UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARCELA REGO DE OLIVEIRA

Avaliação da sinterização de SiC via fase líquida com aditivos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ e Implantação do método SEVNB para medida da tenacidade à fratura.

Lorena

2013

MARCELA REGO DE OLIVEIRA

Avaliação da sinterização de SiC via fase líquida com aditivos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ e Implantação do método SEVNB para medida da tenacidade à fratura.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Dr. Sebastião Ribeiro.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena-SP

Agosto, 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Oliveira, Marcela Rego de

Avaliação da sinterização de SiC via fase líquida com aditivos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ e implantação do método de SEVNB para medida da tenacidade à fratura /Marcela Rego de Oliveira — ed. Reimp., corr.-- 2013

103f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2013.

Orientador: Sebastião Ribeiro

1. Carbetto de silício 2. Terras raras 3. Sinterização 4. Tenacidade à fratura
I. Título.

CDU 666.3

À Deus por ter me presenteado com a vida, e à minha família pelo apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

- À Escola de Engenharia de Lorena (EEL) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (LOM) por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao CNPq, pela bolsa de Produtividade em Pesquisa do Prof. Sebastião Ribeiro Processo 304760/2010-2.
- Ao CNPq, pela bolsa de mestrado, 148247/2010-5.
- A FAPESP, pelo suporte financeiro para aquisição de todos os materiais de consumo e alguns equipamentos utilizados nessa dissertação – Processo 2010/51925-6.
- Ao professor Dr. Sebastião Ribeiro, meu orientador, pela paciência e ensinamentos aprendidos durante este trabalho.
- À Divisão de Matérias (AMR) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), especialmente ao Dr. Carlos Alberto Cairo por permitir a utilização de equipamentos.
- Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em Cachoeira Paulista, em especial ao Dr José Augusto Jorge Rodrigues e ao aluno de doutorado Márcio Soares, pela permissão e ajuda com algumas análises.
- À professora Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani e aluno de pós doutorado Márcio Mendes pela permissão e apoio durante as análises de módulo de elasticidade no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/SP.
- A Aline Santos, Giseli Ribeiro e Gabriela Camarinha pela amizade e companheirismo.
- Aos técnicos do DEMAR Geraldo Prado, Sérgio, Otávio, Francisco Paiva, José Carlos, e outros, pelo auxílio experimental dado a este trabalho.
- As alunas de Iniciação Científica, Isabela e Tâmara, pelo auxílio durante este trabalho.
- E a minha família, essencial em minha vida.

"Conhecimento não é aquilo que você sabe, mas o que você faz com aquilo que você sabe."

Aldous Huxley

RESUMO

OLIVEIRA, M.R. **Avaliação da sinterização de SiC via fase líquida com aditivos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ e implantação do método SEVNB para medida da tenacidade à fratura.** 2013. 103 p. Dissertação\ (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

As cerâmicas a base de carbetos de silício, SiC, tem muitas aplicações na engenharia devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Para a produção de cerâmicas de SiC com propriedades específicas, seu processamento deve ser escolhido de maneira a se produzirem microestruturas adequadas para cada aplicação. Para isso, na maioria das vezes, essas cerâmicas são sinterizadas via fase líquida, usando como aditivos formadores dessa fase misturas de óxidos de alumínio e algumas terras raras. Esta dissertação tem dois objetivos principais: implantar o método SEVNB no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), na Escola de Engenharia de Lorena (EEL), para medida de K_{IC} , propriedades mecânicas que, muitas vezes, limita aplicações das cerâmicas, e introduzir mais dois óxidos de terras raras para formação da fase líquida na sinterização do SiC, os óxidos de disprósio e itérbio. Após a mistura e secagem das matérias primas, os pós foram prensados com dupla ação de pistões e isostaticamente, e em seguida foram sinterizados em atmosfera de argônio utilizando seis ciclos diferentes para cada sistema de aditivos. Após sinterização as amostras foram caracterizadas e entalhadas com lâmina de barbear utilizando pastas diamantadas de 6 e 0,25 μm e flexionadas em 4 pontos. Os resultados mostraram uma maior densificação para o sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, de aproximadamente 97% da densidade teórica, prensados a 400 MPa e sinterizados na temperatura de 1950°C por 1 hora, com formação de $\alpha\text{-SiC}$, DyAG e YbAG em todas as temperaturas estudadas. A máquina fabricada para entalhamento das amostras se mostrou eficiente, produzindo raios de entalhes atendendo a norma ISO 23146:2008. Quanto as propriedades mecânicas, o sistema com itérbia possui os maiores valores de módulo de elasticidade e dureza, porém menor tenacidade à fratura em relação a cada ciclo de sinterização, resultado que sugere a influência do raio catiônico das terras raras formadoras da fase secundária nas cerâmicas a base de SiC.

Palavras-chave: SiC, Terras raras, Sinterização, Tenacidade à fratura.

