

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**ESTUDO DE OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO DE ELEMENTOS
COMBUSTÍVEIS PARA REATORES FBNR**

MARCELO BRATENAHL BASTOS

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**ESTUDO DE OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO DE ELEMENTOS
COMBUSTÍVEIS PARA REATORES FBNR**

MARCELO BRATENAHL BASTOS

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2008

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Alberto dos Santos

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre

2008

“Aquele que desperdiça o dia de hoje,
lamentando o de ontem,
desperdiçará o de amanhã,
lamentando o de hoje.”

(P. Raskin)

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento e a minha sincera homenagem:

A UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – pelo excelente ensino público, gratuito e de qualidade.

A Capes e ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – pelo suporte financeiro para a realização desta dissertação de mestrado.

Ao Prof. Dr. Luís Alberto dos Santos, pela idealização e pela orientação nesta dissertação de mestrado, por todo o aprendizado durante os dois últimos anos, além da confiança, apoio e descontração, bem como ao LABIOMAT - Laboratório de Biomateriais - da Escola de Engenharia da UFRGS.

Ao pessoal do LACER, Rubens Camaratta, Felipe Nobre, e, principalmente, Antônio Takimi, pelo grande auxílio nos ensaios, pelos momentos de descontração e pelas úteis discussões, além de compartilhar diversas dúvidas, anseios, problemas, enfim, pela grande amizade construída.

A empresa Kantal, por possibilitar a utilização de seu forno, sem o qual uma parte desse trabalho não poderia ser realizada.

Ao Dr. Sílvio Cassavia Frasson, pelo auxílio, cuidado e atenção dispensada, quando do envio de amostras para sinterização em São Paulo.

Ao Prof. Dr. Fahrang Sefidvash, pelo suporte e conhecimentos cedidos com relação a reatores nucleares e elementos combustíveis, auxílio esse de fundamental importância para a realização desse trabalho.

Aos estimados colegas e amigos de Laboratório: Samanta Vearick, Roselen Costela, Lorenzo Bastos, Andriel Cimino, aos amigos importados Lorelei Morejon e

Daniel Correa, Letícia Vasconcelos, Gabriela Benderóvicz, Eduardo Avancini, Rafael Gelpi e Pablo Escuder pela ajuda em diversos momentos e pelo ambiente de descontração.

Aos grandes amigos de LABIOMAT e de barra 99, Jéferson Machado e Tiago Volkmer, pela amizade, parceria e auxílio na dissertação e na realização de alguns ensaios.

Ao pessoal do Magic (vício maldito), Jorginho, Doutor, Márcio, Otávio, Diego, Hugo Ernesto, Luiz Bambam, Xambão, Tiago e Jéferson, pela grande amizade e inenarráveis momentos de alegria e descontração.

A minha grande amiga Mariana Schmitt, pelo carinho e compreensão nos momentos de ausência e esquecimento.

A todos os meus grandes amigos que ainda não citei, colegas de Dohms Paulo, Alana, Patrícia, Guilherme, Marquinhos, Marcelo, Danilo, Daniel Letti; pessoal da barra 99, Marco Ishida, Felipe Hexsel, Eduardo Mello, e todos os outros, não menos importantes; o pessoal do vôlei, Pablo e Milena, Kelly, Armando e Helo, Rafa e Cami, Luís Magal; o pessoal do veraneio, Marcos, Tais, Lú, Laura e Carol.

Aos meus pais, Adalberto e Elizabeth, meus irmãos, Mauricio e Michelle, e minha vó, Frida, que além de terem me possibilitado chegar até aqui, me proporcionando uma sólida base familiar e suporte afetivo, sempre me apóiam a seguir adiante. Vocês são a melhor família que eu poderia querer.

A meu sogro e sogra Alcemar e Oreci, pelos finais de semana em Butiá, descanso que não tem preço.

A minha namorada Aline, por todo amor, carinho e compreensão, tanto nas horas boas quanto nas não tão boas. Obrigado por agüentar meus vícios, manias e mau humor e mesmo assim dizer que me ama. Eu te amo muito e pra sempre.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo obter revestimento de carbeto de silício para esferas combustíveis utilizadas em reatores nucleares do tipo FBNR, através da sinterização de SiC por reação com silício metálico (RBSiC). As matérias-primas foram moídas em moinho de bolas por 24 horas e as temperaturas utilizadas na sinterização foram de 1500° e 2000°C, durante tempos que variaram de 30 a 240 minutos. As amostras foram caracterizadas quanto a fases cristalinas, densidade, microestrutura e resistência mecânica. As peças sinterizadas a 2000°C apresentaram valores de resistência mecânica na faixa de 95 MPa, e densidade de cerca de 90% foram alcançadas, superiores aos valores encontrados para 1500°C. Foram obtidos revestimentos com as técnicas de *gel casting* e *spin coating*. A resistência mecânica desses revestimentos foi de, aproximadamente, 50% das amostras sinterizadas a 2000°C.

Palavras chave: carbeto de silício, sinterização reativa, reator nuclear.

ABSTRACT

The aim of this work was to get covering of silicon carbide for use in nuclear fuel reactors of type FBNR, through the sintering of SiC by reaction bonded silicon carbide (RBSiC). The samples were homogenized in a ball mill and the sintering temperatures were 1500°C and 2200°C, during times that varied of 30 until 240 minutes. The product was characterized by crystalline phases, density, microstructure and mechanical resistance. The samples sintering at 2000°C had presented values of mechanical resistance around of 95 MPa, and density around 90%, better that samples sintering at 1500°C. Gel casting and Spin coating techniques had success in coverings process. The mechanical resistance of this coverings were around 50% of the samples sintering at 2000°C.

Keywords: silicon carbide, reaction bonded, nuclear reactor.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS.....	IV
LISTA DE ABREVIACÕES	V
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Reatores Nucleares.....	4
3.1.1. Tipos de Reatores Nucleares.....	4
3.1.2. Novos Projetos de Reatores	6
3.2. Revestimento de Combustíveis	9
3.3. Carbetos de Silício	11
3.3.1. Síntese.....	11
3.3.2. Propriedades e Microestrutura	13
3.3.3. Sinterização.....	16
3.3.3.1. Sinterização com Reação (RBSiC, Reaction Bonded SiC).....	17
3.3.3.2. Prensagem à quente: (HPSiC, hot pressed SiC)	18
3.3.3.3. Sinterização Convencional (ou sinterização sem pressão).....	18
3.4. Revestimento de Carbetos de Silício	24
3.4.1. Método <i>Sol-Gel</i>	24
3.4.1.1. Formação do sol.....	25
3.4.1.2. Gelificação	26
3.4.1.3. Envelhecimento	27
3.4.1.4. Secagem	27
3.4.1.5. Densificação	28
3.4.2. Método <i>Gel Casting</i>	28
3.4.3. Método <i>Hot Spin Coating</i>	30
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.1. Materiais.....	32
4.2. Métodos.....	33
4.2.1. Caracterização das Matérias-Primas.....	33
4.2.1.1. Composição das Fases Cristalinas	33
4.2.1.2. Análise Granulométrica	34
4.2.2. Preparação dos corpos de prova	34
4.2.2.1. Homogeneização e Secagem	34
4.2.2.2. Prensagem	35
4.2.3. Sinterização.....	35
4.2.3.1. Caracterização das Peças Sinterizadas.....	35
4.2.4. Obtenção das Esferas de Grafite	37
4.2.5. Recobrimento das Esferas de Grafite	38
4.2.5.1. Sol-Gel	39
4.2.5.2. Gel Casting.....	40
4.2.5.3. Hot Spin Coating	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1. Análise das Matérias-primas	44

5.1.1. Análise Granulométrica	44
5.1.2. Análise das Fases Cristalinas	45
5.2. Análise das Peças Sinterizadas.....	47
5.2.1. Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)	49
5.2.2. Determinação das Fases Cristalinas	51
5.2.3. Análise da Microestrutura	54
5.2.4. Resistência Mecânica	59
5.3. Análise dos Revestimentos Obtidos	61
5.3.1. Caracterização das Fases Cristalinas	62
5.3.2. Densidade Aparente e Porosidade Aparente	67
5.3.3. Caracterização da Microestrutura.....	68
5.3.4. Resultados de Resistência Mecânica	70
6. CONCLUSÕES	74
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
REFERÊNCIAS	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação esquemática do funcionamento dos reatores PWR (A) e FBNR (B). (SEFIDVASH, 2007).....	8
Figura 3.2. Fotomicrografia das camadas de revestimento de combustível nuclear. (TANG <i>et al.</i> , 2002).....	9
Figura 3.3. Representação do sistema de reação desenvolvido por CHUNHE (1995).	11
Figura 3.4. Representação esquemática da síntese do carbetto de silício antes e após a reação de síntese.	12
Figura 3.5. Unidade primária básica do carbetto de silício. (IZHEVSKYI <i>et al.</i> , 2000).....	14
Figura 3.6. Diagrama de estabilidade dos politipos de SiC em função da temperatura. (KNIPPENBERG, 1963).....	15
Figura 3.7. Exemplos da organização espacial de politipos do carbetto de silício. (IZHEVSKYI <i>et al.</i> , 2000).....	16
Figura 3.8. Fotomicrografia óptica de seção transversal de material sinterizado, mostrando regiões com silício e carbono remanescentes, grãos alongados de carbetto de silício e poros. (MENTZ <i>et al.</i> , 2006)	18
Figura 3.9. Sinterização de um sistema de partículas esféricas representando mecanismos de difusão: (1) difusão através do volume do contorno de grão; (2) difusão pelo contorno de grão; (3) difusão na superfície; (4) difusão através do volume; (5) evaporação-condensação (SILVA, 1998).	20
Figura 3.10. Estágios da sinterização no estado sólido. (a) partículas soltas, (b) 1°. estágio, (c) 2°. estágio e (d) 3°. estágio (GERMAN, 1991).....	20
Figura 3.11. Microscopia eletrônica de varredura de materiais contendo: a) 1 %, b) 4 % c) 16 % em peso de carbono. (STOBIERSKY, 2003).....	22
Figura 3.12. Diagrama de fases Y_2O_3/Al_2O_3 (% em peso). (GOMEZ, 2004).....	24
Figura 3.13. Processos e produtos obtidos pela tecnologia sol-gel. (MAURITZ, 1998).....	25
Figura 3.14. Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico (HIRATSUKA, 1995).	26
Figura 3.15. Fluxograma esquemático do processo de <i>gel casting</i> (ZHANG, 2007).....	29
Figura 3.16. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por spin coating. (NASSAR <i>et al.</i> , 2003).	30
Figura 4.1. Molde de silicone (a) utilizado para obtenção de esferas de carbono (b).	38

Figura 4.2. Molde de silicone utilizado para obtenção de barras, utilizadas para medir a resistência mecânica dos recobrimentos estudados.	39
Figura 4.3. Molde de alumínio e processo utilizado para vaziar mistura <i>gel casting</i>	41
Figura 4.4. Sistema montado para a obtenção de recobrimento das esferas por processo <i>Hot Spin Coating</i>	42
Figura 5.1. Difratoograma de raios X do pó de SiC conforme recebido.	45
Figura 5.2. Difratoograma de raios X do pó de Silício Metálico e Negro-de-fumo, conforme recebido.	46
Figura 5.3. Histograma da distribuição dos tamanhos de partícula para a formulação 02. .	48
Figura 5.4. Difratoograma de raios X das formulações 01, 02 e 03 sinterizadas a 1500°C. .	52
Figura 5.5. Difratoograma de raios X das formulações 01, 02 e 03, sinterizadas a 2000°C.	53
Figura 5.6. Fotomicrografias das amostras 01, 02 e 03, sinterizadas a 1500°C por 1 hora; obtidas por MEV.....	55
Figura 5.7. Fotomicrografias das amostras 01, 02 e 03, sinterizadas a 2000°C por 30 minutos; obtidas por MO.....	57
Figura 5.8. Fotomicrografia de material sinterizado, mostrando regiões com silício e carbono remanescentes, grãos de carbetos de silício e poros. (MENTZ <i>et al.</i> , 2006)	58
Figura 5.9. Fotomicrografia de material sinterizado, contendo 16% de carbono, com regiões de silício e carbono remanescentes, grãos de carbetos de silício e poros. (STOBIERSKY, 2003)	58
Figura 5.10. Resultados de resistência mecânica a flexão em quatro pontos para todas as formulações sinterizadas.	59
Figura 5.11. Difratoogramas de raios X para as amostras sinterizadas obtidas por de sol-gel: SG01, SG02 e SG03.	64
Figura 5.12. Difratoogramas de raios X para as amostras sinterizadas obtidas por gel casting: GC01, GC02 e GC03.	65
Figura 5.13. Difratoogramas de raios X para as amostras sinterizadas obtidas por hot spin coating: RF01, RF02 e RF03.....	66
Figura 5.14. Fotomicrografias do revestimento SG, sinterizadas a 2000°C; obtidas por MEV.....	68
Figura 5.15. Fotomicrografias do revestimento GC, sinterizadas a 2000°C; obtidas por MEV.....	69

Figura 5.16. Fotomicrografias do revestimento RF, sinterizadas a 2000°C; obtidas por MEV.....	69
Figura 5.17. Fotomicrografias de carbetto de silicio obtido via gel casting, a 2000°C, por 60 minutos, em atmosfera de argônio. (ZHANG <i>et al.</i> , 2007).....	70
Figura 5.18. Resultados de RM (MPa) para as amostras de revestimentos sinterizadas a 2000°C.	71
Figura 5.19. Revestimentos obtidos por RF, antes (a) e após (b) sinterização a 2000°C....	72
Figura 5.20. Revestimentos obtidos por GC, antes (a) e após (b) sinterização a 2000°C. ..	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Funções das camadas do revestimento TRISO de elementos de combustível. Adaptado de: TANG (2002).....	10
Tabela 3.2. Propriedades do Carbetto de Silício à Temperatura Ambiente. (KAMIGAITO, 1985; IZHEVSKYI <i>et al.</i> , 2000; CALLISTER, 2000).....	14
Tabela 4.1. Matérias-Primas utilizadas.	32
Tabela 4.2. Composição e nomenclaturas das formulações utilizadas.	33
Tabela 4.3. Composição das formulações de <i>sol-gel</i> utilizadas.	40
Tabela 4.4. Percentual e função dos elementos da solução premix em relação à quantidade de água.	40
Tabela 4.5. Percentual dos elementos da mistura usada no recobrimento de esferas pelo processo de <i>hot spin coating</i>	42
Tabela 5.1. Resultados da análise granulométrica mostrando a distribuição e o tamanho médio de partículas (TMP).....	44
Tabela 5.2. Resultados da análise granulométrica mostrando a distribuição e o tamanho médio de partículas (TMP) das formulações após a moagem.....	47
Tabela 5.3. Parâmetros de sinterização utilizados para a obtenção de peças de carbetto de silício.....	48
Tabela 5.4. Valores de DA e PA medidos para peças sinterizadas a 1500°C em diferentes tempos.	49
Tabela 5.5. Valores de DA e PA medidos para peças sinterizadas a 2000°C, com tempo de patamar de 30 minutos.	50
Tabela 5.6. Valores de densidade aparente e densidade relativa para as formulações sinterizadas.	51
Tabela 5.7. Valores de silício livre remanescente para as formulações sinterizadas.	54
Tabela 5.8. Resultados de RM (MPa) para todas as condições de sinterização.....	60
Tabela 5.9. Comparação dos resultados de RM (MPa) obtidos com a literatura.	61
Tabela 5.10. Formulações dos processos de revestimento das esferas de grafite.	62
Tabela 5.11. Densidade Aparente e Porosidade Aparente para as técnicas de revestimento SG, GC e RF.....	67

LISTA DE ABREVIACÕES

- AA – Absorção de Água
- AGR – Advanced Gas Reactor (Reator Refrigerado a gás)
- AIEA – Agência Internacional de Energia Atômica
- APS – Amônia Persulfato
- BWR – Boiling Water Reactor (Reator de Água Fervente)
- CVD – Chemical Vapour Deposition
- DA – Densidade Aparente
- FBNR – Fixed Bed Nuclear Reactor (Reator Nuclear de Leito Fixo)
- GC – *Gel Casting*
- g/cm^3 – grama por centímetro cúbico
- HPSiC – Hot Pressed Silicon Carbide
- HTGR – High Temperature Gas Reactor (Reator de Alta Temperatura Refrigerado a Gás)
- ICDD – International Center for Diffraction Data
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- MAM – Metacrilamida
- MBAM – N,N' – Metilenobisocrilamida
- min – minutos
- mL – mililitro
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- μm - micrômetro
- MO – Microscopia Óptica
- MPa – Mega Pascal
- PA – Porosidade Aparente
- PWR – Pressurized Water Reactor (Reator a Água Pressurizada)
- PEGDMA – Poli – (etilenoglicol) dimetacrilato
- RBSiC – Reaction Bonded Silicon Carbide (Sinterização por reação de carbetto de silício)
- RF – Resina Fenólica
- RM – Resistência Mecânica
- SG – *Sol-Gel*
- TEMED – N, N, N',N' – tetrametiletilenodiamina
- TEOS - Tetraetil-ortossilicato

TMP – Tamanho Médio de Partícula

α -SiC – alfa carbeto de silício

β -SiC – beta carbeto de silício

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e a melhora de seu padrão de vida implicam em maior necessidade de produção de energia, em particular, energia elétrica, essencial no processo de desenvolvimento mundial. A solução do problema energético não está em uma única fonte de energia, mas no conjunto das várias alternativas existentes, pois cada fonte de energia é apropriada para atender necessidades diferentes.

Estudos da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) demonstram a necessidade de reatores de pequeno porte quanto à geração de energia, visto que atendem as necessidades locais de consumo, sem os problemas de perda de energia e custos de transmissão a longas distâncias. Os reatores de pequeno porte vêm ao encontro das necessidades de consumo de curto prazo, possibilitando a realização de investimentos pequenos quando houver real necessidade. A filosofia da geração da energia nuclear no futuro será totalmente diferente da atual. O surgimento de reatores nucleares inovadores é uma mudança de paradigma, baseados em novos princípios de segurança.

Desta forma, um novo conceito de reator nuclear foi desenvolvido. Este reator, chamado de Reator Nuclear a Leito Fixo (FBNR), é composto por módulos, ou seja, reatores de qualquer tamanho podem ser construídos a partir do módulo básico. Possui as características de segurança ativa e passiva e resfriamento passivo, utilizando a mesma tecnologia de reatores de água pressurizada (PWR). No FBNR, os elementos esféricos de combustível se posicionam em uma região fixa dentro do núcleo do reator, suspensas por fluxo de água.

O presente trabalho pretende desenvolver revestimentos de carbeto de silício para esferas combustíveis para o uso em reatores do tipo FBNR. Tendo em vista o potencial risco oxidação e lixiviação da camada externa dos atuais revestimentos, quando em contato com o elemento refrigerante (água) do reator FBNR, existe a necessidade de desenvolvimento de materiais que suportem estas condições e que possam trabalhar em temperatura de 1000°C, com máximo de 1600°C, o que indica materiais cerâmicos como materiais base de tais revestimentos.

A vantagem da utilização de materiais cerâmicos está nas elevadas propriedades mecânicas, além de também apresentarem propriedades como estabilidade dimensional, bom comportamento em meios erosivos e abrasivos, elevados módulos de elasticidade, baixa densidade e manutenção da maioria destas propriedades em altas temperaturas.

Dentre as famílias das cerâmicas estruturais, poucos apresentam tão boas propriedades quanto o carbeto de silício (SiC). As propriedades singulares do carbeto de silício permitem a sua utilização, com sucesso, como sede de selos mecânicos, tubos para sistemas trocadores de calor, aletas para turbinas a gás, sistemas de conversão de energia em altas temperaturas, ferramentas para usinagem e pós abrasivos (KATZ, 1989; McLEAN, 1989), entre outras aplicações, como a do presente trabalho.

Nos últimos anos, tem-se buscado o entendimento de materiais à base de carbeto de silício tanto com densificação elevada (onde está concentrado o maior número de estudos) quanto poroso, com aplicação especialmente em materiais resistentes ao choque térmico e para filtração em altas temperaturas.

Diante deste contexto, o presente trabalho realizou estudo da sinterização de carbeto de silício por reação com silício metálico (RBSiC) para a obtenção de revestimentos para esferas combustíveis para o uso em reatores nucleares, do tipo FBNR, através de técnicas de recobrimento de superfícies, como *sol-gel*, *gel casting* e *spin coating*.

As amostras foram avaliadas quanto à resistência mecânica, através de ensaios de flexão a quatro pontos, e propriedades físicas, como densidade e porosidade aparentes, composição das fases cristalinas, distribuição de tamanho de partícula e microestrutura.

2. OBJETIVO

Os objetivos do trabalho são a obtenção e caracterização de revestimento de carbetos de silício para esferas combustíveis utilizadas em reatores nucleares do tipo FBNR. Para tanto, estudou-se o processo de sinterização de SiC por reação com silício metálico, conhecido por RBSiC, de diferentes composições de carbetos de silício, silício metálico e negro-de-fumo. Com base neste trabalho foram investigados os processos de recobrimento de esferas de grafite por SiC utilizando as técnicas de *sol-gel*, *gel casting* e *spin coating*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Reatores Nucleares

O aumento da população mundial e a melhora de seu padrão de vida implicam em maior necessidade de produção de energia, em particular, energia elétrica, essencial no processo de desenvolvimento mundial. Cerca de 30% da energia primária mundial é consumida na geração de eletricidade, cerca de 15% é usada para o transporte, e os restantes 55% é convertida em água quente, vapor e calor. As aplicações não-elétricas incluem dessalinização, água quente para o aquecimento de cidades, vapor para indústrias como a petroquímica, etc. (SEFIDVASH, 1985)

A solução do problema energético não está em uma única fonte de energia, mas no conjunto das várias alternativas existentes, pois cada fonte de energia é apropriada para atender necessidades diferentes. No entanto, cada vez mais a humanidade está preocupada com o impacto da produção de energia sobre o meio ambiente, especialmente no que diz respeito à emissão de gases do efeito estufa, como o gás carbônico (CO₂). Uma das alternativas cogitadas para resolver este problema foi o uso da energia nuclear, já que pode haver abundância de energia disponível e nenhuma emissão de gases do efeito estufa. Por isso, a energia nuclear tem um papel importante, desde que produzida de maneira segura e utilizada nas aplicações apropriadas, observando os novos padrões de segurança e eficiência exigidos.

3.1.1. Tipos de Reatores Nucleares

No início de 2005, havia 441 reatores nucleares, operando em 31 países. A idade, o tamanho e o tipo de projeto de todos esses reatores variam consideravelmente.

O projeto predominante em operação é o Reator a Água Pressurizada (PWR), com 215 deles em operação em todo o mundo. (HIRSCH, 2005) Esses reatores são pequenos se comparados a outros modelos, mas possuem uma elevada potência energética. Conseqüentemente, a água de esfriamento no circuito primário do reator tem uma temperatura e uma pressão mais alta do que em outros modelos de reator comparáveis podendo acelerar a corrosão de alguns componentes. De todos os tipos de reatores comerciais, o PWR acumulou o maior número de anos de funcionamento.

O reator russo VVER possui um projeto e uma história semelhantes ao PWR. Existem atualmente 53 desses reatores instalados em sete países do Leste Europeu, com três tipos de reatores. É um modelo de reator com problemas graves de segurança. A falta de um sistema de contenção secundário e de um sistema central de esfriamento de emergência adequado são motivos para maior preocupação. Um projeto mais atual desse reator apresentou mudanças adicionais ao modelo mas, apesar disso, os reatores não são considerados tão seguros como os PWRs.

O segundo projeto de reator mais utilizado no mundo é o Reator a Água Fervente (BWR), há mais de 90 deles em operação, desenvolvido a partir do PWR. A finalidade das modificações foi de simplificar o modelo e de aumentar sua eficiência térmica, utilizando-se um circuito único e gerando-se vapor a partir do centro do reator. Entretanto, tais alterações não procuraram incrementar a segurança do modelo. Os BWRs possuem uma densidade de potência elevada no núcleo, assim como pressão e temperatura elevadas em seu circuito de resfriamento, embora todos parâmetros sejam de alguma forma mais baixos do que em um reator do tipo PWR. Além disso, a tubulação do sistema de resfriamento de emergência é muito mais complexa em um BWR, e a injeção de sua barra de controle vem da parte inferior do vaso de pressão. Portanto, resulta que o desligamento de emergência não pode depender da gravidade, como no caso dos PWRs.

