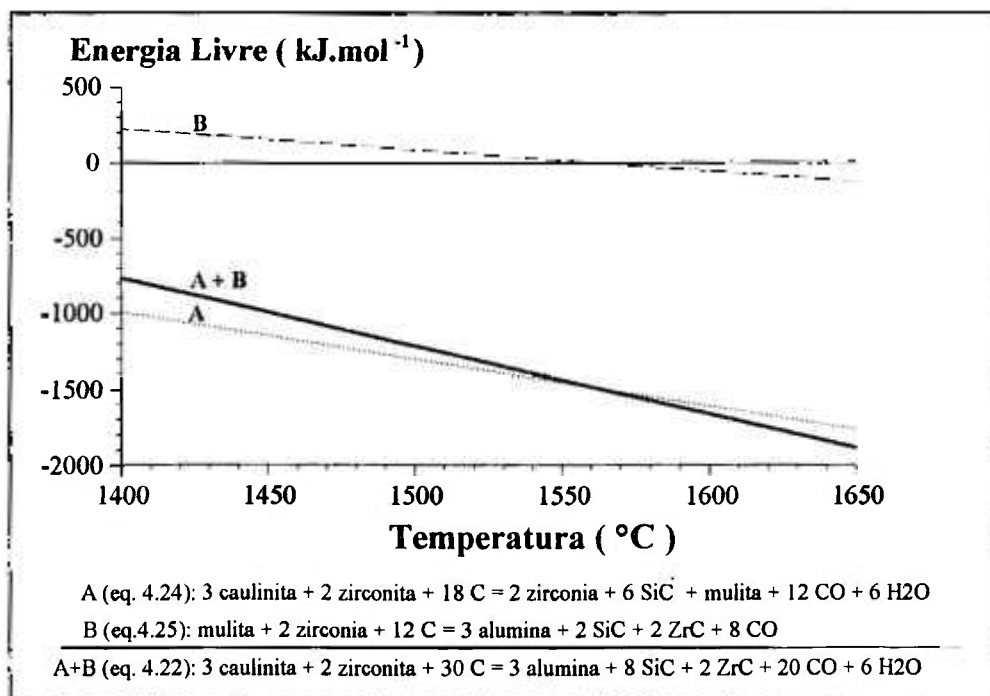


Figura 4.6 - Diagramas de energias livres em função da temperatura das reações carbotérmicas entre caulinita e zirconita.

### 4.3 - Oxidação do ZrC

O estudo da oxidação do carbeto de zircônio presente nos pós resultantes das sínteses carbotérmicas iniciou-se a partir do momento que se verificou a inviabilidade de produzir o pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  diretamente de caulinita ou cianita, zirconita e carbono, nas condições testadas.

Os estudos de oxidação do ZrC por análises termogravimétrica (ATG) com injeção de oxigênio mostraram que a oxidação inicia-se por volta da temperatura de 380 °C e ocorre aumento de massa de aproximadamente 19,4% na oxidação total (figura 4.7). A oxidação do ZrC pode ser expressa de acordo com a equação 4.28.



As ATG do SiC puro e do pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  realizadas nas mesmas condições não revelaram nenhuma oxidação relevante, ou seja aumento de massa, quando aquecidos até 900 °C com oxigênio (figura 4.7).

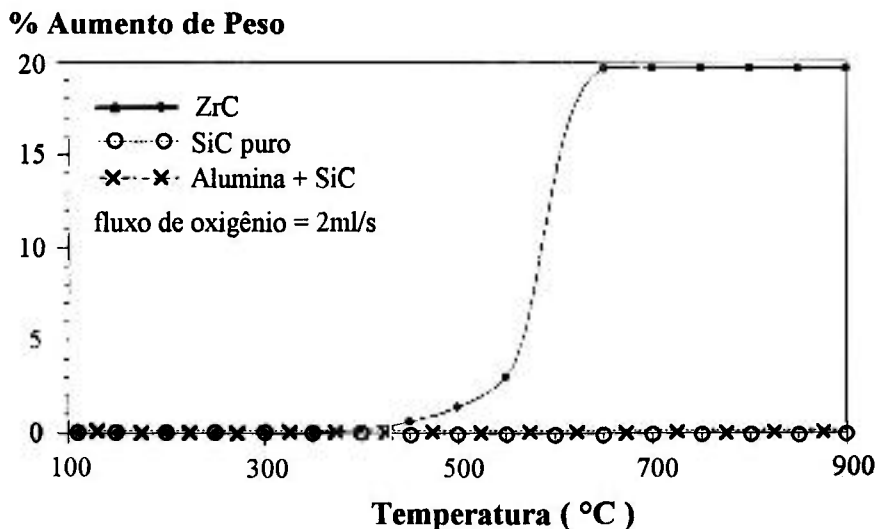


Figura 4.7 - Análises termogravimétricas de ZrC, SiC e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ .

A análise termogravimétrica da mistura dos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC (56,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,8 SiC e 27,1% ZrC), proveniente de reação carbotérmica, com injeção ar mostrou que o pó aumentou 5,2% da sua massa, correspondendo aproximadamente a massa de ZrC oxidado na amostra.

As condições de oxidação ao ar do pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC em forno elétrico (6 g, 700 °C, 40 minutos) seguiram àquelas obtidas a partir dos resultados das ATG. O primeiro teste de oxidação utilizou o pó obtido pela reação carbotérmica da caulinita e zirconita no teste 7B. O produto de oxidação apresentou as fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC,  $\text{ZrO}_2$ , levando a crer pela DRX, que todo ZrC foi transformado em  $\text{ZrO}_2$  tetragonal e monoclinico (figura 4.8).

Em seguida, o pó oxidado foi densificado por prensagem uniaxial à quente. A pastilha densificada ficou extremamente porosa e as fases obtidas foram  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC. Neste primeiro teste de densificação, verificou-se que a zircônia retornava a ZrC, havendo suspeita de que o  $\text{ZrO}_2$  estaria reagindo com a grafita da matriz da prensa. No intuito de verificar esta possibilidade, cadinhos de alumina e grafita foram utilizados para sinterizar, sem pressão, pastilhas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{ZrO}_2$  de diâmetro de 2 cm e peso de 6g. Para isto, utilizou-se um forno elétrico, marca Centorr, atmosfera de argônio, a 1750 °C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 16 °C·min<sup>-1</sup> e tempo de 60 minutos.

Verificou-se que a sinterização realizada em cadinho de grafita resultava na formação de ZrC e no cadinho de alumina em uma mistura de ZrC e  $\text{ZrO}_2$  (figura 4.9). Estes resultados indicaram a possibilidade do carbono da prensa uniaxial reagir com o  $\text{ZrO}_2$ . Uma outra possibilidade seria que os picos de  $\text{ZrO}_2$  identificados no difratograma (como z) fossem na realidade picos de um composto metaestável (possivelmente, oxi-carbeto de zircônio), formado durante a oxidação<sup>129,130</sup>. Na sinterização à alta temperatura o composto

metaestável seria reduzido a ZrC. Mesmo com o tempo de oxidação aumentado para 60 min, em cadinho de alumina, as fases identificadas por DRX foram ZrC e ZrO<sub>2</sub> ou provavelmente o composto metaestável, após sinterização.

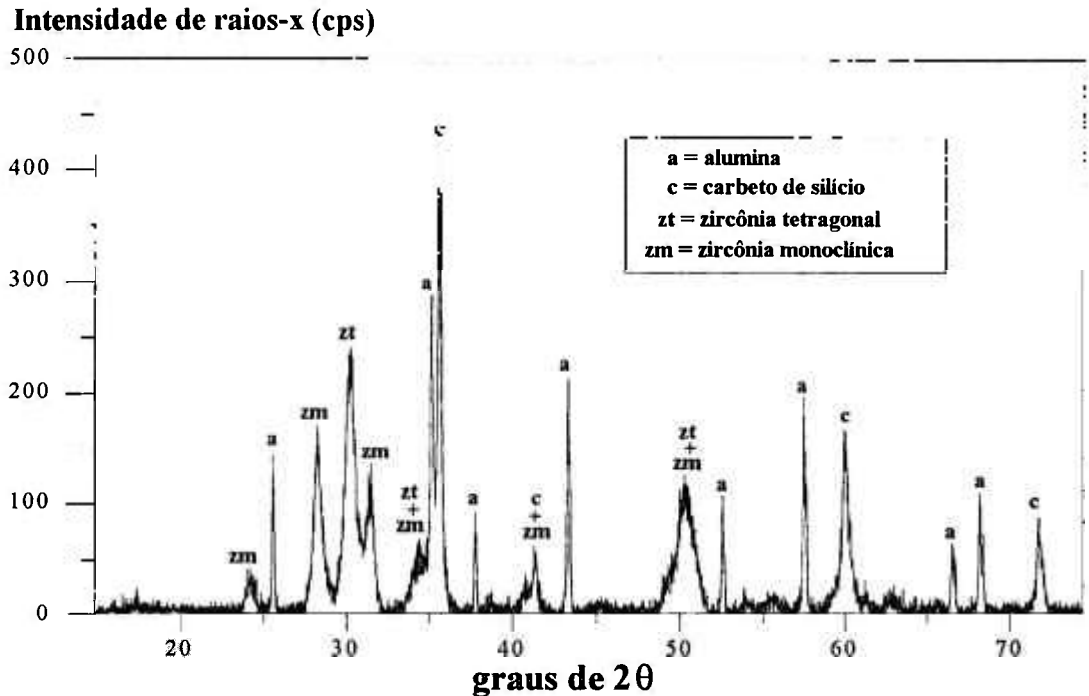


Figura 4.8 - Difratoograma de raios-x da mistura Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrC oxidada a 700 °C por 40 min

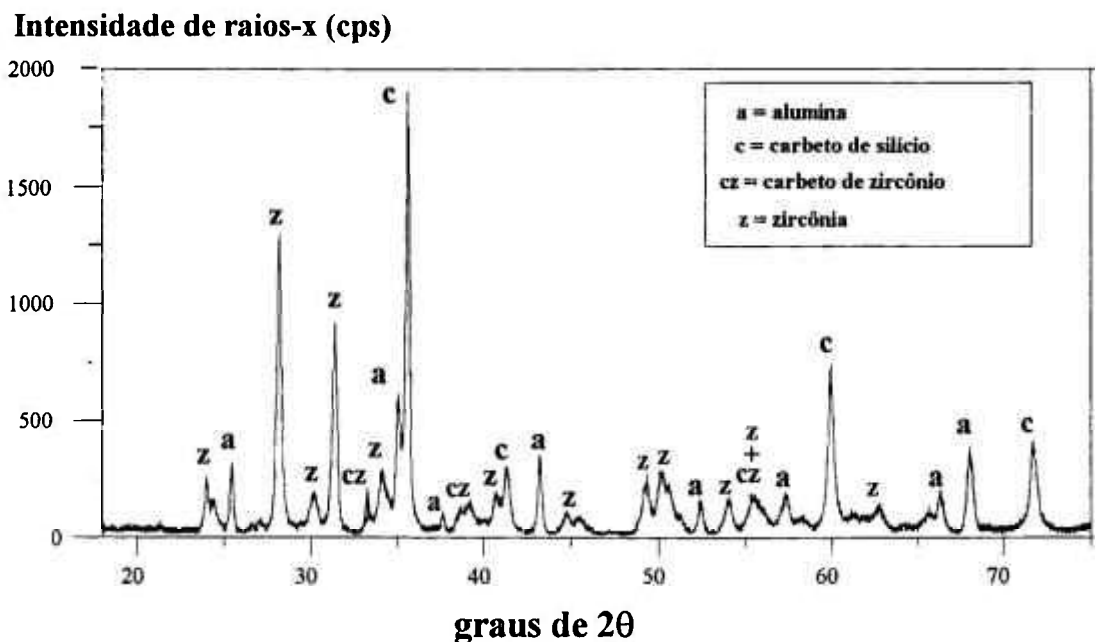


Figura 4.9 - Difratoograma de raios-x da mistura Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrO<sub>2</sub> sinterizada em cadinho de alumina

A temperatura de equilíbrio de formação de ZrC a partir de ZrO<sub>2</sub>, de acordo com a equação 4.29, é 1607 °C para 1 atm (10<sup>5</sup> Pa), portanto a obtenção de ZrC poderia estar sendo favorecida pela alta temperatura utilizada na sinterização, 1750 °C. Assim, um outro teste de densificação foi feito utilizando prensagem uniaxial a 1400 °C. A pastilha não foi sinterizada, apresentando grande porosidade, mas as fases presentes mantiveram-se as mesmas que antes da sinterização, ou seja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC e ZrO<sub>2</sub>.



O tempo de oxidação ao ar do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrC foi gradativamente aumentado para 120, 240 e 300 minutos, mantendo-se a temperatura de 700 °C. As sinterizações das pastilhas foram feitas sem pressão utilizando cadinho de alumina e as fases obtidas foram ainda alumina, carbetos de silício, carbetos de zircônio e provavelmente zircônia ou oxi-carbeto de zircônio. Observou-se que a quantidade de carbetos de zircônio formado durante a sinterização diminuía com o aumento do tempo de oxidação. Foi feito outro teste com 1080 min e injeção de oxigênio no forno a 700 °C. Posteriormente, o material oxidado foi sinterizado em cadinho de alumina. Verificou-se que as fases ZrC e ZrO<sub>2</sub> ou oxi-carbeto de zircônio, como verificado anteriormente, também foram formadas.

Os testes de oxidação ao ar e com oxigênio, mesmo com tempos prolongados, sugerem que uma camada passivadora estaria impedindo a difusão do oxigênio para o interior da partícula de ZrC. A formação de Zr(C<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) durante a oxidação de ZrC também foi reportada por Bartlett e col.<sup>129</sup> e Shimada e col.<sup>131</sup>.

Para destruir a suposta camada de oxi-carbeto, interrompeu-se a oxidação após 60 min., moeu-se o pó em moinho vibratório Spex e reiniciou-se a oxidação. Este ciclo de oxidação e moagem foi repetido por 5 vezes e acompanhado por DRX. Observou-se que a quantidade de ZrO<sub>2</sub> aumentava a cada moagem, indicando que a oxidação estava se

processando mais eficientemente. Após 300 min. de oxidação, o pó foi sinterizado e ainda apresentou formação de ZrC, mas claramente em menor quantidade. Optou-se então por espalhar o pó em um tubo de alumina, para melhor difusão do ar injetado durante a oxidação. Este artifício não foi totalmente bem sucedido e traços de ZrC ainda foram observados na DRX após a sinterização.

O ZrC puro também foi oxidado por 300 min ao ar e sinterizado em cadinho de alumina. Após sinterização, o produto também apresentou na DRX, ZrC e ZrO<sub>2</sub> ou oxicarbeto de zircônio.

Frustradas as tentativas de oxidação empregando-se ar ou oxigênio para posterior prensagem uniaxial a 1750 °C, estudou-se a possibilidade de usar um agente oxidante forte como o KNO<sub>3</sub>, para impedir a formação da fase intermediária. Os resultados mostraram que a 900°C e 700 °C e com 50% de KNO<sub>3</sub> ocorria a oxidação do SiC. A melhor condição para a oxidação somente do ZrC foi: temperatura de 500 °C e 20% de KNO<sub>3</sub>.

Os estudos de oxidação realizados por ATG utilizou pós individualizados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC e ZrC, grau reagente, e do pó do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC adicionando-se 20% KNO<sub>3</sub>. As ATG também mostraram que o SiC puro ou proveniente do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC não sofreu nenhuma oxidação até 700 °C com adição de 20% KNO<sub>3</sub>. Nas mesmas condições, o ZrC se converteu a ZrO<sub>2</sub>.

Na ATG do KNO<sub>3</sub> puro, verificou-se que o início da decomposição deste composto ocorre a 500 °C com liberação de oxigênio.

O tempo necessário para oxidação total, em forno elétrico, de 10 g do ZrC com 20% de  $\text{KNO}_3$ , correspondeu a 240 minutos. Novos testes empregaram o pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC com 20%  $\text{KNO}_3$  a  $500^\circ\text{C}$ . A figura 4.10 apresenta o difratograma do pó oxidado. A DRX do pó oxidado e sinterizado em cadinho de alumina não acusou a formação de ZrC, obtendo-se apenas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e  $\text{ZrO}_2$ . Observou-se também que não foi formado ZrC após a densificação por prensagem uniaxial à quente, como ocorreu no caso das pastilhas de pós oxidados sem  $\text{KNO}_3$ . Porém a zircônia tetragonal obtida durante a oxidação com  $\text{KNO}_3$  transformou-se, após a prensagem a quente, na sua maior parte em monoclinica, conforme mostra a figura 4.11.

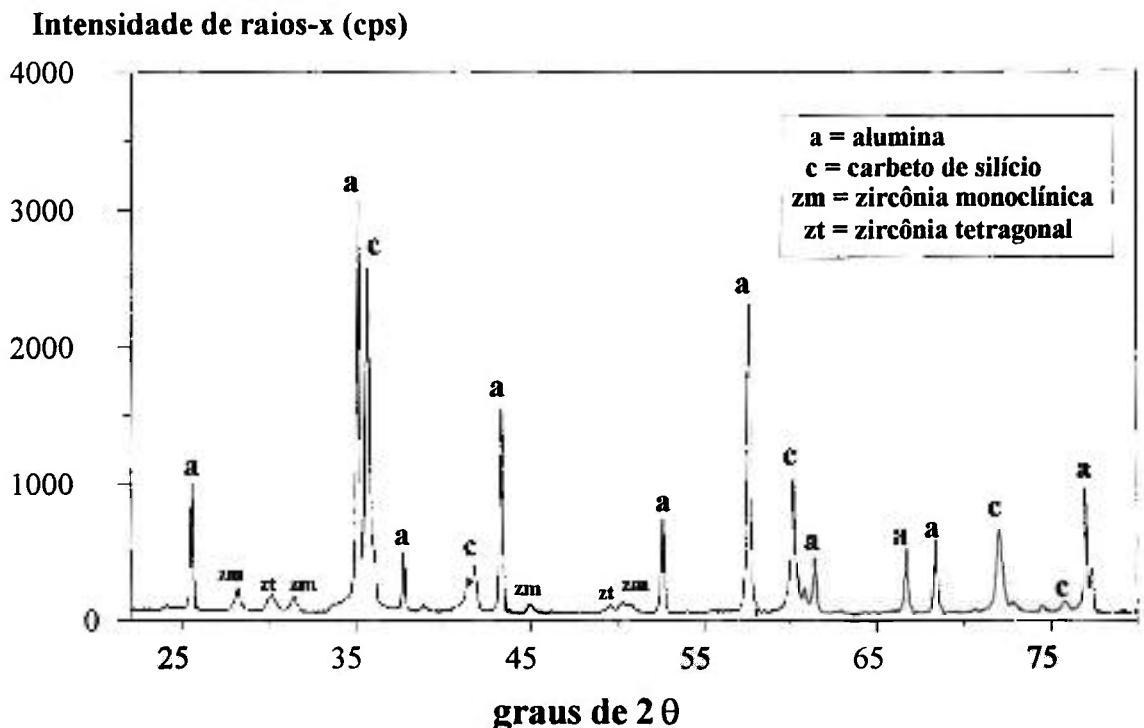


Figura 4.10 - Difratograma de raios-x do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC oxidado com  $\text{KNO}_3$ .