ABSTRACT

OLIVEIRA, M.R. **Evaluation of the liquid phase sintering SiC using $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ as additives and implantation of the SEVNB method for measurement of fracture toughness.** 2013. 103 p. Dissertation\ (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

The silicon carbide, SiC, has many applications in engineering due to its excellent mechanical, thermal and chemical properties. For the production of SiC ceramics with specific properties, the processing should be chosen to produce microstructures suitable for each application. For this reason, in most cases, these ceramics are liquid phase sintered using additives such as formers of this phase mixed oxides of aluminum and certain rare-earths. This dissertation has two main objectives: to implement the method SEVNB at Department of Materials Engineering (DEMAR), Engineering School of Lorena (EEL), to measure K_{IC} , mechanical propertie, which often limits the ceramic's applications, and introduce two more rare-earth oxides for the formation of liquid phase sintering SiC, dysprosium and ytterbium oxide . After mixing and drying, the powders were pressed with a double acting piston and isostatically, and then sintered in an argon atmosphere using six different cycles for each additive system. After sintered, samples were characterized and V-notched using a razor blade and diamond pastes of 6 and 0.25 μm and four-point flexured. The results showed a higher densification for the system Al_2O_3 / Yb_2O_3 , approximately 97% , pressed at 400 MPa and sintered at a temperature of 1950 ° C for 1 hour, with formation of $\alpha\text{-SiC}$, DyAG and YbAG at all temperatures studied. The machine used to notched the samples proved to be effective, producing notch root according to the standard ISO 23146:2008. As for the mechanical properties, the system with ytterbium oxide has higher values of elastic modulus and hardness, but lower fracture toughness for each sintering cycle studied, result that suggests the influence of the rare-earth's cationic radius that forming the secondary phase in the SiC.

Key-words: SiC, Rare earths, Sintering, Fracture toughness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Unidade primária básica do SiC.....	22
Figura 4.2 - Estrutura Cristalina: (a) Cúbica do β -SiC e (b) Hexagonal do α -SiC.....	22
Figura 4.3- Algumas estruturas de politipos de SiC.....	23
Figura 4.4 - O carbetto de silício hexagonal (α -SiC); (a) 2H; (b) 4H; (c) 6H.....	24
Figura 4.5 - Desenho esquemático da prensagem uniaxial com a) simples ação de pistão, b) dupla ação de pistão e c) prensagem isostática a frio.....	30
Figura 4.6 - Ilustração esquemática em a) sinterização via fase solida e em b) sinterização via fase líquida.....	30
Figura 4.7 - Representação da molhabilidade (a) antes do contato sólido-líquido, b) depois do contato sólido-líquido.....	33
Figura 4.8 - Ângulo de contato entre sólido e líquido.....	35
Figura 4.9 - Ângulo diedral entre sólidos e líquidos.....	36
Figura 4.10 - Figura esquemática do efeito da solubilidade na densificação.....	36
Figura 4.11- Parâmetros geométricos para um modelo idealizado de duas esferas separadas por uma “ponte” de líquido.....	38
Figura 4.12- Variação da força atrativa com o ângulo de contato para vários ângulos de molhamento (ADAPTADO).....	39
Figura 4.13 - Curva esquemática dos três estágios que ocorrem durante a SFL.....	40
Figura 4.14 - Diagramas de fases para os sistemas: (a) Al_2O_3 - Y_2O_3 , (b) Al_2O_3 - La_2O_3 , (c), Al_2O_3 - Sm_2O_3 e (d) Al_2O_3 - Yb_2O_3 (calculado).....	42
Figura 4.15 - Amostras do método SEVNB: a) flexão em três pontos e b) flexão em quatro pontos.....	45
Figura 4.16 - Trincas formadas a partir do indentador Vickers.....	47
Figura 4.17 - Diferença entre sistema radial/mediano e Palmqvist após polimento da superfície.....	48
Figura 4.18 - Figura esquemática da impressão produzida por um indentador Vickers.....	49
Figura 4.19- Detalhes da amostra para a determinação da tenacidade à fratura pelos métodos SENB e SEVNB: (a) barra e suas respectivas dimensões, (b) geometria, dimensões e ângulos ideais para os entalhes quadrado e em V e (c) fotografia de uma amostra real entalhada com disco (entalhe quase quadrado) e com lâmina de barbear usada como carreador da pasta de diamante para produção do entalhe final na forma de “V”.....	51

Figura 4.20 - Superestimação do valor de K_{IC} com o aumento do raio do entalhe.....	52
Figura 5.1 - Retificadora utilizada para adequação da dimensão das amostras.....	60
Figura 5.2 - Máquina utilizada para entalhe com lâmina de barbear.....	60
Figura 6.1 - Evolução da forma da amostra prensada do sistema $Dy_2O_3-Al_2O_3$ em função da temperatura.....	66
Figura 6.2 - Evolução da forma da amostra prensada do sistema $Yb_2O_3-Al_2O_3$ em função da temperatura.....	67
Figura 6.3 - Amostras após sinterização via fase líquida.....	70
Figura 6.4 - Difrátogramas de raios X das matérias primas.....	71
Figura 6.5 - Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas de $SiC+Al_2O_3/Dy_2O_3$ a 1900, 1950 e 2000°C prensadas isostaticamente a 300 MPa.....	72
Figura 6.6 - Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas de $SiC+Al_2O_3/Yb_2O_3$ a 1900, 1950 e 2000°C prensadas isostaticamente a 300 MPa.....	73
Figura 6.7 - Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas de $SiC+Al_2O_3/Dy_2O_3$ prensadas isostaticamente a 400 MPa e sinterizados a 1900°C por 1 hora e 1950 por 1 e 2 horas.....	74
Figura 6.8 - Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas de $SiC+Al_2O_3/Yb_2O_3$ prensadas isostaticamente a 400 MPa e sinterizados a 1900°C por 1 hora e 1950°C por 1 e 2 horas.....	75
Figura 6.9 - Imagem em microscopia óptica das indentações das amostras de $SiC + Al_2O_3/Dy_2O_3$, com ampliação de a) 500 e b) 1000 vezes.....	77
Figura 6.10 - Imagem em microscopia óptica das indentações das amostras de $SiC + Al_2O_3/Yb_2O_3$, com ampliação de a) 500 e b) 1000 vezes.....	77
Figura 6.11 - Amostras após a retificação com dimensões de acordo com a norma.....	78
Figura 6.12 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $SiC+Al_2O_3/Dy_2O_3$, sinterizadas a 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.....	79
Figura 6.13 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $SiC+Al_2O_3/Dy_2O_3$, sinterizadas a 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.....	79
Figura 6.14 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $SiC+Al_2O_3/Dy_2O_3$, sinterizadas a 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa, mostrado em a)	

profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.....	79
Figura 6.15 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1500°C por 1h e prensadas a 400 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.....	80
Figura 6.16 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.....	80
Figura 6.17 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.....	80
Figura 6.18 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.....	81
Figura 6.19 - Micrografias obtidas em MEV das amostras atacadas no modo elétrons secundários de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ ampliadas a 10000 vezes e sinterizadas nas condições a)1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, b) 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, c) 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, d) 1950°C por 1h e prensadas a 400 MPa, e) 1950°C por 2h e prensadas a 300 MPa e f) 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa.....	85
Figura 6.20 - Micrografias obtidas em MEV no modo elétrons secundários das amostras atacadas de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ ampliadas a 10000 vezes e sinterizadas nas condições a)1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, b) 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, c) 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, d) 1950°C por 1h e prensadas a 400 MPa, e) 1950°C por 2h e prensadas a 300 MPa e f) 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa.....	86
Figura 6.21 - Micrografias obtidas em MEV no modo elétrons secundários das amostras fraturadas em flexão de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ ampliadas a 3000 vezes e sinterizadas nas condições a)1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, b) 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, c) 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, d)	

1950°C por 1h e prensadas a 400 MPa, e) 1950°C por 2h e prensadas a 300 MPa
e f) 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa.....87

Figura 6.22 - Micrografias obtidas em MEV no modo elétrons secundários das amostras fraturadas em flexão de SiC+Al₂O₃/Dy₂O₃ ampliadas a 3000 vezes e sinterizadas nas condições a)1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, b) 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, c) 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, d) 1950°C por 1h e prensadas a 400 MPa, e) 1950°C por 2h e prensadas a 300 MPa e f) 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa.....88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicação do SiC e suas propriedades.....	26
Tabela 2-Resultados de densidade de cerâmicas de SiC obtidos por alguns pesquisadores	27
Tabela 3 - Métodos convencionais para avaliação da tenacidade à fratura.....	45
Tabela 4 - Equações para o cálculo de tenacidade à fratura.....	49
Tabela 5 - Tenacidade à fratura de cerâmicas de SiC.....	53
Tabela 6 - Características do SiC usado.....	55
Tabela 7 - Composição das misturas.....	56
Tabela 8 - Ciclos de sinterização para os dois sistemas de aditivos.....	59
Tabela 9 - Resultados obtidos de massa específica a verde, sinterizada e real para as amostras de SiC+Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	68
Tabela 10 - Resultados obtidos de massa específica a verde, sinterizada e real para as amostras de SiC+Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	69
Tabela 11 - Retração linear média das amostras sinterizadas.....	70
Tabela 12 - Módulo de elasticidade e dureza das amostras sinterizadas.....	76
Tabela 13 - Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas.....	83

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS.....	20
3 JUSTIFICATIVAS.....	21
4 REVISAO BIBLIOGRÁFICA.....	22
4.1 - Estrutura Cristalina e Politipismo.....	22
4.2 - Transformação de fase.....	23
4.3 - Síntese de SiC : Processo Acheson.....	24
4.4 - Aplicação do SiC.....	25
4.5 - Sinterização do SiC.....	25
4.6 - Processamento de cerâmicas de SiC.....	28
4.6.1 - Conformação.....	28
4.7 - Sinterização.....	30
4.7. 1 - Sinterização via fase líquida.	31
4.7.1.1 - Vantagens e desvantagens da sinterização via fase líquida.	32
4.7.1.2. - Fase líquida.....	32
4.7.1.3 - Termodinâmica e fatores cinéticos da SFL.	33
A) - Energia de superfície e ângulo de contato.....	33
B) Ângulo diedral.....	35
C) Efeito da solubilidade.....	36
D) Forças capilares.....	37
4.7.1.4 - Mecanismos da sinterização via fase líquida.....	39
4.8 - Sistema de aditivos – $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	41
4.9 - Tenacidade à fratura	42
4.9.1 - Método “IF” (Indentation Fracture))	46
4.9.2- Método SEVNB (Single Edge V Notch Beam).....	50
4.10 - Tenacidade à fratura em cerâmicas de SiC.....	52
5 METODOLOGIA.....	55
5.1 - Materiais.....	55
5.2 - Métodos.....	56
5.2.1 - Preparação das misturas de aditivos com SiC.....	56
5.2.2 - Compactação.....	57