Outro reator bastante utilizado é o Reator a Água Pesada Pressurizada, do qual existem 39 unidades em operação em sete países. O projeto principal desse modelo é o canadense CANDU, que é abastecido por urânio natural e resfriado e moderado por água pesada. Esse reator possui algumas deficiências inerentes ao projeto, mais notavelmente o fato de possuir o coeficiente de vácuo positivo, pelo qual o nível de reatividade aumentará caso o reator desprenda líquido refrigerante. Em segundo lugar, a utilização de urânio natural eleva significativamente o volume de urânio no centro do reator, o que pode causar instabilidades. A experiência no Canadá demonstrou que os cilindros de pressão se degradaram, exigindo a realização de caros programas de reparos.

Outro projeto desenvolvido na Rússia foi o RBMK, reator a água fervente moderado com barras de grafite, usado na usina de Chernobyl na Ucrânia, local do pior acidente nuclear do mundo, em 1986. O reator apresenta alguns dos mesmos problemas do modelo CANDU, mas também possui uma série de problemas adicionais. Alguns problemas do projeto do RBMK foram sanados depois de Chernobyl, levando ao aumento do enriquecimento de urânio e a uma mudança nas barras de controle. Porém, outros problemas permanecem. Apenas dois dos 12 reatores ainda existentes instalaram sistemas

de desligamento secundários completamente distintos e independentes, estando de acordo com as exigências de segurança da AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica). Esses reatores contêm mais liga de zircônio no núcleo do que qualquer outro tipo de reator (cerca de 50% mais do que um BWR convencional). Eles também contêm uma grande quantidade de grafite (aproximadamente 1700 toneladas). Um incêndio com grafite pode agravar seriamente um acidente, além do fato do grafite poder reagir violentamente com a água em temperaturas elevadas, produzindo um hidrogênio explosivo.

O Reino Unido desenvolveu dois projetos de reatores para produção de plutônio: o Magnox (reator de urânio natural moderado com grafite, resfriado a ar) e, subsequentemente o Reator Avançado Refrigerado a Gás (AGR). Os reatores Magnox possuem uma densidade de potência muito baixa e consequentemente núcleos grandes. Em uma tentativa de superar esse problema, a densidade de potência foi elevada em um fator de dois no AGR, sendo ainda baixa se comparado a reatores a água leve. Em ambos os projetos, o núcleo do reator está localizado dentro de um grande vaso de pressão. Tanto os reatores Magnox, quanto os reatores AGRs não possuem uma blindagem secundária. Os dois tipos de reatores têm um alto potencial para liberação de grandes quantidades de radiação. (HIRSCH, 2005)

Existem também os reatores resfriados a gás (HTGR). Esses reatores são normalmente moderados a carbono e eles possuem uma grande variedade de elementos combustíveis. O primeiro desses reatores foi concebido na Inglaterra nos anos 50, com temperaturas de saída do gás (CO_2) da ordem de 600°C . O refrigerante mais utilizado atualmente é o hélio. O hélio é quimicamente inerte, tem boa propriedade de transferência de calor e tem uma seção de corte para captura de nêutrons baixa. As varetas combustíveis foram microesferas de carbeto de urânio envolvido em grafite, conseguindo atingir temperaturas máximas de até 1260°C e a temperatura do gás de saída foi de 785°C . Um modelo japonês para um reator HTGR de 30MW atualmente em funcionamento tem a temperatura de saída de 900°C . (SALIBA, 2007)

3.1.2. Novos Projetos de Reatores

A filosofia da geração da energia nuclear do futuro será totalmente diferente da de hoje, e será baseada em conceitos de segurança. O surgimento de reatores nucleares inovadores é uma mudança de paradigma. Há um desafio para se desenvolver um novo conceito de reator nuclear, com segurança inerente ao projeto e resfriamento passivo, em

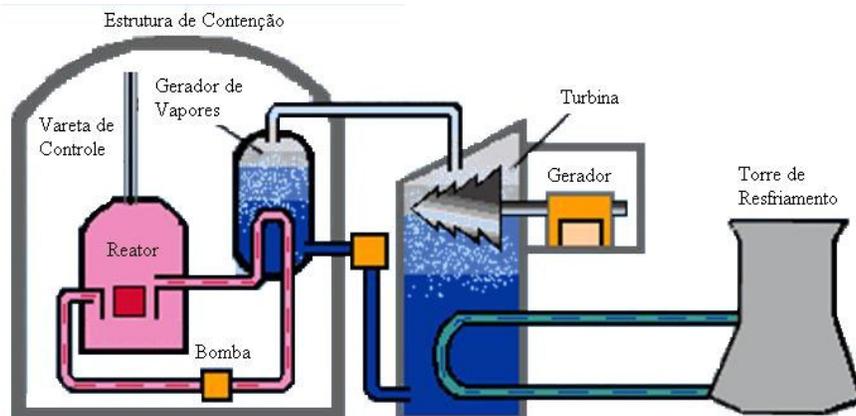
que se atinja praticamente “segurança total”. Ou seja, significa que as leis da natureza governam a segurança do reator de modo passivo, e não os sistemas de segurança ativos que podem falhar. Desta forma, um novo conceito de reator nuclear chamado de Reator Nuclear a Leito Fixo (FBNR – *Fixed Bed Nuclear Reactor*) está sendo desenvolvido atualmente sob projeto coordenado pela AIEA.

O reator possui as características de segurança inerente ao projeto e resfriamento passivo. A tecnologia utilizada é a de reatores de água pressurizada (PWR). No FBNR, os elementos esféricos de combustível ficam em posições fixas dentro do núcleo do reator, então não há a preocupação com respeito à interação entre os elementos de combustível que poderiam surgir como no caso do conceito do leito fluidizado. (SEFIDVASH, 1995)

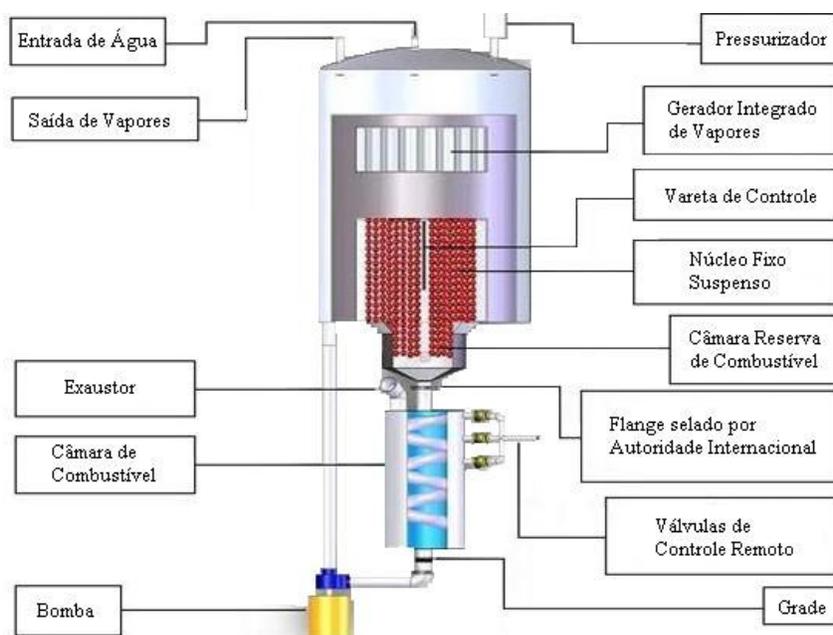
Basicamente, o reator FBNR é parecido com o reator PWR convencional (tipo de reatores das usinas de Angra). A Figura 3.1 mostra a estrutura geral de funcionamento dos dois tipos de reatores.

Os elementos de combustível do PWR são construídos em forma de tubos cilíndricos de cerca de 1 cm de diâmetro e 400 cm de altura, e no FBNR são esferas de cerca de 1,50 cm de diâmetro feitas de partículas compactadas do tipo TRISO, conforme Figura 3.2.

No PWR, os elementos de combustível são fixados no núcleo do reator. No FBNR, os elementos de combustível entram no núcleo do reator quando ele está em operação e saem do núcleo do reator sob a ação da força da gravidade em caso de desligamento. O fluxo de água transporta as esferas da câmara de combustível para o núcleo do reator onde, quando todas as condições de operação são satisfeitas, o processo de fissão nuclear ocorre. Especificamente, o fluxo de água mantém os elementos de combustível esféricos dentro do núcleo numa posição fixa e apropriada para fazer com que o reator se mantenha no estado operacional. O reator funciona e gera energia apenas quando todos os componentes funcionam bem.



A



B

Figura 3.1. Representação esquemática do funcionamento dos reatores PWR (A) e FBNR (B). (SEFIDVASH, 2007)

Caso haja algum mal funcionamento no reator, qualquer sinal de qualquer um dos sensores que farão o monitoramento do reator ajustarão os elementos de controle ou cortarão a energia elétrica da bomba do refrigerante. O corte no fluxo de água refrigerante fará com que os elementos de combustível, sob ação da força da gravidade, saiam do núcleo do reator e caiam na câmara de combustível onde são armazenados em condição subcrítica e são resfriados por convecção natural. (SEFIDVASH, 1995)

3.2. Revestimento de Combustíveis

Os elementos de combustível dos reatores HTGR, PWR e FBNR são constituídos de uma esfera de grafite de alta resistência mecânica. No seu interior existem milhares de microesferas do elemento radioativo utilizado, sendo cada microesfera recoberta com três camadas: a primeira e a terceira de grafite e a segunda de carbetto de silício, como pode ser visto na Figura 3.2. A tecnologia de fabricação desse combustível se encontra desenvolvida em escala semi-industrial em alguns países. (LAMEIRAS *et al.*, 2004)

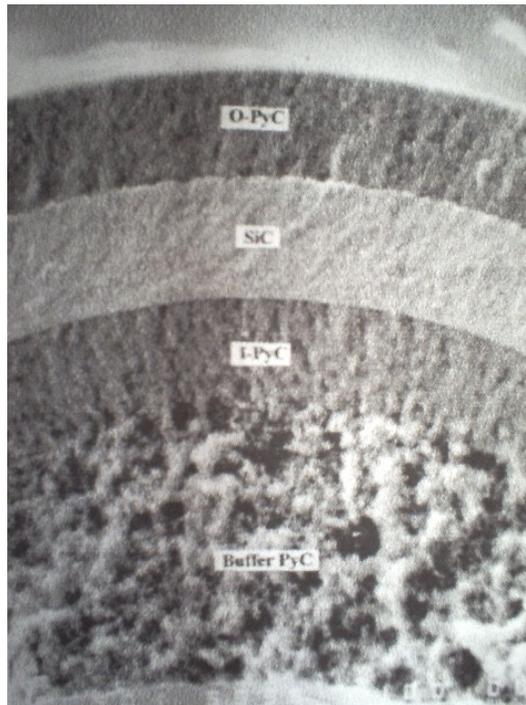


Figura 3.2. Fotomicrografia das camadas de revestimento de combustível nuclear. (TANG *et al.*, 2002)

Existem basicamente dois tipos de elementos de combustível:

- de duas camadas, chamado BISO: apresenta uma camada porosa e outra densa de carbono pirolítico (PyC);
- de quatro camadas, dito TRISO: possui uma camada de carbetto de silício entre duas camadas densas de carbono pirolítico. A camada em contato com o elemento radioativo, porosa, completa o esquema de camadas.

Cada camada possui uma função específica, que é descrita na Tabela 3.1.

Apesar dos dois tipos possuírem capacidade completa de retenção dos gases originados durante a fissão nuclear, os elementos de combustível do tipo TRISO são os mais utilizados nos reatores modernos (NICKEL *et al*, 2002; KENDALL, 2004).

Tabela 3.1. Funções das camadas do revestimento TRISO de elementos de combustível. Adaptado de: TANG (2002)

Componente	Função
Elemento radioativo	1) Prover à energia da fissão nuclear; 2) Substrato para deposição da camada de amortecimento de PyC.
PyC de amortecimento (poroso)	1) Garantir o espaço necessário para expansão dos gases da fissão nuclear; 2) Proteger a camada interna de PyC denso de danos causados por fragmentos de fissão nuclear.
Camada interna densa de PyC	1) Proteger a camada de SiC de detritos da reação entre produto de fissão nuclear e elementos de terras raras; 2) Previne a reação entre o elemento combustível e materiais remanescentes do processo de deposição do SiC.
Carbeto de Silício (SiC)	1) Atuar como vaso de pressão para CO e CO ₂ formados durante fissão nuclear; 2) Atuar como barreira aos produtos de fissão gasosos e sólidos.
Camada externa densa de PyC	Proteger a camada de SiC de choques mecânicos; Atuar como barreira aos produtos de fissão gasosos e sólidos, em caso de ruptura da camada de SiC.

Como o grafite apresenta baixa resistência a oxidação (atmosfera oxidantes), ainda mais se considerarmos a alta temperatura dos reatores, em torno de 1000° C, isso tem influência direta na segurança operacional desse tipo de reatores. O aumento da resistência à oxidação dos elementos combustíveis, através de um revestimento protetor, torna favorável o desenvolvimento desses reatores. Para provocar esse aumento de resistência, pode ser formado um revestimento protetor, seja por deposição química de vapor (CVD, *Chemical vapour deposition*) ou por métodos diversos de recobrimento (WU, T. M. *et al.*, 1994). Em trabalho de CHUNHE (1995), uma camada uniforme e densa de carbeto de

silício, de elevada resistência à oxidação, foi formada sobre o grafite através da reação entre o silício metálico fundido e o grafite, como pode ser visualizado na Figura 3.3.

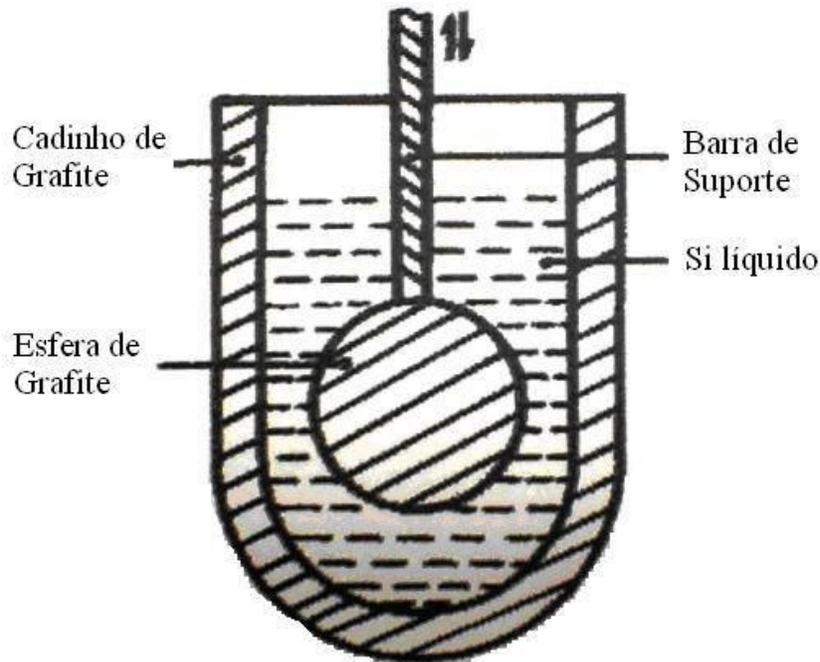


Figura 3.3. Representação do sistema de reação desenvolvido por CHUNHE (1995).

Os elementos de combustível do reator FBNR deverão ser constituídos de uma esfera de grafite, contendo no seu interior microesferas do elemento radioativo utilizado, sendo cada microesfera recoberta com quatro camadas (TRISO). A esfera deve ser recoberta com carbeto de silício, com o intuito de aumentar a resistência à oxidação, em comparação ao carbono, e ao choque térmico, em caso de desligamento do reator.

3.3. Carbeto de Silício

3.3.1. Síntese

A rota de fabricação de um material cerâmico irá determinar suas características principais, tais como: tamanho, forma e distribuição de partículas, pureza, porosidade e cristalinidade. O carbeto de silício tem sido obtido desde o século XIX por redução carbotérmica da sílica, sendo este procedimento denominado de processo Acheson. Este consiste em misturar-se areia de sílica com carvão, ou coque de petróleo, fazendo-se passar

corrente elétrica entre eletrodos de carbono que se situam em extremidades opostas, como visto na Figura 3.4.

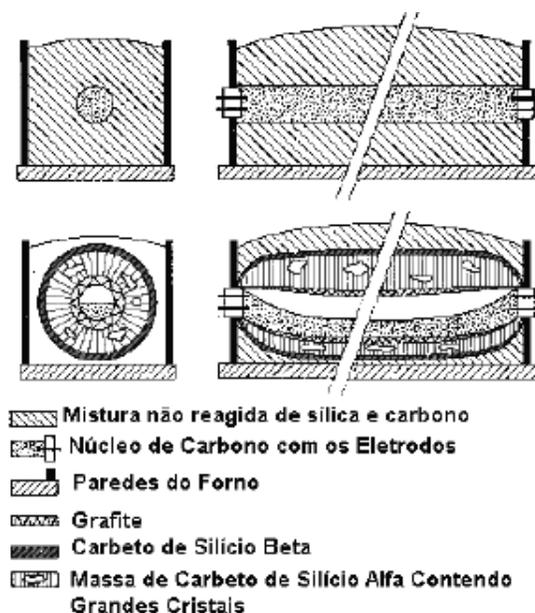


Figura 3.4. Representação esquemática da síntese do carbeto de silício antes e após a reação de síntese.

O coque é aquecido por resistência elétrica a temperaturas de cerca de 2600° C. A reação é fortemente endotérmica e pode ser dividida em duas etapas principais (MARTIN, 1998), mostradas abaixo.



Estas duas reações resultam na reação global:



Qualquer fonte de carbono pode ser utilizada, mas em geral utiliza-se o carvão. Alguns trabalhos apontam para o uso de cascas de arroz (KRISHNARAO *et al.*, 1995.) ou até mesmo açúcar (MARTIN, 1998) como fonte de carbono.

No processo Acheson, obtém-se o carbeto de silício na forma de grandes blocos que necessitam ser cominuídos para que se obtenha o pó com reduzido tamanho de partícula. O

tipo e o tempo de moagem definirão a distribuição granulométrica do pó resultante. Além disso, impurezas reduzem a qualidade do pó. Nestes casos, a remoção de impurezas é realizada mediante a lavagem com ácido fluorídrico, em temperatura ambiente.

Existem outros métodos de obtenção de carbeto de silício, como a decomposição térmica de organosilanos, como CH_3SiCl_3 ou $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, e a conversão química de polímeros organometálicos. Dados da literatura apresentam métodos de produção de carbeto de silício por síntese gasosa, utilizando metano como fonte de carbono, decompondo tetracloreto de silício, metiltriclorosilano ou dimetildiclorosilano por CVD (Chemical Vapour Deposition, ou Deposição Química por Vapor) (BANEY *et al.*, 1982; KAMIGAITO, 1985). Apesar da variedade de rotas para a síntese do carbeto de silício, o processo Acheson ainda é o mais utilizado, produzindo-se a fase alfa carbeto de silício (α -SiC) em temperaturas mais altas (2000 – 2600°C) ou a fase beta carbeto de silício (β -SiC) em menores temperaturas (1500 – 2000°C) (SRINIVASAN, 1989; IZHEVSKYI *et al.*, 2000).

3.3.2. Propriedades e Microestrutura

Carbeto de silício tem sido largamente utilizado como material cerâmico estrutural para aplicações tecnológicas que requerem elevado desempenho. O sucesso do uso de carbeto de silício é devido a uma combinação única de propriedades como resistência à oxidação, elevada resistência à abrasão, condutividade térmica, baixa densidade, elevada dureza, boa resistência ao choque térmico e manutenção da maioria destas propriedades em temperaturas elevadas. A resistência à oxidação é garantida desde que a camada protetora de dióxido de silício (SiO_2) mantenha sua integridade. Suas propriedades estão resumidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Propriedades do Carbeto de Silício à Temperatura Ambiente. (KAMIGAITO, 1985; IZHEVSKYI *et al.*, 2000; CALLISTER, 2000)

Propriedade	Prensado à Quente	Sinterização Convencional
Densidade Teórica (g/cm ³)	3,2	3,2
Módulo de Elasticidade (GPa)	207-483	207-483
Limite de Resistência à Tração (MPa)	230-825	96-520
Tenacidade à Fratura (MPa√m)	4,8-6,1	4,8
Coefficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹)	4,6	4,5
Condutividade térmica (W/m.K)	85	71
Calor Específico (J/Kg.K)	670	590
Resistividade Elétrica (Ω.m)	1,0*10 ⁹	1,0*10 ⁹

A ampla variedade de propriedades do carbeto de silício é atribuída ao alto caráter covalente da ligação existente entre os átomos de carbono e silício. A ligação covalente é formada como resultado da sobreposição de orbitais eletrônicos de átomos vizinhos e ocorre tipicamente entre átomos não inertes de eletronegatividade similar (RUSSELL, 1994; MAHAN, 1990). Este tipo de ligação possui propriedades direcionais, o que implica que qualquer distorção significativa de um retículo covalente envolve a quebra de ligações covalentes, requerendo altas quantidades de energia, resultando assim em sólidos extremamente duros (MAHAN, 1990; IZHEVSKYI *et al.*, 2000). Outra característica dos sólidos covalentes está ligada à baixa densidade ocasionada pelo pequeno empacotamento oriundo da direcionalidade da ligação covalente. No carbeto de silício os átomos de carbono e silício são covalentemente ligados e estão arranjados em tetraedros coordenados, seja na forma SiC₄ ou CSi₄, conforme pode ser exemplificado na Figura 3.5.

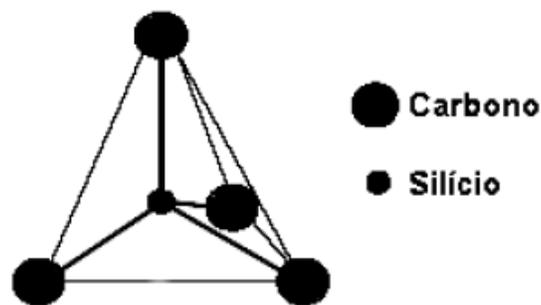


Figura 3.5. Unidade primária básica do carbeto de silício. (IZHEVSKYI *et al.*, 2000)

Estes tetraedros podem arranjar-se espacialmente de diferentes maneiras resultando nas formas polimórficas do carbeta de silício. O polimorfo de forma cúbica (C), fase β -SiC, menos estável, se comparado a fase α -SiC, que possui estrutura espacial romboédrica (R) ou hexagonal (H). As modificações romboédrica e hexagonal podem ser derivadas da estrutura cúbica, mediante a rotação do tetraedro em camadas alternadas (SRINIVASAN, 1989; SHAFFER, 1991; IZHEVSKYI *et al.*, 2000). Alguns autores, como KNIPPENBERG (1963), sugerem regiões de estabilidade para cada um dos polimorfos, baseados numa série de estudos e experimentos, como pode ser visualizado na Figura 3.6. Entretanto, não há um consenso quanto a esse assunto, não existindo uma única teoria que possa explicar satisfatoriamente todas as variações de polítipos de carbeta de silício, em função das variações de processamento.

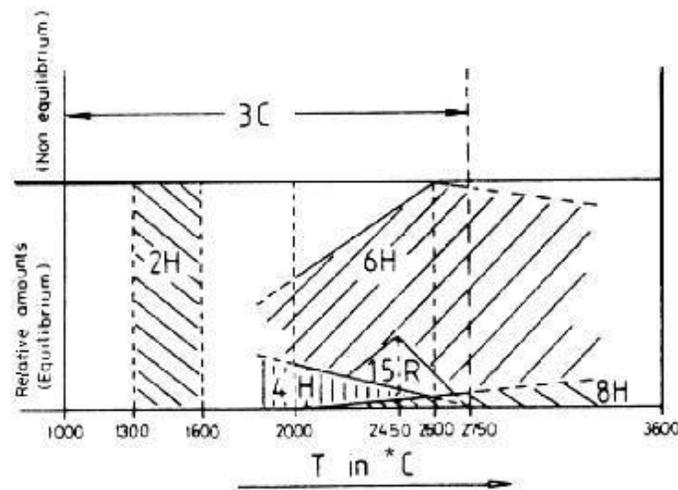


Figura 3.6. Diagrama de estabilidade dos polítipos de SiC em função da temperatura. (KNIPPENBERG, 1963)

Ocorre ainda a acomodação destes polimorfos em diferentes seqüências de empilhamento, sendo identificados pelo número de camadas e a letra correspondente à geometria espacial referida, são os chamados polítipos. Assim sendo, quando se refere ao carbeta de silício 4H, por exemplo, está se referindo a um arranjo espacial de quatro camadas de carbeta de silício com geometria hexagonal. Existem pelo menos 140 polítipos do carbeta de silício, apesar de apenas alguns serem considerados termodinamicamente estáveis (PAGE, 1990). A esquematização da organização espacial de alguns deles pode ser observada na Figura 3.7.