Nenhuma oxidação relevante do SiC do pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC foi observada com o emprego de  $\text{KNO}_3$ . O compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC quando oxidado apresentou um aumento de peso de 19,4% em relação ao ZrC inicial, indicando que o ZrC foi totalmente transformado em  $\text{ZrO}_2$ .

Após oxidação, adotou-se a técnica de lavagem do pó com água quente para solubilização de qualquer composto residual de potássio. Após a lavagem, os pós foram secos em estufa a 150 °C por 60 minutos. A utilização de um forte agente oxidante, KNO<sub>3</sub>, provavelmente inibiu a formação de um composto intermediário durante oxidação, além de promover a redução da temperatura e do tempo para a oxidação completa do ZrC.

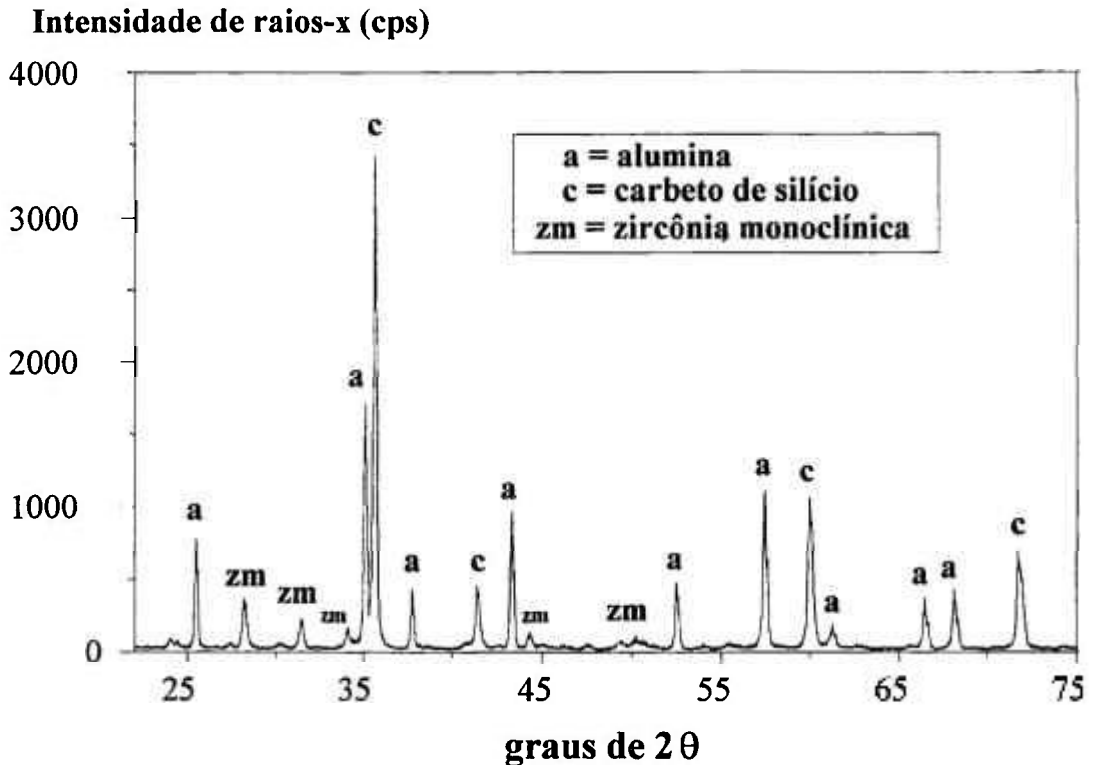


Figura 4.11 - Difratoograma de raios-x da pastilha após prensagem uniaxial à quente utilizando o pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrC oxidado com KNO<sub>3</sub>.

#### 4.4 - Caracterização dos Pós: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrC e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrO<sub>2</sub>

A análise de difração de raios-x da mistura dos pós Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrO<sub>2</sub> mostrou a presença de zircônia tetragonal e monoclinica (figura 4.10). O estudo detalhado por DRX da estrutura da zircônia formada na etapa de oxidação do pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrO<sub>2</sub> mostrou que a estrutura é tetragonal. Utilizando-se o método empregado por Miller e col.<sup>135</sup> para a

identificação da estrutura da zircônia, observa-se na figura 4.12 que aparecem os picos característicos de dois planos da zircônia tetragonal (400) e (004).

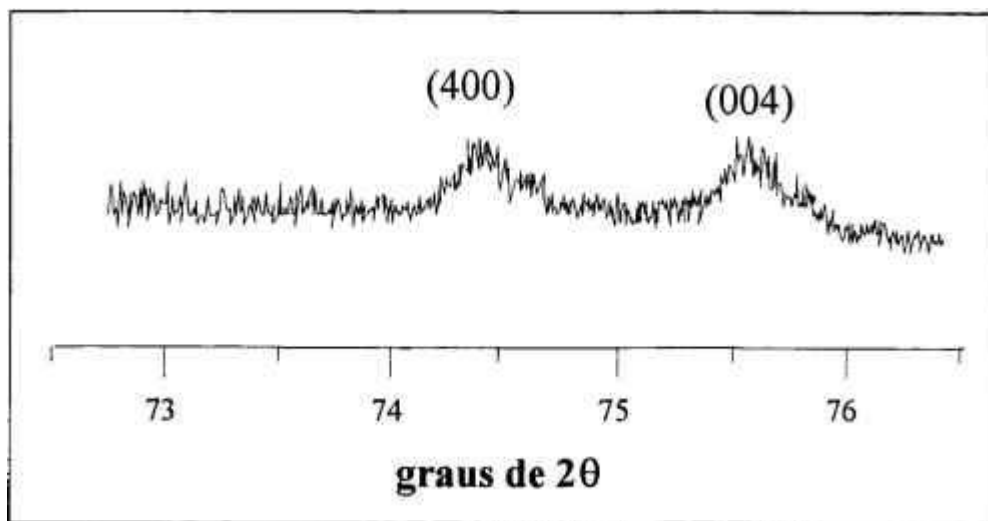


Figura 4.12 - Detalhe do difratograma de raios-x do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  mostrando os picos referentes aos planos (400) e (004) da zircônia tetragonal formada durante a oxidação do pó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$

Observou-se que a formação de zircônia tetragonal aumentava com a dispersão do pó durante a oxidação com  $\text{KNO}_3$ . A figura 4.13 mostra o difratograma de raios-x de uma amostra onde todas as partículas de  $\text{ZrO}_2$  são tetragonais. Isto é possível somente quando as partículas de zircônia formadas a partir de  $\text{ZrC}$  por oxidação são pequenas (i.e., tamanho sub-mícron)<sup>71,73</sup>. Resultados das análises de tamanho de partícula nos pós contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrC}$  (antes da oxidação) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrO}_2$  (depois da oxidação) são apresentados nas figuras 4.14 a e b. As duas figuras mostram que 50% do total das partículas são menores que  $1\mu\text{m}$ . Isto também é observado nas análises por MEV com elétrons retroespalhados, conforme mostram as micrografias das figuras 4.15 a e b, onde a maioria das partículas de  $\text{ZrO}_2$  formadas é menor que  $1\mu\text{m}$ . Isto sugere que as partículas finas de  $\text{ZrC}$  transformam-se preferencialmente em zircônia tetragonal. As partículas maiores foram identificadas como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Algumas destas partículas são também aglomerados de  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrO}_2$  finos. A zircônia monoclinica obtida por oxidação, é provavelmente derivada de

aglomerados de ZrC. Isto mostra que a técnica de dispersão é uma etapa importante na obtenção do pó do composto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  (tetragonal).

### Intensidade de raios-x (cps)

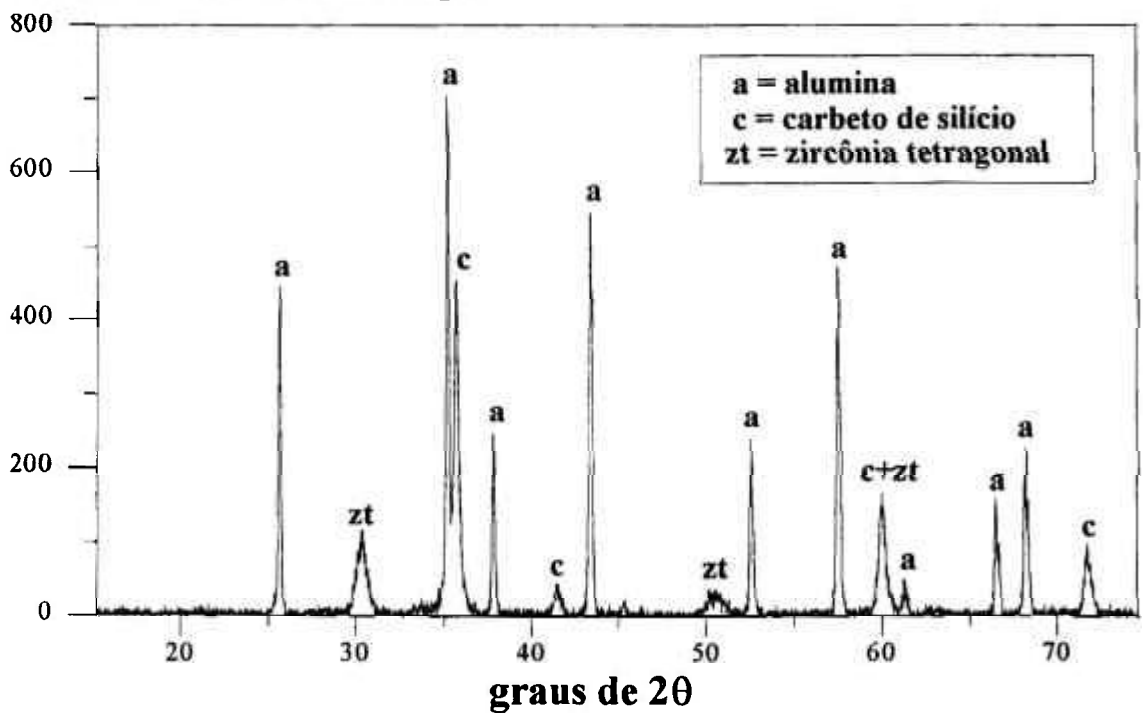


Figura 4.13 - Difratoograma de raios-x do pó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  (tetragonal), obtido após a oxidação do pó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$

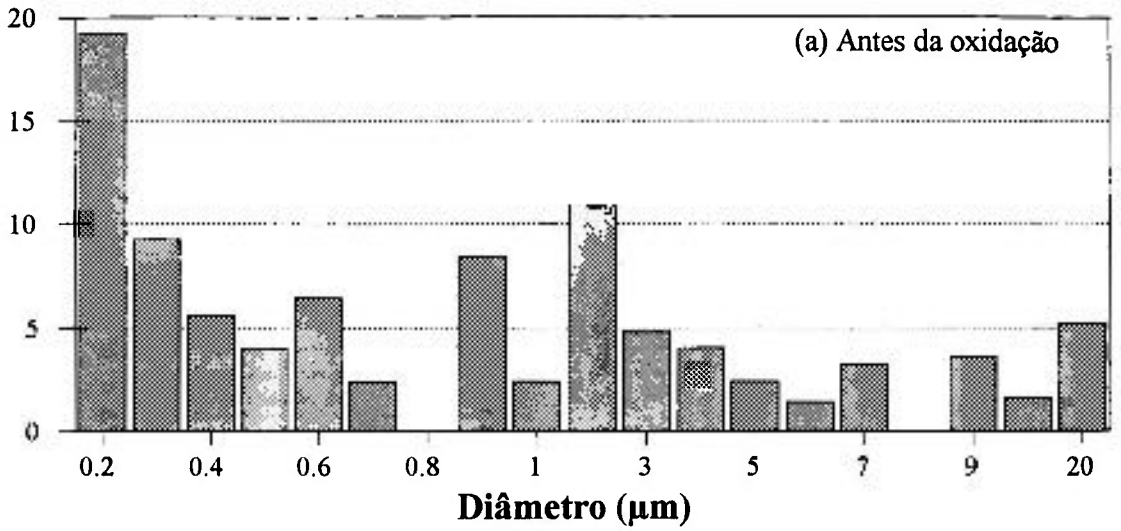
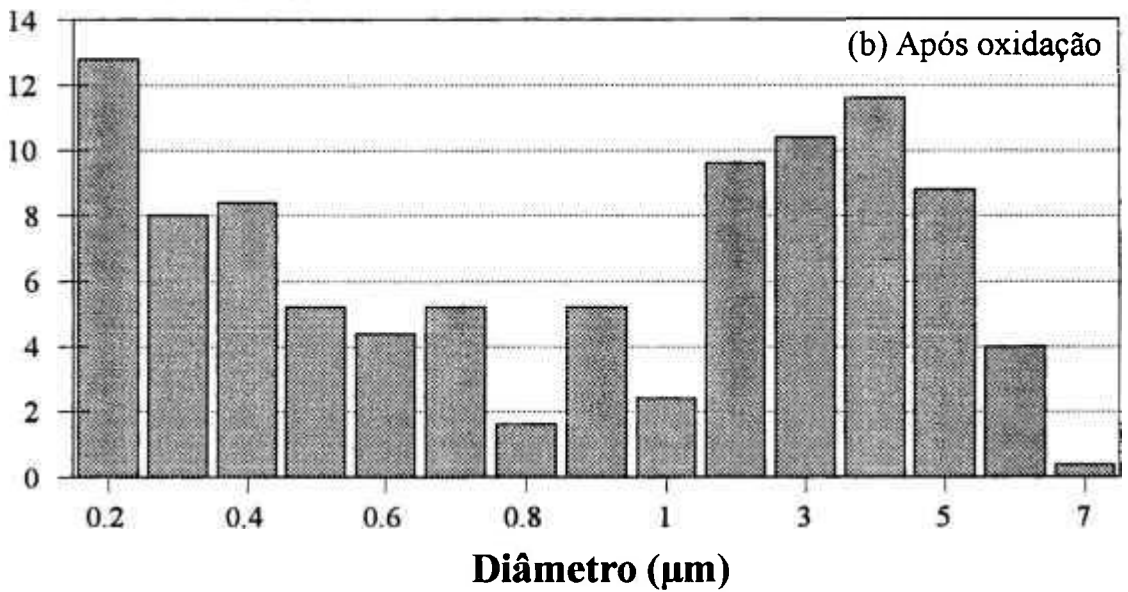
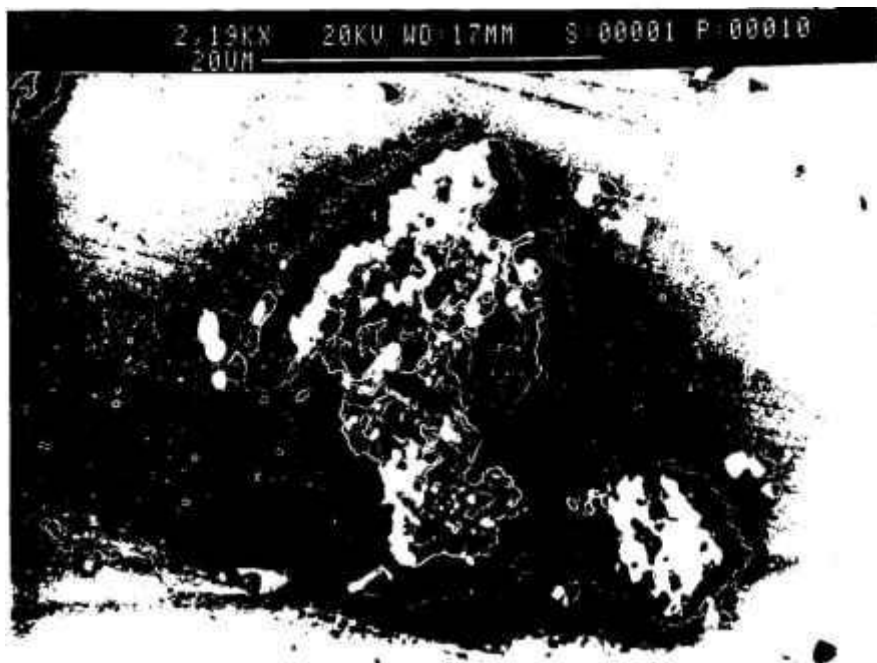
**Distribuição (%)****Distribuição (%)**

Figura 4.14 - Análise granulométrica do pó antes e após a oxidação  
(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ ; (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ .



(a) Morfologia do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ . As partículas mais claras são  $\text{ZrC}$ .



(b) Morfologia do pó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ . As partículas mais claras são  $\text{ZrO}_2$ .

Figura 4.15 - Micrografia obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados, da morfologia dos pós (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  e (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$

Os resultados de análise granulométrica da mistura dos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC obtidas na reação carbotérmica de caulinita ou cianita e zirconita corroboram as observações de Chaklader e col.<sup>2,69,100,103</sup>, onde o tamanho das partículas de SiC e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formadas a partir da redução de aluminossilicatos é normalmente muito pequeno<sup>68,103</sup>, inferior a 1  $\mu\text{m}$ , principalmente quando o carbono negro de fumo é usado como precursor.

Os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrC foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Um aspecto característico foi a mistura das três fases (figura 4.15). O pó é constituído de uma mistura intimamente relacionada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC e são raras as partículas isoladas de cada fase. Finas partículas de ZrC ( $< 1 \mu\text{m}$ ) estão disseminadas na matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC. Whiskers de SiC não foram observados.