5.2.3- Determinação do ponto de fusão dos aditivos e sinterização das misturas.....	57
5.2.4 - Retificação.....	59
5.3 - Caracterização.....	61
5.3.1 - Análise microestrutural.....	61
5.3.2 - Análise de fases cristalinas por difração de raios X.....	61
5.3.3 – Picnometria a gás.	62
5.4 - Propriedades mecânicas.....	62
5.4.1- Dureza.....	62
5.4.2 - Módulo de Elasticidade.....	63
5.4.3 - Tenacidade à fratura.....	63
5.4.3.1 - Método SEVNB (Single Edge V Notch Beam)	63
5.4.3.2 - Método “IF” (Indentation Fracture)	65
6 RESULTADOS.....	66
6.1 - Determinação do ponto de fusão.	66
6.2- Prensagem e densidade a verde.	67
6.3 - Sinterização.....	68
6.4 - Análise de fases das matérias primas e das cerâmicas de SiC após sinterização por difração de raios X.	71
6.5 - Propriedades mecânicas.....	76
6.5.1 - Módulo de elasticidade e dureza.....	76
6.5.2 - Resultado dos testes de entalhamento.	78
6.5.3 Tenacidade à fratura.....	81
6.6 - Análise microestrutural e de fratura.....	83
7 CONCLUSÃO.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	92

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, muito esforço têm sido colocado para o desenvolvimento de cerâmicas estruturais, devido a sua demanda na indústria e sua aplicação em condições severas. Entre elas, as cerâmicas de carbetos de silício (SiC) têm sido muito estudado devido às suas ótimas propriedades mecânicas em altas e baixas temperaturas, baixa densidade, excelente resistência à corrosão e boa resistência ao choque térmico [1].

O carbetos de silício foi primeiramente produzido em 1890 por Edward G. Acheson. A obtenção de SiC denso só foi possível a partir de 1974, quando S. Prochazka [2] mostrou que o uso de boro juntamente com carbono, como aditivo de sinterização era eficiente para obter SiC denso. A partir disto foi possível produzir corpos densos de SiC por sinterização sem aplicação de pressão externa.

Pode-se destacar seu uso em semi-condutores industriais, componentes para motores, componentes de foguetes, abrasivos, refratários, componentes de defesa (coletes pessoais - cerca de 50% mais leves que os convencionais fabricados de aço), em carros de combate, componentes de elevado desempenho para engenharia mecânica, componentes de mancais, entre outros [3,4].

A tenacidade à fratura, uma das propriedades mecânicas que mais limita o uso de cerâmicas de SiC, ainda encontra desafios na sua determinação com resultados confiáveis. A adequação de um método com resultados com maiores confiabilidades deve ser adotado para a determinação de K_{IC} , como o método SEVNB, que neste trabalho foi estudado e implantado na EEL/USP.

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi estudar a sinterização do SiC utilizando como aditivos de sinterização o óxido de disprósio, Dy_2O_3 , e o óxido de itérbio, Yb_2O_3 , juntamente com o óxido de alumínio, Al_2O_3 . Além disso, implantar, otimizar e disseminar a técnica SEVNB (Single Edge V Notch Beam) para medida da tenacidade à fratura de cerâmicas avançadas na Escola de Engenharia de Lorena, EEL/USP, e em outros grupos de pesquisa. Os resultados obtidos de tenacidade à fratura com a técnica SEVNB serão comparados com os resultados de tenacidade pelo o método “IF”, Indentation Fracture.

3 JUSTIFICATIVAS

O carbeto de silício, SiC, é uma cerâmica de alto desempenho com ótimas propriedades mecânicas, baixa densidade, excelente resistência a corrosão e boa resistência ao choque térmico. Porém, as cerâmicas a base de SiC são difíceis de serem sinterizadas sem o uso de substâncias que promovam a formação de uma fase líquida que, consequentemente, permite maior velocidade de sinterização e melhores propriedades finais, como a tenacidade à fratura [1]. Para isso vários aditivos já foram estudados durante a sinterização, inclusive por participantes do grupo de pesquisa em que o orientador atua.

Uma das propriedades mecânicas que mais limita a aplicação do SiC, a tenacidade à fratura, ainda encontra desafios para sua determinação. A adequação de um método com resultados com maior confiabilidade deve ser adotado para a determinação de K_{IC} . Por este motivo, esta dissertação propõe a implantação e disseminação do método SEVNB, implantação pioneira no Brasil na EEL/USP.

Devido às propriedades singulares do SiC e ainda da falta de domínio total sobre esse material, é importante investir em estudos para solução desses problemas para tornar essa cerâmica ainda mais usada. Também, não só para as cerâmicas de SiC, mas também para as outras cerâmicas, há necessidade de se firmar na questão da medida de K_{IC} para implantar e disseminar a utilização de uma metodologia mais adequada.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 - Estrutura Cristalina e Politipismo

A unidade estrutural fundamental do carbeto de silício é formada por um tetraedro de SiC, com um átomo de silício no centro e quatro átomos de carbono nos vértices (ou um átomo de carbono no centro e 4 átomos de silício nos vértices) [5]. A Figura 4.1 apresenta o tetraedro básico esquematicamente.

Figura 4.1 - Unidade primária básica do SiC [6].

A principal característica estrutural do SiC é o politipismo, ou seja, a alteração na sequência de empilhamento atômico sem provocar alterações na estequiometria. Embora uma grande quantidade de politipos do SiC seja conhecida e documentada, apenas alguns deles são considerados termodinamicamente estáveis. De forma geral, é comum referir-se ao politipo cúbico como β -SiC, estável até aproximadamente 2000°C e a todos os outros (hexagonal ou romboédrico) como α -SiC, estável até aproximadamente 2700°C [5]. A figura 4.2 ilustra as estruturas α -SiC e β -SiC.