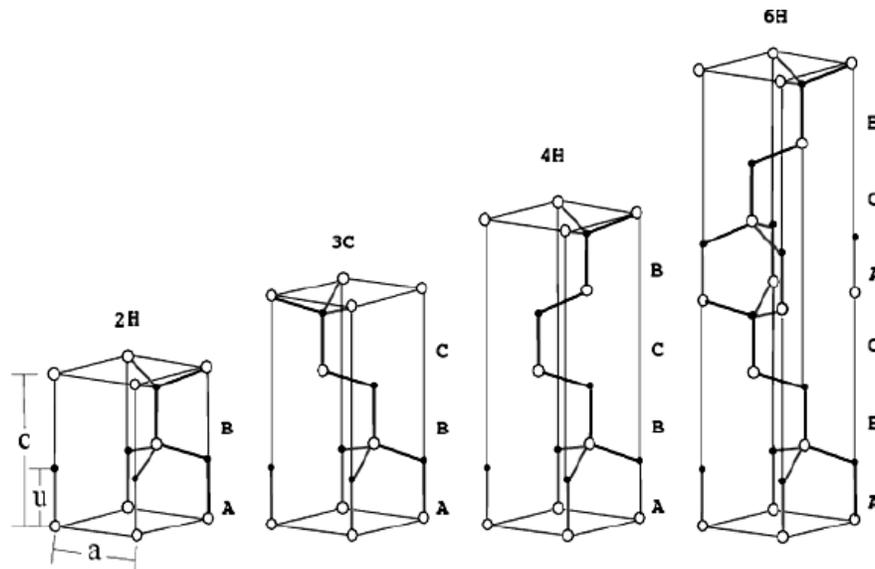


Figura 3.7. Exemplos da organização espacial de politipos do carbeto de silício. (IZHEVSKYI *et al.*, 2000)

A estabilização de cada um desses politipos é determinada por condições experimentais como temperatura de sinterização, pressão externa e impurezas.

3.3.3. Sinterização

A obtenção de corpos cerâmicos densos se dá essencialmente através do processo de sinterização. Neste processo ocorre a conversão de um corpo cerâmico verde em um sólido mediante aquecimento. A sinterização pode então ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica (RICHERSON, 1982; REED, 1988; SILVA, 1998).

A força motriz da sinterização é a diminuição da energia livre superficial do sistema. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação de poros, resultando em um corpo rígido parcial ou completamente denso. A diminuição de energia superficial ocorre porque, com o desaparecimento da porosidade, a interface material/poro (sólido/gás) é substituída pela interface material/material (sólido/sólido), conforme citado em SILVA, (1998).

As várias formas de carbeto de silício são processadas em altas temperaturas no processo de sinterização. Usualmente três técnicas de sinterização são utilizadas para a

produção de carbetos de silício: sinterização com reação, prensagem à quente e sinterização convencional.

3.3.3.1. Sinterização com Reação (RBSiC, *Reaction Bonded SiC*)

É considerado um dos mais atrativos processos do ponto de vista da obtenção de peças com estruturas densas, baixa temperatura de processamento, boa capacidade de moldabilidade de peças, baixo custo e alta pureza, por não precisar ser sinterizado com o uso de aditivos (SUYAMA *et al*, 2003). Além disso, vem sendo usado para obter materiais para aplicações onde a resistência ao desgaste e a corrosão sejam fundamentais. Se comparados com outros materiais, o RBSiC apresenta uma baixíssima alteração dimensional durante o processo, o que pode ser a diferença entre conseguir se obter uma peça ou não (PAIK *et al*, 2002). Neste processo, ocorre a reação de silício e carbono para formar o carbetos de silício. Uma estrutura porosa constituída de carbetos de silício (previamente preparada pela mistura de carbetos de silício e uma resina termoplástica) e carbono é infiltrada com silício fundido ou vapor de silício, em atmosfera inerte ou vácuo, e então sinterizados. O carbono usado no processo é convertido a carbetos de silício, que é então ligado às partículas originais do carbetos de silício. A microestrutura é caracterizada pela presença dos grãos iniciais de α -SiC ou β -SiC, grãos recém formados de β -SiC (quando a temperatura for inferior a 2000°C), carbono ou grafite não reagidos, excesso de silício não reagido e poros que não foram preenchidos, como pode ser visto na Figura 3.8. Dessa forma, ocorre, uma reação exotérmica líquido – sólido entre o silício fundido e o carbono, formando a segunda fase de carbetos de silício, que atua como elemento de ligação entre os grãos pré-existentes. Normalmente, o produto final apresenta uma quantidade de silício livre de aproximadamente 8 a 12% (FERNÁNDEZ *et al*, 2003).

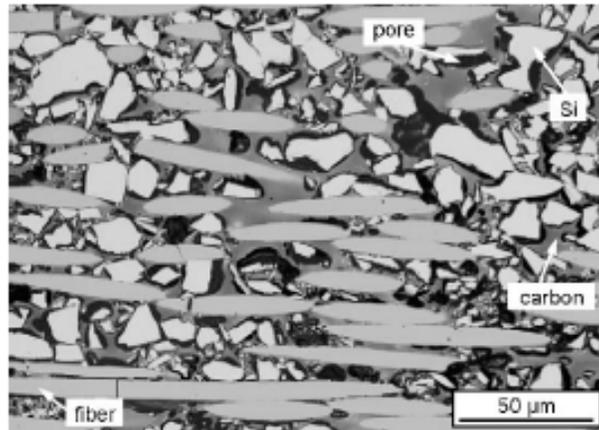


Figura 3.8. Fotomicrografia óptica de seção transversal de material sinterizado, mostrando regiões com silício e carbono remanescentes, grãos alongados de carbeto de silício e poros. (MENTZ *et al.*, 2006)

A reação química que representa o processo é:



O tamanho de grão obtido neste processo varia entre 5 a 100μm. (MENTZ *et al.*, 2006; PAIK *et al.*, 2002)

3.3.3.2. Prensagem à quente: (HPSiC, *hot pressed* SiC)

Neste tipo de processo, o pó de carbeto de silício e os aditivos são prensados, em temperaturas na faixa de 1850° a 2000°C. Somente é possível a ocorrência da sinterização com a aplicação de pressão devido ao alto caráter covalente da ligação entre o silício e o carbono e o baixo coeficiente de difusão do carbeto de silício. Diversos sistemas de aditivos são utilizados para auxiliarem na sinterização. Peças com geometria complexa são difíceis de obter neste processo e usinagem posterior é requerida. Os aditivos comumente utilizados em prensagem a quente são: alumínio, alumina, boro e carbono (SRINIVASAN, 1989).

3.3.3.3. Sinterização Convencional (ou sinterização sem pressão)

É o processo mais complexo, uma vez que os sólidos covalentes apresentam dificuldade de sinterização sem aplicação de pressão. Para que isto seja possível são

utilizados os aditivos de sinterização. Ocorre em atmosfera inerte e em temperaturas que dependem do tipo e quantidade de aditivos utilizados.

Estes compostos são metais ou combinações de um ou mais óxidos que são adicionados, inicialmente, com a função de aumentar a difusividade no sistema e controlar o crescimento de grão, melhorando a densificação. Aditivos ou combinação de aditivos contendo boro, carbeto de boro, carbono, alumínio, alumina, ítria, óxidos de terras-raras e berílio vêm sendo utilizados com sucesso na densificação do carbeto de silício. Seu mecanismo de ação se dá mediante a modificação da energia superficial do sistema, minimizando em geral o exagerado crescimento de grão e aumentando a taxa de dissolução/reprecipitação para melhorar a interação reativa durante a sinterização (McHALE, 1991).

Existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização em estado sólido e a sinterização em presença de fase líquida. Os mecanismos que favorecem e produzem ou um ou outro tipo de sinterização são diferentes, mas o principal objetivo de ambos os processos é densificar o material. Tanto a sinterização em estado sólido como em presença de fase líquida são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida (RICHERSON, 1982; REED, 1988; BARSOUN, 1997). O que diferencia estes dois tipos de sinterização é basicamente a maneira como o material é transportado para preencher os poros do material. Na sinterização em estado sólido, ocorre transporte geralmente por difusão. Na sinterização por fase líquida, o transporte ocorre através do líquido presente na estrutura.

Sinterização em Estado Sólido

Na sinterização em estado sólido, o transporte de material é realizado por difusão. Esta difusão pode ser realizada através do movimento de átomos ou de vacâncias ao longo de uma superfície ou contorno de grão, ou ainda através do volume do material. Para que estes mecanismos ocorram, é necessária a diminuição da energia livre superficial do sistema. Essa é oriunda da combinação de dois processos, sendo eles o coalescimento de partículas (coarsening) e a densificação. (SHAW, 1989) No coalescimento, as partículas pequenas são convertidas em partículas maiores, e na densificação ocorre a substituição da

interface sólido-gás por uma interface sólido-sólido de menor energia. Na Figura 3.9 se pode observar as trajetórias que geram cada um dos mecanismos de transporte de matéria.

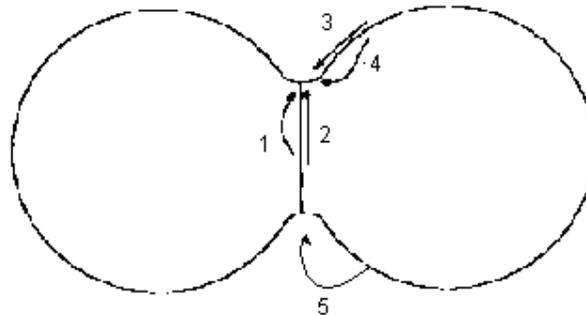


Figura 3.9. Sinterização de um sistema de partículas esféricas representando mecanismos de difusão: (1) difusão através do volume do contorno de grão; (2) difusão pelo contorno de grão; (3) difusão na superfície; (4) difusão através do volume; (5) evaporação-condensação (SILVA, 1998).

É importante ressaltar que mecanismos como difusão na superfície e evaporação-condensação não promovem a densificação do material. Para que densificação ocorra é necessário que a fonte de matéria seja o contorno de grãos ou a região entre partículas do pó. Durante a sinterização no estado sólido, diversas mudanças geométricas ocorrem, permitindo a divisão deste processo em estágios. Esses são observados a partir de mudanças geométricas nas quais os poros têm sua forma totalmente definida enquanto diminuem de tamanho. São três os estágios de sinterização em estado sólido, mostrados na Figura 3.10.

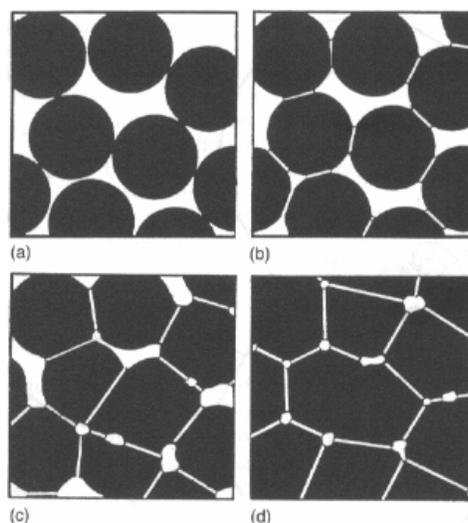


Figura 3.10. Estágios da sinterização no estado sólido. (a) partículas soltas, (b) 1º. estágio, (c) 2º. estágio e (d) 3º. estágio (GERMAN, 1991)

No primeiro estágio da sinterização em fase sólida as partículas de pó são rearranjadas e ocorre a formação de uma ligação forte, ou pescoço, nos pontos de contato entre as mesmas. A densidade relativa aumenta em aproximadamente 10%, com uma redução da área superficial superior a 50% do valor original.

A sinterização intermediária acontece no segundo estágio. O tamanho dos contatos aumenta enquanto ocorre uma diminuição na porosidade. As partículas se aproximam levando então à retração da peça, quando então os contornos de grão são formados, crescendo lentamente. A densidade relativa pode chegar a aproximadamente 90% neste estágio e quando os poros estão isolados tem início o terceiro estágio.

O terceiro estágio é a sinterização final. Os poros se fecham e são eliminados lentamente com pouca densificação e aumento do tamanho de grão. Neste estágio a atmosfera de sinterização apresenta um efeito acentuado, pois a eliminação da porosidade depende de que o gás aprisionado nos poros (durante o segundo estágio) se difunda até uma superfície livre (SHAW, 1989).

Um fator preponderante na sinterização do carbetos de silício é o tamanho de partícula. Os primeiros trabalhos de sinterização em estado sólido do carbetos de silício indicam que a utilização de matriz com reduzido tamanho de partícula permite a obtenção de materiais com alta densidade. (PROCHAZKA, 1977) A formação de carbetos de silício altamente densificados é inibida pela sua natureza altamente covalente e insuficiente difusão no estado sólido. A fim de corrigir estes problemas, lança-se mão dos aditivos de sinterização.

Em um dos primeiros trabalhos publicados sobre a aditivação do carbetos de silício com intuito de melhorar a sinterização, PROCHAZKA (1974), sinterizou pós submicrométricos de carbetos de silício com a adição de boro e carbono como aditivos de sinterização, conseguindo densificar os pós até uma densidade próxima da teórica, sem a utilização de pressão. Segundo o autor, o boro teria a função de diminuir a tensão superficial no contorno de grão (γ_{CG}), o que facilitaria a sinterização. Já o carbono tem a função de reduzir a sílica presente na composição, segundo Equação (1). Isso é importante pois a sílica se concentra na superfície do grão de carbetos de silício, o que dificulta o processo de sinterização.

Estudos de microscopia realizados por STOBIERSKY (2003) mostram que o carbono pode formar inclusões, que restringem o crescimento do grão. Percebe-se que um aumento na quantidade de carbono influencia na forma e no tamanho de grão do carbetos de

silício, que gradativamente diminuem e passam de alongados a equiaxiais, como pode ser visto na Figura 3.11.

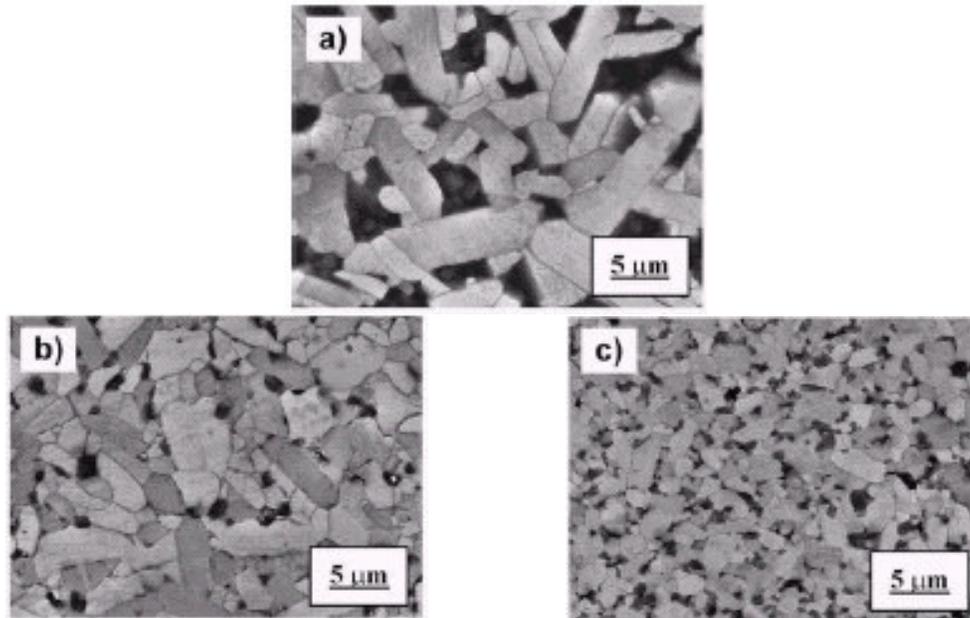


Figura 3.11. Microscopia eletrônica de varredura de materiais contendo: a) 1 %, b) 4 % c) 16 % em peso de carbono. (STOBIERSKY, 2003)

Sinterização em Presença de Fase Líquida

Neste tipo de processo, líquido é formado pela fusão de um dos componentes do sistema, ou pela reação entre pelo menos dois componentes. Quando a molhabilidade do sólido pelo líquido for favorável, o líquido nos canais estreitos entre as partículas resulta em substancial pressão capilar, que ajuda a densificação por rearranjo das partículas para obter melhor compactação, e por aumento da pressão de contato entre as partículas, o que aumenta a taxa de transferência de material.

A sinterização em presença de fase líquida compreende os estágios de rearranjo de partículas, dissolução-reprecipitação e finalmente a coalescência de partículas, descritos a seguir:

a) Rearranjo de partículas: formação e fluxo de um líquido viscoso que molha o sólido, se espalha e junta as partículas por pressão capilar, causando alguma densificação.

b) Dissolução-reprecipitação: dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido e precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes; contatos partícula-partícula e

precipitação em grãos não comprimidos; cantos agudos e precipitação em superfícies côncavas.

c) Coalescência: crescimento de grão ocorre de modo a formar um esqueleto sólido de partículas.

Dados da literatura registram a sinterização de carbeto de silício em presença de fase líquida (GOMES *et al.*, 2004), que só ocorre mediante a utilização de aditivos de sinterização específicos, capazes de formarem líquido na temperatura de sinterização. Esses autores estudaram a sinterização utilizando diferentes aditivos de sinterização. Altas densidades foram obtidas em todos os casos, independente da composição química da mistura e tipo de pós de carbeto de silício utilizado. Quando carbono foi adicionado a estas composições, materiais completamente densos foram obtidos, pois o carbono reduz a viscosidade do líquido pela redução da sílica, melhorando assim a molhabilidade.

STRECKER *et al.* (1999) investigaram a influência do sistema aditivo na sinterização em presença de fase líquida do carbeto de silício, utilizando uma mistura de ítria com AlN, Al₂O₃ e SiO₂. A quantidade total de aditivo foi fixada em 20% em volume. exibiram alta perda de massa por causa das reações de Al₂O₃ e SiO₂ com a matriz de carbeto de silício, formando espécies gasosas como Al₂O, SiO e CO, resultando num esgotamento da fase líquida e, conseqüentemente, inferiores propriedades mecânicas e densidade. Entretanto, o uso de misturas alumina/ítria na composição do eutético tem apresentado bons resultados. Amostras contendo composições próximas ao eutético mostram as maiores taxas de densificação, pois se garante que os dois aditivos estarão em uma única fase líquida. Existem três temperaturas para o eutético, sendo a menor delas 1760°C, seguido de 1865°C e 1940°C, como pode ser visualizado no diagrama de fase da Figura 3.12.

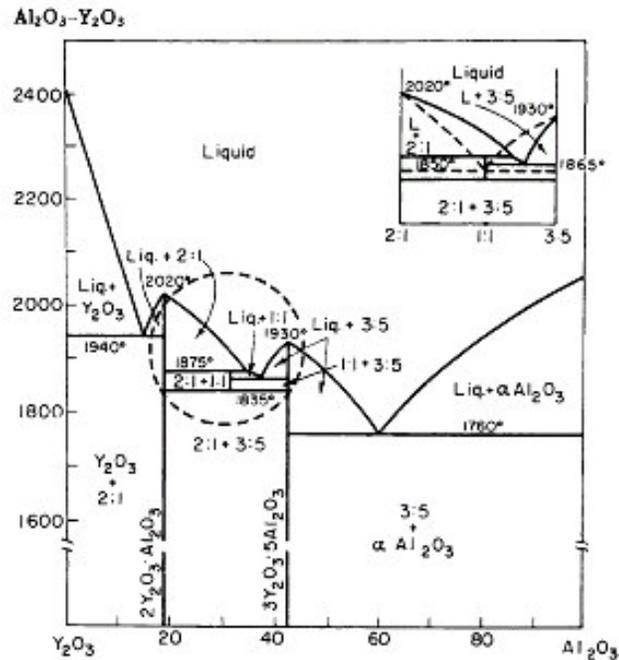


Figura 3.12. Diagrama de fases $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (% em peso). (GOMEZ, 2004)

3.4. Revestimento de Carbeto de Silício

Os processos utilizados para obtenção de revestimento, com relação à literatura, podem ser divididos nas seguintes categorias: métodos físicos, métodos químicos, métodos físico-químicos e soluções sol-gel. Nesse trabalho, os métodos selecionados para obtenção do revestimento de carbeto de silício foram: *sol-gel*, *gel casting* e uma variação do método *spin coating*, com aplicação de calor, e por esse motivo, chamado de *hot spin coating* neste trabalho. A seguir, segue descrição de cada um desses métodos, com suas principais características.

3.4.1. Método *Sol-Gel*

O processo sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional. Após a transição, a estrutura sólida permanece porosa e permeada pela fase líquida. O sistema é constituído por partículas coloidais dispersas, resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio, como temperatura e pH, por exemplo, estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais denominadas microgel. Estas

regiões crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total. Nesta situação a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede contínua por todo sistema (SANTOS, 2006). Alguns processos e produtos obtidos pelo processo sol-gel são apresentados na Figura 3.13.

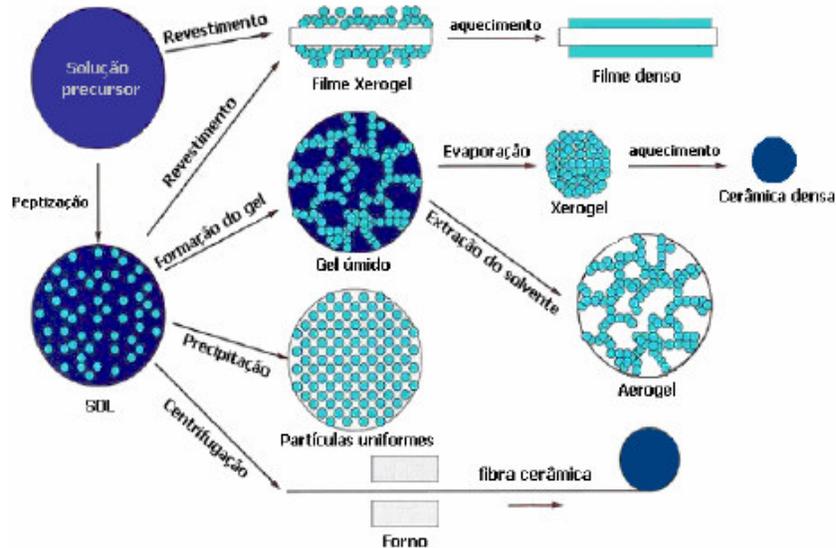


Figura 3.13. Processos e produtos obtidos pela tecnologia sol-gel. (MAURITZ, 1998)

O processo sol-gel pode ser facilmente reconhecido, pois trata de qualquer síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluído, enquanto que o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (ALFAYA, 2002). O processo sol-gel pode ser dividido em cinco etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e densificação (BRINKER, 1990).

3.4.1.1. Formação do sol

A primeira etapa na metodologia sol-gel é a formação de uma solução ou sol, onde todos os reagentes quando misturados formam uma solução límpida. A precipitação ou turvamento pode indicar a segregação de um dos componentes. Dependendo do precursor,

o sol pode ser obtido usando água como solvente ou não. Quando são usados alcóxidos metálicos, por exemplo, na maioria dos casos a reação é realizada em meio alcoólico.

3.4.1.2. Gelificação

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida (LIMA, 1998). Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Essa diferença pode ser visualizada na Figura 3.14.

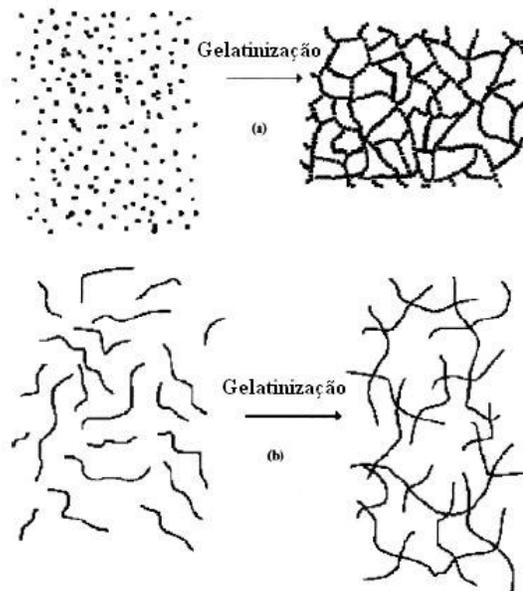


Figura 3.14. Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico (HIRATSUKA, 1995).