Após oxidação os pós apresentaram uma mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e  $\text{ZrO}_2$ , mantendo a mesma aparência e granulometria das partículas antes da oxidação. Raros grãos de alumina de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  mostraram hábito euédrico hexagonal, onde partículas de SiC e  $\text{ZrO}_2$  com dimensões  $< 1 \mu\text{m}$ , estão disseminadas numa massa anédrica (figura 4.16).

As análises por EDS, acoplada ao MEV, dos pós antes e depois da oxidação não detectaram outro elemento além de Al, Si, Zr, Ti, Fe, O e C até o limite de detecção do equipamento ( $\sim 200$  ppm). O Ti e Fe foram encontrados ocasionalmente em algumas análises. Como o oxigênio está distribuído em toda a matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC e nas partículas de zircônia, não foi possível identificar a presença de sílica pelas análises de oxigênio e silício. Portanto as microanálises não confirmaram os resultados das análises quantitativas de raios-x, apêndice 1, onde se mostrou que provavelmente existe cerca de 3% de  $\text{SiO}_2$  amorfa. A heterogeneidade da distribuição da sílica a nível microscópico está relacionada à pequena quantidade de amostra utilizada na MEV e é também uma limitação analítica.

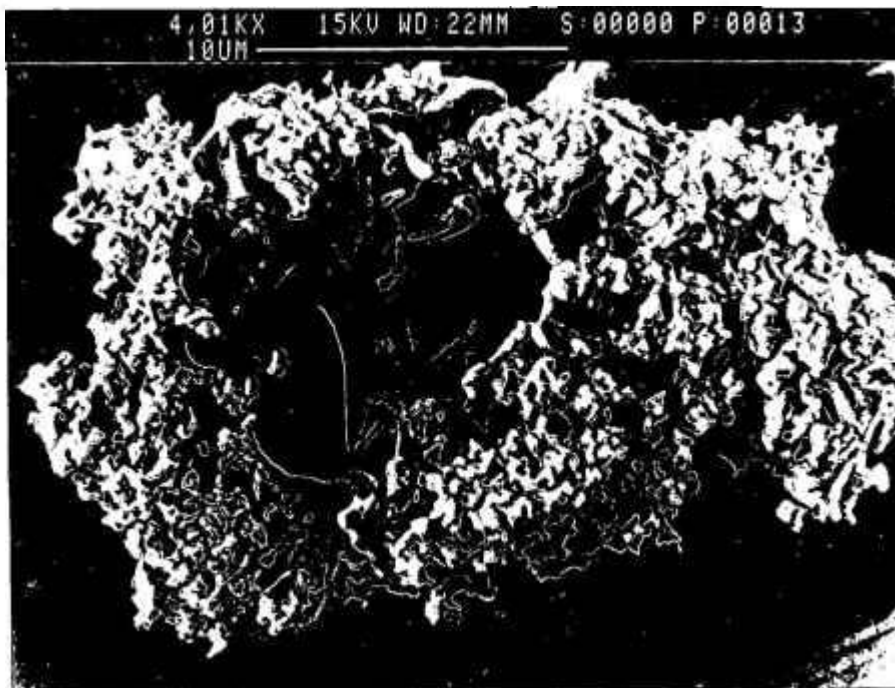


Figura 4.16 - Micrografia em MEV de grão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com partículas de  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrO}_2$  disseminados

A análise do pó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$ - $\text{ZrO}_2$  por EDS acoplado à microscopia eletrônica de transmissão (MET) não identificou outra fase formada pela oxidação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$ - $\text{ZrC}$ . As figuras 4.17 e 4.18 apresentam as micrografias. Os padrões de difração eletrônica das áreas selecionadas nas duas figuras e os parâmetros de rede das fases contidas no pó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$ - $\text{ZrO}_2$  calculados pelo programa DIFPAT\* são mostrados nas figuras 4.19, 4.20 e 4.21. O pó analisado mostrou por DRX que existia uma mistura de zircônia tetragonal e monoclinica. Partículas completamente isoladas de cada fase do pó foram raramente observadas. Na figura 4.17 são apresentadas raras partículas nanométricas de zircônia monoclinica. A identificação da estrutura da zircônia tetragonal não foi possível devido a dificuldade de dispersão do pó e a mistura das duas fases de zircônia com as outras fases do pó. A figura 4.18 apresenta a micrografia do  $\text{SiC}$  onde nota-se uma partícula de  $\text{SiC}$  com aproximadamente 200 nm com maclas características.

\* programa de simulação e comparação desenvolvido por G. Carpenter e L. Benkis no Metals Technology Laboratories, CANMET, Energy Mines and Resources - Ottawa, Canada.

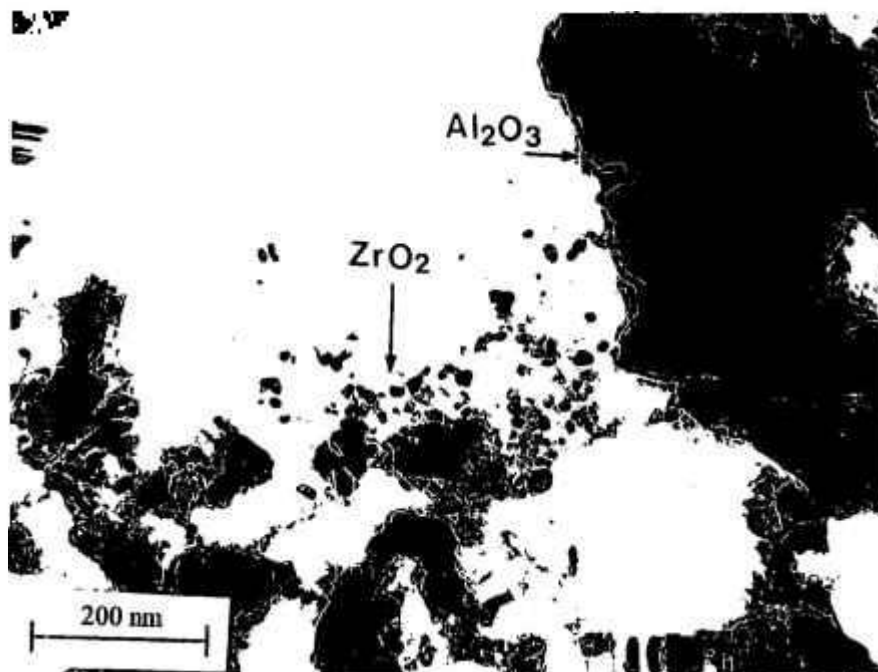


Figura 4.17 - Micrografia em MET de pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrO<sub>2</sub>, destacando as fases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>

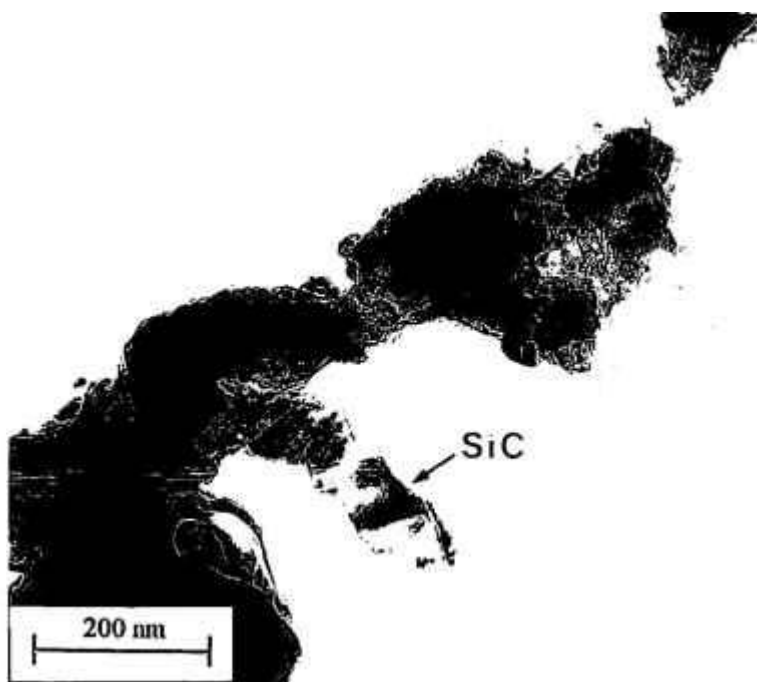


Figura 4.18 - Micrografia em MET de pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-ZrO<sub>2</sub>, destacando a fase SiC

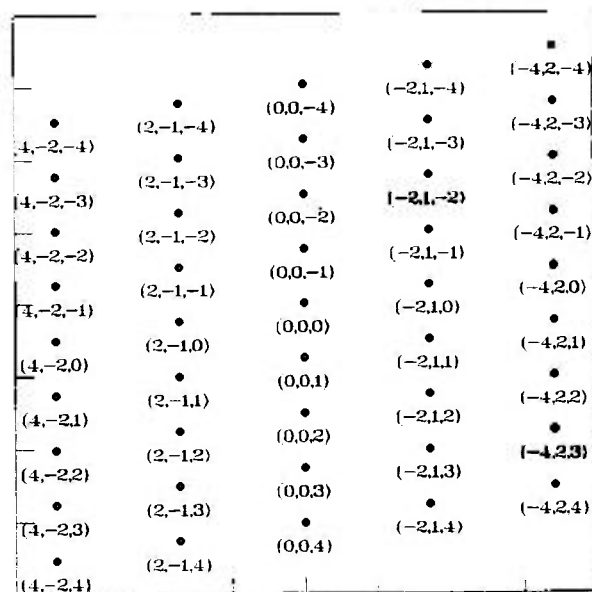
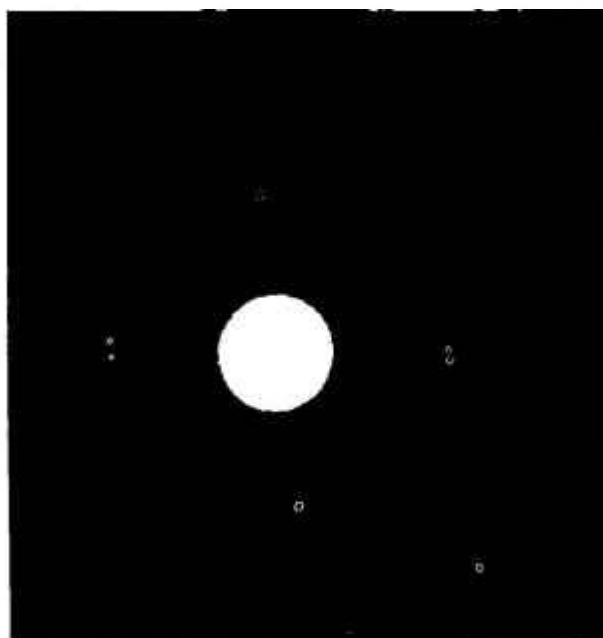


Figura 4.19 - (a) Padrão de difração de elétrons de  $ZrO_2$  monoclinico obtido no pó  $Al_2O_3$ - $SiC$ - $ZrO_2$ . (b) Padrão de difração de elétrons de zircônia monoclinica referente a figura 4.17, obtido através do programa DIFPAT.  $\vec{B} = [-1, -2, 0]$

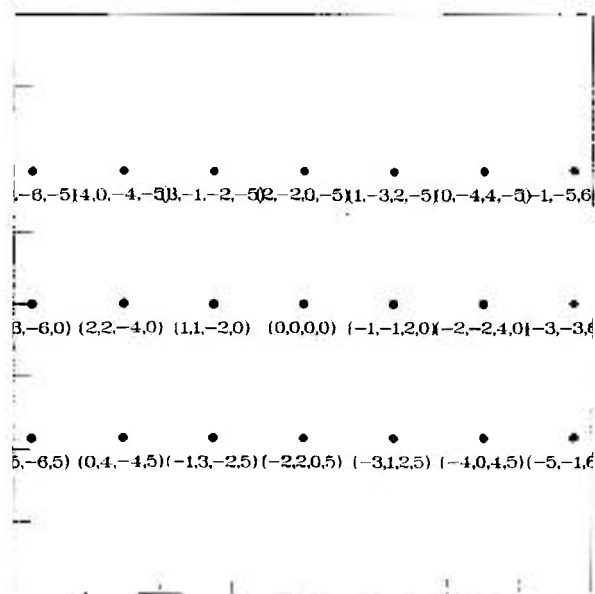
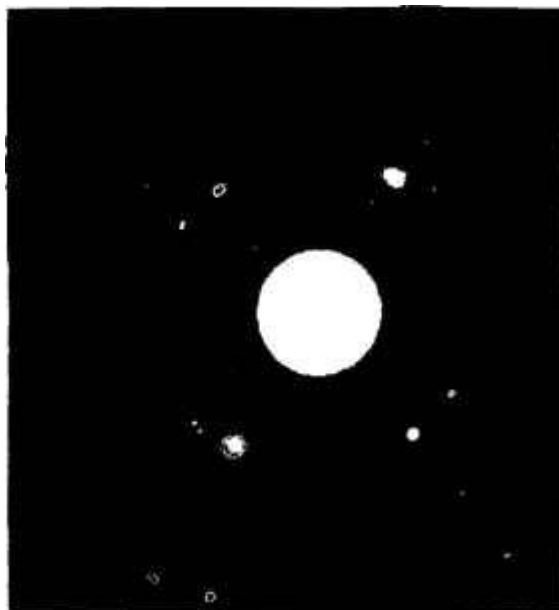


Figura 4.20 - (a) Padrão de difração de elétrons de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alfa obtido no pó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> (b) Padrão de difração de elétrons de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alfa referente a figura 4.17, obtido através do programa DIFPAT.  $\vec{B} = [5, -5, 0, 4]$

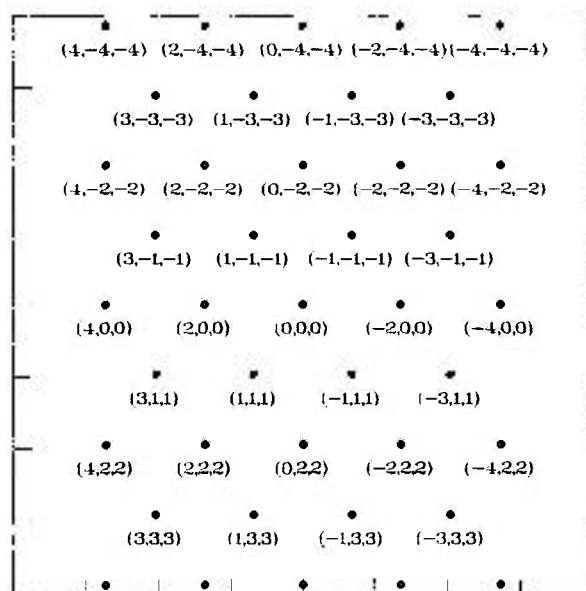
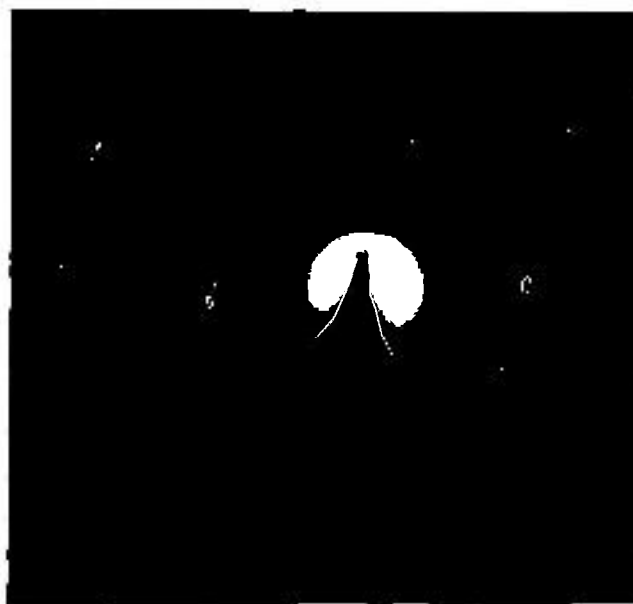


Figura 4.21 - (a) Padrão de difração de elétrons de SiC beta obtido no pó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$   
 (b) Padrão de difração de elétrons de SiC beta referente a figura 4.18, obtido  
 através do programa DIFPAT.  $\vec{B} = [1, -1, 0]$

## 4.5 - Caracterização das Pastilhas Densificadas

### 4.5.1- Cálculo da Densidade

O pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrO}_2$ , quando densificado por prensagem uniaxial a  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ , resultava sempre em transformação da maior parte da zircônia tetragonal em monoclinica. Isto foi em parte contornado, estabilizando-se a zircônia tetragonal, com adição de 5% em mol de ítria em relação ao número de moles de  $\text{ZrO}_2$  de acordo com a equação 4.29. Mesmo assim parte da zircônia ainda se transformava em monoclinica.

$$M_{\text{ítria}} = \frac{0,05 \cdot \text{Mol}_{\text{ítria}} \cdot M_{\text{pó}} \cdot \% \text{ZrO}_2}{\text{Mol}_{\text{zircônia}}} \quad (4.29)$$

onde:  $M_{\text{ítria}}$ : gramas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  adicionado;  $M_{\text{pó}}$ : gramas do pó antes da adição da ítria;  
 $\% \text{ZrO}_2$ :  $\% \text{ZrO}_2$  na amostra do pó.

A tabela 4.11 apresenta as análises quantitativas por raios-x de três composições diferentes de pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$ - $\text{ZrC}$  obtidos na reação carbotérmica de caulinita e zirconita (Apêndice 1). A diferença entre o somatório total das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrC}$  e 100% foi atribuído à presença de sílica amorfa na amostra. O cálculo das porcentagens de massa de  $\text{ZrO}_2$  formado nessas três composições, A, B e C, foi baseado nos valores analisados de  $\text{ZrC}$  por DRX, assumindo o aumento de 19,4% na massa de  $\text{ZrC}$  após a oxidação.

