

BRUNO BARAZANI

INVESTIGAÇÕES SOBRE A SINTERIZAÇÃO DE SÍLICA VÍTREA POR
PLASMA PULSADO

São Paulo

2011

BRUNO BARAZANI

INVESTIGAÇÕES SOBRE A SINTERIZAÇÃO DE SÍLICA VÍTREA POR
PLASMA PULSADO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Mecânica.

Área de concentração:
Engenharia de Controle e Automação
Mecânica

Orientador:
Prof. Dr. Delson Torikai

São Paulo

2011

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

São Paulo, de agosto de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Barazani, Bruno

Investigações sobre a sinterização de sílica vítrea por plasma pulsado / B. Barazani. – ed.rev. -- São Paulo, 2011.

98 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos.

1. Física (Processos) 2. Vidro cerâmico 3. Quartzo 4. Nanopartículas I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos II. t.

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família que sempre me apoiou e incentivou os meus estudos.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Delson Torikai pela orientação, ensinamentos, atenção, paciência, conversas instigantes sobre novas tecnologias ou mesmo sobre temas cotidianos e por proporcionar um ambiente de trabalho muito agradável nesses 5 anos já de convívio.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) onde tive o privilégio de estudar para me formar Engenheiro e realizar o Mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Grupo de Pesquisa de Sensores e Atuadores do Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos da Escola Politécnica da USP pelo uso das instalações e principalmente do equipamento SPSS (*Spark Plasma Sintering System*).

Ao LIQC - Laboratório de Materiais & Dispositivos Fotônicos (Unicamp) - pelo fornecimento da matéria-prima e pelas caracterizações realizadas.

Ao LabMicro - Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (EPUSP) - pela caracterização realizada.

Ao colega e amigo Fausto Kenzo Chinen pelo ensinamento sobre o uso do equipamento SPSS e discussões que contribuíram para este trabalho.

Às pessoas que me acompanharam de perto nesses dois últimos anos pesquisando, discutindo e escrevendo trabalhos juntos, Prof. Dr. Ricardo Cury Ibrahim, Lucas Gonçalves Dias Mendonça e Bruno Butilhão Chaves.

Aos professores, colegas, amigos e familiares que de alguma forma contribuíram para a minha formação e/ou para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

A obtenção da sílica vítrea pelo processo de sinterização por plasma pulsado (SPS), a partir de matérias-primas de diferentes estruturas (cristalina e amorfa) e diferentes granulometrias, foi investigada. Análises de difração de raios X, transmitância óptica, microscopia óptica e eletrônica de varredura, e medições de densidade foram realizadas nas amostras sinterizadas. Sílicas vítreas transparentes foram fabricadas a partir de pós de quartzo atingindo-se temperaturas finais entre 1450 e 1600 °C, enquanto que nanopó e pó amorfo de sílica formaram consolidados transparentes com temperaturas máximas próximas de 1200 °C. Taxas de aquecimento entre 40 e 150 °C/min. foram utilizadas nas sinterizações, com tempos de processo menores que 40 minutos. As maiores taxas de aquecimento exigiram uma maior temperatura final para a fusão completa do material cristalino e causaram, de forma indireta, a presença de aglomerações de micro-bolhas nas amostras obtidas com o nanopó. Um gradiente radial de temperatura (decrecente do centro para as bordas) foi observado nos consolidados fabricados com os pós cristalinos, facilitando o processo de fechamento da porosidade aberta. A presença ou ausência de material não fundido e de bolhas nas amostras foram analisadas por difratogramas de raios X, microscopia óptica e medidas de densidade. A análise da transmitância indicou uma quantidade praticamente nula de grupos OH nos compactos sinterizados com os pós cristalinos e em torno de 20 ppm no caso dos sólidos fabricados com matéria-prima sol-gel. Amostras de nanopós de sílica dopada com titânia (~6% em massa) foram processadas com temperaturas finais de 1200 e 1400 °C apresentando coloração azulada e negra, respectivamente, e aumento dos *clusters* de titânia para a temperatura mais elevada. A sinterização a uma temperatura em torno 1200 °C mantida por apenas 4 minutos resultou na conversão completa da fase anatase para a fase rutilo da titânia.