A estabilidade das partículas dispersas, na gelatinização de sistemas coloidais aquosos, é função da intensidade e natureza das interações entre as partículas. Essas forças podem ser classificadas em: atrativas (Van der Waals), repulsivas (devido a cargas elétricas), ou ainda decorrente de interações estéricas entre o solvente e grandes moléculas adsorvidas na superfície das partículas. Para manter a estabilidade da suspensão coloidal as forças de repulsão devem superar as forças atrativas.

3.4.1.3. Envelhecimento

A etapa de repouso do gel antes da secagem chama-se envelhecimento, ocorrendo uma lenta evaporação de solvente do interior dos poros. Neste processo as propriedades físicas do gel podem ser alteradas resultantes dos seguintes mecanismos: polimerização, espessamento e transformações de fase. As transformações na estrutura e propriedades do gel que ocorrem durante o envelhecimento têm profundos efeitos nas etapas seguintes (KANI *et al.*, 1992).

3.4.1.4. Secagem

As dificuldades do processo sol-gel estão presentes principalmente na etapa de secagem do gel. Uma retração não uniforme, indesejável, durante esta etapa produzirá tensões residuais que muitas vezes causam trincas e deformações nas peças. Uma maneira eficiente de diminuir o tempo de secagem é a uso de álcool, reduzindo o tempo de secagem de um mês (quando se usa somente água) para três a quatro dias, com igual proporção entre álcool e água. (CHAKRABARTI *et al.*, 2004; GUANG, 2000).

A etapa de secagem do pó é muito importante, pois também define o tipo de produto obtido através do processo sol-gel. Alguns dos vários tipos de géis formados após a secagem são apresentados a seguir (CHAKRABARTI *et al.*, 2004):

Aerogel: obtidos por secagem hipercrítica, elevando a temperatura e a pressão acima do ponto crítico do solvente para ultrapassar a interface vapor-líquido do sol ou solução. A porosidade residual do material é em torno de 95%;

Xerogel: obtido através da evaporação natural do solvente e da água para a atmosfera. As condições de secagem são controladas pela umidade do ambiente. São mais densos e mais simples de preparar que os aerogéis;

Sonogel: método de preparo do gel que submete a solução a ultrassom na faixa de 20 kHz, antes da secagem em autoclave. O processo envolve cavitação. É usado quando se deseja reter certa estrutura ou compostos de dois ou mais elementos no gel depois da secagem.

Criogel: géis hidratados são secos em um aparelho de congelamento à seco pela sublimação da água à pressão abaixo do ponto triplo, onde apenas gelo e vapor de água

estão presentes. Produz pós finos e não peças monolíticas, devido à expansão da água no congelamento.

Vapogel: rápida formação do gel, através da injeção de SiCl_4 na forma líquida ou vapor em água acidificada juntamente com outro organometálico. Permite uma alta incorporação do organometálico na matriz SiO_2 . Muito usado para a fabricação de sílica gel.

3.4.1.5. Densificação

Na calcinação dos géis temos a formação de partículas de óxido do metal presente no precursor. Este processo é considerado o mais importante para determinar a formação de fases, bem como, as características do pó próprias à conformação e densificação (SCHNEIDER, 1991).

A densificação ocorre em temperaturas elevadas, geralmente até se atingir a temperatura em que a fase estável do material se forme. Durante a calcinação há uma considerável perda de massa, devido à desidratação profunda e à combustão de espécies orgânicas utilizadas na síntese.

3.4.2. Método *Gel Casting*

Gel casting é um novo método de obtenção de revestimentos e formas complexas para cerâmicas tradicionais e avançadas. O processo se baseia na polimerização de um monômero orgânico e a solidificação simultânea de uma mistura de alta concentração em um corpo verde (OMATETE *et al.*, 1997). A Figura 3.15 mostra o fluxograma geral do processo *gel casting*.

Nos últimos anos, esse processo tem sido estudado para produção de materiais feitos de alumina e até mesmo de carvão de silício. Peças com alta densidade têm sido preparadas por *gel casting* e sinterizadas sem mecanismos de pressão (ZHOU *et al.*, 2000).

O sistema de polimerização mais utilizado na técnica *gel casting*, utiliza como monômeros acrilamida e metilenobisacrilamida e como dispersante um poliacrilato de amônia. Da mesma forma, o catalisador e iniciador da reação polimérica são o persulfato de amônio (APS) e N,N,N',N'- tetrametiletilenodiamina (TEMED), respectivamente. Os teores de catalisador e de iniciador influem diretamente na estrutura obtida e no tempo de cura da mistura (RAMAY, 2003).

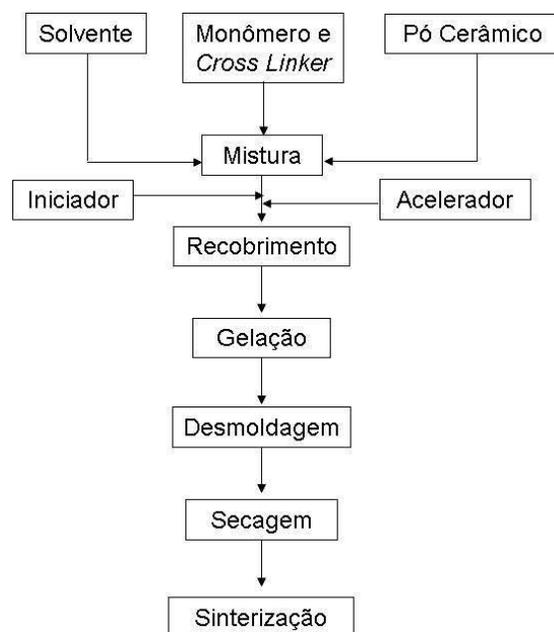


Figura 3.15. Fluxograma esquemático do processo de *gel casting* (ZHANG, 2007).

A polimerização dos monômeros monofuncionais e difuncionais somente ocorre na presença de radicais livres. Os radicais livres são gerados pelo iniciador, enquanto o catalisador facilita a decomposição do iniciador, assim os radicais são produzidos em uma taxa suficiente em baixas temperaturas. Nos sistemas de polimerização via radicais livres, é comum se observar um período de inatividade entre o momento de introdução do iniciador e do catalisador e o momento em que se inicia a reação. Esse tempo é conhecido como tempo de indução. Para a grande maioria dos sistemas, a viscosidade continua a mesma durante o tempo de indução, até que aumenta rapidamente com o início da formação do gel (ZAWADZAK, 2004). Outro fator que indica o início da formação do gel e o término do tempo de indução é o grande aumento da temperatura (ZAWADZAK, 2004; KOKABI *et al.*, 2005). O monômero difuncional, com a função de fazer as ligações cruzadas também influencia o tempo de indução. Zawadzak (2004) estudou o tempo de indução para os sistemas metacrilamida (MAM) – MBAM e MAM – Poli (etileno glicol) dimetacrilato (PEGDMA) e verificou que o segundo sistema apresentou maior velocidade de reação. O que significa que o grupo éster e éter do PEGDMA pode ser mais favorável para a polimerização do que o grupo amida do MBAM. O tempo de polimerização é um fator que pode ser controlado principalmente pelas quantidades de catalisador e de acelerador de polimerização. Outro fator que contribui para o tempo de polimerização é o teor de sólidos (KOKABI *et al.*, 2005), sendo quanto maior o teor do pó cerâmico, maior a velocidade de

polimerização. Essa observação indica que o pó cerâmico possui atividade catalítica. CHU e HALLORAN (2000) afirmam que o tipo de pó cerâmico utilizado também altera a cinética de polimerização.

Além disso, o pH, a temperatura de polimerização e o caráter químico do catalisador ou iniciador também influenciam a cinética de polimerização (POTOCZEK; ZAWADZAK, 2004).

3.4.3. Método *Hot Spin Coating*

Esse método é uma variação do método Spin Coating, que consiste na deposição de um filme fino e uniforme sobre um substrato, através da força centrífuga que atua sobre a solução previamente depositada sobre o substrato (NASSAR *et al.*, 2003). O sistema pode ser representado pela Figura 3.16.

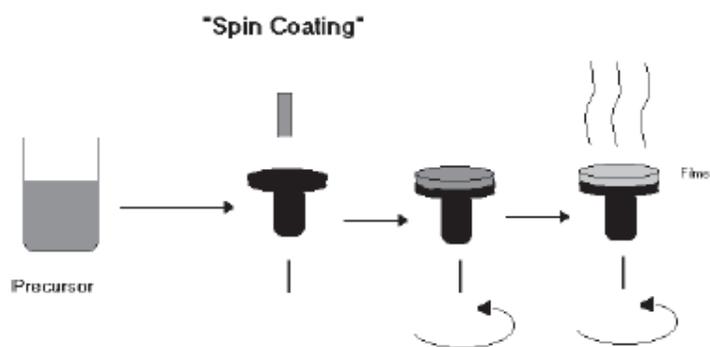


Figura 3.16. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por spin coating. (NASSAR *et al.*, 2003).

A rotação do sistema, aliada ao tipo de solvente utilizado e a concentração da solução são os fatores que mais influenciam nas propriedades do filme obtido, pois determinarão sua densidade, homogeneidade de distribuição do material e, por consequência, sua resistência mecânica (NASSAR *et al.*, 2003).

O uso de resina fenólica no sistema desenvolvido tornou necessária a aplicação de calor ao sistema, visto que a cura da mesma ocorre de forma mais acelerada em temperaturas superiores à ambiente.

Este tipo de resina é obtido pela reação de condensação (reação esta que condensa dois compostos para dar lugar a um terceiro) e polimerização entre um fenol e um aldeído. As resinas fenólicas podem apresentar-se na forma líquida ou sólida, de acordo com a proporção de cada reagente, tempo de polimerização, etc. No estado líquido são viscosas,

com uma viscosidade variando entre 80 a 4000cp a 25°C, conforme o grau de condensação, e pH variando entre 7,5 e 8,5 (são básicas, portanto). Sua densidade é de 1,0 a 1,25, e são solúveis em álcool, éteres, cetonas e, alguns tipos, em água (NASSAR *et al.*, 2003).

As resinas fenólicas do tipo líquido, conhecidas como *resole*, têm largo emprego na impregnação de materiais diversos (papéis, tecidos, madeira, etc.), na fabricação de adesivos, vernizes, podendo ser aplicadas a pincel, por imersão, borrifo entre outros.

No estado sólido, novolac, geralmente já formuladas com cargas, plastificantes e outros aditivos, apresentam-se com coloração escura, com densidade variando entre 1,3 e 1,6. Depois de curadas, tornam-se infusíveis, resistindo até 150 ou 250°C, conforme a carga e os aditivos. Acima destas temperaturas, há carbonização e decomposição. Antes da polimerização final, que se dá durante a moldagem, possuem um ponto de fusão variando entre 55 até 85°C, o que torna extremamente fácil e econômica sua moldagem.

A resina fenólica vem sendo largamente utilizada como recobrimento, adesivos, ligante em compósitos, etc. devido as suas excelentes qualidades, resistência à chama e ao calor, estabilidade dimensional e resistência química (SHARIF, 2007). Além disso, a resina fenólica carbonizada vem sendo utilizada como filtro, catalisador de reações e fonte de carbono na síntese de carbetos de silício (WEI, *et al.*, 2005), misturada aos pós de sinterização.

Desse modo, ela atua como elemento de liga nas etapas antes da sinterização, garantindo que a forma dada ao material se mantenha estável, e posteriormente, vem a ser uma fonte de carbono para a reação com o silício metálico fundido no processo de sinterização do carbetos de silício.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram utilizados: carbetto de silício, silício metálico, negro-de-fumo e grafite, esses em pó, resina fenólica, álcool etílico, ácido fluorídrico, entre outros, discriminados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Matérias-Primas utilizadas.

Material	Pureza* (%)	Fabricante	Nome Comercial ou Tipo	Etapa de Uso / Função
Carbeto de Silício	97,26	Saint-Gobain	SiC 325	Matriz
Silício Metálico	98	NIOX	-	Sinterização
Negro-de-fumo (NF)	99	Cabot	BS570	Sinterização
Grafite	99,94	Nacional de Grafite	Graflake 99550	Formação de Esferas
Coque	-	Petrobrás	-	
Resina Fenólica	-	Synteko	Residur	Elemento de liga/Diversas
Álcool Etílico	PA	Cromoline Ltda.	-	Diversas
Tetraetil-ortossilicato	28	Knebel Ltda.	TEOS	Processo <i>Sol-Gel</i>
Ácido Fluorídrico	48	NUCLEAR	-	
Acrilamida (C ₆ H ₅ NO)	98	VETEC	-	
N,N' - metilenobisacrilamida	99	Sigma-Aldrich	MBAM	
Poliacrilato de amônia	-	Lambra S/A	Disperlan	Processo <i>Gel Casting</i>
Persulfato de Amônia	98	Sigma-Aldrich		
N,N,N',N' – tetrametiletlenodiamina	99	Sigma-Aldrich	TEMED	

* dados fornecidos pelo fabricante.

Foram utilizadas ainda esferas de alumina para homogeneização das composições, moldes esféricos de alumínio, moldes esféricos de silicone, secador e agitador magnético.

4.2. Métodos

O desenvolvimento deste estudo pode ser dividido em duas etapas. A primeira, desenvolvimento de formulações, compreende a caracterização das matérias primas, a preparação do corpo verde, a sinterização e a caracterização das peças sinterizadas, com o intuito de selecionar a melhor formulação para a segunda etapa, que abrange a obtenção de recobrimento em esferas, utilizando a composição de pós considerada mais adequada na etapa anterior, sinterização, caracterização das peças sinterizadas e comparação com o produto obtido na primeira etapa. A Tabela 4.2 mostra a proporção entre as matérias-primas utilizadas na primeira etapa do trabalho.

Tabela 4.2. Composição e nomenclaturas das formulações utilizadas.

Formulação	Matérias-primas (%)		
	SiC	Negro-de-Fumo	Si
01	80	10	10
02	75	15	10
03	70	20	10

Os itens a seguir descrevem os métodos empregados nesse trabalho, explicitando as técnicas e os procedimentos adotados no preparo e análise das amostras.

4.2.1. Caracterização das Matérias-Primas

Para caracterização das matérias-primas foram adotados as técnicas e procedimentos descritos a seguir.

4.2.1.1. Composição das Fases Cristalinas

A avaliação da composição mineralógica foi realizada através de um difratômetro de raios X marca comercial PHILLIPS®, modelo X'Pert MPD. Para a realização da análise

utilizou-se um programa com um intervalo de varredura angular de 05 a 75°, com avanço gradual de 0,05° a cada intervalo de tempo de 1s. A configuração do aparelho contou com uma máscara com abertura de 15 mm na saída do tubo, uma corrente no filamento de 40mA e uma tensão de aceleração dos elétrons de 40kV. A identificação qualitativa das fases cristalinas foi realizada através da comparação dos dados relativos à posição e intensidade dos picos de difração das amostras com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – International Center for Diffraction Data) mediante o uso dos cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

4.4.1.2. Análise Granulométrica

A análise granulométrica permite determinar o tamanho e a distribuição de tamanho de partícula em um dado sistema. Para a distribuição do tamanho das partículas foi usado o método de espalhamento de radiação laser num granulômetro de marca comercial CILAS®, modelo 1180. O método experimental escolhido foi a úmido, no qual a amostra fica suspensa em um fluido, no caso água, durante as medidas de distribuição de partículas. Tal método é preferencialmente usado, por eliminar as chances de que duas partículas passem ao mesmo tempo pelo detector, provocando erro nos resultados.

4.2.2. Preparação dos corpos de prova

A preparação dos corpos de prova compreende as etapas de homogeneização das formulações, secagem e prensagem.

4.2.2.1. Homogeneização e Secagem

As formulações dos pós, como visto na Tabela 4.2, foram homogeneizadas em frascos de polietileno com capacidade de 1L, com a adição de 15% em peso de resina fenólica, atuando como elemento de liga e também como posterior fonte de carbono (WEI, *et al.*, 2005). A moagem a úmido foi efetivada utilizando álcool etílico como meio dispersante, contendo corpos moedores de alumina, de forma que este conteúdo não ocupasse mais que a metade do volume do frasco (500 mL). Foi levado ao moinho de bolas por 24h. O conteúdo do frasco foi transferido para bandejas e levado à estufa para secagem

a 70°C por 24h, aproximadamente. Em seguida, os pós foram desaglomerados e peneirados em peneira ABNT 100.

4.2.2.2. Prensagem

As composições estudadas foram compactadas utilizando-se prensagem uniaxial. Cerca de 6,0 g de cada amostra foram prensados uniaxialmente em uma prensa hidráulica, Marca BOVENAU, Modelo 10 Ton, sob uma pressão de 32 MPa. Foi utilizada como molde uma matriz de aço temperado com 82 x 12 mm de dimensão e as peças produzidas tinham 3,5 mm de altura, aproximadamente.

4.2.3. Sinterização

Para sinterização dos sistemas estudados foram utilizados dois fornos: o primeiro, um forno resistivo, marca INTI, do fabricante MAITEC. A temperatura de sinterização foi de 1500°C, por um tempo de patamar que variou de 60, 120 e 240 minutos, em vácuo. Utilizou-se taxa de aquecimento de 10°/min. O vácuo foi realizado em um tubo de alumina de alta pureza, através de bomba de vácuo marca SYMBOL, modelo E-12. O segundo forno utilizado nesse trabalho pertence a empresa Kantal, situada em Vinhedo, no estado de São Paulo. A temperatura de sinterização foi de 2000°C, por um tempo de patamar de 30 minutos, em vácuo. Em ambos os fornos, as amostras foram recobertas com silício metálico.

4.2.3.1. Caracterização das Peças Sinterizadas

As amostras sinterizadas foram caracterizadas através da identificação das fases cristalinas (difração de raios X), determinação de propriedades físicas (Método de Arquimedes), determinação de resistência mecânica e observação da microestrutura (microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura).

Identificação das Fases Cristalinas

As amostras sinterizadas foram submetidas à análise por difração de raios X, utilizando-se o mesmo equipamento e condições de análise empregadas na caracterização dos pós, item 4.2.1.1.

Determinação de propriedades físicas

As amostras sinterizadas tiveram sua densidade determinada segundo a norma internacional ASTM C 20 (*Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water*) através da determinação da massa da amostra seca e das massas úmida e imersa. Este método é baseado no princípio de Arquimedes, sendo esse um dos mais simples para determinar a densidade de um material. As amostras são pesadas ainda secas (m_s), a seguir são imersas em água destilada, por 24 h e a seguir realiza-se a pesagem da mesma, chamada de massa imersa (m_i), pois a pesagem dá-se com a amostra imersa na água, sobre uma tela metálica. Após a retirada do excesso de água da superfície da amostra, realiza-se novamente a pesagem da amostra, chamada agora de massa úmida (m_u). A densidade aparente (d_a) pode ser obtida pela equação (4):

$$d_a = \frac{m_s}{m_s - m_i} * \rho_{H_2O} \quad (4)$$

De maneira similar, outras propriedades físicas de importância para o trabalho podem ser determinadas, como a porosidade aparente (PA) e a absorção de água (AA), equações (5) e (6), respectivamente.

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} * 100\% \quad (5)$$

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} * 100\% \quad (6)$$

Propriedades Mecânicas

Para a avaliação da resistência mecânica à flexão a quatro pontos, foi utilizada uma máquina universal de ensaios ATS, modelo 1105 C a uma velocidade da travessa de 5mm/min. Com o ensaio de resistência mecânica pôde-se determinar a carga máxima necessária para o cálculo da resistência mecânica dos corpos-de-prova.

A resistência mecânica a flexão é dada pela tensão de ruptura última do corpo-de-prova, que é dependente da força atuante na área efetiva da seção reta do corpo-de-prova. A resistência mecânica a flexão foi calculada de acordo com a Equação (7).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (7)$$

onde σ é a tensão de ruptura [MPa], F é a força [N] necessária para a fratura e A é a área da seção reta dos corpos-de-prova [mm²].

Observação da Microestrutura

As amostras foram embutidas em resina termofixa, lixadas e polidas com pasta de diamante com tamanho de partículas de 1 μm . Em seguida, foram atacadas quimicamente com ácido fluorídrico para revelação da microestrutura.

A microestrutura foi observada mediante o uso de microscópio óptico (MO) marca Olympus, modelo BX51M e microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca JEOL[®], modelo JSM-6060. As amostras analisadas por MEV sofreram metalização, uma camada fina de ouro, via *sputtering*, para melhorar a resolução da imagem.

4.2.4. Obtenção das Esferas de Grafite

Por questões de segurança laboratorial, foram produzidas esferas de grafite em substituição ao uso de esferas contendo combustível nuclear (microesferas). Para tanto, foram misturados grafite, coque de petróleo e resina fenólica, na proporção em peso de 64%, 16% e 20% (ZHU, 1998), respectivamente, composição semelhante a utilizada para fabricação das esferas hoje utilizadas nos reatores nucleares. A Figura 4.1 mostra detalhes do molde utilizado e a esfera obtida.

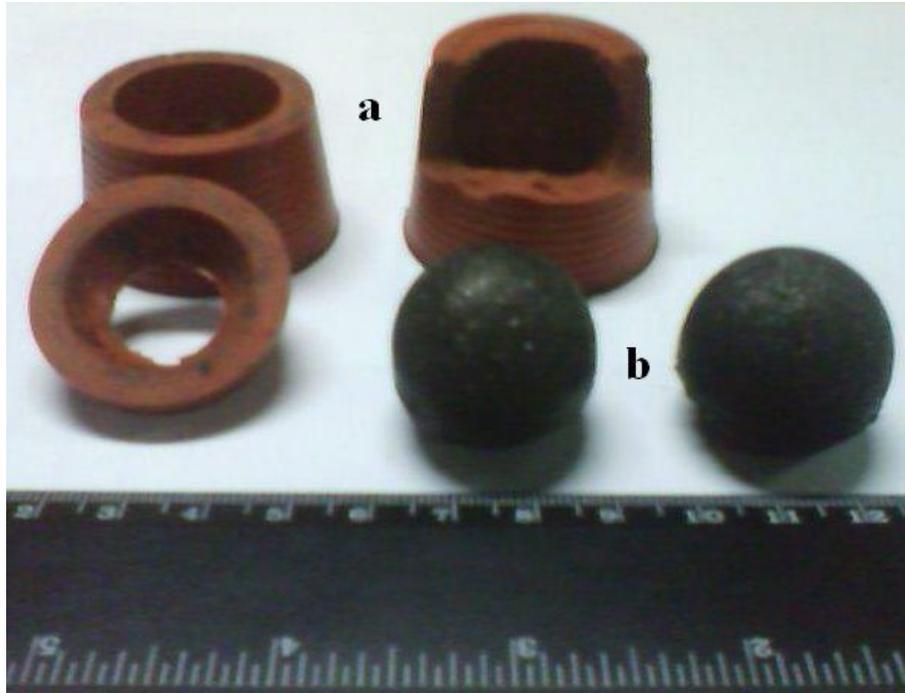


Figura 4.1. Molde de silicone (a) utilizado para obtenção de esferas de carbono (b).

4.2.5. Recobrimento das Esferas de Grafite

A partir dessas esferas, foi realizada a segunda parte do presente trabalho, que consistiu na obtenção de um revestimento para as mesmas. Para tanto, foram selecionadas três técnicas de recobrimento: *sol-gel*, *gel casting* e o que denominamos como *hot spin coating*, utilizando a formulação que mostrou os melhores resultados na primeira etapa. Cada um dos processos está descrito a seguir. Para determinação de resistência mecânica, foram obtidos corpos de prova de cada um dos processos vazando-se a suspensão obtida em molde de silicone com formato de barras, mostrado na Figura 4.2.