Após densificadas a quente, as densidades teóricas das pastilhas A, B e C foram calculadas baseada na equação 4.30 (Volume da pastilha =  $\Sigma$  Volumes de cada fase). As densidades médias das três composições, utilizaram três pastilhas de cada composição, foram medidas pelo método de Arquimedes que, juntamente com as densidades relativas (densidade medida/densidade teórica) são mostradas na tabela 4.13.

$$\frac{1}{d_p} = \sum \frac{\%M_f}{d_f} \quad (4.30)$$

onde:  $d_p$ : densidade teórica da pastilha;  $\%M_f$ : % massa de cada fase de acordo com a tabela 4.12;  $d_f$ : densidade teórica de cada fase.

Tabela 4.11 - Resultados de análises quantitativas por DRX dos pós de  $Al_2O_3$ -SiC-ZrC, com diferentes composições

Amostra	$Al_2O_3$ (%)	SiC (%)	ZrC (%)	Total (%)	$SiO_2$ @ (amorfa) (%)
A*	67,6	19,8	10,2	97,6	2,4
B+	35,1	37,6	22,7	95,4	4,6
C#	31,9	39,5	24,1	95,5	4,5

Nota: obtidos a partir de: \* 70,2% caulinita, 8,5% ZrSiO<sub>4</sub>, e 21,3% C  
+ 51,6% caulinita, 24,4% ZrSiO<sub>4</sub>, e 24% C  
# 43,9% caulinita, 31,4% ZrSiO<sub>4</sub>, e 24,7% C

@ sílica amorfa estimada por diferença

Tabela 4.12 - Composições das fases formadas nos pós oxidados com diferentes composições

Amostra	$Al_2O_3$ (%)	SiC (%)	ZrO <sub>2</sub> (%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	$SiO_2$ @ (%)
A*	65,6	19,2	11,9	1,1	2,2
B+	33,8	35,2	25,4	2,3	4,3
C#	29,8	36,8	26,8	2,4	4,2

Nota: obtidos a partir de: \* 70,2% caulinita, 8,5% ZrSiO<sub>4</sub>, e 21,3% C  
+ 51,6% caulinita, 24,4% ZrSiO<sub>4</sub>, e 24% C  
# 43,9% caulinita, 31,4% ZrSiO<sub>4</sub>, e 24,7% C

@ sílica amorfa estimada

Tabela 4.13 - Densidades teórica e média de pastilhas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  com diferentes composições de fases.

Amostra	Dens. Teórica ( $\text{g/cm}^3$ )	Dens. Medida ( $\text{g/cm}^3$ )	Média ( $\text{g/cm}^3$ )	Dens. Relativa (%)
A*	3,91	3,90	3,79	96,9
		3,90		
		3,58		
B <sup>+</sup>	3,91	3,85	3,79	96,9
		3,91		
		3,62		
C <sup>#</sup>	3,91	3,90	3,78	96,7
		3,53		
		3,91		

Nota: obtidos a partir de: \* 70,2% caulinita, 8,5%  $\text{ZrSiO}_4$ , e 21,3% C  
 + 51,6% caulinita, 24,4%  $\text{ZrSiO}_4$ , e 24% C  
 # 43,9% caulinita, 31,4%  $\text{ZrSiO}_4$ , e 24,7% C

As densidades relativas obtidas e apresentadas na tabela 4.13 indicam que o processo de densificação foi eficiente. Para algumas amostras os resultados da densidade medida foram próximos da teórica. Valores superiores a 95% são considerados aceitáveis para cerâmicas estruturais<sup>37</sup>. As diferenças entre composições das três pastilhas ensaiadas, não acarretou em significantes variações na densidade final dos produtos densificados.

#### 4.5.2 - Avaliação da Tenacidade à Fratura

A avaliação da tenacidade à fratura das amostras densificadas foi realizada conforme descrito no item 3.5. O módulo de elasticidade ( $E_p$ ) de cada pastilha foi calculado pela equação 4.31 e é apresentado na tabela 4.14.

$$E_p = \sum V_f \cdot E_f \quad (4.31)$$

onde:  $E_p$ : módulo de elasticidade da pastilha;  $E_f$ : módulo de elasticidade teórico de cada fase;  $V_f$ : % volume de cada fase calculada baseada na tabela 4.12.

Para comparação do efeito da zircônia na tenacidade, uma amostra de um compósito de  $Al_2O_3$ -SiC (56% de  $Al_2O_3$  e 44% de SiC), sem zircônia, proveniente da reação carbotérmica de caulinita (eq.2.26), também foi densificado nas mesmas condições das pastilhas com zircônia. O valor do módulo de elasticidade é também apresentado na tabela 4.14, amostra D. A densidade média obtida pelo método de Archimedes de três pastilhas deste compósito foi  $3,62 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  e a densidade teórica calculada foi de  $3,64 \text{ g/cm}^3$ , portanto apresentando densidade relativa de 99%.

Tabela 4.14 - Módulos de Elasticidade dos compósito  $Al_2O_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> e  $Al_2O_3$ -SiC

Amostra	Compósito	E (GPa)
A	$Al_2O_3$ -SiC-ZrO <sub>2</sub>	366
B	$Al_2O_3$ -SiC-ZrO <sub>2</sub>	365
C	$Al_2O_3$ -SiC-ZrO <sub>2</sub>	366
D*	$Al_2O_3$ -SiC	416

Nota: \* obtido a partir de 78,2% caulinita, 21,8% C

Os valores médios de microdureza Vickers e tenacidade à fratura, utilizando a equação de Anstis e col.<sup>44</sup>, de três pastilhas de cada amostra dos compósitos  $Al_2O_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> e  $Al_2O_3$ -SiC são mostrados na tabela 4.15.

Observa-se na tabela 4.15 que o aumento na adição de zircônia nas pastilhas ( $C > B > A$ ) não implica necessariamente em aumento da tenacidade dos compósitos. As composições **B** e **C** não apresentam variações significativas na tenacidade, quando comparadas entre si e ao compósito de  $Al_2O_3$ -SiC proveniente da caulinita. A composição **A** apresentou um acréscimo de tenacidade de 36% e 41% em relação a **B** e **C** respectivamente e de 29% em relação ao compósito sem zircônia (**D**).

Tabela 4.15 - Valores médios de dureza e tenacidade à fratura de pastilhas com diferentes composições

Amostra	H (GPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
A	17,65±0,80	7,5±1,1
B	19,61±1,50	5,5±0,8
C	18,35±1,10	5,3±0,6
D	13,8±2,00	5,8±0,3

Com mistura de óxidos, segundo Wang<sup>80</sup> e Stevens<sup>71</sup>, a tenacidade à fratura do compósito  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  aumenta linearmente até 10% em volume de zircônia. A partir de 20%, a tenacidade começa a decrescer. Uchiyama e col.<sup>64</sup> também verificaram que, variando-se a % volume de SiC no compósito  $Al_2O_3$ -SiC- $ZrO_2$  com 15% vol.  $ZrO_2$ , a tenacidade começa a decrescer a partir de 25% vol. SiC (fig. 2.5). As amostras **A**, **B** e **C** apresentam 7,9%, 17,1% e 18,3 % vol.  $ZrO_2$  e 23,4%, 43,6% e 45,7% em vol SiC, respectivamente. O decréscimo de tenacidade com o aumento da % vol.  $ZrO_2$  e SiC das amostras **B** e **C**, está associado a conjugação dos efeitos observados por esses autores<sup>64</sup>. Altos teores de  $ZrO_2$  e SiC acarretam maior interação entre as trincas produzidas pelos mecanismos de microtrincas e trincas de deflexão, diminuindo a tenacidade. O resultado de  $K_{IC}$  da amostra A, 7,5 MPa.m<sup>1/2</sup>, corrobora os dados da literatura. Uchiyama e col<sup>64</sup>

obtiveram um valor de  $K_{IC}$  aproximadamente  $6,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$  para a amostra com 25% vol SiC e 8% vol  $\text{ZrO}_2$ , enquanto outros autores<sup>52</sup> obtiveram valores superiores de  $K_{IC}$ ,  $13,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , porém todo o  $\text{ZrO}_2$  (15% vol) encontrava-se na forma tetragonal.

Valores de  $K_{IC}$  de 5,46, 4,86 e 4,01  $\text{MPa.m}^{1/2}$  para compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC produzidos por síntese carbotérmica de pirofilita, caulinita e cianita respectivamente, foram obtidos por Chaklader (comunicação pessoal). Portanto, a adição de cerca de 8% em volume de zircônia através da incorporação de 8,5% zirconita ao processo de reação carbotérmica aumenta sensivelmente a tenacidade à fratura do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC.

As análises por MEV das trincas das pastilhas mostraram que o acréscimo de tenacidade ocorreu pelos mecanismos de deflexão de trinca, transformação de fase e microtrincas. A figura 4.22 apresenta um exemplo de deflexão de trinca da amostra A. A trinca se propaga na matriz de alumina e SiC e encontrando partículas de zircônia (mais claras na foto de elétrons retroespalhados), muda seu plano de propagação. Microtrincas foram formadas ao redor das partículas de zircônia, como pode ser visto na micrografia da figura 4.23. A MET possibilitou a identificação de zircônia monoclinica maclada decorrente da transformação da zircônia tetragonal, como mostra a micrografia da figura 4.24.

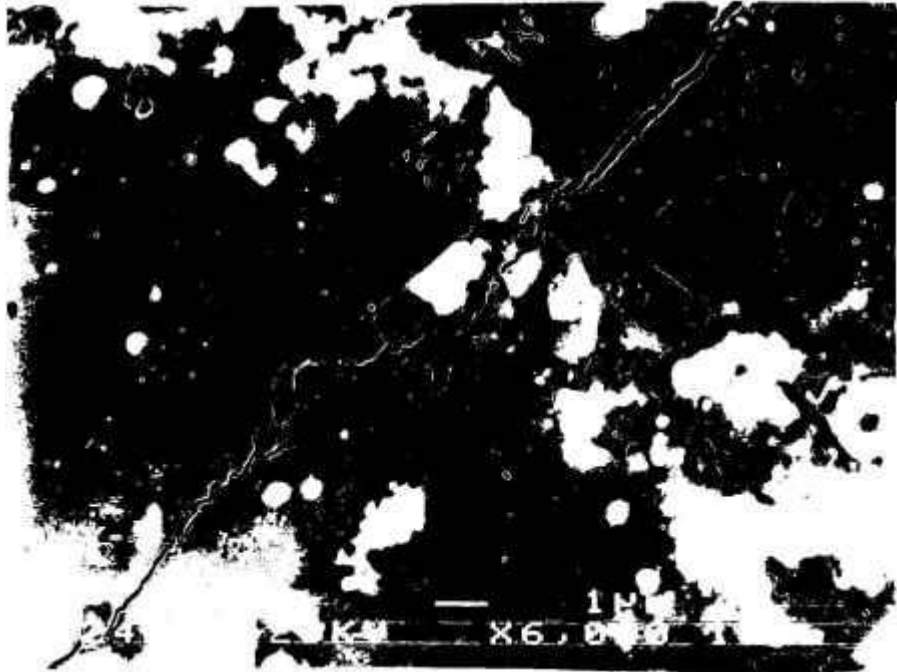


Figura 4.22 - Micrografia mostrando a deflexão de trinca na amostra com 65,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,2% SiC e 11,9%  $\text{ZrO}_2$  (em peso), provocada pela indentação Vickers



Figura 4.23 - Micrografia (MEV) da pastilha com 65,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,2% SiC e 11,9%  $\text{ZrO}_2$  mostrando microtrincas ao redor das partículas de zircônia (mais claras)

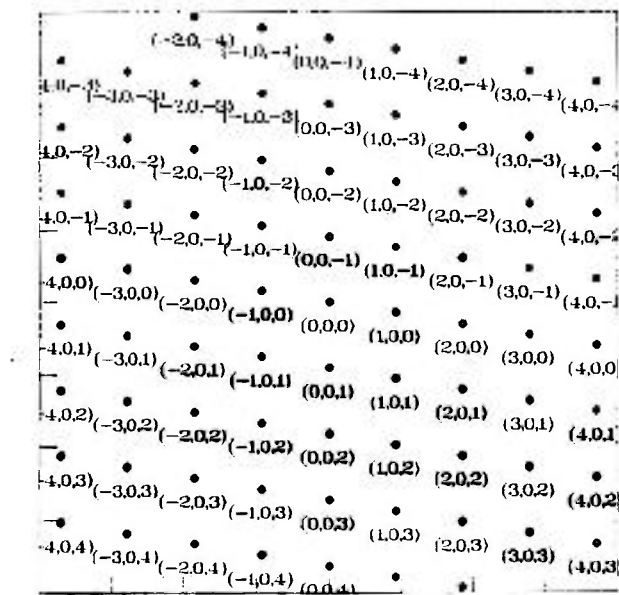
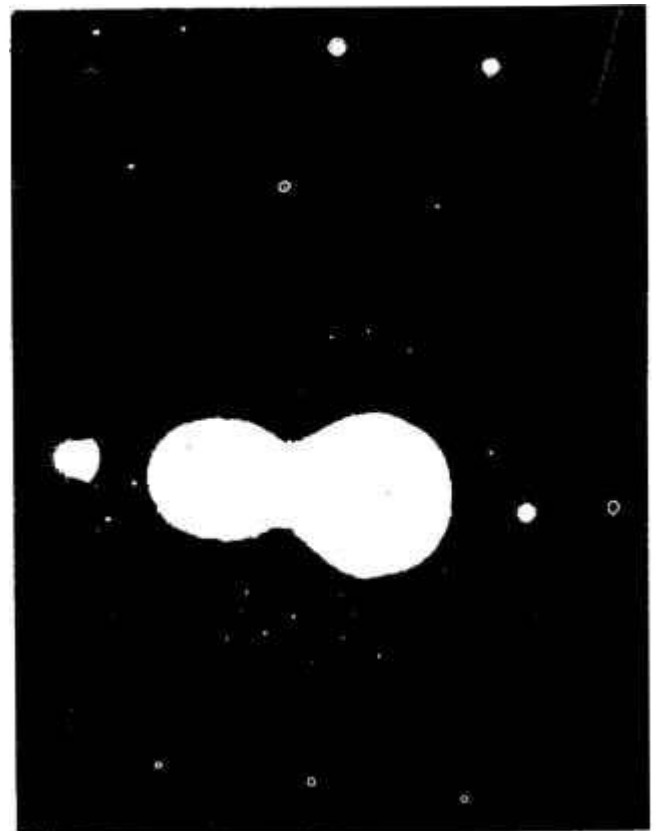


Figura 4.24 - (a) Micrografia (MET) e padrão de difração de elétrons de uma partícula de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica obtido no pó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$   
 (b) Padrão de difração de elétrons de SiC beta referente a figura 4.22, obtido através do programa DIFPAT.  $\vec{B} = [0, 1, 0]$

### 4.5.3 - Caracterização Microestrutural

As análises microestruturais por MEV das pastilhas **A**, **B** e **C** mostraram uma estrutura homogênea, onde as fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e  $\text{ZrO}_2$  estão uniformemente distribuídas. Os grãos de  $\text{ZrO}_2$  observados nas amostras são menores que  $1\ \mu\text{m}$ , os grãos maiores (cerca de  $5\ \mu\text{m}$ ) foram identificados como alumina. A matriz das pastilhas é basicamente constituída de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC. O SiC está finamente distribuído no interior da maioria dos grãos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ . Todas as amostras observadas por MEV apresentaram baixa porosidade.

As análises por EDS utilizando MEV indicaram a presença de algumas partículas de composto de Ti, identificadas por MET, utilizando o padrão de difração de elétrons, como  $\text{TiO}_2$  monoclinico (figura 4.25). As figuras 4.26, 4.27 e 4.28 apresentam a microestrutura obtida nas pastilhas **A**, **B** e **C** por MEV e as respectivas imagem de raios-x por EDS da distribuição de alumínio, silício e zircônio. A microestrutura da amostra **A**, figura 4.26, apresenta uma melhor distribuição da zircônia e alumina do que das amostras **B** e **C**, figuras 4.27 e 4.28, respectivamente. Também na amostra **A**, figura 4.26, a zircônia está distribuída em partículas alongadas ao redor dos grãos de alumina, enquanto nas outras amostras, devido a maior teor de zircônia, existe formação de aglomerados destes óxidos. A micrografia da amostra **A**, figura 4.29, mostra o SiC no interior do grão de alumina.

Nas pastilhas observadas no MET não foi possível identificar a presença de fase amorfa, devido a mistura das fases. As figuras 4.30 e 4.31 apresentam as fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC obtidas na mistura dos pós  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{ZrO}_2$  e os respectivos padrões de difração eletrônica de área selecionada.

As análises de difração de raios-x e microscópicas (espectroscopia de energia dispersiva) das pastilhas não mostraram nenhum composto de K, Na, Mg, e Ca provenientes dos precursores. Na pressão de 1 atm ( $10^5$  Pa) o óxido de potássio se reduz a 820 °C. O ponto de ebulição do potássio elementar é 774 °C, logo espera-se que o potássio se volatilize. A redução e volatilização devem ser os principais responsáveis pela eliminação do potássio e sódio durante a reação carbotérmica. O óxido de sódio, é reduzido pelo carbono a 1000 °C e tem o ponto de ebulição do elemento a 892 °C. Os óxidos de cálcio e magnésio são extremamente estáveis a redução à temperatura inferior a 1900 °C. Portanto para que ocorra o processo de redução e volatilização de Ca e Mg se faz necessário o abaixamento da pressão de CO do sistema, como de fato ocorre com a injeção do argônio. Espera-se com isto que parte do Ca e Mg sejam também eliminados do produto.