Figura 4.2: Estrutura Cristalina: (a) Cúbica do β -SiC e (b) Hexagonal do α -SiC [7].

Existem várias notações que descrevem os politipos do SiC. A mais comum é a notação de Ramsdell, que especifica o número de repetições de uma determinada camada ao longo da direção de empilhamento ([111] no caso da estrutura cúbica e [0001] no caso das outras redes) e o tipo de estrutura da rede de Bravais (C-cúbica, H-hexagonal e R-romboédrica). Os politipos que ocorrem mais frequentemente, de acordo com a notação de Ramsdell, são o 2H, 3C, 4H, 15R e 6H [5], alguns mostrados na figura 4.3.

Figura 4.3- Algumas estruturas de politipos de SiC [8].

4.2 - Transformação de fase

A transformação $\beta\text{-SiC} \longrightarrow \alpha\text{-SiC}$ ocorre em altas temperaturas, maiores que 2000°C , faixa de temperatura em que o $\alpha\text{-SiC}$ é mais estável. Esta transformação de fase se dá por mecanismo de maclagem com a formação de falhas de empilhamento. Algumas impurezas governam a transformação de fase e a formação de politipos, mostrados na figura 4.4 [9]. Aquelas que mostraram os efeitos mais pronunciados são os elementos dos grupos III e V da tabela periódica. Os elementos Al e B estabilizam o politipo 4H enquanto o N e o P, estabilizam o $\beta\text{-SiC}$ [10].

Figura 4.4- O carbeto de silício hexagonal (α -SiC); (a) 2H; (b) 4H; (c) 6H [11].

4.3 - Síntese de SiC: Processo Acheson

O primeiro SiC produzido, com o nome de carborundum, por Edward Goodrich Acheson em 1891, foi durante a sintetização de diamante [12]. Hoje, milhares de toneladas de SiC por ano são produzidos pelo processo Acheson, onde uma pequena proporção (na ordem de 10000 - 20000 toneladas) é usada na produção de cerâmicas estruturais com grãos finos [13].

O carbeto de silício pode ser produzido por reações diretas dos seus constituintes em altas temperaturas, usando carbono e silício líquido, ou silício vaporizado:

Entretanto, a base do processo Acheson, que ainda é utilizado hoje em larga escala industrial sem modificações para a produção de carbeto de silício, é a redução do dióxido de silício puro (como areia), pelo carbono (como coque ou carvão) :

A reação consiste na mistura de areia de quartzo de alta pureza e coque de petróleo ou carvão antracito, fornecendo os ingredientes químicos essenciais. A essa mistura é usualmente incorporado serragem (~1-2%) para manter uma estrutura porosa facilitando a

saída de monóxido de carbono, e uma fonte de cloro, tal como cloreto de sódio (~1-10%) para volatilizar elementos como o ferro e o alumínio como cloretos. O aquecimento com resistência elétrica de grafite é utilizado para gerar temperaturas de aproximadamente 1800°C e devido as características de bom condutor elétrico do SiC, o aquecimento pode ser facilmente mantido durante o processo. A temperatura máxima no núcleo do forno pode chegar a 2400°C após 24 horas. Nesta temperatura, considerável recristalização do carbeto de silício pode ocorrer, e o produto final consiste de cristais grandes (com dimensões de centímetros) [13].

Os blocos produzidos são cominuídos pelos processos convencionais de moagem. Entretanto, esta característica dificulta a obtenção de filmes e fibras de SiC, o que impulsiona a sua produção por outras rotas [14].

4.4 - Aplicação do SiC

O SiC com baixa densidade, recristalizado ou ligado com nitreto de silício, são extensivamente utilizados em fornos e filtros de gases. Apesar de alguns tipos de carbetos de silício possuírem aplicações específicas, geralmente há uma sobreposição na escolha do tipo de carbeto (sinterizado ou ligado por reação) para uma aplicação específica. As maiores áreas de aplicação e a propriedade requerida para seu uso, estão resumidos na Tabela 1. Recentes estudos têm mostrado o uso de carbeto de silício poroso para filtros de gás, com uma vasta aplicação na remoção de particulado de carbono em máquinas a diesel e gases residuais industriais [13].

4.5 - Sinterização do SiC

A densificação de cerâmicas de SiC é difícil sem a presença de aditivos devido a forte ligação covalente entre Si-C e baixo coeficiente de difusão entre os dois elementos químicos. Dependendo do tipo de aditivo utilizado, SiC pode ser sinterizado via fase sólida ou líquida. Na sinterização do SiC via fase sólida é utilizado aditivos como carbono e boro em temperaturas acima de 2000°C, para produção de componentes mecânicos em

indústrias, porém o baixo valor de resistência a flexão e de tenacidade à fratura torna inadequado seu uso em muitas aplicações, porém possuem boas propriedades em altas temperaturas.

Tabela 1 - Aplicação das cerâmicas de SiC e suas propriedades [13].