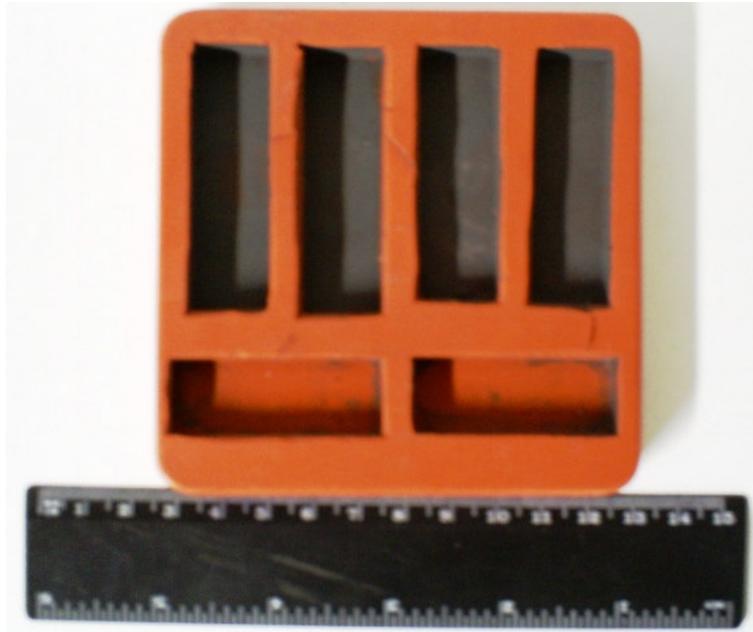


Figura 4.2. Molde de silicone utilizado para obtenção de barras, utilizadas para medir a resistência mecânica dos recobrimentos estudados.

4.2.5.1. *Sol-Gel*

O *sol-gel* foi preparado adicionando-se quantidades variadas dos seguintes reagentes: TEOS, água destilada, álcool etílico, ácido fluorídrico e o pó da formulação selecionada. Com exceção do ácido fluorídrico, todos os reagentes foram colocados em béquer de plástico, e homogeneizados por 30 minutos. Em seguida, foi adicionado o ácido fluorídrico, para a formação do gel. A esfera permaneceu imersa até que a geleificação estivesse completa. A Tabela 4.3 mostra a proporção das matérias-primas utilizadas nessa etapa do trabalho.

Tabela 4.3. Composição das formulações de *sol-gel* utilizadas.

Formulação	Matérias-Primas				
	SiC 01 (g)	TEOS (mL)	Água (mL)	Álcool Etilíco (mL)	Ácido Fluorídrico (mL)
SG01	10	30	05	15	02
SG02	10	30	10	10	02
SG03	10	30	15	05	02

O material obtido foi caracterizado quanto às suas propriedades físicas e sua microestrutura foi analisada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. A avaliação das propriedades mecânicas não pode ser realizada, pois não foi possível obter peças com resistência mecânica suficiente para tanto.

4.2.5.2. Gel Casting

A suspensão foi feita em uma solução aquosa de monômero (premix), composta por acrilamida, MBAM e pelo poliacrilato de amônia, juntamente ao pó da formulação selecionada, cujo percentual de cada elemento na composição pode ser visto na Tabela 4.4. A homogeneização deu-se sob forte agitação mecânica por, aproximadamente, 5 minutos. Em seguida foram adicionados, o iniciador persulfato de amônia e o acelerador TEMED, conforme procedimento citado em literatura (VOLKMER, 2006). As relações, em massa, utilizadas entre o premix e o pó da formulação selecionada foram de 40/60 (GC01), 45/55(GC02) e 50/50 (GC03).

Tabela 4.4. Percentual e função dos elementos da solução premix em relação à quantidade de água.

Elemento	Quantidade (%)	Função
Acrilamida	20	Monômero
N,N' metilenobisacrilamida difuncional (MBAM)	0,4	Comonômero
Poliacrilato de amônia (Disperlan)	03	Dispersante

Essa mistura foi vazada em molde esférico de alumínio de diâmetro aproximado de 50 mm, sendo que a esfera de grafite previamente produzida encontrava-se suspensa em

seu interior, como pode ser visto na Figura 4.3. A esfera obtida foi mantida em estufa por 2 horas a temperatura de 60°C para secar.



Figura 4.3. Molde de alumínio e processo utilizado para vazar mistura *gel casting*.

O material obtido foi caracterizado quanto às suas propriedades físicas e mecânicas e sua microestrutura foi analisada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

4.2.5.3. *Hot Spin Coating*

Foram adicionados em diferentes quantidades, conforme Tabela 4.5, resina fenólica, álcool etílico e o pó da formulação selecionada para formar a mistura, ficando sob agitação por aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para que o pó se dispersasse de maneira homogênea na resina.

As esferas de grafite foram perfuradas e presas no agitador mecânico, marca IKA. A Figura 4.4 ilustra como isso foi feito. Em seguida, foi regulada a velocidade de giro para 100 rotações por minuto e o secador ligado. A temperatura próxima à esfera de grafite foi medida com a utilização de termômetro de álcool, estando sempre na faixa de 60°C, quando do secador ligado.

Tabela 4.5. Percentual dos elementos da mistura usada no recobrimento de esferas pelo processo de *hot spin coating*.

Nomenclatura da Mistura	% em Massa		
	Resina Fenólica	Pó	Álcool Etilico
RF01	50	40	10
RF02	45	40	15
RF03	40	40	20

Depois da temperatura estabilizada, foi usado um pincel para recobrir a esfera com a mistura. A espessura do recobrimento pode ser controlada mediante a quantidade de mistura adicionada, juntamente com a pressão exercida sobre a esfera girante.

Após o total recobrimento da esfera, deixou-se o sistema em funcionamento por aproximadamente 4 horas, para que a resina começasse seu processo de cura e o recobrimento ganhasse resistência mecânica a ponto de ser manipulado. Posteriormente, as esferas foram colocadas em estufa a 100°C para que a água oriunda do processo de cura evaporasse.



Figura 4.4. Sistema montado para a obtenção de recobrimento das esferas por processo *Hot Spin Coating*.

O material obtido foi caracterizado quanto a suas propriedades físicas e mecânicas e sua microestrutura foi analisada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise das Matérias-primas

As características químicas e físicas dos pós utilizados para sinterização são de fundamental importância para este processo, uma vez que parâmetros como fases presentes, tamanho e forma de partícula, além de composição química, irão influenciar na densificação do sistema (GREENHUT, 1991). Assim, neste tópico, são apresentados os resultados e discussões a respeito das análises referentes à caracterização química e física dos materiais de partida.

5.1.1. Análise Granulométrica

O comportamento de sinterização de materiais cerâmicos é fortemente afetado pelo tamanho das partículas, portanto, é de fundamental importância determinar este parâmetro. Os resultados obtidos na análise granulométrica dos pós de carbetos de silício, silício metálico e negro-de-fumo estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Resultados da análise granulométrica mostrando a distribuição e o tamanho médio de partículas (TMP).

Diâmetro (μm) / Elemento			
Menor que	Carbeto de Silício (SiC)	Silício Metálico	Negro-de-fumo (NF)
10% vol.	6,43	1,02	1,33
50% vol.	21,69	13,46	7,26
90% vol	40,53	41,84	15,51
TMP	22,86	17,90	8,07

Observa-se que o tamanho médio das partículas de carbetos de silício utilizado neste trabalho está situado acima da faixa que vem sendo utilizada para sinterização no estado sólido com boa densificação. Por sua vez, os outros componentes apresentam valores condizentes com a literatura (DATTA *et al*, 2002; ZHONG, 2004).

Nos trabalhos citados anteriormente, por exemplo, observou-se que pós com tamanho médio de partículas em torno de 5 μm apresentaram bom comportamento de sinterização em presença de fase líquida. WANG *et al.* (2006) obtiveram peças sinterizadas por reação com silício metálico (RBSiC) com densidade de 3,09 g/cm^3 . O fato de, no presente trabalho, o TMP do SiC encontrado ser aproximadamente quatro vezes maior do que os dados de literatura, pode levar a uma maior dificuldade de sinterização. Esse tema será novamente abordado quando da discussão sobre as peças sinterizadas.

5.1.2. Análise das Fases Cristalinas

O carbeto de silício apresenta um número bastante grande de politipos. No entanto, a quantificação precisa não está entre os objetivos propostos para este trabalho, buscando-se, neste momento, a identificação das fases cristalinas presentes nos pós de carbeto de silício. Buscaram-se também informações quanto à pureza dos reagentes, pois alguns tipos de contaminantes, como alumínio, boro, alumina, entre outros, podem levar a problemas na densificação e/ou sinterização (BELTRÃO, 2005; PAIK *et al.*, 2002).

O difratograma de raios X apresentado na Figura 5.1 permitiu identificar que o carbeto de silício utilizado neste trabalho apresentou os politipos 4H e 6H, de acordo com as fichas JCPDS 29-1127 e 29-1131, respectivamente. Desta maneira, pode-se dizer que o carbeto de silício apresenta em sua composição somente a fase α , conforme informado pelo fabricante. Dados semelhantes foram obtidos por SRINIVASAN (1989) e IZHEVSKYI *et al.* (2000), analisando seus precursores.

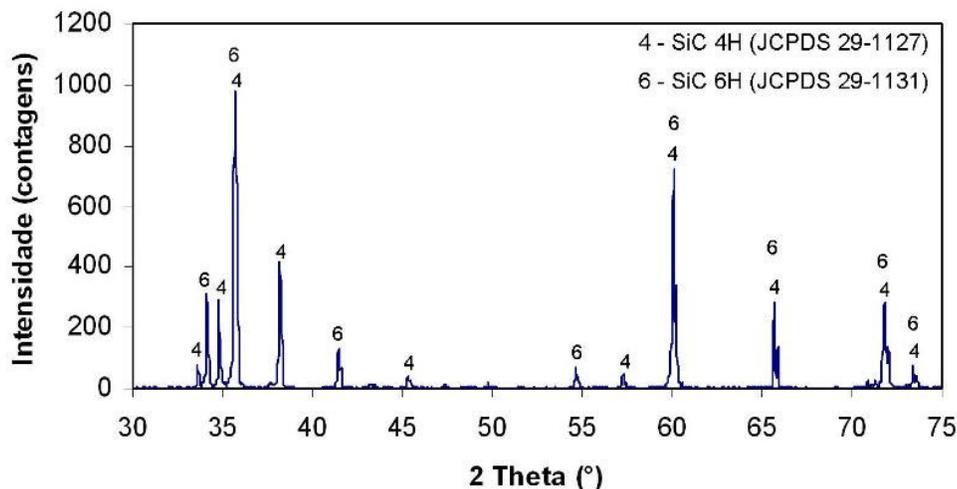


Figura 5.1. Difratograma de raios X do pó de SiC conforme recebido.

A Figura 5.2 apresenta os difratogramas do silício metálico e do negro-de-fumo. Como dito anteriormente, o intuito dessa análise era verificar a presença de contaminantes, que poderiam interferir nos resultados desejados. No caso, o valor de contaminantes possíveis de serem detectados é ao redor de 5% em volume (SHAFFER, 1991). O difratograma do silício não evidenciou nenhum outro material que não fosse silício, sendo, portanto, puro por difração de raios X. Todos os picos característicos desse material estavam presentes, de forma bastante intensa e estreita. O difratograma do NF apresentou um pico de baixa intensidade e largo em 25,3 graus de 2θ . O aspecto serrilhado do difratograma indica que o material pode vir a possuir fase amorfa majoritária.

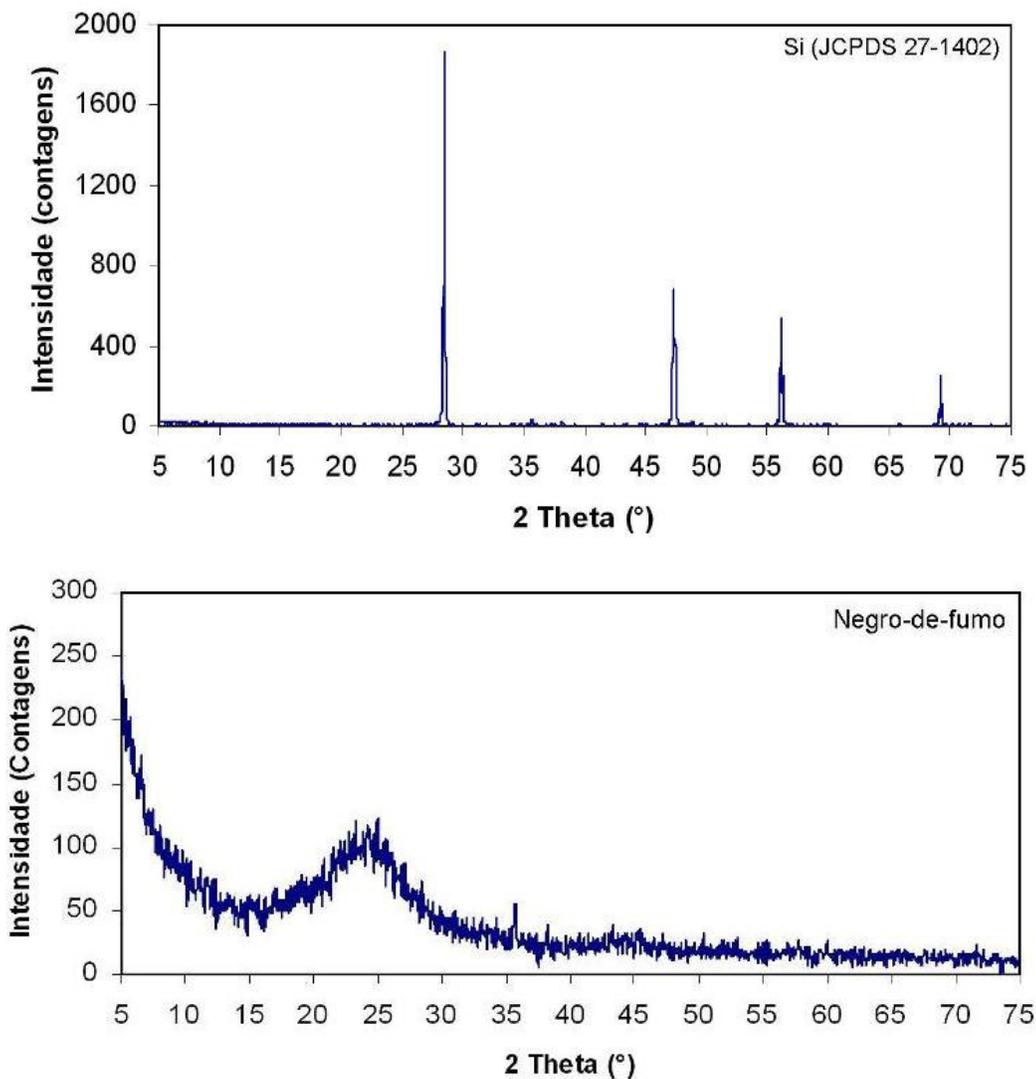


Figura 5.2. Difratograma de raios X do pó de Silício Metálico e Negro-de-fumo, conforme recebido.

5.2. Análise das Peças Sinterizadas

As matérias-primas analisadas no item anterior foram misturadas em moinho de bolas, com esferas de alumina por 24 horas, aproximadamente. Foi utilizado esse tempo, pois é citado em vários trabalhos, que para o carbetto de silício, tempos menores de moagem tendem a apenas homogeneizar a mistura sem, contudo, haver diminuição no tamanho de partícula dos materiais (TANI, 1999; HUANG, 2005; LARPKIATTAWORN *et al.*, 2006).

Aos pós foi adicionada resina fenólica, 15% em peso, e álcool etílico como meio dispersante, aproximadamente 250 mL. Após a moagem, foram secos em estufa a 70°C, desaglomerados e peneirados em peneira ABNT 100. As formulações obtidas, Tabela 4.2 da página 32, deste processo foram caracterizadas quanto a seu tamanho de partículas, como pode ser visto na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Resultados da análise granulométrica mostrando a distribuição e o tamanho médio de partículas (TMP) das formulações após a moagem.

Diâmetro (μm) / Formulação			
Menor que	01	02	03
10% vol.	0,73	0,41	0,35
50% vol.	4,51	2,96	2,42
90% vol	13,81	9,91	7,53
TMP	5,95	4,17	3,26

Pode se observar uma diminuição significativa do tamanho médio de partículas, se comparados com os resultados obtidos para as matérias-primas, o que comprova a eficácia da etapa de moagem. Além disso, se percebe uma relação linear entre o teor de carbetto de silício (Tabela 4.2) e o TMP final de cada mistura. Isso pode ser explicado pela alta dureza dos grãos de carbetto de silício e visualizado (Figura 5.3) nos histogramas da distribuição de tamanho de partículas de qualquer uma das formulações, que mostram distribuição trimodal. É provável que o carbetto de silício seja o responsável pelo pico na região de

maior tamanho de partícula, próximo a 10 μm , enquanto que os outros componentes sejam responsáveis pelos outros dois picos, em regiões de menor tamanho de partícula.

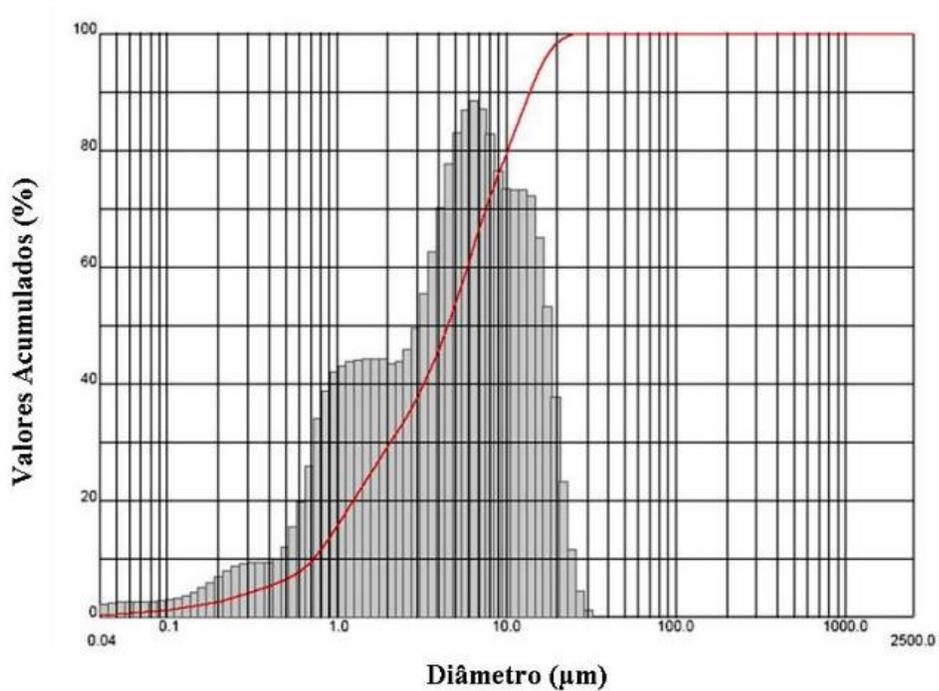


Figura 5.3. Histograma da distribuição dos tamanhos de partícula para a formulação 02.

Posteriormente, foram prensados corpos de prova para sinterização. Os parâmetros de sinterização utilizados estão pormenorizados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Parâmetros de sinterização utilizados para a obtenção de peças de carbetos de silício.

Formulação	Parâmetros		
	Temperatura (°C)	Tempo de Patamar (min)	Curva de Aquecimento (°/min)
01	1500 (Labiomat)	60	10
02		120	
03		240	
01	2000 (Kantal)	30	10
02			
03			

As peças sinterizadas foram caracterizadas quanto à sua resistência mecânica, densidade e porosidade aparente, determinação das fases e elementos presentes e microscopia. Esses resultados serão mostrados a seguir.

5.2.1. Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)

Tanto a DA quanto a PA são fatores importantes na determinação de propriedades de materiais cerâmicos. Normalmente, quanto maior for o resultado obtido para PA, menor será a resistência mecânica do material sinterizado. Isso ocorre devido ao mecanismo de fratura que governa o colapso de materiais frágeis, concentrando tensões em regiões defeituosas, como poros e contorno de grão, por exemplo. (REED, 1988; CALLISTER, 2000).

As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam os valores de DA e PA medidos utilizando-se o Princípio de Arquimedes, para as peças sinterizadas a 1500°C e 2000°C, respectivamente.

Tabela 5.4. Valores de DA e PA medidos para peças sinterizadas a 1500°C em diferentes tempos.

Formulação / Propriedade	01			02			03		
	Tempo (minutos)			Tempo (minutos)			Tempo (minutos)		
	60	120	240	60	120	240	60	120	240
DA (g/cm ³)	2,705	2,852	2,827	2,688	2,947	2,666	2,510	2,711	2,843
Erro (±)	0,302	0,279	0,254	0,125	0,225	0,229	0,114	0,285	0,146
PA (%)	37,412	50,617	45,546	44,055	52,478	42,791	36,190	46,560	44,319
Erro (±)	6,938	2,032	2,627	4,303	1,958	2,986	5,773	4,461	1,407

Tabela 5.5 Valores de DA e PA medidos para peças sinterizadas a 2000°C, com tempo de patamar de 30 minutos.

Formulação / Propriedade	01	02	03
DA (g/cm ³)	2,795 ± 0,152	2,767 ± 0,254	2,688 ± 0,181
PA (%)	44,452 ± 0,853	46,441 ± 0,906	42,356 ± 0,856

Através da análise das tabelas 5.4 e 5.5, pode-se perceber que os resultados de densidade aparente estão bastante próximos de resultados citados em literatura. SAYANO *et al* (1999) encontraram valores de densidade de 3,0 g/cm³, sinterizadas a 1500°C, por 5 horas, com aditivação de nitreto de boro. SUYAMA (2003) obteve peças de carbeto de silício com densidade de 3,1 g/cm³, utilizando pós nanométricos, da ordem de 500 nm, e prensagem a quente. WANG *et al.* (2006), obtiveram peças com densidade de 3,09 g/cm³ sinterizadas por RBSiC a 1450°C. Todos os fatores utilizados nesses trabalhos favorecem a densificação do material final. Como visto no item anterior, o pó utilizado no presente trabalho possui tamanho de partícula superior ao citado em literatura, além de não ser utilizado nenhum aditivo de sinterização. Esses fatores em conjunto levam a crer que os valores de densidade aparente encontrados nesse trabalho estão satisfatórios.

O tempo de sinterização não provocou variações significativas na DA, sendo que os valores obtidos ficaram na faixa de 2,60 a 2,9 g/cm³, com exceção de uma amostra da composição 03, que apresentou resultado inferior a essa faixa. Todas as composições sinterizadas a 1500°C com patamar de 2 horas apresentaram elevado valor de PA. Tal fato pode ter sido causado por problemas de preparo das amostras, ocasionando problemas de empacotamento e, posteriormente, elevado teor de porosidade.

A composição 01, sinterizada a 2000°C, apresentou os valores mais constantes de densidade aparente, conjuntamente a bons resultados de porosidade, em torno de 15%, bem próximos aos encontrados em literatura. Os valores mínimos obtidos para sinterização a 1500°C encontram-se na casa de 35% de porosidade, em torno de três vezes maiores, se comparados com os mesmos trabalhos citados acima, onde a porosidade alcançada foi de 2 e 11%, respectivamente. Esses valores relativamente elevados de PA podem ter levado a um enfraquecimento do material, como será discutido quando apresentados os resultados de resistência mecânica.

Alguns autores utilizam para comparação o resultado de densidade relativa. Esse valor é uma relação entre a densidade do material sinterizado e a densidade teórica do carbetto de silício, de $3,2 \text{ g/cm}^3$, conforme Tabela 3.2. Dados de literatura listam valores que vão desde 80% da densidade teórica (FERNANDEZ, 2003) até 98%, conforme CHUNHE (1995). Esse valor vai depender, entre outros fatores, do tipo de sinterização, atmosfera do forno, granulometria dos pós de partida e temperatura de sinterização (WU *et al.*, 1996; IZHEVSKYI *et al.*, 2000; PAIK *et al.* 2002). A Tabela 5.6 resume os resultados obtidos nesse trabalho.

Tabela 5.6. Valores de densidade aparente e densidade relativa para as formulações sinterizadas.

Formulação	Parâmetros		
	Temperatura (°C)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Densidade Relativa (%)
01	1500 (Labiomat)	2,705	84,5
02		2,688	84,0
03		2,510	78,5
01	2000 (Kantal)	2,793	87,3
02		2,775	86,5
03		2,704	84,0

5.2.2. Determinação das Fases Cristalinas

O difratograma de raios X das amostras sinterizadas a 1500°C , Figura 5.4, mostra que pode ter havido a formação de fase $\beta\text{-SiC}$, de polítipo 3C. Não fica clara a presença dessa fase, mas segundo SILVA (1998), FERNANDEZ *et al.* (2003) e LARPKIATTAWORN *et al.*, (2006), é esperado que ocorra a formação de fase $\beta\text{-SiC}$ quando a sinterização se realiza em temperaturas inferiores a 2000°C .