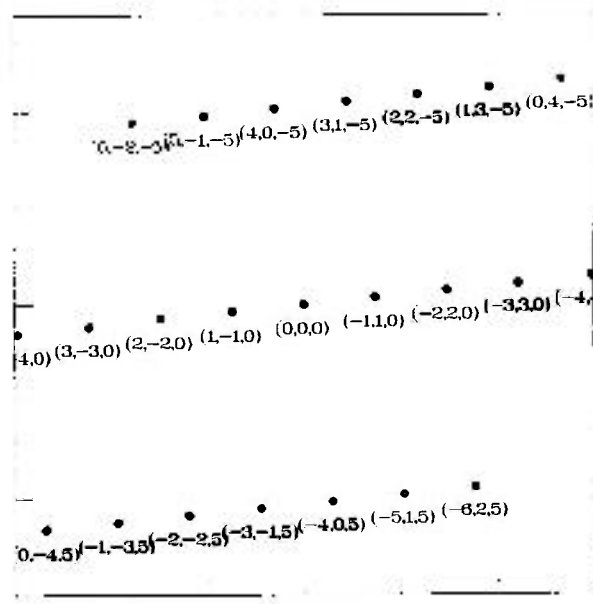
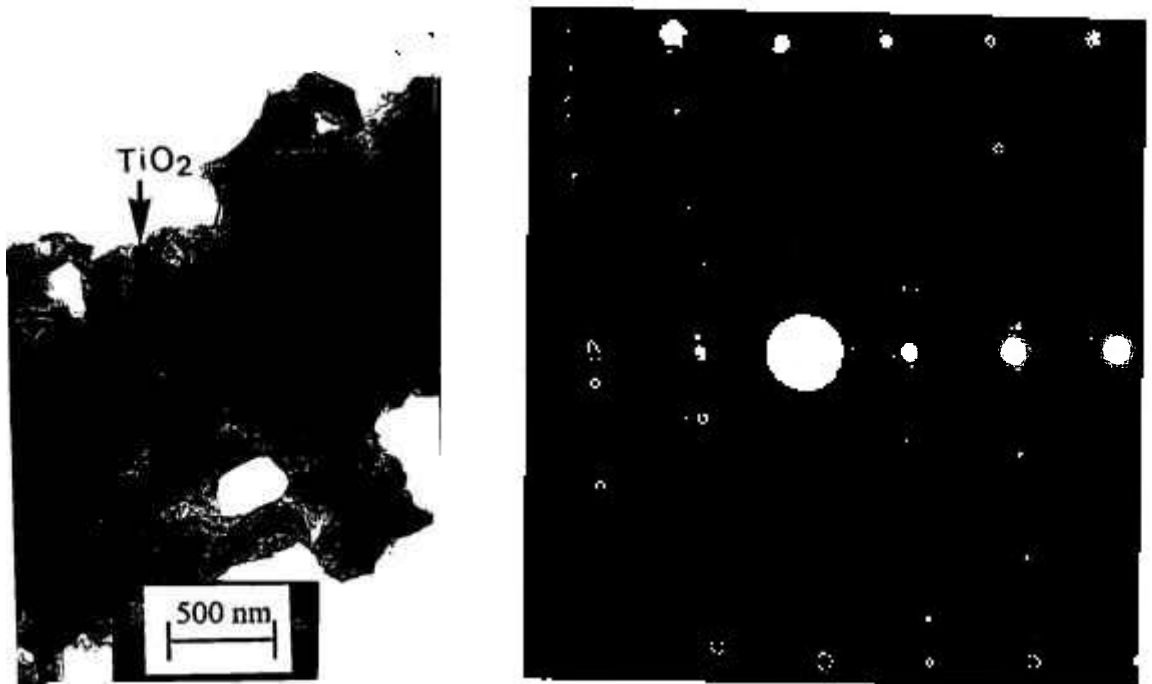


Figura 4.25 - (a) Micrografia (MET) e padrão de difração de elétrons de  $\text{TiO}_2$  monoclinico, obtido no pó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{ZrO}_2$  da amostra com 33,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 35,2% SiC e 25,4%  $\text{ZrO}_2$  (em peso). (b) Padrão de difração de elétrons de  $\text{TiO}_2$ , obtido através do programa DIFPAT.  $\vec{B} = [-5, -5, -4]$

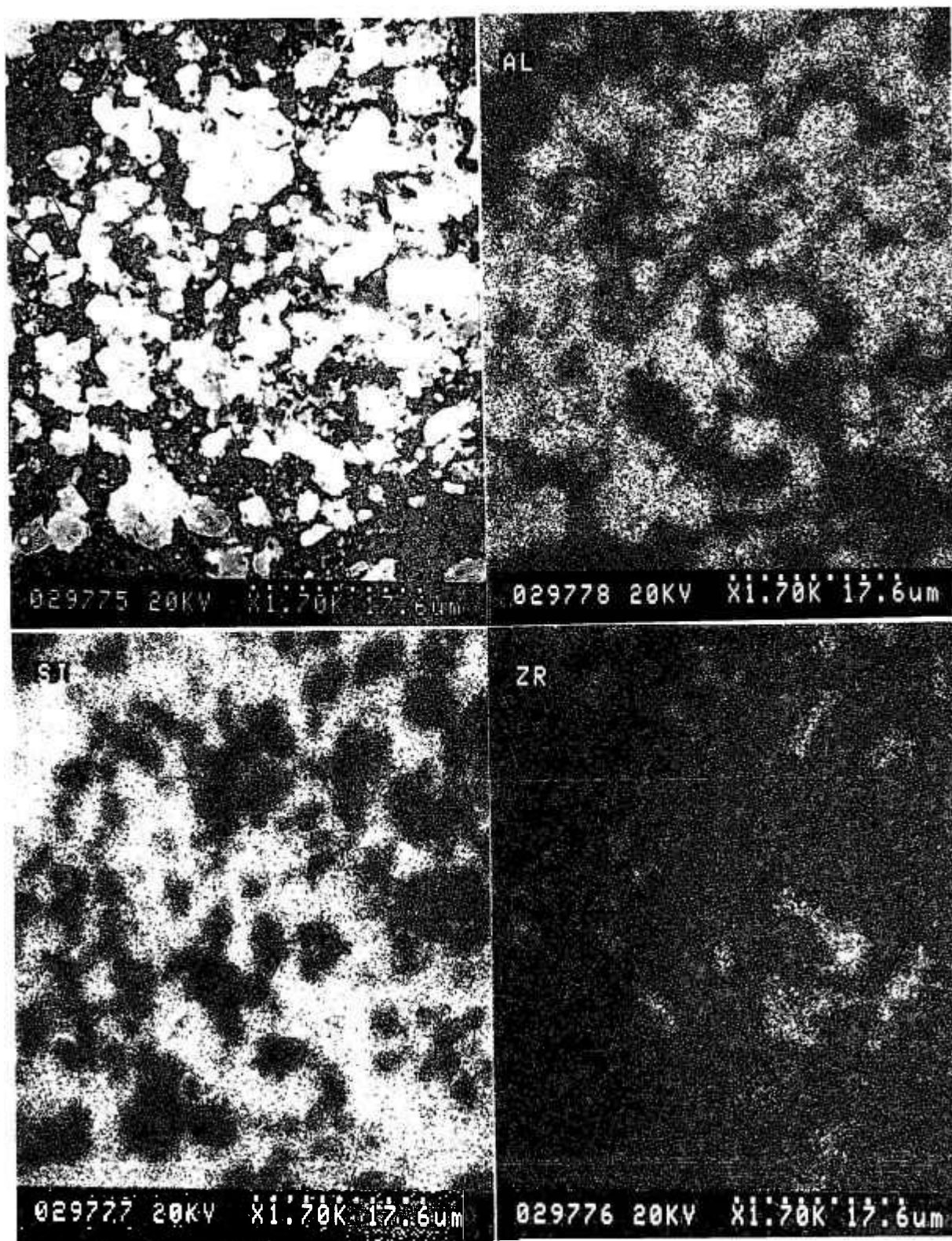


Figura 4.26 - Micrografia (MEV) da amostra com 65,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,2% SiC e 11,9%  $\text{ZrO}_2$  (em peso) e imagens de EDS de alumínio, silício e zircônio

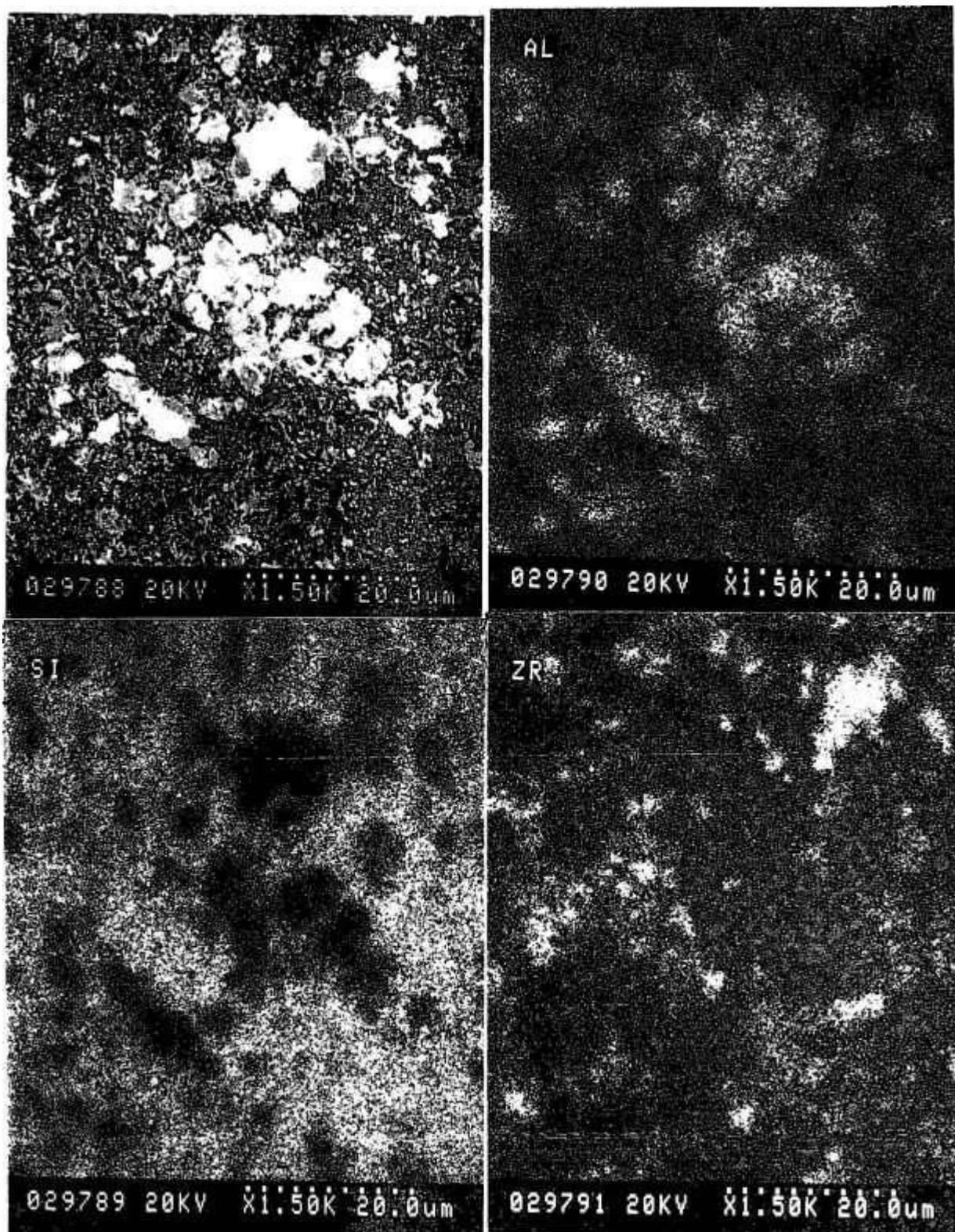


Figura 4.27 - Micrografia (MEV) da amostra com 33,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 35,2% SiC e 25,4%  $\text{ZrO}_2$  (em peso) e imagens de EDS de alumínio, silício e zircônio

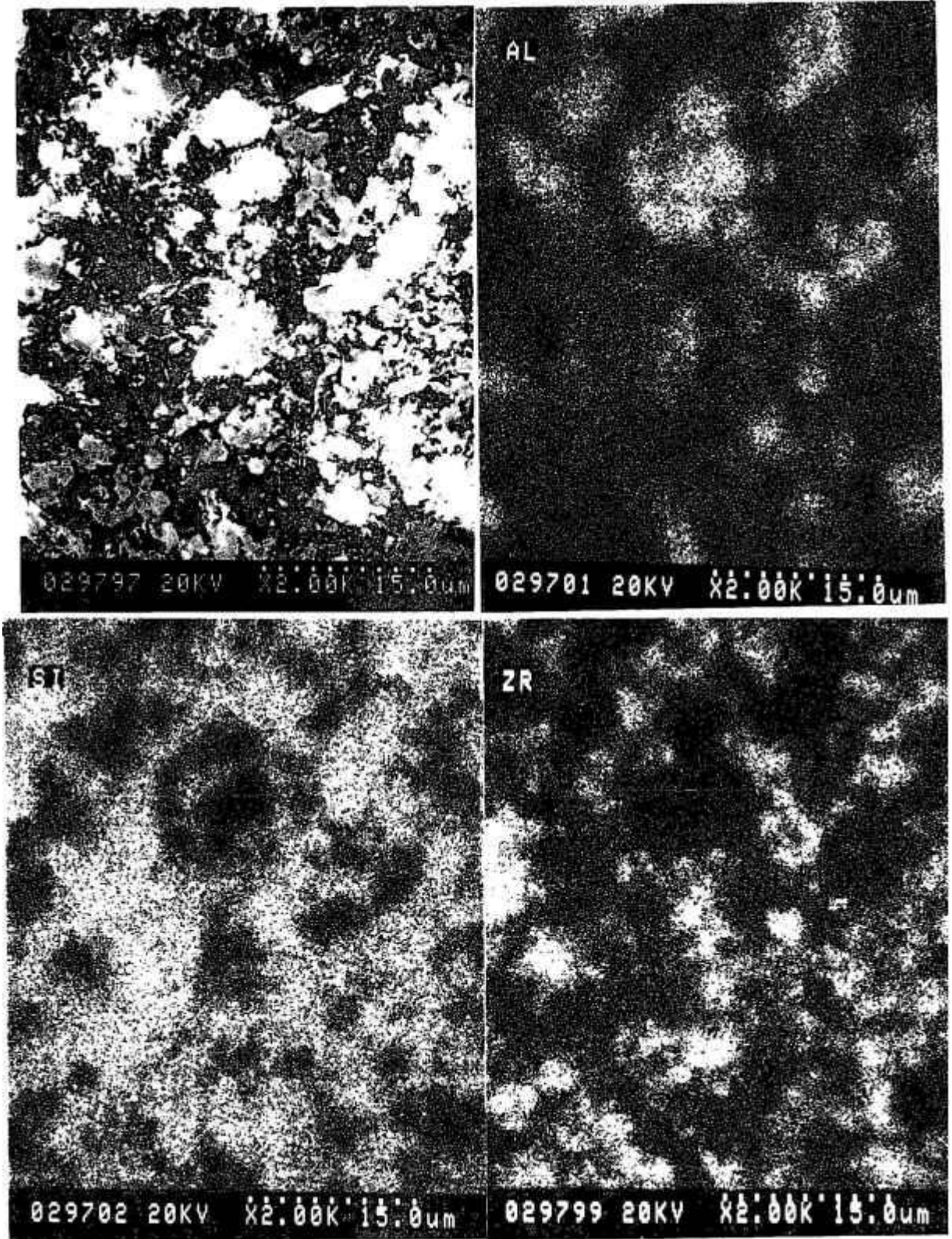


Figura 4.28 - Micrografia (MEV) da amostra 29,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 36,8% SiC e 26,8%  $\text{ZrO}_2$  (em peso) e imagens de EDS de alumínio, silício e zircônio