Área	Componentes	Propriedades
Indústria	• Fornos	Estabilidade térmica, resistência ao choque térmico, inércia química, resistência ao desgaste.
	• Elementos resistivos para fornos	Condutividade elétrica, condutividade térmica, resistência a corrosão e a altas temperaturas.
	• Componentes de termopar	Condutividade térmica, resistência a corrosão.
	• Corte e polimento	Dureza, resistência ao desgaste.
Filtros	• Exaustor de gases a máquinas a diesel	Resistência ao choque térmico e oxidação
	• Resíduos de gases industriais	Resistência ao choque térmico e oxidação, inércia química
Automotiva	• Componentes de turbina a gás	Resistência ao choque térmico e a altas temperaturas

Já na sinterização via fase líquida (SFL), a densificação do material acontece em temperaturas abaixo de 2000°C, chegando a mais de 95% da densidade teórica. A baixa temperatura e tempo de sinterização também permite-se obter grãos mais finos, aumentando suas propriedades mecânicas, porém com diminuição em temperaturas superiores a 1200°C devido ao amolecimento da fase intergranular presente.

Na SFL de SiC, os aditivos de sinterização interagem com a superfície das partículas de pó de SiC, promovendo transporte de massa durante a densificação, e resultando em formação de fases secundárias nos contornos de grãos, podendo ser amorfa ou semi-cristalina. Para um material sinterizado via fase líquida, a fase intergranular pode

afetar fortemente as suas propriedades mecânicas em altas temperaturas [15]. Becher et al estudou que a composição química da fase no contorno de grão em nitretos de silício podem influenciar significativamente suas propriedades mecânicas [16,17,18].

Em estudos recentes na SFL-SiC, têm-se utilizado principalmente misturas de Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos de sinterização. Porém, já há estudos utilizando outros óxidos de terras raras, como La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 [15,19,20,21], entre outros. Esses estudos mostram que uma variedade de óxidos de terras raras (RE_2O_3) são tão eficientes quanto Y_2O_3 [22,23,] como aditivos de sinterização, chegando próximos a densificação completa do material, porém com propriedades mecânicas diferentes devido a suas diferentes microestruturas. A Tabela 2 mostra outros aditivos usados na sinterização de cerâmicas de SiC já estudados.

Tabela 2 - Resultados de densidade de cerâmicas de SiC obtidos por alguns pesquisadores [24].

Pesquisador	Aditivo de sinterização	Quantidade de aditivo	Condições de sinterização	Densidade (%)
Zhang et al.	Si	25% vol	Prensagem a quente, 1900°C, 30 MPa, 30 min	99
Lee et al.	Al_4SiC_4	10% vol	Prensagem a quente, 1700°C, 60 MPa, 2h	99
Prochazka e Scanlan	B-C	0,9 % vol	Sem pressão, 2100°C	96
Dattta et al.	$\text{B}_4\text{C-C}$	1,5 % vol	Sem pressão, 2100°C, 15 min	99
She e Ueno	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	10 % vol	Sem pressão, 1950°C, 1 h	97
Omari e Takai	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	10 % vol	Sem pressão, 2100°C, 30 min	99
Lee et al.	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	10 % vol	Prensagem a quente, 1800°C, 20 MPa, 2 h	94
Lin et al.	Al-B-C	8 % vol	Prensagem a quente, 1750°C, 50 MPa, 30 min	98
Zhou et al.	$\text{Al}_4\text{C}_3\text{-B}_4\text{C-C}$	2,5 % vol	Sem pressão, 2000°C, 30 min	99
Lee et al.	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	10 % vol	Prensagem a quente, 1800°C, 25MPa, 1 h	97
Yonathan et al.	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	12 % vol	Prensagem a quente, 1750°C, 30 MPa, 3 h	98
Huang et al.	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	9 % vol	Prensagem a quente, 1800°C, 25 MPa, 30 min	98

A decomposição do SiC com adições de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$, por exemplo, durante a sinterização foram estudados por diversos autores. A maior perda de massa no sistema SiC- Al_2O_3 - Y_2O_3 [25,26] durante a sinterização é resultado da formação de gases como o CO, SiO, Al_2O e Al. É comum o uso de cama protetora para minimizar a perda de massa resultante da reação entre o SiC e os aditivos, com formação de gases, durante a SFL [26].

As propriedades mecânicas do SiC sinterizado via fase líquida dependem fortemente da sua microestrutura, e este por sua vez do tipo de líquido, fases, pós iniciais, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização [27]. O conhecimento da relação entre os parâmetros dos processos de sinterização é fundamental para obter cerâmicas de SiC com as propriedades desejadas [27]. Valores de tenacidade à fratura de aproximadamente $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ já tem sido reportado em SiC contendo alumina/íttria ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG) [28], como fase no contorno de grão, e um valor de tenacidade ainda maior ($\sim 9 \text{ MPa.m}^{1/2}$) em SiC com Al-B-C [29], porém sinterizado via fase sólida.

4.6 - Processamento de cerâmicas de SiC

4.6.1- Conformação

O objetivo da conformação de pós é a sua consolidação em um formato pré-determinado por uma matriz, por meio da aplicação de uma carga tal que haja resistência mecânica suficiente para o manuseio do corpo. Este material compactado é chamado de corpo a verde e a sua resistência mecânica é originada pelo amarramento mecânico entre as irregularidades das superfícies das partículas [30,31]. A resistência mecânica a verde de um compacto pode aumentar pelo aumento da rugosidade superficial das partículas criando mais sítios de amarramento mecânico e gerando maior área de ligação entre essas partículas, assim como pelo aumento da pressão de compactação [31,32].