O problema em se afirmar a sua presença está no fato de seus picos (JCPDS 29-1129) coincidirem quase que completamente com os picos da fase $\alpha\text{-SiC}$, de polítipo 6H. Segundo os autores LARPKIATTAWORN *et al.*, (2006), a presença ou não do polítipo 3C

pode ser observada por um ligeiro alargamento dos picos característicos das duas fases na região de 35°, próximo a 60° e 73°.

Observa-se a presença de silício residual nas amostras, o que como será comentado a seguir, já era esperado.

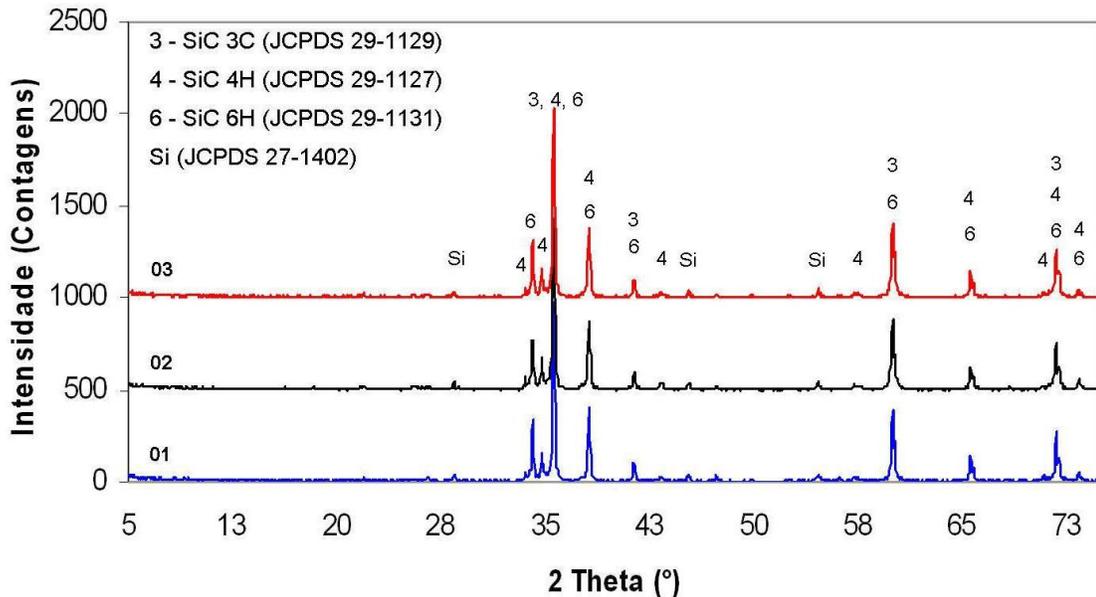


Figura 5.4. Difratoograma de raios X das formulações 01, 02 e 03 sinterizadas a 1500°C.

O difratograma de raios X das amostras sinterizadas a 2000°C não indicou mudança de fases com a realização do processo de sinterização, conforme se pode observar na Figura 5.5. Ao contrário das peças sinterizadas em temperatura mais baixa, não ocorreu surgimento de fase β -SiC.

Outra diferença nos difratogramas, em relação resultados para 1500°C, foi a forte presença de silício metálico na estrutura. Segundo CHEN *et al.* (2002) isso pode estar relacionado a um excesso de silício metálico colocado para reação com o carbono, durante o processo de sinterização. Aliado a isso, tem o fato que a temperatura de sinterização é maior, podendo provocar uma infiltração mais profunda do silício fundido na estrutura da peça sinterizada.

Os dados de densidade aparente mostram que as peças sinterizadas a 2000°C atingiram níveis maiores de densificação, se comparados aos obtidos pelas amostras sinterizadas a 1500°C, fato esse que pode ter influência do nível de penetração do silício fundido.

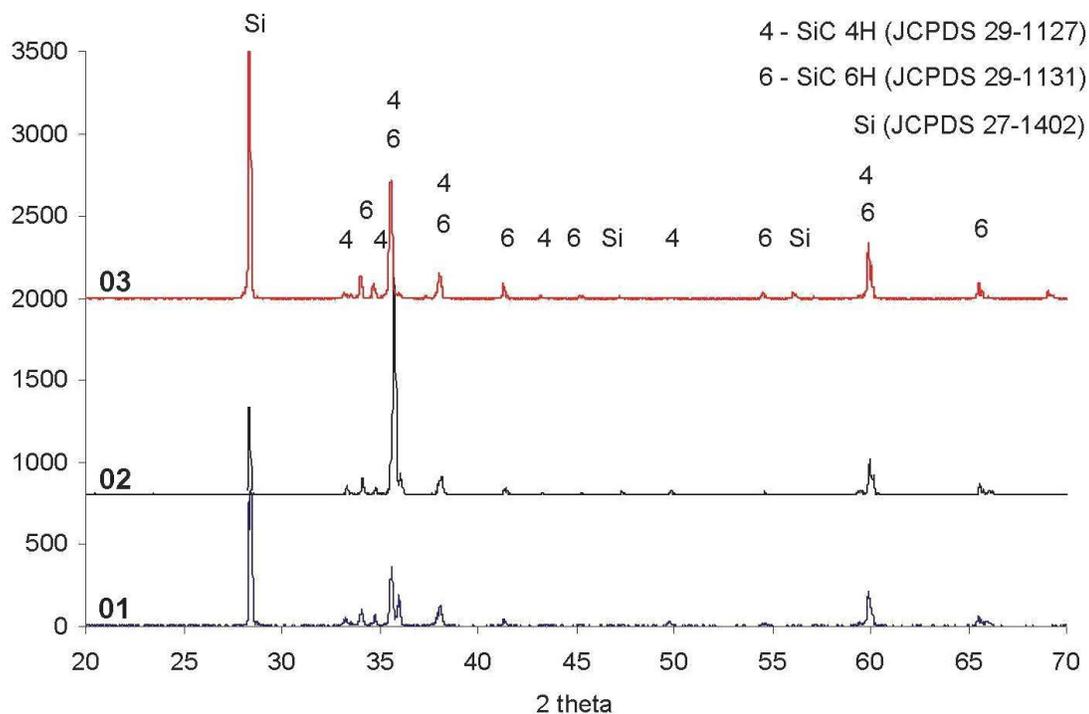


Figura 5.5. Difratoograma de raios X das formulações 01, 02 e 03, sinterizadas a 2000°C.

Dados de literatura mostram que a relação estequiométrica entre os dois componentes leva a produtos sinterizados com a presença de 6 a 12% de silício livre na estrutura (WU *et al.*, 1996; ZHU *et al.*, 1998; HUANG, 2005). Os valores encontrados de silício livre estão resumidos na Tabela 5.7. Estes valores foram calculados através de uma relação algébrica entre a densidade medida nos corpos sinterizados e as densidades teóricas do carbetto de silício e do silício metálico, conforme descrito em trabalho de SUYAMA *et al.* (2003). Para as amostras sinterizadas a 1500°C, os valores encontrados estão de acordo com a literatura. Por sua vez, as amostras sinterizadas a 2000°C apresentam valores levemente superiores.

Também pode ser notado que conforme aumenta o teor de carbono de uma formulação para a outra, o teor de silício livre diminui, o que pode indicar que a reação entre os dois elementos está ocorrendo no processo de sinterização (BELTRÃO, 2005; WANG *et al.* 2006).

Tabela 5.7. Valores de silício livre remanescente para as formulações sinterizadas.

Formulação	Parâmetros	
	Temperatura (°C)	Silício Livre Remanescente (%)
01	1500 (Labiomat)	9,3
02		8,2
03		7,4
01	2000 (Kantal)	14,7
02		13,9
03		13,1

5.2.3. Análise da Microestrutura

Para análise da microestrutura foram utilizados tanto microscopia óptica (MO) quanto microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para fins de facilitar a discussão dos resultados, serão apresentadas separadamente as amostras sinterizadas a 1500°C e 2000°C. A Figura 5.6 mostra os principais resultados obtidos para a condição de menor temperatura de sinterização. Apesar de ser imagens de uma das condições de sinterização, 1500°C com 1 hora de patamar, elas representam o que ocorreu para os outros tempos de sinterização. Não houve alteração significativa da microestrutura quando do aumento do tempo de sinterização. Dados de literatura apontam que o tempo de patamar de sinterização influi pouco na microestrutura de peças de carbetos de silício. Fatores como temperatura, aditivação, tamanho de partícula do pó de partida influem de maneira bem mais acentuada nas características finais da peça (NADER *et al.*, 1999; CLEGG, 2000; YOSHIMURA *et al.*, 2002), fato esse comprovado pelas microestruturas obtidas.

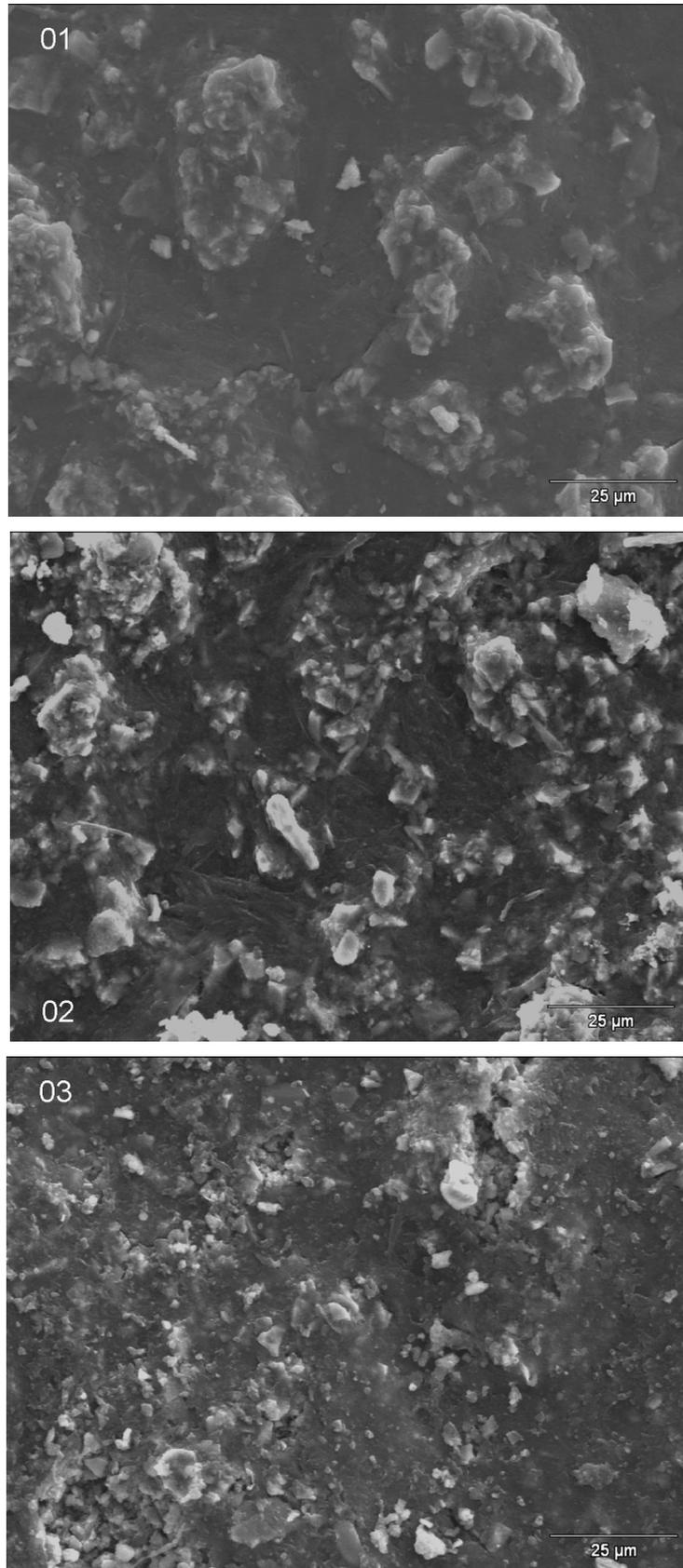


Figura 5.6. Fotomicrografias das amostras 01, 02 e 03, sinterizadas a 1500°C por 1 hora; obtidas por MEV.

Analisando a estrutura das amostras, percebe-se que conforme vai aumentando a quantidade de carbono adicionado na formulação, o tamanho dos grãos de carbeto de silício diminui, resultado semelhante aos obtidos por RACZKA *et al* (2001) e STOBIERSKY (2003) em seus estudos. BELTRÃO (2005) estudou o efeito de aditivos na sinterização de pós de carbeto de silício. Segundo o autor, o carbono em excesso passaria atuar como um poro permanente na estrutura, impedindo a densificação e a união de grãos de carbeto de silício, fato esse também citado por PROCHAZKA (1984) e MENTZ *et al.* (2006).

Os resultados obtidos para as amostras sinterizadas a 2000°C podem ser visualizados na Figura 5.7.

Para essas amostras, os efeitos mencionados para as peças sinterizadas na temperatura de 1500°C foram bem mais pronunciados e representativos.

A diminuição do tamanho de grão do carbeto de silício e a menor quantidade de silício livre podem ser visualizadas nas fotomicrografias, conforme o aumento do teor de carbono presente na formulação.

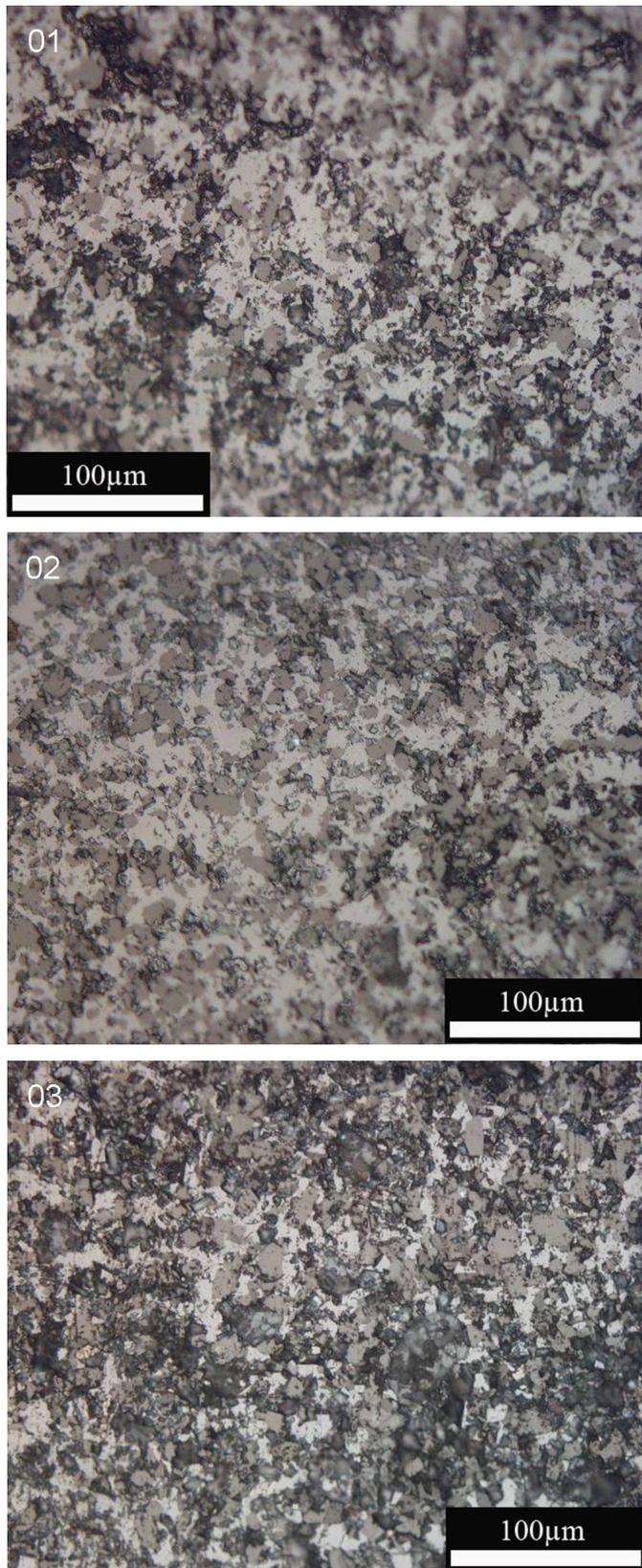


Figura 5.7. Fotomicrografias das amostras 01, 02 e 03, sinterizadas a 2000°C por 30 minutos; obtidas por MO.

As Figuras 5.8 e 5.9 servem de comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com resultados de literatura.

As microestruturas obtidas nas amostras sinterizadas a 2000°C apresentam estrutura semelhante às encontradas na literatura, com a presença de grãos de carbeto de silício, poros, silício e carbono remanescentes.

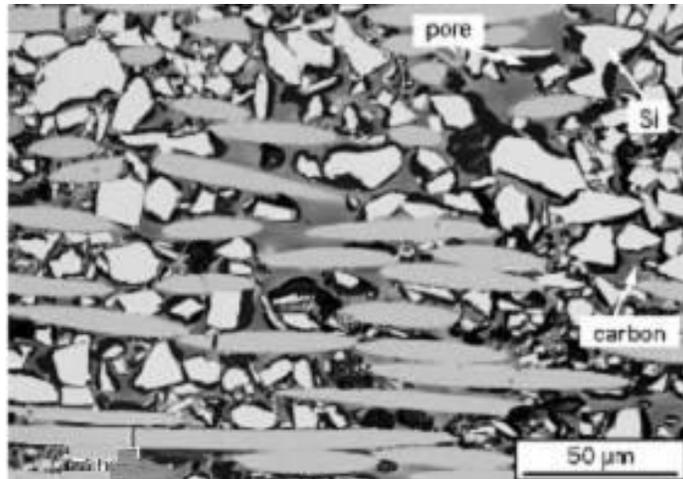


Figura 5.8. Fotomicrografia de material sinterizado, mostrando regiões com silício e carbono remanescentes, grãos de carbeto de silício e poros. (MENTZ *et al.*, 2006)

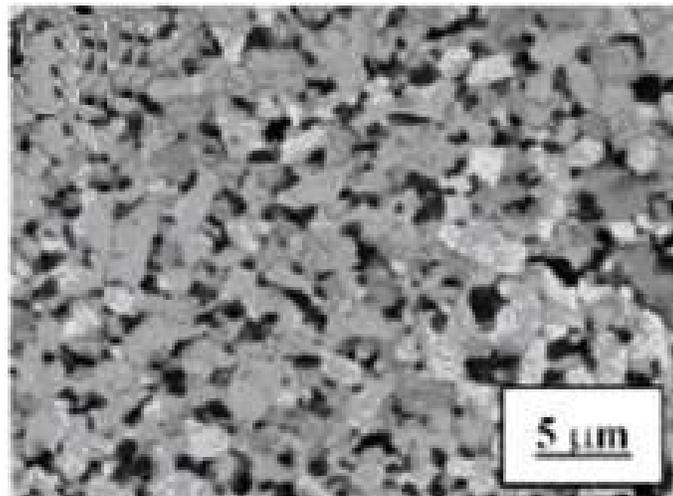


Figura 5.9. Fotomicrografia de material sinterizado, contendo 16% de carbono, com regiões de silício e carbono remanescentes, grãos de carbeto de silício e poros. (STOBIERSKY, 2003)

5.2.4. Resistência Mecânica

Para determinação da resistência mecânica (RM), foi realizado ensaio mecânico de flexão a quatro pontos em máquina universal de ensaios. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 5.10.

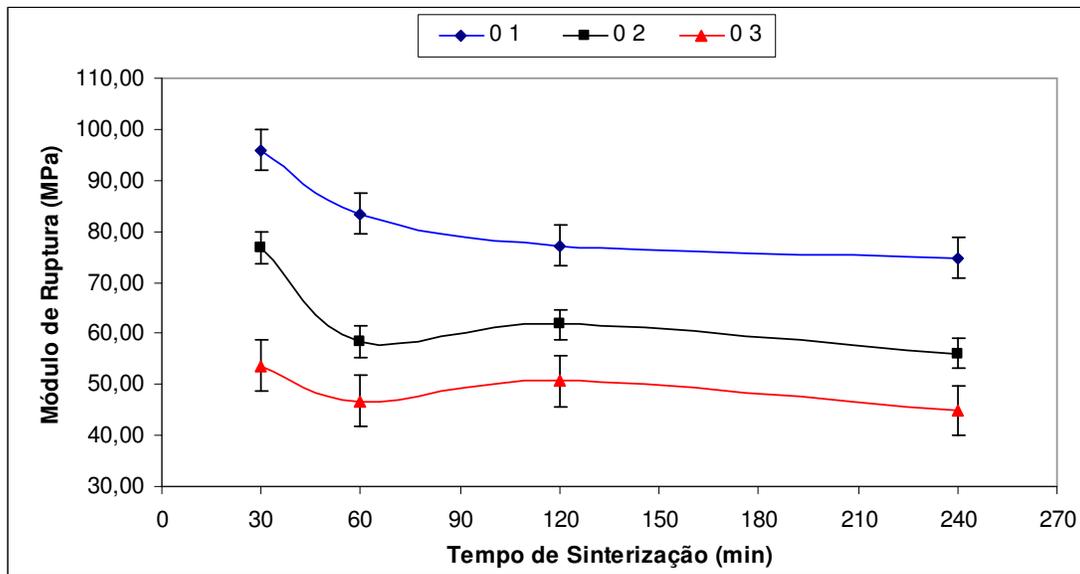


Figura 5.10. Resultados de resistência mecânica a flexão em quatro pontos para todas as formulações sinterizadas.

As amostras que foram sinterizadas a 2000°C, utilizando o forno da empresa Kantal, tiveram um patamar de sinterização de 30 minutos, por ser esse o tempo de sinterização utilizado pela mesma na linha de produção. Enquanto que as amostras sinterizadas a 1500°C puderam ter seu patamar de sinterização variando de 60, 120 e 240 minutos. A Tabela 5.8 mostra os valores nominais de RM de cada formulação em cada condição de sinterização de forma condensada.

Tabela 5.8. Resultados de RM (MPa) para todas as condições de sinterização.

Formulação	Tempo de Sinterização (minutos)			
	30	60	120	240
01	95,93 ± 6,32	83,40 ± 5,46	77,18 ± 4,67	74,80 ± 5,26
02	76,75 ± 8,45	58,38 ± 4,97	61,74 ± 3,83	56,10 ± 6,44
03	53,72 ± 4,74	46,70 ± 5,21	50,63 ± 3,48	44,83 ± 4,86

Através da análise da Figura 5.10 e dos valores mostrados na Tabela 5.8, pode-se dizer que os valores de RM para as amostras sinterizadas a 1500°C apresentam um comportamento quase que constante, quando se varia o tempo de sinterização.

Entre essas, a formulação que apresentou os melhores resultados de resistência mecânica, para qualquer condição de sinterização, foi a formulação 01. Fato este que corrobora os resultados de densidade aparente, pois a mesma teve os resultados mais expressivos de densificação. Como citado anteriormente e na literatura, o excesso de carbono pode ser responsável por problemas de densificação, criando uma barreira entre os grãos de carbetto de silício, e originando regiões porosas, que atuam como concentradores de tensão. Logo, a formulação com menor teor de carbono, estaria menos propícia a esses problemas.

PROCHAZKA (1984), STOBIERSKY (2003) e BELTRÃO (2005) encontraram relação semelhante em seus trabalhos, no que se refere à influência do carbono na sinterização, e por consequência, nas propriedades físicas e mecânicas do material obtido.

Da mesma maneira, as formulações de SiC, silício metálico e NF, quando sinterizadas a 2000°C mostraram diferença significativa de uma formulação para a outra. Isso pode ser explicado pelo maior efeito que o teor de carbono causa a essas amostras, como visto anteriormente.

Segundo LARPKIATTAWORN *et al.*, (2006), o silício residual pode atuar como agente tenacificador das peças de carbetto de silício, fato esse que, aliado a maior temperatura de sinterização e suas consequências na densificação das amostras, pode explicar os maiores valores de RM mecânica obtidos. A maior presença de fase líquida acarreta no maior preenchimento dos poros e, por consequência, na diminuição do tamanho do defeito crítico, responsável pelo colapso de estruturas de comportamento frágil.