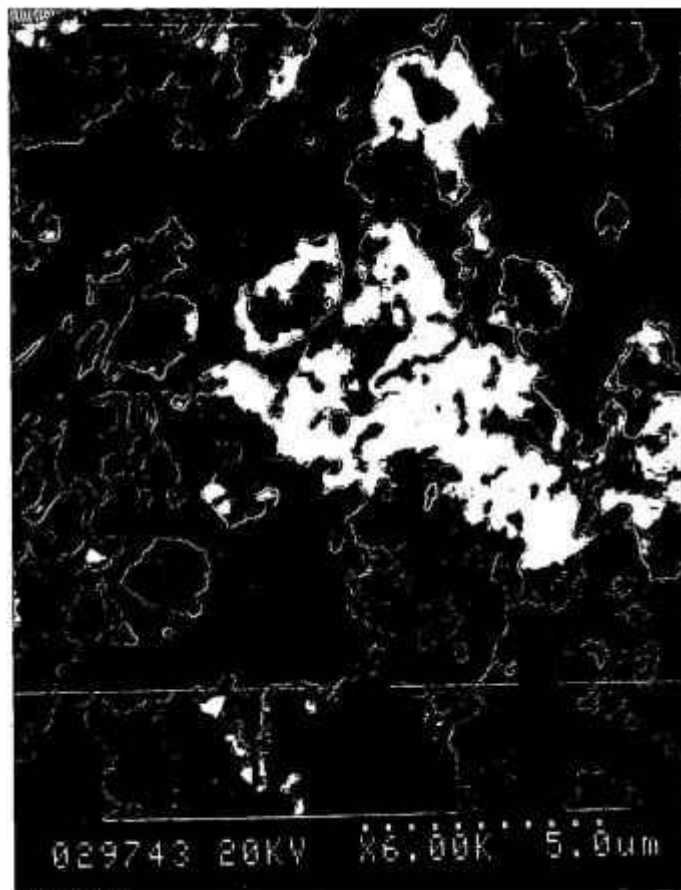


Figura 4.29 - Micrografia (MEV) mostrando SiC no interior do grão de alumina

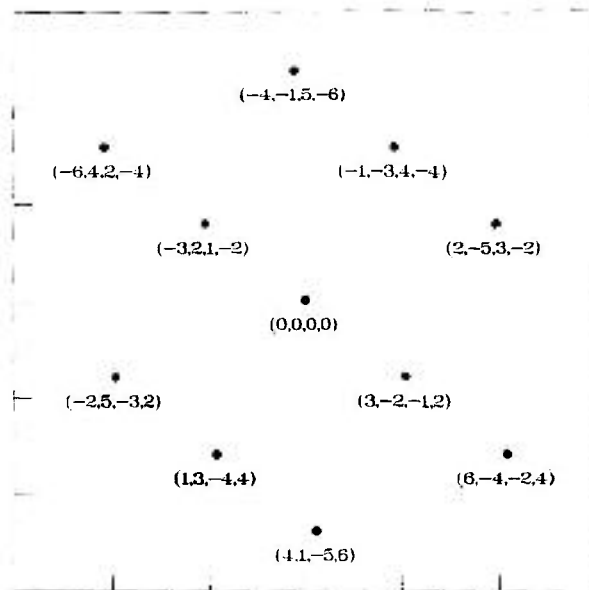
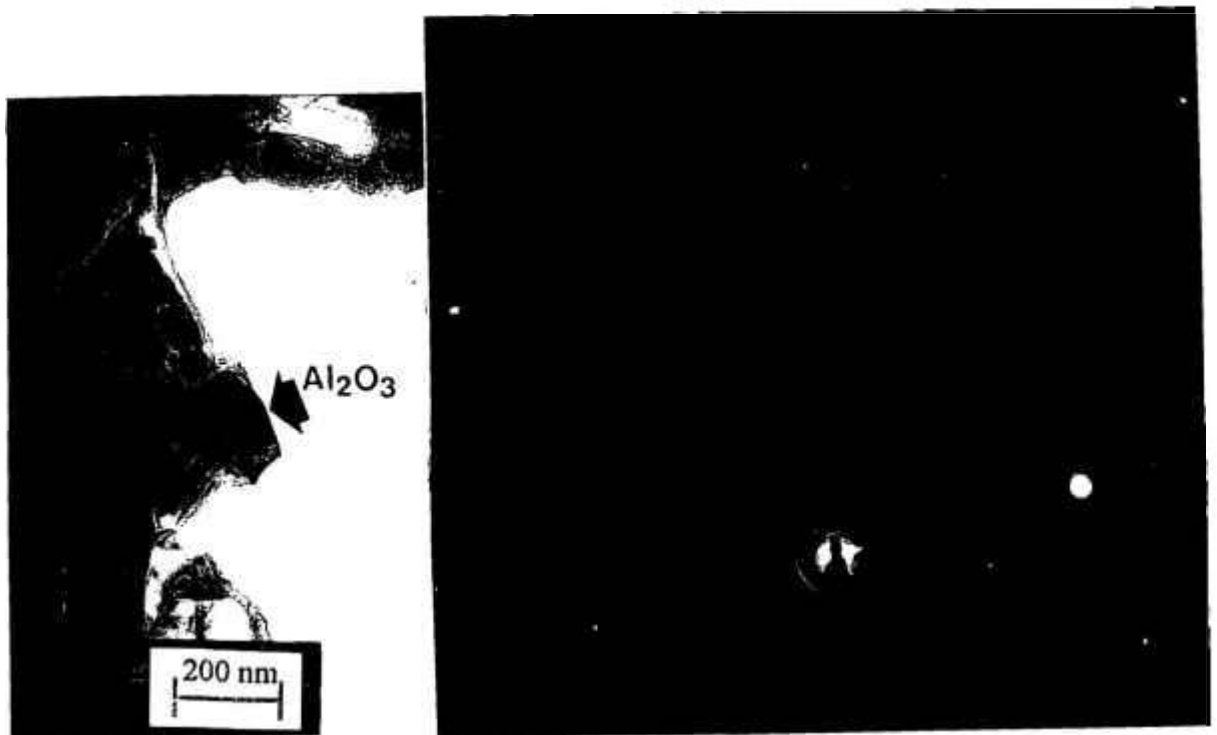


Figura 4.30 - (a) Micrografia (MET) e padrão de difração de elétrons de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alfa obtido no pó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-ZrO<sub>2</sub> da amostra com 33,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,4% SiC e 35,2% ZrO<sub>2</sub>. (b) Padrão de difração de elétrons de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alfa, obtido através do programa DIFPAT.  $\vec{B} = [6, 2, -8, -11]$

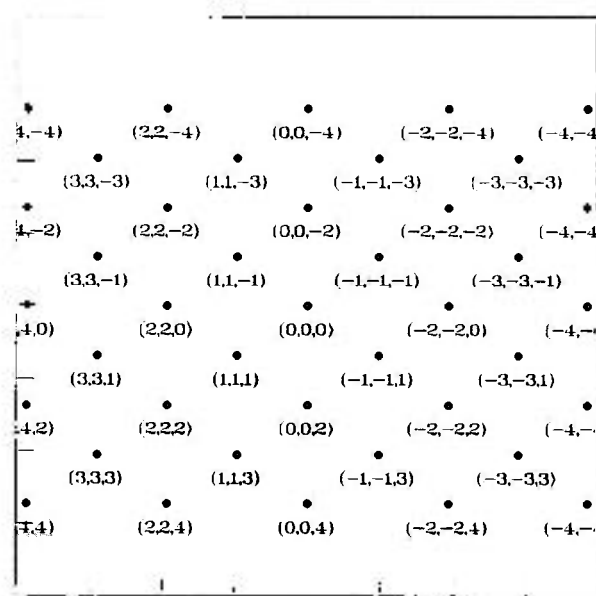
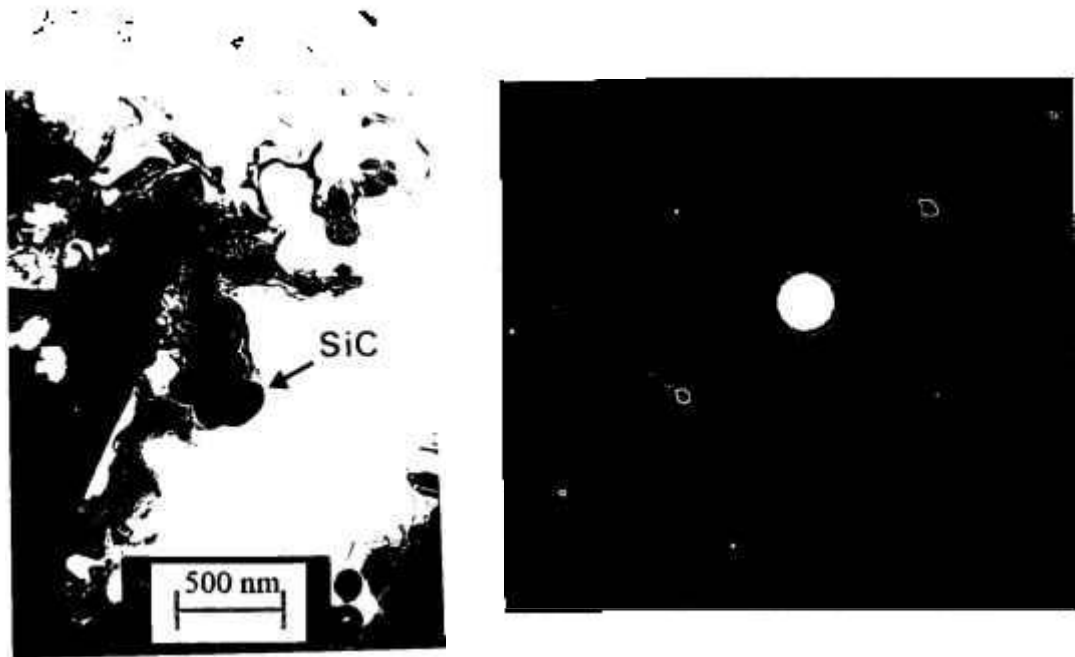
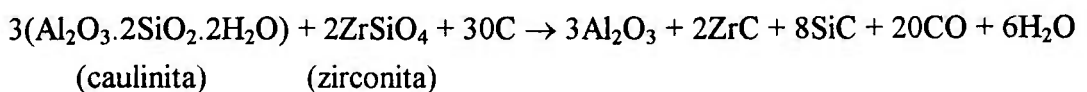
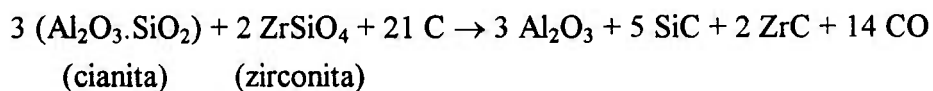


Figura 4.31 - (a) Micrografia (MET) e padrão de difração de elétrons de SiC obtido no pó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  da amostra com 33,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,4% SiC e 35,2%  $\text{ZrO}_2$ . (b) Padrão de difração de elétrons de SiC, obtido através do programa DIFPAT.  $\vec{B} = [0, -1, 1]$

## 5 - CONCLUSÃO

1. Os resultados deste trabalho mostram que o processamento do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  é viável pelo método da síntese carbotérmica a partir de zirconita e caulinita ou cianita.
2. A mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  na forma de pó é preferencialmente formado pela reação carbotérmica de caulinita ou cianita e zirconita, em atmosfera de argônio.
3. Os dados experimentais mostram que a cianita ou caulinita é dissociada em mulita e sílica livre na temperatura de 1300 °C. Nesta mesma temperatura, a zirconita é transformada em zircônia e monóxido de silício, que por sua vez forma carbetos de silício. A 1500 °C, há formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ .
4. A formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  pela síntese carbotérmica de cianita ou caulinita e zirconita, a 1500 °C e atmosfera de argônio, ocorre pelas seguintes equações propostas por este trabalho:



5. Variações nas concentrações de caulinita ou cianita e zirconita, como reagentes, não acarretam diferentes produtos na síntese carbotérmica, mas sempre na formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  com diferentes composições.

6. O pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  é obtido a partir da oxidação da mistura dos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ . O uso de um oxidante forte, como  $\text{KNO}_3$  é proposto como medida eficiente para se obter a transformação total de  $\text{ZrC}$  em zircônia. Esta técnica não acarreta oxidação das partículas de  $\text{SiC}$  e reduz a temperatura e o tempo de oxidação para  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e 4 horas.
7. Zircônia tetragonal é formada preferencialmente a partir das pequenas partículas de carbeto de zircônio. A dispersão do pó durante a oxidação é uma etapa importante na obtenção de zircônia tetragonal.
8. O processo carbotérmico produz uma mistura de pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$  de granulometria fina,  $D_{50} < 1\text{ }\mu\text{m}$ , com as fases homogeneamente distribuídas. A mistura dos pós  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ , após oxidação, apresenta as mesmas características morfológicas do pó do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ .
9. O processo de densificação por prensagem uniaxial a  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ , proporciona alta densidade ( $>95\%$  da teórica) ao compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ .
10. O compósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  apresenta matriz de alumina com carbeto de silício e partículas dispersas de zircônia. As fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{ZrO}_2$  estão distribuídas homogeneamente. O compósito cerâmico apresenta as partículas de zircônia nas estruturas tetragonal e monoclinica.
11. O compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  com teor de cerca de  $8\%$  vol.  $\text{ZrO}_2$  e  $23\%$  vol.  $\text{SiC}$  apresenta significativo acréscimo da tenacidade,  $7,5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , em relação ao compósito

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ,  $5,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ . Portanto, a inclusão de zirconita na reação carbotérmica de aluminossilicatos traz benefícios ao aumento de tenacidade do compósito.

12. Adições elevadas de zirconia, 17,1 e 18,3% vol., não têm efeito significativo no aumento da tenacidade do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ .

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se o estudo de tenacidade à fratura, resistência a flexão e desgaste de compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$  variando-se as porcentagens volumétricas de zircônia até 20% e do carbetto de silício até 30%.

Estudo de estatística fatorial para verificação da influência de cada variável na síntese carbotérmica. O mesmo procedimento pode ser adotado para verificar a importância da porcentagem volumétrica de zircônia e carbetto de silício na tenacidade do compósito.

Utilização de outras matérias primas nacionais na síntese carbotérmica, tais como pirofilita, silimanita, etc.

Estudar a influência do ferro como catalisador na reação carbotérmica.

Utilização de caulinitas impuras, com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , normalmente rejeitadas nas outras aplicações industriais tais como cobertura de papel ou carga para plásticos.

Estudo da densificação e tenacidade à fratura do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrC}$ , uma vez que o  $\text{ZrC}$  também é utilizado como material refratário.

## APÊNDICE 1

O método de difração de raios-x (DRX) é uma técnica relevante para a rápida avaliação dos passos da síntese carbotérmica de pós cerâmicos. Diferentes técnicas para análises quantitativas por DRX têm sido adotadas para produtos cerâmicos<sup>136,137,138</sup>, sendo o método do padrão interno largamente aplicado devido a sua simplicidade e precisão.

O método do padrão interno relaciona, segundo a equação A.1, a intensidade de difração de uma fase com sua concentração na matriz:

$$X_{AM} = \frac{I_{CS} I_{AM} X_{AS} X_{CM}}{I_{AS} I_{CM} X_{CS}} \quad (\text{A.1})$$

onde:

- A : fase a ser quantificada na mistura M
- C : substância usada como padrão interno
- $X_{AM}$  : % em massa de A na mistura M (desconhecida)
- $X_{CM}$  : % em massa de C na mistura M (conhecida)
- $X_{AS}$  e  $X_{CS}$  : % em massa de A e C no material de referência S (conhecida)
- $I_{AM}$  e  $I_{CM}$  : intensidade de raios-x difratados pelos componentes A e C na mistura M
- $I_{AS}$  e  $I_{CS}$  : intensidade de raios-x difratados pelos componentes A e C no material de referência S

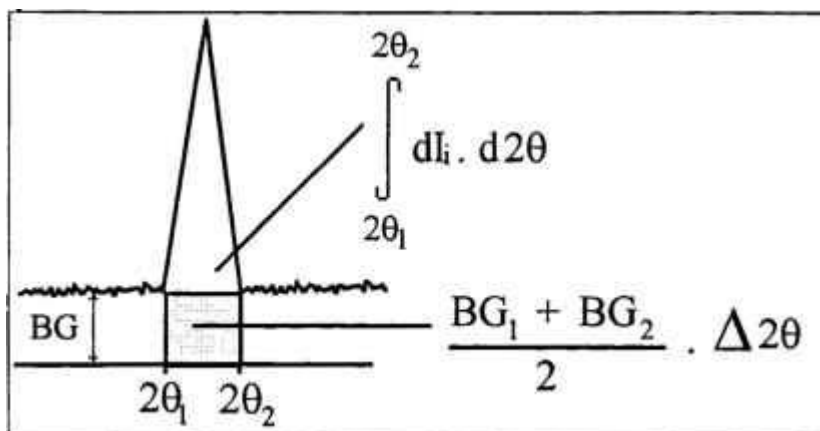
O material de referência pode ser uma substância pura A ou uma mistura de fases, onde % em massa de A ( $X_{AM}$ ) seja conhecida.

Para uma análise confiável, devem ser considerados os efeitos de tamanho de partículas, grau de cristalinidade, impurezas, imperfeições na rede cristalina e orientação preferencial<sup>139,140,141</sup>. Sempre que possível, a substância a ser utilizada como padrão interno deve ter características similares a das fases a serem analisadas<sup>142</sup>. Neste trabalho foram empregadas substâncias puras na preparação dos materiais de referência e a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), 0,5 m e grau analítico, como padrão interno. A fluorita foi escolhida devido ao seu sistema cúbico (poucas linhas difratadas), a inexistência de superposição com os picos da alumina, do carbeto de zircônio e do carbeto de silício, baixa higroscopicidade e coeficiente de absorção de massa próximo ao da matriz cerâmica.

As misturas com diferentes composições de alumina ALCOA A17, carbeto de silício Hermann C Starck, Berlin (2 m) e carbeto de zircônio Aldrich-99% (1m) foram utilizadas, como materiais de referência. A todas as misturas foram adicionados 10% de fluorita (Baker & Adamson, 99%). As misturas moídas apresentaram granulometria inferior a  $1\mu\text{m}$  com  $D_{50} = 0,55\mu\text{m}$ . As amostras foram prensadas manualmente com filtro de papel na sua superfície para evitar a orientação preferencial<sup>143</sup>.

Utilizou-se porta amostra rotativo (30 rpm) para a melhoria da reprodutibilidade dos resultados, isto é, minimizar o problema da influência do tamanho de grão e orientação preferencial das partículas. As diferença entre leituras de intensidades difratadas na mesma amostra quando o porta-amostra rotativo foi utilizado foi de cerca de 0,6 0,1%, enquanto com porta amostra estacionário esta variação foi de 2,0 0,1%.

As intensidades analisadas foram resultantes da integração dos picos analíticos. A intensidade integrada de raios-x difratados ( $I_i$ ) foi subtraída da intensidade média de "background", (figura A.1) para se obter a intensidade real que é proporcional à concentração da fase no compósito.



$I_i$ : intensidade integrada de raios-x difratados (cps)

$BG_1$  e  $BG_2$ : intensidades de background nos ângulos  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$ , respectivamente.

Figura A.1 - Obtenção da intensidade integrada real no difratograma de raios-x

Para obtenção de intensidades integradas, trabalhou-se com radiação de cobre e filtro de Ni. O goniômetro vertical Philips correu entre as posições  $2\theta_1$  a  $2\theta_2$  com velocidade de  $1/4$  de grau de  $2$  por minuto. Os  $BG_1$  e  $BG_2$  foram medidos com o goniômetro estacionado nas posições  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$ , respectivamente. A tabela A.1 mostra os ângulos de  $2\theta$  utilizados na análise das intensidades integradas da alumina, carbeto de zircônio, carbeto de silício e fluorita.

Tabela A.1 - Posições para análise das intensidades integradas no difratograma de raios-x

Fase	d (Å)	$2\theta_1$	$2\theta_2$
Alumina	3,48	25,0	26,0
Carbeto de Zircônio	2,71	32,0	33,5
Carbeto de Silício	1,31	71,0	72,5
Fluorita	1,93	46,0	48,0

As curvas de calibração foram obtidas com análise de quatro misturas (materiais de referência) de alumina, carbeto de silício e carbeto de zircônio com fluorita com diferentes composições. Cada ponto na curva de calibração é resultado de três análises de pico e

"background" de duas preparações de cada mistura. A diferença relativa entre os resultados de intensidades de diferentes preparações da mesma amostra foi menor que 5%. Nenhuma correlação foi observada entre esta diferença em intensidade integrada de raios-x e a % massa da fase analisada na amostra. A figura A.2 apresentam as curvas de calibrações obtidas para a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e ZrC, respectivamente.