Um parâmetro muito importante avaliado na etapa de compactação, e que têm influências críticas durante a sinterização é a massa específica a verde do compacto. Corpos com alta densidade relativa a verde são requeridos para facilitar os mecanismos de sinterização, e a densidade a verde obtida está diretamente ligada ao tipo de técnica empregada na compactação do corpo cerâmico [31].

Durante a etapa de compactação ocorre a redução da porosidade entre as partículas, resultando, ao término, na microestrutura do compacto a verde. Esta redução de volume se dá através mecanismos, listados abaixo [33]:

a) do deslocamento e reordenação das partículas;

b) fragmentação das partículas;

A forma de aplicação de carga por prensagem sobre o pó define a técnica a ser utilizada no processo de compactação. Distinguem-se duas modalidades de prensagem: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Na primeira, a compactação do pó se realiza em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de punções rígidos. É utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem. Se a espessura da peça que se deseja obter é pequena e sua geometria é simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido (ação simples), ilustrado na figura 4.5 a). Por outro lado, para conseguir peças de grande espessura e geometria complexa, com uniformidade de compactação, é indispensável que a prensagem seja feita nos dois sentidos (dupla ação), ilustrado na figura 4.5 b), ou então que se empregue um molde complexo com múltiplos punções [34].

O atrito entre as partículas do pó e entre a superfície do molde impedem que a pressão, aplicada a uma ou mais das superfícies da peça, seja integralmente transmitida e de forma uniforme a todas as regiões da peça, o que provoca a existência de gradientes de densidade nos corpos conformados.

Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado, mostrado na figura 4.5. Este procedimento assegura uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde. É empregado na fabricação de peças de formas complexas, que apresentem relevos em duas ou mais direções, ou em peças onde uma das dimensões é muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras [34]

Figura 4.5 – Desenho esquemático da prensagem uniaxial com a) simples ação de pistão, b) dupla ação de pistão e c) prensagem isostática a frio.

4.7 - Sinterização

O processo de sinterização pode ser entendido como um processo térmico cujo objetivo principal é produzir uma forte união entre partículas. A sinterização pode ocorrer a temperaturas abaixo do ponto de fusão do material cerâmico por meio do transporte difusional de átomos, com a formação de uma fase líquida, fase esta formada a partir da utilização de aditivos, que se fundem a temperaturas inferiores às da temperatura de sinterização do material base [30,32].

A sinterização pode ocorrer na presença ou não de fase líquida. Na sinterização via fase líquida, as composições e temperatura de sinterização são escolhidas para que haja formação de líquido durante o processo, como mostrado esquematicamente na figura 4.6. Na ausência de fase líquida, é chamada de sinterização via fase sólida.

Figura 4.6 – Ilustração esquemática mostrando em a) sinterização via fase sólida e em b) sinterização via fase líquida [35].

Um outro processo de sinterização utilizado em algumas cerâmicas, é chamado sinterização em duas etapas, do inglês, TSS (Two-Step Sintering). Durante a sinterização, o primeiro patamar do ciclo de sinterização deve ser em uma alta temperatura, o suficiente para a densidade relativa do material atingir aproximadamente 75% da densidade teórica. Em um segundo passo é necessário uma temperatura para manter a densificação do material até o final da sinterização, mas evitando o crescimento de grãos. A sinterização TSS é utilizada para aumentar a taxa de aquecimento na sinterização, mas evitando o crescimento de grão a fim de obter um material com melhores propriedades mecânicas, térmicas, elétricas no material [36].

4.7. 1 – Sinterização via fase líquida.

O termo sinterização via fase líquida é utilizada para descrever o processo de sinterização em que a composição dos sólidos iniciais devem resultar na formação de um líquido durante o aquecimento. Possui uma grande importância comercial já que muitos produtos cerâmicos são fabricados por esta rota, incluindo ferritas magnéticas, cerâmicas covalentes como o nitreto de silício, capacitores ferroelétricos e abrasivos, além de outros. Até mesmo em produtos ditos sinterizados por fase sólida, tem-se mostrado que em muitos casos a presença de fase líquida no contorno de grão contribui para a densificação do produto final [37].

A sinterização via fase líquida (SFL) oferece duas significantes vantagens em relação à fase sólida. Primeiro, é muito mais rápida, e segundo, resulta numa densificação uniforme. A presença da fase líquida reduz o atrito entre as partículas e introduz forças capilares que auxiliam na dissolução e rearranjo de partículas sólidas [34].

Baixo ângulo de contato e diedral, e alta solubilidade do sólido no líquido são essenciais para uma alta densificação. O processo normalmente é dito por três estágios, onde em cada estágio ocorre um mecanismo dominante. Os mecanismos são:

- Estágio 1: rearranjo;
- Estágio 2: solução-precipitação;
- Estágio 3: sinterização via estado sólido [37].

Comparado a sinterização via fase sólida, a presença da fase líquida leva ao aumento da densificação através do aumento do empacotamento das partículas sólidas e aumento de transporte de massa no líquido.

- Aumento do rearranjo: O atrito entre as partículas é significativamente menor, assim o rearranjo é mais fácil sobre tensão compressiva exercida pelo líquido.
- Aumento do transporte de massa: Na sinterização via fase sólida, por exemplo, a difusão pelo contorno de grão, um parâmetro importante que controla a taxa de difusão é o produto da difusão pelo controle de grão (D_{gb}) e a espessura do contorno de grão (δ_{gb}). Na sinterização via fase líquida, o parâmetro correspondente é produto do coeficiente de difusão dos átomos de soluto no líquido (D_L) e a espessura da camada de líquido (δ_L). Como δ_L é normalmente maior que δ_{gb} , a difusão através do líquido é muito mais rápida que a difusão no sólido [36].