Apesar disso, até mesmo o melhor resultado de RM obtido no presente trabalho encontra-se abaixo dos valores normalmente obtidos para peças de carbetos de silício. Entre outros fatores, isso pode ser resultado do uso de matérias-primas de TMP superior aos citados em literatura, ao fato de não utilizar aditivos de sinterização, à utilização de elevados teores de carbono, provenientes da adição de negro-de-fumo às misturas e da resina fenólica utilizada como elemento de liga para prensagem dos corpos de prova. A Tabela 5.9 exemplifica essa diferença.

Tabela 5.9. Comparação dos resultados de RM (MPa) obtidos com a literatura.

Tensão (MPa)	Temperatura (°C)	Autor	Processo
96	2000	Amostra 01/30 minutos	RBSiC
220	1700	FERNANDEZ <i>et al.</i> (2003)	Fase Líquida
260	1600	PAIK <i>et al.</i> (2002)	Aditivado
270	1450	WANG <i>et al.</i> (2006)	RBSiC
640	2000	ZHANG <i>et al.</i> (2007)	Fase Líquida

Com base nesses resultados, a formulação escolhida para a obtenção dos recobrimentos das esferas de grafite foi a formulação 01, composta de 80% de SiC, 10% de Si e 10% de C e os parâmetros de sinterização escolhidos foram: 2000°C, com 30 minutos de patamar, uma vez que foi a condição que apresentou os melhores resultados de resistência mecânica e densificação.

5.3. Análise dos Revestimentos Obtidos

Os resultados obtidos com os revestimentos das esferas de grafite serão mostrados nesse tópico. Com a finalidade de tornar a apreciação mais fácil, eles serão divididos de acordo com o item que estará sendo analisado. As formulações de cada um dos processos de revestimento estão descritas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Formulações dos processos de revestimento das esferas de grafite.

Formulação	Matérias-Primas (%)						
	Pó	Premix	TEOS	Água	Álcool	HF	Resina Fenólica
SG01	15	-	50	9	25	1	-
SG02	15	-	50	17	17	1	-
SG03	15	-	50	25	9	1	-
GC01	40	60	-	-	-	-	-
GC02	45	55	-	-	-	-	-
GC03	50	50	-	-	-	-	-
RF01	40	-	-	-	10	-	50
RF02	40	-	-	-	15	-	45
RF03	40	-	-	-	20	-	40

5.3.1. Caracterização das Fases Cristalinas

Todos os revestimentos foram caracterizados por difração de raios X para a determinação das fases presentes. Esses resultados foram comparados entre si, comparando as diferentes técnicas e o produto obtido, e com os resultados encontrados para as amostras sinterizadas, a fim de verificar a influência do processo de obtenção do revestimento sobre as propriedades da formulação 01. As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 mostram os difratogramas obtidos para as técnicas sol-gel (SG), gel casting (GC) e hot spin coating (RF, de resina fenólica), respectivamente.

Pela análise dos difratogramas, é possível verificar que as amostras obtidas por SG, ocorrem a presença de fase não cristalina, devido às regiões serrilhadas na linha de base. Essa região serrilhada pode ser observada em menor escala nos difratogramas das amostras de GC, enquanto que para as amostras de RF, não foi possível visualizar tal efeito.

Essa característica pode ser explicada pela presença de material orgânico não calcinado. ZHANG *et al.* (2007) encontraram em difratogramas de carbetos de silício obtido

por gel casting as mesmas regiões serrilhadas, atribuindo aos compostos orgânicos não calcinados a sua presença.

Outra diferença dos difratogramas de SG é a ausência dos picos referentes ao silício metálico, que aparecem em todas as outras amostras. Uma possibilidade é que os mesmos estejam inseridos na linha de base, de modo que sua identificação se torna dificultada por essa razão.

Não houve alteração de fase do carbetto de silício, nem tão pouco de polítipo em relação a formulação 01, o que pode indicar que as técnicas de revestimento aplicadas não alteraram as fases presentes no pó precursor.

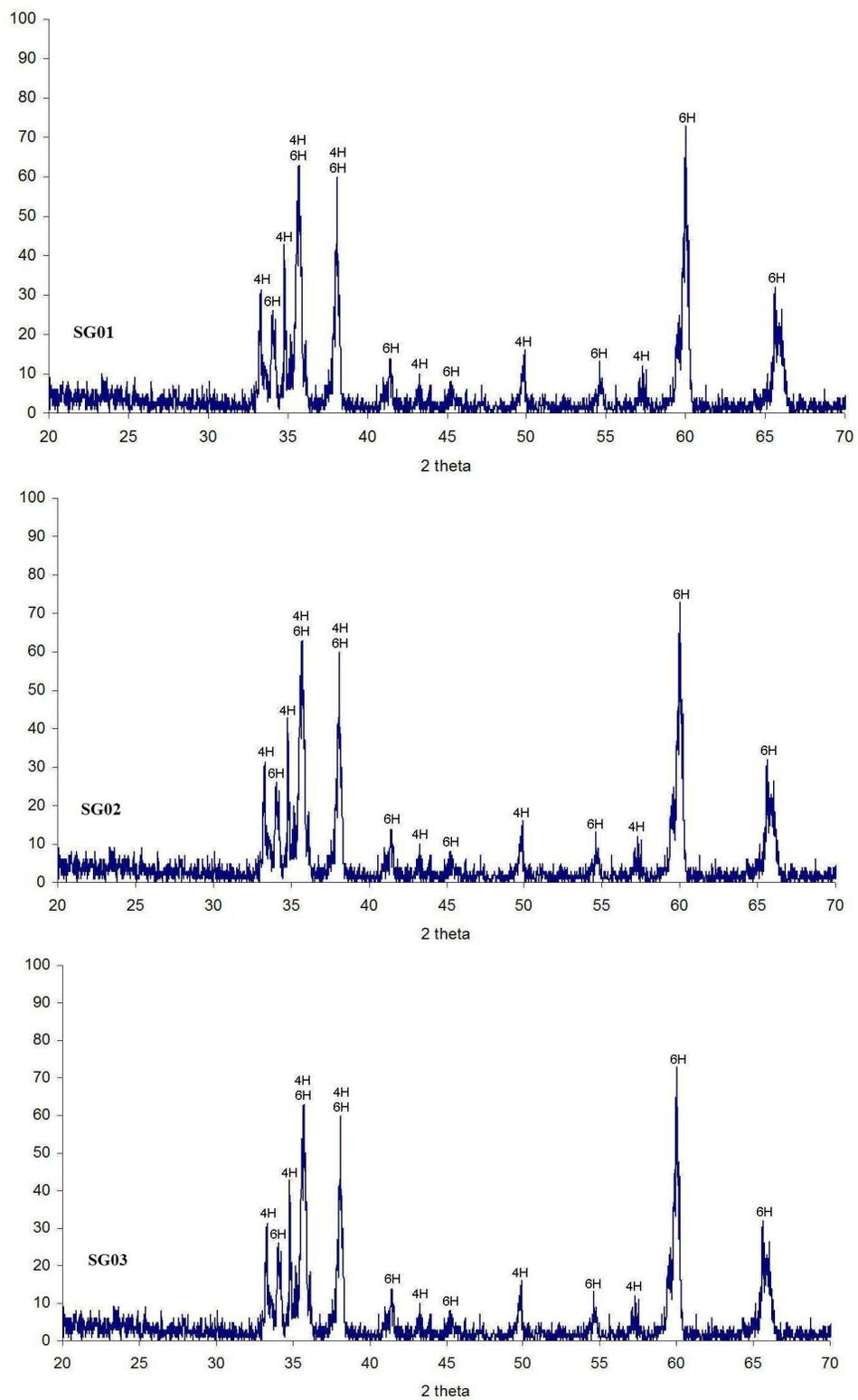


Figura 5.11. Difratoformas de raios X para as amostras sinterizadas obtidas por de sol-gel: SG01, SG02 e SG03.

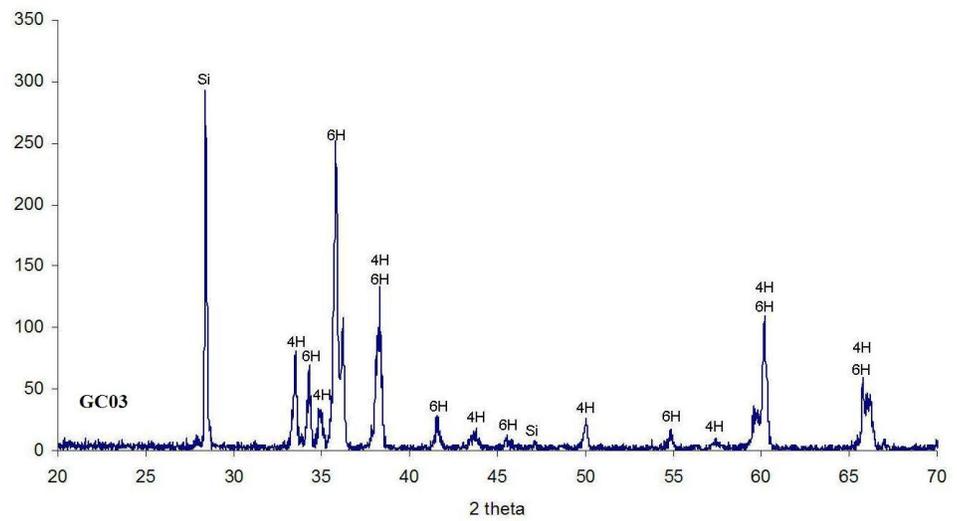
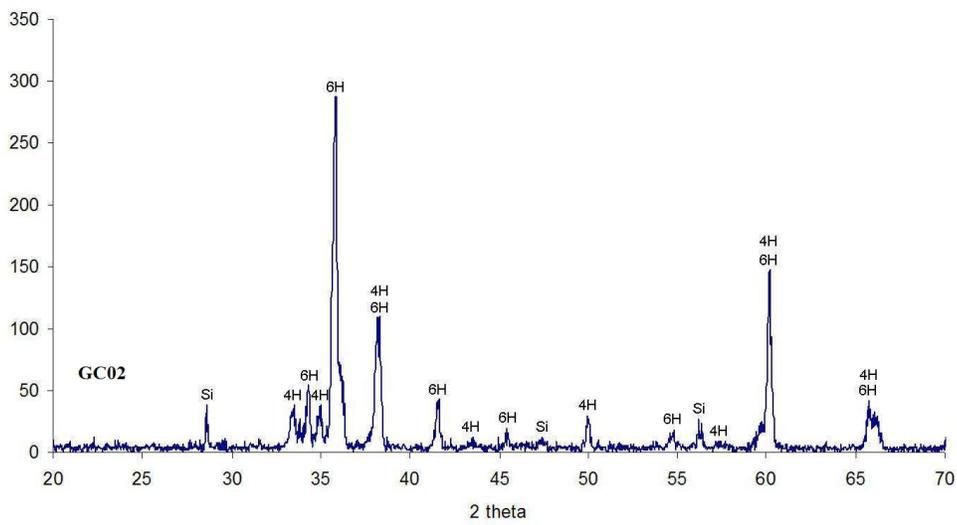
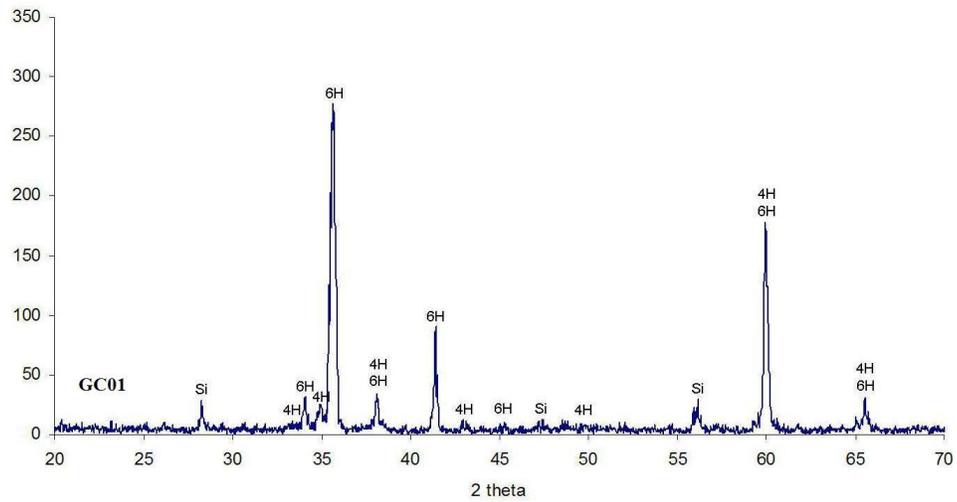


Figura 5.12. Difractogramas de raios X para as amostras sinterizadas obtidas por gel casting: GC01, GC02 e GC03.

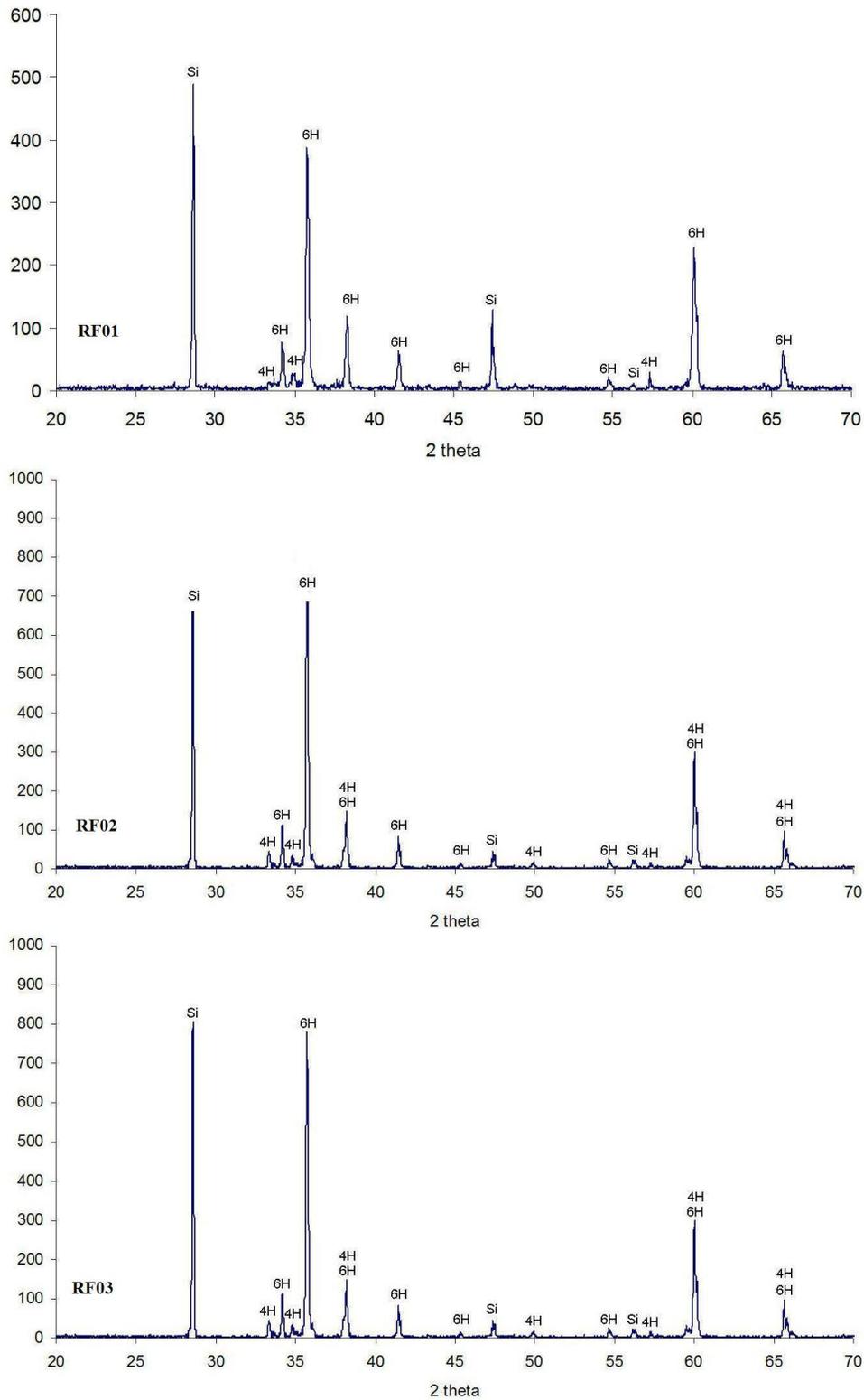


Figura 5.13. Difratomogramas de raios X para as amostras sinterizadas obtidas por hot spin coating: RF01, RF02 e RF03.

É possível observar uma variação no teor de silício metálico nas amostras de GC, através do aumento da intensidade dos picos característicos. Percebe-se que conforme a

relação entre a solução premix e o pó da formulação 01 se aproxima de 1:1, o teor de silício aumenta. Aparentemente esse resultado se contradiz, pois a amostra com maior teor de Si é a mesma que apresenta a maior proporção de resina fenólica, e por consequência, maior teor de carbono disponível para reação com o silício. No entanto, carbono em excesso tende a se aderir aos grãos de α -SiC, ficando indisponível para reação, impedindo a densificação das partículas de α -SiC e formando poros na estrutura. (PROCHAZKA, 1984, STOBIERSKY, 2003 e BELTRÃO (2005). Mecanismos de difusão envolvidos no processo também podem interferir de maneira negativa na reação entre o silício metálico e o carbono.

5.3.2. Densidade Aparente e Porosidade Aparente

Os valores de densidade aparente e porosidade aparente para as amostras de SG, GC e RF, após sinterização a 2000° C, medidas através da aplicação do Princípio de Arquimedes são mostrados de maneira condensada na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Densidade Aparente e Porosidade Aparente para as técnicas de revestimento SG, GC e RF.

Amostra	DA (g/cm ³)	PA (%)
SG01	2,536	14,92
SG02	2,500	15,52
SG03	2,548	16,40
GC01	2,430	2,04
GC02	2,471	2,56
GC03	2,396	4,19
RF01	2,225	7,72
RF02	2,212	7,15
RF03	2,404	8,47

Todas as amostras apresentaram resultados de DA inferiores aos obtidos para o pó e formulação 01 obtida por prensagem (2,793 g/cm³). Esse fenômeno pode ser explicado pelo excesso de carbono presente nessas estruturas, oriundo dos materiais utilizados para o

revestimento das esferas, rico em carbono, conforme mencionado no parágrafo anterior. A estrutura irregular dos grãos de α -SiC também pode justificar a baixa densificação desses materiais, pela dificuldade de empacotamento destas partículas.

As amostras de GC e RF apresentaram valores de porosidade aparente bem abaixo dos valores alcançados pela sinterização da amostra prensada da formulação 01. Associado aos resultados de DA baixos e com base nos difratogramas desses compostos, que apresentam silício metálico em excesso, é provável que a infiltração do mesmo na estrutura tenha preenchido a porosidade do material. Até mesmo as amostras SG mostraram resultados satisfatórios para essa propriedade, se comparados com os obtidos para a formulação 01 (80% SiC, 10% Si, 10% C).

5.3.3. Caracterização da Microestrutura

A análise da microestrutura dos recobrimentos obtidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam os resultados mais representativos para as composições SG, GC e RF, respectivamente. As microestruturas das diferentes formulações de cada um dos métodos de revestimento não apresentaram variações significativas. Por esse motivo, foi selecionada uma amostra de cada composição para representar o método.

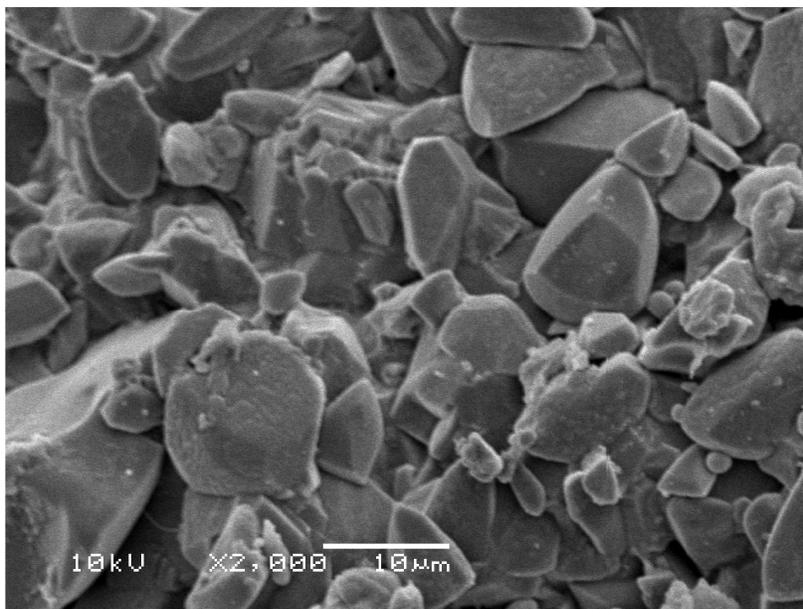


Figura 5.14. Fotomicrografias do revestimento SG, sinterizadas a 2000°C; obtidas por MEV.

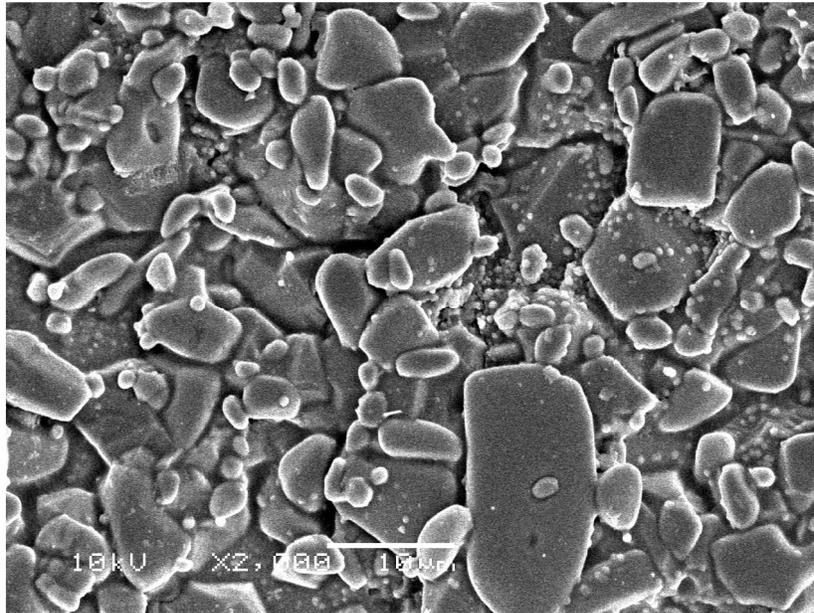


Figura 5.15. Fotomicrografias do revestimento GC, sinterizadas a 2000°C; obtidas por MEV.

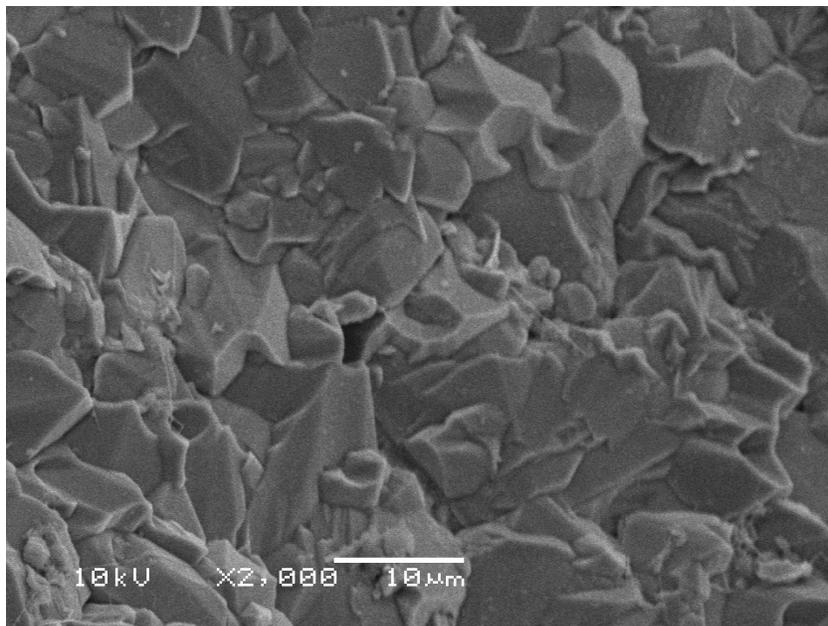


Figura 5.16. Fotomicrografias do revestimento RF, sinterizadas a 2000°C; obtidas por MEV.