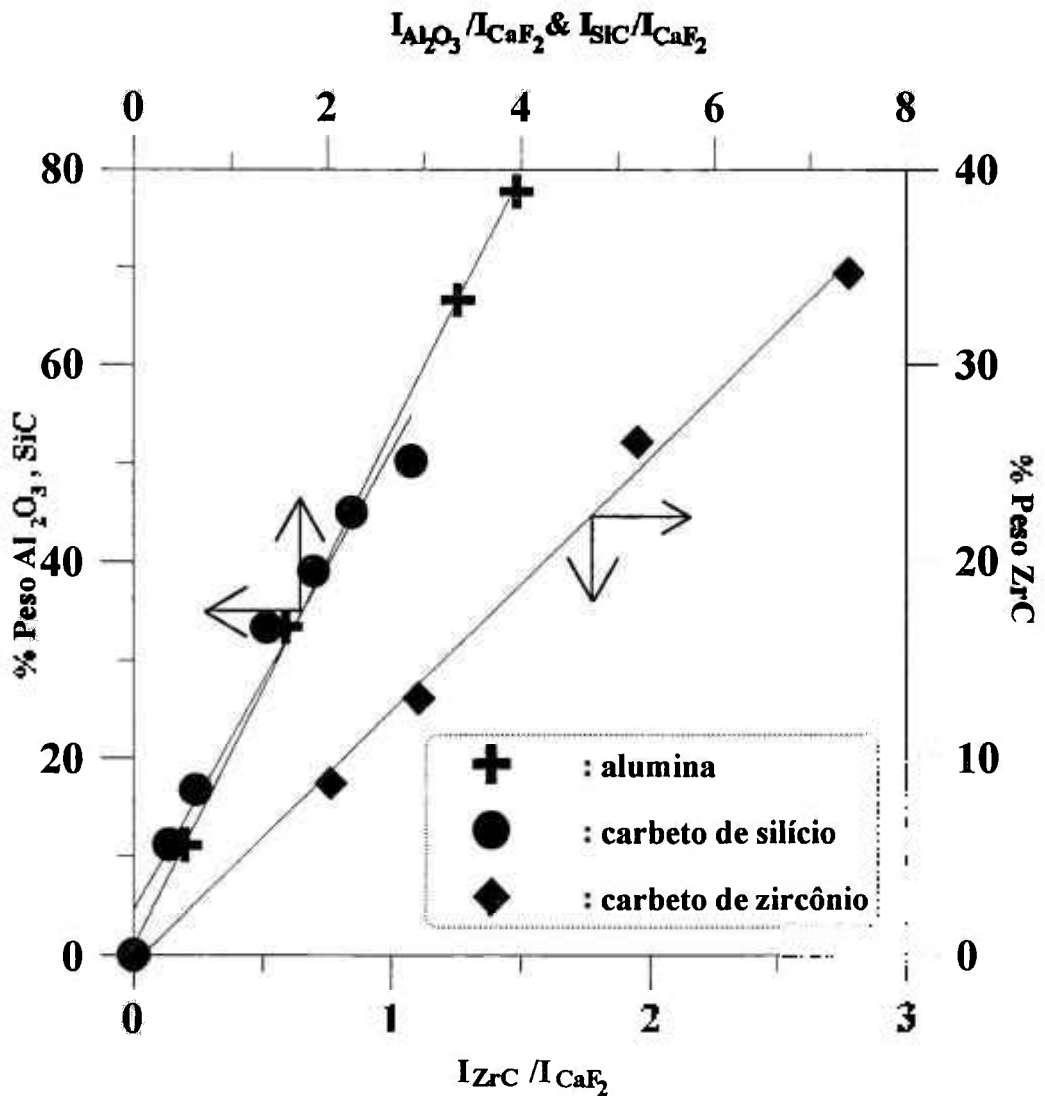


Figura A.2 - Curva de calibração de quantificação da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, ZrC.

A qualidade dos resultados analisados por difração de raios-x foi verificada por diferentes procedimentos:

1. Considerando-se que a quantidade de alumina é constante após a reação carbotérmica e a caulinita e a cianita possuem 38,7% e 57,2% de alumina (análise química), respectivamente, então a massa de alumina é calculada baseada na massa do material após a reação.
2. A oxidação do ZrC em temperaturas inferiores a 820 °C segue a equação (A.2) :



Considerando que a massa do material aumenta 19,4% quando ocorre a reação acima e assumindo que este aumento de massa é devido somente a oxidação do carbeto de zircônio, então a % ZrC é calculada baseada na oxidação de 1 grama de cada amostra a 800 °C por 1 hora com injeção de O<sub>2</sub>. Verificou-se por análise termogravimétrica que o SiC nestas mesmas condições não apresentou significativa oxidação, como é mostrado na figura 4.7.

3. Considerando-se que todo o Si proveniente da caulinita ou cianita e zirconita foi convertido em SiC, isto é, não houve perda de SiO do sistema, então a porcentagem teórica de SiC é calculada por balanço estequiométrico.

Os reagentes foram compactados em pastilhas circulares para a reação carbotérmica. Avaliou-se a influência do diâmetro das pastilhas na formação de SiC testando-se dimensões de 9,6; 12,4 e 25,5 mm, nas amostras KY-1, KY-2 e KY-3 respectivamente. Apesar do pouco número de experimentos, resultados preliminares indicam uma maior perda de SiO em pastilhas com menor diâmetro (tabela A.2).

As reações que resultaram nas amostras KY-4 e KY-5 utilizaram quantidades estequiométricas de reagentes baseado na equação (2.27). Os resultados apresentam um somatório total das fases analisadas menor que 100%, isto pode ser atribuído a presença de sílica amorfa na amostra. A solubilização deste componente com HF (50% v.v.) em amostras sintetizadas com zirconita mostrou um decréscimo de 5% a 8 % na massa inicial.

Uma amostra com composição conhecida (KY-6) foi preparada com outro tipo de alumina (67%) e carbetto de silício (33%). A análise por DRX obteve 63% e 37%. O baixo erro relativo indica que a curva de calibração tolera variações na qualidade da alumina e carbetto de silício.

As tabelas A.2 e A.3 apresentam os resultados dos métodos analisados por DRX e os resultados calculados utilizando os procedimentos 1 e 2. Observa-se uma relativa diferença entre a porcentagem calculada e a analisada, que é inferior a 6% para análise de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 8% para o ZrC. No caso do SiC, os resultados calculados não podem ser usados para avaliar os resultados analíticos devido a perda de SiO. As altas diferenças relativas entre os resultados analíticos e calculados para SiC e ZrC encontradas nas amostras ZKY-2 e ZKA-3, são devidas as baixas concentrações destas fases nas amostras. Outras curvas de calibração devem ser construídas para estes casos.

Observa-se pelas tabelas A.2 e A.3 que o cálculo da porcentagem de SiC por DRX apresenta maior confiabilidade do que o balanço estequiométrico teórico de Si dos reagentes, pois este não considera o SiO (gasoso) perdido durante a reação carbotérmica.

Tabela A.2 - Comparação entre a análise de difração de raios-x e método do balanço de massa (calculado)

Amostra No.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% massa)		SiC (% massa)		Total
	Calculado	Analisado	Calculado	Analisado	Analisado
KY-1	68,8	70,4	31,2	27,5	97,9
KY-2	70,9	70,8	32,0	28,4	99,2
KY-3	70,4	70,4	32,5	29,8	100,2
KY-4	71,8**	68,5	28,2**	27,3	95,8
KY-5	71,8**	69,0	28,2**	26,8	95,8
KY-6*	67,0	63,0	33,0	37,0	100

Nota: \* mistura conhecida

\*\* quantidades estequiométricas de acordo com a equação (2.27)

Tabela A.3 - Comparação entre a análise de difração de raios-x e método do balanço de massa (calculado)

Amostra no.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%massa)		SiC (%massa)		ZrC (%massa)		Total
	Calculado	Analisado	Calculado	Analisado	Calculado	Analisado	Analisado
ZKY-1	32,0	30,3	29,3	27,0	41,0	38,6	95,9
ZKY-2	53,6	56,1	27,8	12,9	27,1	27,8	96,8
ZKY-3#	43,0	42,3	31,2	26,6	28,9	27,3	96,2
ZKA-1	32,3	31,9	36,2	39,5	25,0	24,1	95,5
ZKA-2	67,0	67,6	30,8	19,8	9,8	10,2	97,6
ZKA-3	52,8	52,5	42,2	38,9	6,0	2,5	93,9
ZKA-4+	36,3	35,1	37,8	37,6	24,7	22,7	95,4

Nota: As amostras iniciadas por Z contém zirconita na mistura de cianita + carbono (KY) ou caulinita + carbono (KA).

#, + Utilizando quantidades de reagentes de acordo com as equações (4.14) e (4.22 respectivamente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - CHAKLADER, A.C.D. Advanced structural ceramics: problems and prospects. **Advanced Ceramics for Structural and Tribological Applications**. Montreal, Canada: CIM, 1995. p. 3-5. Ed. Hawthorne, H.M.; Troczynski, T.
- 2 - CHAKLADER, A.C.D.; GUPTA, S.D.; LIN, E.C.Y.; GUTOWSKI, B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC Composites from Alumino-Silicates Precursors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n. 8, p. 2283-2285, 1992.
- 3 - ABRAHAM, T. Structural markets on rise. **Ceram. Ind. J.**, n. 12, p. 27-28, 1988.
- 4 - VEIGA, M.V.; SOARES, P.S.M.; SILVA, A.P.; ALVARINHO, S.B. Estudo do mercado brasileiro de cerâmicas avançadas. **Cerâmica**, v. 35, n. 239, p.6-A-20-A, 1989.
- 5 - TAGUSHI, A; ASSATO, N.A. Tendências do mercado mundial de cerâmicas avançadas (palestra). In: 38 CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Julho 18-21, 1994, Blumenau, SC, Brasil.
- 6 - RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering**. ed. Marcel Dekker, New York, NY, 1982.
- 7 - BECHER, P.F. Microstructural design of toughened ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n. 2, p. 255-269, 1991.
- 8 - RHODES, W.H.; NATANSOHN, S. Powders for advanced structural ceramics. **Ceram. Bull.**, v. 68, n. 10, p.1804-1812, 1989.
- 9 - JOHNSON, D.R.; STIEGLER, J.O. Structural ceramics: R&D. **Adv. Mater. Process.**, v. 138, n.3, p. 55-61, 1990.
- 10 - McCAULEY, J.W. Possible strategies for structural ceramics. **Amer. Ceram. Soc. Bull.**, v. 67, n. 2, p. 1903-1910, 1988.
- 11 - SHEPPARD, L.M. Progress in composites processing. **Ceram. Bull.**, v. 69, n. 4, p. 666-673, 1990.
- 12 - HOUCHIN, M.R.; JENKINS, D.H.; SINHA, H.N. Production of high-purity zirconia from zircon. **Ceram Bull.**, v. 69, n 10, p. 1706-1710, 1990.
- 13 - PENUGONDA, M.R; CHAKLADER, A.C.D. Alumina-SiC composites from kaolinite-carbon precursors by hot-pressing. **Solid State Phenom.**, v. 8, n. 9, p. 457-70, 1989.
- 14 - FUNAHASHI, T.; UEDA, K.; UCHIMURA, R.; OGUCHI, Y. High-Purity Zirconia from Zircon by Carbothermic Reduction under Reduced Pressure. **Kawasaki Seitetsu Giho**, n. 18, May, p. 73-80, 1988.
- 15 - SHEPPARD, L.M. Advances in Processing of ceramics. **Ceram. Bull.**, v. 67, n. 10, p. 1649-1653, 1988.
- 16- ROY, S.K. Engineering ceramics development in BARC. **Key Eng. Mater.**, v. 56-57, p. 121-134, 1991.

- 17 - PASCHOAL, J.O.A.; VEIGA, M.M.; AFONSO, A. Insumos para cerâmica avançada. In: XIV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 9-12 Setembro, 1990, Salvador, BA. **Anais ... SP, Brasil: ABM**, 1990. p. 1150-1166.
- 18 - VEIGA, M.M.; PASCHOAL, J.O.A. **Panorama do setor de materiais e suas relações com a mineração: uma contribuição para a implementação de linhas de P & D**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: CETEM/CNPq, 1991.
- 19 - DWORAK, W.; FINGERLE, D. Ceramic materials for engines. **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**, v. 86, n. 6, p. 170-178, 1987.
- 20 - THUMMLER, F. Engineering ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 6, p. 139-151, 1990.
- 21 - BIRCHALL, J. D. High strength ceramics problems and possibilities. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 49, n. 8, p. 859-862, 1988.
- 22 - DEVEZAS, T. Emprego de cerâmicos especiais em máquinas de combustão interna: Estado-da-arte e previsão tecnológica. **Cerâmica**, v. 31, n. 187, p. 147-164, 1985.
- 23 - BROEK, D. **Elementary engineering fracture mechanics**. The Netherlands: Martinus Nijhoff, 1986.
- 24 - ANDERSON, T. L. **Fracture mechanics**. Florida, USA: CRC, 1991.
- 25 - GRIFFITH, A.A. The phenomena of rupture and flaw in solids. **Philos. Trans. R. Soc. Lond.**, n. A221, p. 163-198, 1920.
- 26 - CADDELL, R.M. **Deformation and fracture of solids**. New Jersey, USA: Prentice-Hall, 1980.
- 27 - DAVIDGE, R.W. **Fracture Mechanics and brittle fracture of ceramics Micromechanisms of plasticity and fracture**. Watelloo, Canada: SM, University of Waterloo. Inaugural volume, p. 153-180, 1983.
- 28 - DIETER, G.E. **Mechanical Metallurgy**. Tokyo, Japan: Mc Graw Hill, 1976.
- 29 - AWAJI H.; SAKAIDA Y. V-Notch technique for single-edge notched beam and chevron notch methods. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 11, p. 3522-3523, 1990.
- 30 - LEMAITRE, P.; PILLER, R. Comparison of the fracture toughness of alumina measured by three different methods. **J. Mater. Sci. Lett.**, n. 7, p. 772-774, 1988.
- 31 - ANDERSON, R.M. Testing advanced ceramics. **Adv. Mater. Process.**, v. 3, p. 31-37, 1989.
- 32 - EVANS, A.G. Fracture toughness: the role of indentation techniques. **Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials**. ASTM STP 678. S.W. Freiman, Ed., American Society for Testing and Materials, p. 112-135, 1979.
- 33 - WARREN, P. D. Determining the fracture toughness of brittle materials by hertzian indentation. **J. Eur. Ceram. Soc.**, n. 15, p. 201-207, 1995.
- 34 - LIANG, K. M.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G. Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials. **J. Mater. Sci.**, n. 25, p. 207-214, 1990.

- 35 - MATSUMOTO, R.L.K. Evaluation of fracture toughness determination methods as applied to ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 70, n. 12, p. C-366-C-368, 1987.
- 36 - MARION, R.H. Use of indentation fracture to determine fracture toughness. **Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials**. ASTM STP 678. S.W. Freiman, Ed., American Society for Testing and Materials, p. 103-111, 1979.
- 37 - SCHNEIDER Jr., S.J. . **Ceramic and glass**. Engineered materials handbook, v.4. USA: ASM International, 1991.
- 38 - GOGOTSI, G. A.; DUB, S. N.; LOMONOVA, E. E.; OZERSKY, B. I. Vickers and knoop indentation behaviour of cubic and partially stabilized zirconia crystals. **J. Eur. Ceram. Soc.**, n. 15, p. 405-413, 1995.
- 39 - MARSHALL, D.B.; NOMA, T.; EVANS, A.G. A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using knoop indentation measurements **J. Am. Ceram. Soc.**, n. 10, p. C-175-C-176, 1982.
- 40 - DAVID, B.M. Controlled flaws in ceramics: a comparison of knoop and vickers indentation. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 66, n. 2, p. 127-131, 1983.
- 41 - LAWN, B.R.; EVANS, A.G.; MARSHALL "Elastic/plastic indentation damage in ceramic: the median / radial crack system. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 63, n. 9-10, p. 574-581, 1980.
- 42 - LI, Z.; GHOSH, A.; KOBAYASHI, A.S.; BRADT, R.C. Indentation fracture toughness of sintered silicon carbide in the Palmqvist crack regime. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, n. 6, p. 904-911, 1989.
- 43 - BASANI, H. **Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria**. São Paulo: 1992. Dissertação (Mestrado) - Inst. Pesq. Energ. Nucleares/ Univ. São Paulo.
- 44 - ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 64, n. 9, p. 533-538, 1981.
- 45 - CHANTIKUL, P.; ANSTIS, G.R.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 64, n. 9, p. 539-543, 1981.
- 46 - LUTZ, H.E.; CLAUSSEN, N. Duplex ceramics: II. Strength and toughness. **J. Eur. Ceram. Soc.**, n. 7, p. 219-226, 1991.
- 47 - STEVENS, R. **Zirconia and Zirconia Ceramics**. Magnesium Elektron Ltda. 2. ed., 1986.
- 48 - MARSHALL, D.B.; SHAW, M.C.; DAUSKARDT, R.H.; RITCHIE, R.O.; READEY, M.J.; HEUER, A.H. Crack-tip transformation zones in toughened zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 9, p. 2659-2666, 1981.
- 49 - HÜBNER, H.; DORRE, E. **Alumina**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- 50 - EVANS, A.G. High toughness ceramics. **Mater. Sci. Eng.**, n. A105-106, p. 65-75, 1988.