Palavras-chave: Sinterização por Plasma Pulsado; Parâmetros de Processo; Sílica Vítrea; Quartzo; Nanopó; Caracterização Físico-química.

Abstract

The production of vitreous silica by the spark plasma sintering (SPS) process, starting from raw materials of different structures (crystalline and amorphous) and granulometry were investigated. Analysis of X-ray diffraction, optical transmittance, optical and scanning electron microscopy, and density measurements were performed on the sintered compacts. Transparent vitreous silica was fabricated from quartz powder at final temperatures ranging from 1450 and 1600°C while silica nanopowder and silica powder formed transparent compacts at temperatures around 1200°C. Heating rates between 40 and 150°C/min. were used in processes with durations smaller than 40 minutes. Higher heating rates demanded higher final temperatures to complete the fusion process and caused, indirectly, the formation of micro-bubbles agglomerations in the samples produced from the nanopowder. A radial gradient of temperature (decreasing from the center to the border) was observed at the compacts fabricated with the crystalline powders favoring the closure of the open porosity. The presence or the absence of non-fused material and bubbles in the samples was analyzed by X-ray diffraction, optical microscopy and density measurements. The transmittance analysis indicated an almost zero quantity of OH groups in the compacts sintered from crystalline powders and about 20 ppm in the solids fabricated from the sol-gel raw material. Nanopowder samples of silica titania (~6 wt % of titania) were processed with final temperatures of 1200°C and 1400°C presenting blue and black coloration, respectively, and an increase of the titania clusters for the highest temperature. The sintering at temperatures near 1200°C with a holding time of just 4 minutes caused the complete anatase-rutile conversion in titania.

Keywords: Spark Plasma Sintering; Process Parameters; Vitreous Silica; Quartz; Nanopowder; Physicochemical characterization.

Lista de Figuras

Figura 3. 1 - Representação simplificado de uma máquina SPS.....	6
Figura 3. 2 - Corrente elétrica passando pelo pó em processo de sinterização SPS [4].....	7
Figura 3. 3 - Coluna de descarga gerando evaporação e fusão da superfície das partículas.	8
Figura 3. 4 - Densidade de corrente nas amostras de Alumina e Cobre [22].	9
Figura 3. 5 - (a) Distribuição de temperatura no molde para amostra de Al ₂ O ₃ . (b) Temperatura nas amostras de Cobre e Alumina [22].	9
Figura 3. 6 - Curva de formação do vidro de sílica comparada a de um sólido cristalino [28].	12
Figura 3. 7 - Estrutura molecular da sílica cristalina (quartzo) e da sílica amorfa [28].	13
Figura 3. 8 - Transmitância óptica dos tipos 1,2 e 3 de sílica fundida [30].....	17
Figura 3. 9 - Índice de refração da sílica vítrea em função da concentração de dopantes [14].	18
Figura 3. 10 - Expansão térmica da sílica titânia [13].....	19
Figura 3. 11 - Representação esquemática do processo VAD [52].	21
Figura 4. 1 - Máquina SPS modelo DR. SINTER® - SPS1050 utilizada nos experimentos..	25
Figura 4. 2 - Representação esquemática do sistema de sinterização SPS.....	26
Figura 4. 3 - Foto de molde e punções com suas respectivas medidas.	27
Figura 4. 4 - Modelo ilustrativo de molde, punção e pó sendo inserido no molde [3].....	28
Figura 4. 5 - Balança analítica usada na medição da densidade.....	31
Figura 5. 1 - Fios de nicromo formando três anéis e envolvendo o molde particionado.	34
Figura 5. 2 - Configuração com várias camadas de papel grafite entre molde e amostra. ...	34
Figura 6. 1 - Amostras aquecidas a 60°C/min. e suas respectivas curvas de temperatura. .	36
Figura 6. 2 - Amostras aquecidas a 140°C/min. e suas respectivas curvas de temperatura.	37
Figura 6. 3 - Curva de pressão na câmara indicando três picos de liberação de gás na sinterização do pó cristalino.	39