A microestrutura obtida para o revestimento GC apresenta grãos mais arredondados, ao passo que os outros dois métodos de revestimento apresentam microestrutura com grãos pontiagudos, de formato irregular. ZHANG *et al.* (2007) encontraram microestrutura semelhante à obtida no presente trabalho, para peças de carbetos de silício sinterizadas obtidas via gel casting, como pode ser visto na Figura 5.17.

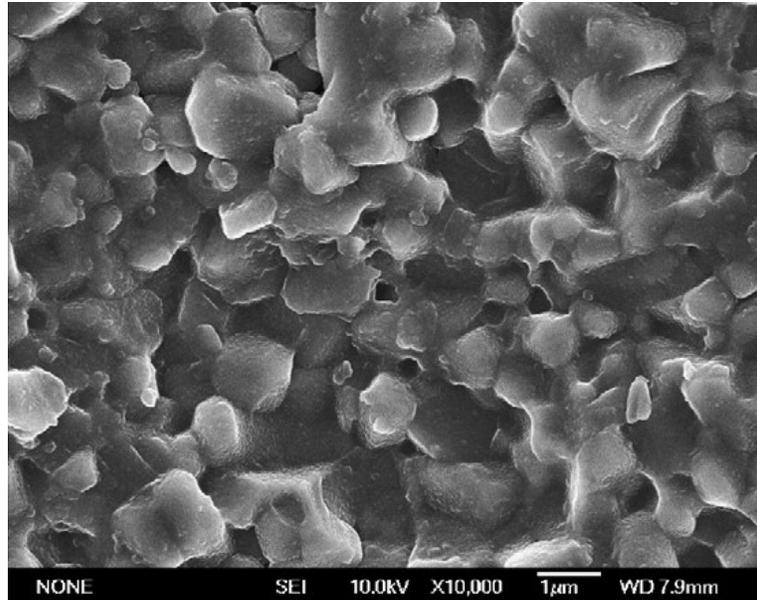


Figura 5.17. Fotomicrografias de carбето de silício obtido via gel casting, a 2000°C, por 60 minutos, em atmosfera de argônio. (ZHANG *et al.*, 2007)

As microestruturas do SG e RF são características de pós da fase α -SiC, com grãos pontiagudos. Conforme citado em NADER *et al.*, 1999 e YOSHIMURA *et al.*, 2002, esse formato de grão tende a diminuir a capacidade de densificação das peças sinterizadas, o que por sua vez, leva a resultados de resistência mecânica abaixo dos esperados.

A amostra RF parece ter tido uma microestrutura com aspecto mais compactado do que as outras, o que pode levar a maiores valores de resistência mecânica do revestimento obtido, o que será discutido no item abaixo.

5.3.4. Resultados de Resistência Mecânica

Por problemas com a obtenção de corpos de prova pelo método sol-gel, não foi possível obter resultados de resistência mecânica a flexão em quatro pontos para os revestimentos SG. Diversas tentativas foram feitas, porém a solução preparada não se mostrou estável o suficiente para permanecer homogênea durante o processo de gelificação.

Em vista disso, a Figura 5.18 apresenta os resultados de RM alcançados pelos métodos de revestimento denominados GC e RF.

A RM mecânica dos revestimentos apresentou um decréscimo considerável em seu valor para todas as amostras, comparando com o valor obtido para o pó prensado da formulação 01 sinterizado nas mesmas condições.

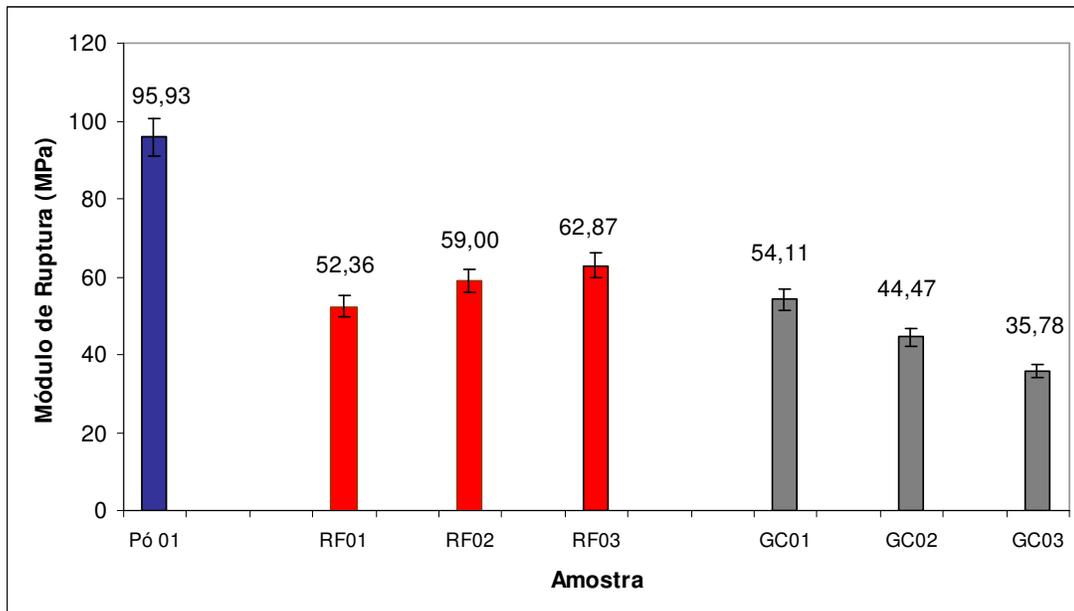


Figura 5.18. Resultados de RM (MPa) para as amostras de revestimentos sinterizadas a 2000°C.

Para os revestimentos RF, observa-se um leve aumento da resistência mecânica conforme se diminui o teor de resina fenólica adicionado. O mesmo pode ser dito dos revestimentos GC. A resistência mecânica é máxima quando a adição de premix é mínima em relação ao pó 01, levando a um menor teor de carbono, fato esse já discutido quando da obtenção dos resultados de sinterização dos pós 01,02 e 03.

As Figuras 5.19 e 5.20 mostram a comparação entre os revestimentos obtidos por RF e GC, respectivamente, antes e após a sinterização a 2000°C. As amostras obtidas por SG fraturaram logo depois de produzidas, por esse motivo, não possuem caracterização visual.

Apesar de não apresentarem perfeita esfericidade, os resultados obtidos foram satisfatórios, mostrando que é possível obter revestimento pelas técnicas utilizadas. Entretanto, novos testes com diferentes condições devem ser realizados, com o intuito de aprimorar o acabamento superficial.

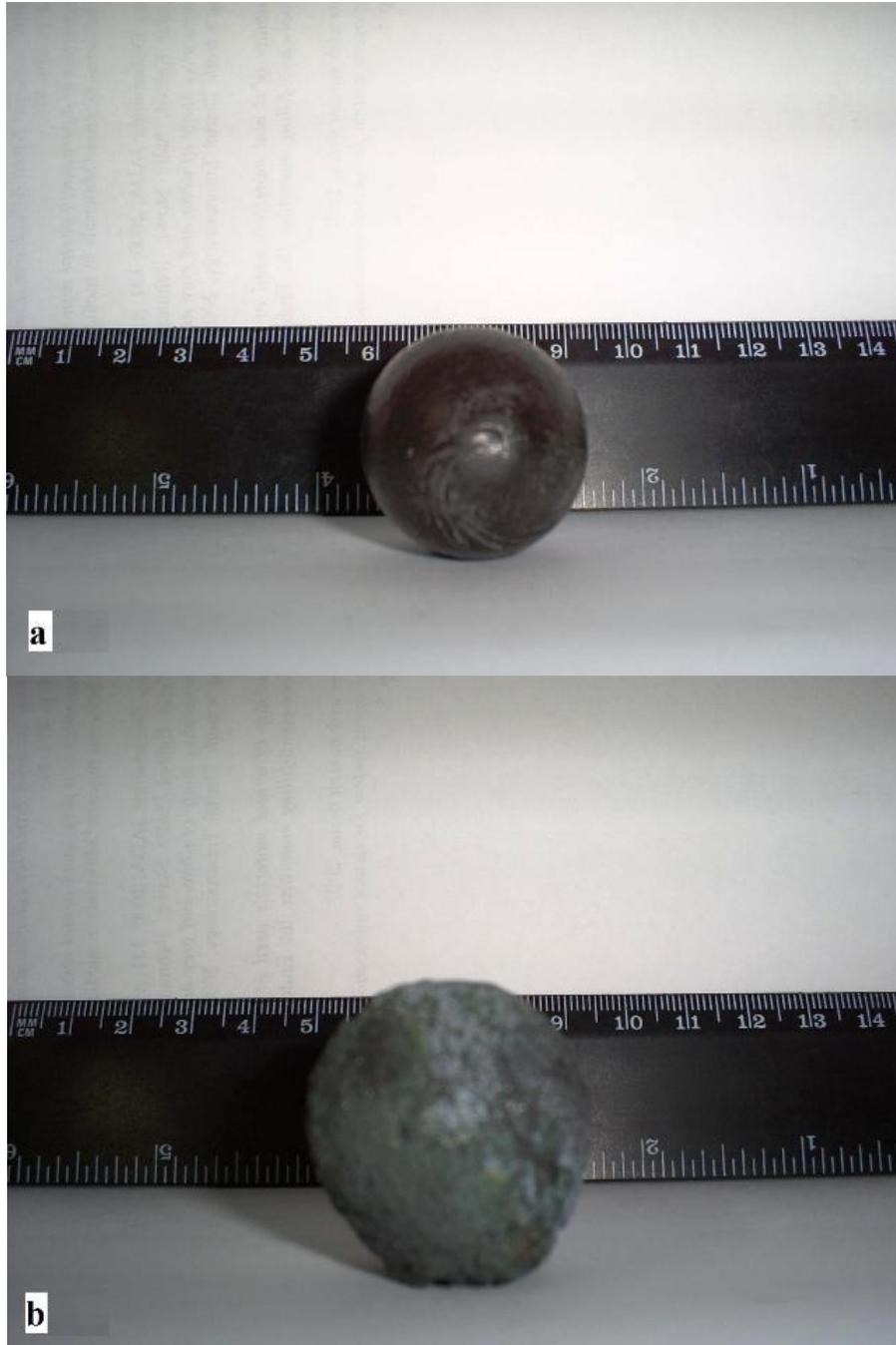


Figura 5.19. Revestimentos obtidos por RF, antes (a) e após (b) sinterização a 2000°C.



Figura 5.20. Revestimentos obtidos por GC, antes (a) e após (b) sinterização a 2000°C.

6. CONCLUSÕES

A partir dos dados analisados as conclusões são:

Obteve-se revestimento de carbeto de silício para esferas combustíveis utilizadas em reatores nucleares do tipo FBNR pelos processos de *gel casting* e *hot spin coating*, com acabamento e dimensionamento satisfatórios.

A resistência mecânica dos revestimentos obtidos pelos processos de *gel casting* e *hot spin coating* foi de, aproximadamente, 47% e 60%, respectivamente, da resistência mecânica obtida para a formulação 01, sinterizada a 2000°C.

O processo de *solgel* não apresentou resultados satisfatórios, não sendo possível obter revestimento de carbeto de silício para esferas de combustível nuclear através desse método, com as condições utilizadas.

A porosidade aparente dos revestimentos obtidos pelos três processos distintos foi inferior à encontrada para as amostras sinterizadas da formulação 01, provavelmente pela maior infiltração de silício líquido na estrutura, preenchendo os poros.

A reação de sinterização de carbeto de silício por reação com silício metálico (RBSiC) foi possível tanto para temperatura de 1500°C, quanto para 2000°C.

As densidades alcançadas variaram de cerca de 78% a 85% da densidade teórica, para temperatura de sinterização de 1500° e de cerca de 84% a 88%, para temperatura de sinterização de 2000°C.

As amostras sinterizadas a 2000°C apresentaram valores de porosidade aparente bem inferiores, em torno de 50% menores, aos obtidos para as amostras sinterizadas a 1500°C.

A resistência mecânica máxima foi aproximadamente 85 MPa, para temperatura de 1500°C e 95 MPa para temperatura de 2000°C, ambas para formulação 01.

A presença de carbono em excesso ao longo da matriz do carbetto de silício pode ter impedido uma maior densificação.

A mistura de carbetto de silício, silício metálico e negro-de-fumo homogeneizada e moída em moinho de bolas apresentou uma redução no tamanho médio de partículas de aproximadamente 70% em relação a média do diâmetro dos pós precursores.

Análises realizadas por difratometria de raios X mostraram que o pó de carbetto de silício utilizado neste trabalho possui somente a fase α -SiC, o pó de silício metálico não apresentou contaminantes e o negro-de-fumo possui alto teor de fase amorfa.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos de revestimentos obtidos por *hot spin coating* e *gel casting* prensados isostaticamente, de modo a aumentar a densidade dos revestimentos.

Estudos dos revestimentos obtidos sinterizados por prensagem isostática a quente.

Estudo das propriedades das esferas obtidas: desgaste, choque térmico, resistência ao impacto, visando o uso em reatores FBNR.

Estudo dos materiais obtidos como materiais para implantes, principalmente em superfícies articulares e substitutos ósseos em locais de alta solicitação por carga.

Estudo de processamento que permita a obtenção de revestimentos com melhor grau de acabamento superficial.

REFERÊNCIAS

- ALFAYA, A. S.; KUBOTA, L. Química Nova, 25, 5, 835-845, 2002.
- BANEY, R. H., GAUL JR, J. H. Method for preparing Silicon Carbide. Int. C08G 77/06, U.S. n. 4, 310,651. 31 Mar 1980, 12 Jan 1982.
- BARSOON, M. W. Fundamentals of Ceramics. New York, McGraw Hill. 1997.
- BELTRÃO, M. S. S. Sinterização em Estado Sólido de Carbetos de Silício em Presença de Carbetos de Boro, Carbono e Zircônia. Tese submetida para a obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 96 p. 2005.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.
- CALLISTER JR, W.D. Materials Science and Engineering an Introduction. Fifth Edition. John Wiley & Sons. 2000.
- CHAKRABARTI, S. *et al.* Journal of Materials Science Letters n° 11, p. 763-766. 2004.
- CHU, T. M. G.; HALLORAN, J. W. Curing of highly loaded ceramics suspensions in acrylates. Journal of American Ceramic Society, n°. 83, p. 2375-2380. 2000.
- CHUNHE, T.; JIE, G. Improvement in oxidation resistance of the nuclear graphite by reaction-coated SiC coating. Journal of Nuclear Materials n° 224, p. 103-108. 1995.
- CLEGG, W. J., Role of Carbon in the Sintering of Boron-doped Silicon Carbide. Journal of American Ceramic Society, vol. 83, n. 5, pp.1039-43. 2000.
- DATTA, M. S., *et al.* Sintering of Nanocrystalline α Silicon Carbide by Doping with Boron Carbide. Bulletin of Materials Science, vol. 25, n° 3, pp. 181-189. 2002.

FERNÁNDEZ, J. M., *et al.* Microstructure-mechanical properties correlation in siliconized silicon carbide ceramics. *Acta Materials*, vol. 51, p. 3259-3275. 2003.

GERMAN, R. Fundamentals of Sintering. *Engineered Materials Handbook*, v. 4, Ceramic and Glasses. Samuel J. Schneider, ASM international, p. 260- 269.1991.

GOMEZ, E., *et al.* Liquid Phase Sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ e SiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, v 24, n. 9, pp. 2895-2903. 2004.

GREENHUT, V. A. Characterization of Ceramics and Glasses: an Overview. *Engineered Materials Handbook*, vol. 4, Ceramic and Glasses, Samuel J. Scheneider, ASM international, pp. 115-121. 1991.

GUANG, J.; SUN, X. *Acta Materialia* n° 48, p. 3103-3112. 2000.

HIRATSUKA, R., S.; *et al.*, *Química Nova*, 18 (2), p. 171-180. 1995.

HIRSCH, H. *et al.* Perigos dos Reatores Nucleares - Riscos na Operação da Tecnologia Nuclear no Século 21. Relatório preparado para o Greenpeace Internacional. 2005.

HUANG, Q. W.; ZHU, L. H. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400° C. Available online at <www.sciencedirect.com>. *Materials Letters* n° 59, p. 1732– 1735. 2005.

IZHEVSKYI, V. A. *et al.* Review article: Silicon Carbide, Structure, Properties and Processing. *Cerâmica*, vol. 46. 2000

KAMIGAITO, O. Structural Ceramics. *Fine Ceramics*, editado por ShinnokuScuito, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., pp. 163-165,1985.

KANI, K.; *et al.* *Journal of Material Science Letters* n° 11, p. 1605-1607. 1992.

KNIPPENBERG, W. F. Philips Research Report, 18. Pgs. 161-274. 1963.

KRISHNARAO, R. V., et al. Formation of SiC from Rice Rusk Silica-carbon Black Mixture: Effect of Rapid Heating. *Ceramics International*. v. 22, pp. 489-492, 1995.

LAMEIRAS, F. S. *et al.* Obtenção de microesferas de (U,Th)O₂ para o combustível do reator nuclear de alta temperatura. *Rev. Escola Minas* vol.57 n° 3. 2004.

LARPKIATTAWORN, S. et al. The influence of reaction parameters on the free Si and C contents in the synthesis of nano-sized SiC. *Ceramics International* n° 32, p. 899–904. 2006.

LIMA, P. T., *et al.* *Química Nova*, 21, 5, São Paulo. 1998.

MAHAN, B. H. *Química, Um Curso Universitário*, 2ª. edição. Editora Edgard Blücher. São Paulo. 1990.

MARTÍN, H. P., ECKE, R., MÜLLER, E., Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder by Carbothermal Reduction. *Journal of European Ceramic Society*. V. 18, p. 1737-1742, 1998.

MAURITZ, K. Sol-gel technology. Chemat Technology, Inc. 1998. Disponível em <<http://www:solgel.com>> [Acessado em 10 de Abril de 2006).

McHALE, A. E. Processing Additives. *Engineered Materials Handbook* v. 4. Ceramic and Glasses. Samuel J. Schneider. ASM International, p. 115-121. 1991.

MENTZ, J. *et al.* New porous silicon carbide composite reinforced by intact high-strength carbon fibres. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 26, p. 1715–1724, 2006.

NADER, M. *et al.* Influence of The α/β -SiC Phase Transformation on Microstructural Development and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide. *Journal of Materials Science*, vol. 34, pp. 1197-1204. 1999.

NASSAR, E. J. *et al.* Filmes de Titânio - Silício preparados por *Spin* e *Dip-Coating*. *Química. Nova*, Vol. 26, n° 5, p. 674-677. 2003.

NICKEL, H. *et al.* Long time experience with the development of HTR fuel elements in Germany. Nuclear Engineering and Design n° 217, p. 141-151. 2002.

OMATETE, O.O. *et al.* European Ceramic Society n° 17, p. 407-413. 1997.

PAGE, T. F. The Physics and Chemistry of Carbide, Nitrides and Borides. Edited by R. Freer. Kluwer Acad. Publishers, Netherlands. Pgs. 197-214, 1990.

PAIK, U., *et al.* Effect of particle dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide. Materials Science Engineering. Vol. A334, p. 267-274. 2002.

POTOCZEK, M.; ZAWADZAK, E. Initiator effect on the gelcasting properties of alumina in a system involving low-toxic monomers. Ceramics International, v. 30, p. 793-799, 2004.

PROCHAZKA, S., DONDALSKI, W. J. Improvements in Silicon Carbide, Int. C01B 31/36, U.S. Patent n. 1,473,911. 13 jul 1973. 1974.

PROCHAZKA, S., LAKE, B. Sintered Dense Silicon Carbide. Int. C04B 35/56, U.S. n°. 4,004,934. 1977.

PROCHAZKA, S., LAKE, B., Silicon Carbide Sintered Body, Int. C04B 35/56, U.S. n°. 4,455,385. 1984.

RACZKA, M., *et al.*, Effect of Carbon Content on the Microstructure and Properties of Silicon Carbide-Based Sinters. Materials Characterization, v. 46, p. 245-249. 2001.

RAMAY, H. R.; ZHANG, M. Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gelcasting and polymer sponge methods. Biomaterials n° 24, p. 3293-3302. 2003.

REED, J.S. Introduction to the Principles of Ceramic Processing. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1988.

RICHERSON, D. W. Modern Ceramic Engineering. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel. 1982.

RUSSELL, J.B. Química Geral, vol. 2. Trad. Márcia Guekezian *et al.*. Ed. Makron Books. São Paulo. 1994.

SALIBA, A. Produção Nuclear de Hidrogênio. IPEN/CNEN. 2007.

SANTOS, V. Síntese por Sol-Gel e Caracterização de Nanoestruturas a Base de Zircônia para Aplicações em Membranas Cerâmicas. Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM. 2006.

SAYANO, A. *et al.* Development of a reaction-sintered silicon carbide matrix composite. Journal of Nuclear Materials n° 271 & 272, p. 467-471. 1999.

SCHNEIDER Jr., S. J. Engineered Materials Handbook, v. 4, Ceramics and Glasses, ASM International. 1991.

SEFIDVASH, F. A Fluidized Bed Nuclear Reactor Concept. Nuclear technology n°71, p. 527-534. 1985.

SEFIDVASH, F. A Preliminary Thermal-Hydraulic Study of the Fluidized Bed Nuclear Reactor Concept. Kerntechnik 60, p. 48-51. 1995.

SEFIDVASH, F. Reator Nuclear a Leito Fixo. Apresentação de Slides. Versão 27/03/2007. Copyright© 2008. Disponível em <<http://www.rcgg.ufrgs.br/fbnr.htm>> [Acessado em 15 de janeiro de 2008].

SHAFFER, P. T. B. Engineering Properties of Carbides. Engineered Materials Handbook, v. 4, Ceramic and Glasses. Samuel J. Schneider, ASM International, p. 804-811. 1991.

SHARIF, M. A.; SUEYOSHI, H. Effect of temperature on the formation of β -silicon carbide by hot isostatic pressing the pyrolyzed phenol resin–silicon composite. *Journal of the European Ceramic Society* n° 28, p. 311–319. 2007.

SHAW, N. J. Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models. I. Densification. *Powder Metallurgy International*, v. 21, N° 3, p. 16-29. 1989.

SILVA, A. G. P.; JÚNIOR, C. A. A Sinterização Rápida: sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização. *Cerâmica*, vol. 44, n°. 290. 1998.

SRINIVASAN, M. The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics. *Structural Ceramics*, editado por John B. Wachtman Jr, Academi Press Inc., San Diego, pp. 99-159, 1989.

STOBIERSKI, L., GUBERNAT, A., Sintering of Silicon Carbide I. Effect of Carbon. *Ceramics International*, v. 29, pp. 287-292. 2003.

SUYAMA, S.; KAMEDA, T.; ITOH, Y. Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide. Available online at <www.sciencedirect.com>. *Diamond and Related Materials* n° 12, p. 1201-1204. 2003.

TANG, C. *et al.* Design and manufacture of the fuel element for the 10 MW high temperature gas-cooled reactor. *Nuclear Engineering and Design* n°218, p. 91-102. 2002.

TANI, T. Processing, microstructure and properties of in-situ reinforced SiC matrix composites. *Composites: Part A* 30, p. 419–423. 1999.

VOLKMER, T. M. Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa pelo método gelcasting de espumas para uso como implantes. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 139 p. 2006.

WANG, Y. et al. Fabrication and test of reaction bond silicon carbide for optical applications. Available online at www.sciencedirect.com. Trans. Nonferrous Met. SOC. China n° 16, p. 409-413. 2006.

WEI, M. H. *et al.*, Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin. Polymer, n°46, p. 10568–10573. 2005.

WU, T. M. et al. Processing and measurement of basic properties of SiC and cordierite coatings of carbon/carbon composite. Surface and Coatings Technology n° 78, p. 64-71. 1996.

KOKABI, M.; *et al.* Gelation process in low-toxic gel casting systems. Journal of European Ceramic Society, 2005.

ZHANG, T. *et al.* Preparation of SiC ceramics by aqueous gel casting and pressureless sintering. Materials Science and Engineering n° 443, p. 257–261. 2007.

XING-ZHONG, G.; HUI, Y. Investigation of compaction and Sintering Behavior of SiC Powder after Ultra-fine Treatment. Journal of Zhejiang University Science, vol. 5, n. 8, p. 950-955. 2004.

ZHOU, L. *et al.* Journal of European Ceramic Society n° 20, p. 85-90. 2000.

ZHU, Q; Qiu, X., et al. The oxidation resistance improvement of matrix graphite of spherical fuel elements by slip-gelation process. Journal of Nuclear Materials, v. 254, p. 221-225, 1998.