- 51 - SWAIN, M.V. Toughening mechanisms for ceramics. **Mater. Forum** n. 13, p. 237-253, 1989.
- 52 - CLAUSSEN, N. AND PETZOW, G. Whisker-Reinforced Oxide Ceramics. **J. Phys., Colloque C1, Supplement n. 2**, p. C1-693 - C1-702, 1986.
- 53 - SAWYER, L.C.; JAMIESON, M.; BRIKOWSKI, D.; HAIDER, M.I.; CHEN, R.T. Strength, structure, and fracture properties of ceramic fibers produced from polymeric precursors: I, base-line studies. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 70, n. 11, p. 798-810, 1987.
- 54 - PETROVIC, J.J.; ROOF, R.B. Fracture toughness of a beta-SiC whisker. **J. Am. Ceram. Soc.**, n. 10, p. C-219-C-220, 1984.
- 55 - LIGHTFOOT, A.; KER, H.L.; HAGGERTY, J.S.; RITTER, J.E. Properties of RBSN and RBSN-SiC composites. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 11, n. 7-8, p. 842-856, 1990.
- 56 - EVANS, A.G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 2, p. 187-206, 1990.
- 57 - FOLTZ, T.F. SiC fibers for advanced ceramic composites. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 6, n. 9-10, p. 1206-1220. OH, USA: American Ceramic Society, 1985.
- 58 - LEWIS III, D. Cyclic mechanical fatigue in ceramic-ceramic composites - An Update. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v.4, p. 874-881, 1983.
- 59 - LUTZ, H.E.; CLAUSSEN, N. Duplex Ceramics: I. Stress Calculations, Fabrication and Microstructure. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 7, p. 209-218, 1991.
- 60 - BECHER, P.F.; HSUEH, C.-H.; ANGELINI, P.; TIEGS, T.N. Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71, n. 12, p. 1050-61, 1988.
- 61 - LAIRD II, G.; KENNEDY, T.C. Crack wake toughening mechanisms in a whisker-reinforced ceramic. **Finite Elem. Anal. Design**, n. 9, p. 113-124, 1991.
- 62 - TIEGS, T.N.; BECHER, P.F. Alumina-SiC Whisker Composites. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 7, n. 9-10, p. 1182-1186, 1986.
- 63 - KIM, D.H.; KIM, C.H. Toughening behavior of silicon carbide with additions of yttria and alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 5, p. 1431-34, 1990.
- 64 - UCHIYAMA T.; INOUE, S.; NIIHARA, K. Multiple Toughening in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC Whisker/ZrO<sub>2</sub> Composites. **Silicon Carbide Ceramics-1**. S. Somiya and Y. Inomata. Elsevier Applied Science. London and New York. p. 265- 274, 1991.
- 65 - SOLOMAH, A.C.; REICHER, W.; RONDINELLA, V.; ESPOSITO, L.; TOSCANO, E. Mechanical properties, thermal shock resistance, and thermal stability of zirconia-toughened alumina-10 Vol% silicon carbide whisker ceramic matrix composite. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 3, p. 740-743, 1990.
- 66 - JANG, H.M.; MOON, J.H.; JANG, W.J. Homogeneous fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiC whisker composite by surface-induced coating. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n. 12, p. 3369-3376, 1992.

- 67 - FABER, K.T. Observations of intergranular, crack deflection toughening mechanisms in silicon carbide. **Fracture in Ceramics Materials**. California, USA: Noyes, 1984, p. 99-108.
- 68 - SELCUK, A; LEACH C.; RAWLINGS R. D. Processing, microstructure and mechanical properties of SiC platelet-reinforced 3Y-TZP composites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, n. 15, p. 33-43, 1995.
- 69 - CHAKLADER, A.C.D.; LIN, E.C.Y. Synthesis of Ceramic-Ceramic Composite Powders from Natural Mineral Precursors. **J. Mater. Synth. Process.**, v. 1, n. 3, p. 145-151, 1993.
- 70 - EVANS, A.G.; CANNON, R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformations. **Acta Metall.**, v.34, n. 5, p. 761-800,1986.
- 71 - STEVENS, R. Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 3, p. 81-85, 1981.
- 72 - BECHER P. F. Toughening behavior in ceramics associated with the transformation of tetragonal  $ZrO_2$ . **Acta Metall.**, v. 14, n. 10, p. 1885-1891, 1986.
- 73 - HEUER, A. H.; LANGE, F. F.; SWAIN, M. V.; EVANS; A. G. Transformation toughening: an overview. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 69, n. 3, p. i-iv, 1986.
- 74 - HEUER, A.H. Transformation toughening in  $ZrO_2$ -containing ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 70, n. 10, p.689-698,1987.
- 75 - JUE, J.F.; VIRKAR, A.V. Fabrication, microstructural characterization, and mechanical properties of polycrystalline t'-zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n.12, p. 3650-3657, 1990.
- 76 - STEVENS, R.; EVANS, P.A. Transformation toughening by dispersed polycrystalline zirconia. **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**, n. 83, p. 28-31, 1984.
- 77 - HEUER, A.H.; RUHLE, M.; MARSHALL, D.B. On the thermoelastic martensitic transformation in tetragonal zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 4, p. 1084-1093, 1990.
- 78 - VIRKAR, A.V.; HUANG, J.L.; CUTLER, R.A. Strangthening of oxide ceramics by transformation-induced stresses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 70, n. 3, p. 164-170, 1987.
- 79 - LOW, I.M.  $ZrO_2$  transformation toughening criteria. **J. Mater. Sci. Lett.**, n. 7, p. 297-299, 1988.
- 80 - WANG, J.; STEVENS, R. Toughening mechanisms in duplex alumina-zirconia ceramics. **J. Mater. Sci.**, n. 23, p. 804-808, 1988.
- 81 - PORTU, G.D.; HENNEY, J.W. The microstructure and mechanical properties of mullite-zirconia composites. **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**, n. 83, p. 69-72, 1984.
- 82 - RUHLE, M.; CLAUSSEN, N.; HEUER, A.H. Transformation and microcrack toughening as complementary processes in  $ZrO_2$ -toughened  $Al_2O_3$ . **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 69, n. 3, p. 195-97, 1986.
- 83 - EVANS, A.G. Toughening mechanisms in zirconia alloys. **Fracture in Ceramic Materials**. New Jersey, USA: Noyes, 1984. p.16-98.

- 84 - PORTER, D.L.; HEUER, A.H. Microstructural development in MgO-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ). **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 62, n. 5-6, p. 298-305, 1979.
- 85 - HABERKO, K.; PYDA, W. The tetragonal zirconia polycrystals in the MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system - their preparation and properties. **UNITECR**, p. 1679-1693, 1989.
- 86 - CLAUSSEN, N. Transformation toughening of ceramics **Transformation toughening of ceramics fracture of non-metallic materials**, p. 137-156, Herrmann, K.P.; Larsson, L.H. ECSC, EEC, EAEC, 1987.
- 87 - BECHER, P.F.; BEGUN, G.; FUNKENBUSCH, E.F. Transformation-toughening behavior in ceramics. **Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia III**, v. 24B, p.645-651. Ed. Somiya, S.; Yamamoto, N.; Yanagida, H.. Westerville, Ohio: American ceramic society, 1986.
- 88 - BECHER, P.F.; TIEGS, T.N. Toughening behavior involving multiple mechanisms: whisker reinforcement and zirconia toughening. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 70, n. 9, p. 651-54, 1987.
- 89 - OSENDI, M.I.; MOYA, J.S. Effect of SiC-w impurities on the sintering of mullite / zirconia / SiC-w composites. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 8, n. 7-8, p. 693-701, 1987.
- 90 - SHIN, D.-W.; ORR, K.K.; SCHUBERT, H. Microstruture-mechanical property relationships in hot isostatically pressed alumina and zirconia-toughened alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 5, p. 1181-1188, 1990.
- 91 - SHI, J.L.; YEN, T.S. Densification and microstructure development of alumina/Y-TZP composite powder (Y-TZP-rich). **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 15, p. 363-369, 1995.
- 92 - HORI, S. Strength-toughness relations in sintered and isostatically hot-pressed ZrO<sub>2</sub>-toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 69, n. 3, p. 169-172, 1986.
- 93 - BOCH, P.; GIRY, J.P. Preparation and properties of reaction-sintered mullite-ZrO<sub>2</sub> ceramics. **Mater. Sci. Eng.**, v. 71, p. 39-48, 1985.
- 94 - EMILIANO, J.V.; SEGADÃES, A.M. Reaction-sintered mullite-zirconia composites: machanism and properties. In: **7 th Conference of Zirconia**, December, 1988, Bolonha, Itália. Proceedings.
- 95 - AMBROSECCHIA, J.F.; WEFFORT, L.C.; PASKOCIMAS, C.A.; VARELA, J.A. Efeito da adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MgO na formação de compostos multicos a partir da alumina e da zirconita. **Cermica Refratria**, p. 269-278.
- 96 - BOCH, P.; KAPELSKI, G.; GIRY, P. Sintering properties of dissociated and reassociated zircon. **British Ceramic Proceedings**, n. 38, Dec., p. 149-160, 1986. **Novel Ceramic Fabrication Processes and Applications**. Ed. R.W.Davidge. The Institute of Ceramic - Shelton House - Stoke-on-Trent.
- 97 - MITRA, B.L.; BANERJEE, M.K.; BISWAS, N.C.; AGGARWAL, P.S. Development and study of zirco-mullite ceramics. **Trans. Indian Ceram. Soc.**, v. 44, n. 2, p. 33-34, 1985.
- 98 - SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas. Fundamentos**. São Paulo, SP: USP, v. 1, 1975.
- 99 - LAPEDES, D. N. **Encyclopedia of the Geological Sciences**. 4. ed. Philippines: 1978.

- 100 - UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA; Chaklader, A.C.D.; Gupta, S.D.. **In situ production of silicon carbide reinforced ceramic composites**. USA Pat. 5 096 858. Mar. 17, 1992.
- 101 - KIMURA, I.; HOTTA, N.; MATSUDA, G.; SAITO, N.; YASUKAWA, S. Preparation of SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powder. **J. Mater. Sci. Lett.**, n. 6, p. 1359-1360, 1987.
- 102 - BECHTOLD, B.C.; CUTLER, I.B. Reaction of clay and carbon to form and separate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 63, n. 5-6, p. 271-275, 1980.
- 103 - CHAKLADER, A.C.D.; WONG, S.C.; LIN, E.C.Y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC composites from natural mineral precursors. **Advanced Materials**. Materials Science and Engineering. Ed. Somiya, S.. New York, NY: Elsevier Science, 1994. v. 19B.
- 104 - RUTTEN, J.W.T.; TERPSTRA, R.A.; HEIJDE, J.C.T.; HINTZEN, H.T.; METSELAAR, R. Carbothermal preparation and characterisation of Ca- $\alpha$ -sialon. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 15, p. 599-604, 1995.
- 105 - LEE, J.-G.; CUTLER, I.B. Sinterable sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen. **Ceram. Bull.**, v. 58, n. 9, p. 869-871, 1979.
- 106 - MITOMO, M.; YOSHIOKA, Y. Preparation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AlN powders from alkoxide-derived oxides by carbothermal reduction and nitridation. **Adv. Ceram. Mater.**, v. 2, n. 3A, p. 253-256, 1987.
- 107 - VAN DIJEN, F.K.; METSELAAR, R.; SISKENS, C.A.M. Reaction-rate-limiting steps in carbothermal reduction processes. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 68, n. 1, p. 16-19, 1985.
- 108 - DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL (DNPM) **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília: Secretária Nacional de Minas e Metalurgia, p. 114, 1990.
- 109 - RICCI, D.R. **Otimização do processo de obtenção de zircônia via precipitação do sulfato básico de zircônio**. São Paulo: 1989. Dissertação (Mestrado) - Inst. de Pesq. Energéticas e Nucleares, IPEN/USP.
- 110 - ANÔNIMO Prices. **Ind. Miner.**, June, p. 82-83, 1995.
- 111 - BRANCO, R.V.B.; LAKSCHEVITZ Jr., A.; RADINO, H.L. Extração de zircônio do caldasito por processo de cloração. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, Julho, 1970, Porto Alegre.
- 112 - VODOP'YANOV, A.G.; BARANOV, S.V.; KOZHEVNIKOV, G.N.; ZAKHAROV, R.G. Reactions between mullite and carbon. **Izv. Akad. Nauk SSSR**, n. 4, p. 25-29, 1984.
- 113 - KHALAFALLA, S.E.; HAAS, L.A. Carbothermal reduction of siliceous minerals in vacuum. **High Temp. Sci.**, n. 2, p. 95-109, 1970.
- 114 - WEIMER, A.W.; NILSEN, K.J.; COCHRAN, G.A.; P. ROACH, R.P. Kinetics of carbothermal Reduction synthesis of beta silicon carbide. **AIChE J.**, v. 39, n. 3, p. 493-503, 1993.

- 115 - KENNEDY, P.; NORTH, B. The production of fine silicon carbide powder by the reaction of gaseous silicon monoxide with particulate carbon. **Proc. Br. Ceram. Soc.**, n. 33, May, p. 1-15, 1983.
- 116 - BECHTOLD, B.C. **Carbothermal reduction of kaolin clay and resulting silicon carbide formation**. Salt Lake City, Utah:1978. Dissertation (Ph.D.) - Univ. Utah.
- 117 - HOJO, J. Sintering behavior of ultrafine silicon carbide powder. **Silicon Carbide Ceramics-1**. Fundamental and Solid Reaction. New York, N.Y.: Elsevier Science, 1991. p. 149-168. Ed. Somiya, S.; Inomata, Y..
- 118 - YAJIMA, I.; DOI, M.; KURAMOTO, T. Sinterability of submicron  $\beta$ -SiC powder synthesized by carbothermal reduction of silica. **Silicon Carbide Ceramics-2**. Gas Phase Reactions, Fibers and Whiskers, Joining. New York, N.Y.: Elsevier Science, 1991. p. 39-49. Ed. Somiya, S.; Inomata, Y..
- 119 - YAMAUCHI, H.; HASEGAWA, H. Fabrication Method and properties of  $\beta$ -SiC ceramics. **Silicon Carbide Ceramics-2**. Gas Phase Reactions, Fibers and Whiskers, Joining. New York, N.Y.: Elsevier Science, 1991. p. 183-196. Ed. Somiya, S.; Inomata, Y..
- 120 - VISCOMI, F.; HIMMEL, L. Kinetic and mechanistic study on the formation of silicon carbide from silica flour and coke breeze. **J. Met.**, v. 21, n. 6, 1978.
- 121 - BENTSEN, S.; JORGENSEN, S.; WIJK, K.; MOTZFELDT, K. Reactions between carbon and the oxides mullite and silica. **Mater. Sci.**, v. 28A, p. 621-626, 1985.
- 122 - BRANCO, R.V.B.; CAMPOS, T.P. Hidrometalurgia do tetracloreto de zircônio. In: II SIMPÓSIO DE METAIS NÃO FERROSOS, Setembro, 1971, São José dos Campos, SP. ABM/CTA.
- 123 - CAMPOS, T.P.; LAKSCHEVITZ Jr., A.; RADINO, H.L. Extração de zircônio de Caldasito por processo de cloração. Ministério da aeronáutica: Centro Técnico Aeroespacial. v. 13, n. 7, 1970. 25 p.
- 124 - SILVA, F.T.; OGASAWARA, T.; JUARES, C.M.; BARBOSA, L.A.D.; COSTA, L.S.N. Análise termodinâmica da ustulação salina/lixiviação ácida a quente do zircão ( $ZrSiO_4$ ). In: XIV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 9-12 Setembro, 1990, Salvador, Brasil. **Anais...** São Paulo, Brasil: ABM, 1990. p. 780-793.
- 125 - SEO, E.S.M.; ACEVEDO, M.T.P.; PASCHOAL, J.O.A. Estudo do processo de pelletização do óxido de zircônio e de zirconita. In: XIV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 9-12 Setembro, 1990, Salvador, Brasil. **Anais...** São Paulo, Brasil: ABM, 1990. p. 746- 760.
- 126 - REIS, M.L. **Aspectos cinéticos da cloração redutora de óxido de zircônio**. Rio de Janeiro: 1991. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Univ. Católica.
- 127 - HOUCHIN, M.R.; JENKINS, H.; SINHA, H.N. Production of high-purity zirconia from zircon. **Ceram. Bull.**, v. 69, n. 10, p. 1706-1710, 1990.
- 128 - CAMPOS, T.P. **Zircônio**. Ministério da Aeronautica: Centro Técnico Aeroespacial, v.14, n. 9, 1971. 26 p.

- 129 - BARTLETT, R.W.; WADSWORTH, M.E.; CUTLER, I.B. The oxidation kinetics of zirconium carbide. **Trans. Metall. Soc. AIME**, v. 227, April, p. 467-472, 1963.
- 130 - KURIAKOSE, A.K.; MARGRAVE, J.L. The oxidation kinetics of zirconium diboride and zirconium carbide at high temperatures. **J. Electrochem. Soc.**, v. 111, n. 7, p. 827-831, 1964.
- 131 - SHIMADA, S.; ISHII, T. Oxidation kinetics of zirconium carbide at relatively low temperatures. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 10, p. 2804-808, 1990.
- 132 - SHATOKHIN, A.M. Oxidation of zirconium diboride and carbide in radiant heating. **Sov. Powder Metall. Met. Ceram.**, v. 28, n. 1, June, p. 61-63, 1989.
- 133 - TAMURA, K.; OGAWA, T.; FUKUDA, K. The oxidation behavior of ZrC coating and powder studied by laser raman spectroscopy and x-ray diffraction. **J. Nucl. Mater.**, v. 175, p. 266-269, 1990.
- 134 - KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. New York, USA: John Wiley, 1976.
- 135 - MILLER, R.A.; SMIALEK, J.L.; GARLICK, R.G. Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia-yttria. **Science and Technology of Zirconia**, v. 3, Ohio, EUA: Am. Ceram. Soc., p. 241-253, 1981. Ed. Heuer, A.H.; Hobbs, L.W..
- 136 - EKSTRÖM, T.; ARONSSON, B. X-Ray powder diffraction techniques in the studies of high- performance ceramics. **Chem Scr.**, n. 26A, p. 33-35, 1986.
- 137 - KÄLL, P.O. Quantitative phase analysis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based materials, **Chem Scr.**, n. 28, p. 439-446, 1988.
- 138 - SCHNEIDER, H.; WÖHRMEYER, C; WUTHNOU, H. Quantitative x-ray diffractometric determination of sinter-mullite and sinter-corundum. **CFI (Ceram. Forum Int./Ber. DKG)**, v. 66, n. 11-12, p. 505-511, 1989.
- 139 - ALEXANDER, L.A.; KLUG, H.P. Basic aspects of x-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. **Anal. Chem.**, n. 20, p. 886-89, 1948.
- 140 - COPELAND, L.E.; BRAGG, R.H. Preparation of samples for the geiger counter diffractometer. **ASTM Bull.**, v. 228, n. 1-5, 1958.
- 141 - PIETROLUONGO, L.R.V.; VEIGA, M.M. Análise quantitativa de minerais por difração de raios-x. **Cerâmica**, v. 28, n. 153, p. 377-383, 1982.
- 142 - CARTER, J.R.; HATCHER, M.T.; CARLO, L.D. Quantitative analysis of quartz and cristobalite in bentonite clay based products by x-ray diffraction. **Anal. Chem.**, n. 59, p. 513-519, 1987.
- 143 - HUTCHISON, C.S. **Powder methods of x-ray diffraction. Laboratory Handbook of Petrographic Techniques**. New York: John Wiley, p. 132-179, 1974.