Figura 6. 4 - Amostra com face superior e miolo central fundidos (transparentes) de modo que é possível observar o raio laser incidente no centro atravessando a peça.	40
Figura 6. 5 - Representação esquemática do comportamento da frente de fusão no material (vista em corte).....	40
Figura 6. 6 - Foto e esquema de amostra com frente de fusão em uma das faces.	40
Figura 6. 7 - Foto e esquema de amostra com frentes de fusão nas duas faces.....	41
Figura 6. 8 - (a) Corte de amostra com bolhas. (b) Esquema da formação de bolhas pelo encontro de frentes de fusão.....	42
Figura 6. 9 - Foto com aumento aproximado de 200x de amostra com bolhas.	42
Figura 6. 10 - Sílica vítrea obtida a partir de nanopó e a respectiva curva de temperatura. .	44
Figura 6. 11 - Micro-bolhas em foto com ampliação próxima de 200x.....	44
Figura 6. 12 - Partes da amostra rompida devido ao esforço aplicado na pré-compactação.	45
Figura 6. 13 - Amostras obtidas a partir do nanopó e suas respectivas curvas de temperatura.....	46
Figura 6. 14 - (a) Material não densificado por completo. (b) Material completamente consolidado.....	47
Figura 6. 15 - Curvas de temperatura com e sem patamar depois de terminada a consolidação e as amostras resultantes.....	48
Figura 6. 16 - Amostra livre de bolhas produzida com o nanopó amorfo.....	49
Figura 6. 17 - Parâmetros de processo em experimento que gerou amostra sem bolhas. ...	50
Figura 6. 18 - Variação da temperatura no tempo e amostra obtida com pó amorfo de sílica.	52
Figura 6. 19 - Contração axial em função da temperatura para os diferentes pós de sílica. .	53
Figura 6. 20 - Efeito da taxa de aquecimento na temperatura de início da consolidação.	54
Figura 6. 21 - Curva de contração axial para a sinterização do pó de sílica cristalina.	56
Figura 6. 22 - Curva de contração axial para a sinterização do nanopó de sílica.	56
Figura 6. 23 - Contração de 4 pós cristalinos de tamanhos variados sob a mesma temperatura.....	58
Figura 6. 24 - Liberação de gases do nanopó, do pó cristalino e do pó amorfo para temperaturas menores que as de consolidação.	60

Figura 6. 25 - Pressão na câmara e contração axial em função da temperatura em experimento com o nanopó realizado com alta taxa de aquecimento.....	61
Figura 6. 26 - Experimento com maior “distanciamento” entre o pico de liberação de gás e o início da consolidação que resultou em amostra livre de bolhas.	62
Figura 6. 27 - Temperatura e pressão no processamento de pó mais impuro de sílica.	63
Figura 6. 28 - Difratoograma da sílica vítrea obtida a partir do pó cristalino.	64
Figura 6. 29 - Difratoograma da sílica vítrea obtida a partir do nanopó amorfo.	64
Figura 6. 30 - Difratoograma da sílica vítrea obtida a partir do pó amorfo.	65
Figura 6. 31 - Difratoograma comprovando a ausência de cristais em peça com regiões esbranquiçadas devido à presença de bolhas.....	66
Figura 6. 32 - Transmitância no UV - VIS - NIR de SiO ₂ vítreo fabricado com pó cristalino..	69
Figura 6. 33 - Transmitância no UV - VIS - NIR de SiO ₂ vítreo fabricado com pó amorfo.....	69
Figura 6. 34 - Aproximação do valor de T _b como ponto médio dos pontos T _{2,52} e T _{2,92}	70
Figura 6. 35 - Transmitância de SiO ₂ vítreo obtido com pó cristalino de baixa pureza.	71
Figura 6. 36 - Transmitância de SiO ₂ parcialmente fundido fabricado com pó cristalino.....	71
Figura 6. 37 - Curva de temperatura de amostra obtida a partir de sílica dopada titânia anatase.	72
Figura 6. 38 - Amostras de sílica titânia e as respectivas curvas de temperatura.	73
Figura 6. 39 - Superfície da sílica titânia processada a 1220°C com ampliação de 1000x...	74
Figura 6. 40 - Superfície da sílica titânia processada a 1450°C com ampliação de 1000x...	75

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