4.7.1.1 Vantagens e desvantagens da sinterização via fase líquida.

As maiores vantagens da SFL, como dito anteriormente, são o aumento da densificação levando a um produto de alta densidade e a economia no processo devido a uma menor temperatura de sinterização. Entretanto, o uso do líquido durante a sinterização não trás apenas vantagens. A fase formada a partir do líquido normalmente se encontra no contorno de grão durante o resfriamento, logo, a fase no contorno de grão pode causar diminuição das propriedades do produto final. Um exemplo importante é a produção de cerâmicas estruturais para aplicações em altas temperaturas, em que a fase no contorno de grão pode amolecer prematuramente, causando redução da resistência a fluência do sólido [36].

4.7.1.2.- Fase líquida.

O compacto utilizado na sinterização via fase líquida é normalmente produzido a partir da mistura de pós: um componente majoritário e o aditivo. No aquecimento, o aditivo funde ou reage com uma pequena parte da fase majoritária formando um líquido eutético. Para sistemas que dependem da formação do líquido eutético, os diagramas de

fases possuem um papel importante na seleção do aditivo e a escolha das condições da sinterização [36].

4.7.1.3 - Termodinâmica e fatores cinéticos da SFL.

Durante a sinterização via fase líquida das cerâmicas, alguns parâmetros contribuem para que haja uma boa densificação do material. Um bom molhamento do líquido formado durante o aquecimento no sólido e sua penetração nos contornos de grão, além de uma boa solubilidade do sólido no líquido auxiliam nos processos difusionais que levam a densificação das cerâmicas. A seguir serão discutidos alguns destes fatores que devem ser observados na sinterização via fase líquida.

A) - Energia de superfície e ângulo de contato

A molhabilidade é uma propriedade que depende exclusivamente do balanço das energias interfaciais sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás. A superfície de um sistema tem sempre um excesso de energia comparado a seu interior. A energia de superfície (γ) propriedade intrínseca de cada material, é definida como um aumento da energia livre no sistema por unidade de nova área superficial criada [19,32].

A figura 4.7 mostra duas interfaces: a área de interface sólido-vapor (A^{SV}) e da interface líquido-vapor (A^{LV}), cada superfície possuem as energias γ^{SV} e γ^{LV}

Figura 4.7 – Representação da molhabilidade (a) antes do contato sólido-líquido, b) depois do contato sólido-líquido [38].

Quando um líquido é colocado em uma superfície sólida, ele irá se espalhar molhando a superfície ou ficará em forma de uma gota. Assumindo que o líquido molha e se espalha sobre a superfície sólida, figura 4.7b), a interface sólido/vapor (γ^{SV}) do sistema será eliminada com formação de uma nova área sólido-líquido (A^{SL}) associada a uma energia de interface γ^{SL} . De acordo com a figura 4.7, a equação de energia livre do sistema podem ser descritas, em que G_1 e G_2 são energias livre de Gibbs antes e depois do molhamento:

$$G_1 = A^{LV} \cdot \gamma^{LV} + A^{SV} \cdot \gamma^{SV} \quad \text{e} \quad G_2 = A^{SV} \cdot \gamma^{SV} + A^{LV} \cdot \gamma^{LV} + A^{SL} \cdot \gamma^{SL} \quad (3)$$

Assumindo $A^{SL}=1$, e calculando a variação da energia livre:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \gamma^{SL} - \gamma^{SV} - \gamma^{LV} \quad (4)$$

As variáveis γ^{SL} e γ^{SV} são difíceis de serem determinadas, mas baseando-se na figura 4.7 b), a variação da energia livre de Gibbs pode ser calculada em função de γ^{SV} . No equilíbrio, em que θ é o ângulo de contato do sistema, têm-se:

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cdot \cos \theta \quad (5)$$

$$\gamma^{SL} - \gamma^{SV} = -\gamma^{LV} \cdot \cos \theta \quad (6)$$

Da equação 4 e 6, têm-se:

$$\Delta G = -\gamma^{LV} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (7)$$

A equação 7 mostra que quando θ possuir baixos valores, a variação da energia livre de Gibbs diminui, aumentando a molhabilidade do sistema [19,32]. A figura 4.8 ilustra o aumento da molhabilidade com a diminuição do ângulo de contato.

Figura 4.8 – Ângulo de contato entre sólido e líquido [35].

Uma condição necessária para a sinterização via fase líquida ocorrer é que o ângulo de contato deve estar entre 0 e 90°, onde o sistema está sendo molhado [35].

B) - Ângulo diedral

A completa penetração do líquido nos contornos de grãos é importante para a densificação da cerâmica e para o desenvolvimento microestrutural final. Considere um líquido em contato com os cantos dos grãos como mostrado na figura 4.9 para uma situação bidimensional [36]. O ângulo diedral (Ψ) é definido como o ângulo entre as tensões interfaciais sólido/líquido. A equação 8 é obtida aplicando o balanço de forças, em que γ_{ss} é a energia de superfície sólido/sólido ou a de contorno de grão.

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos (\Psi/2) \quad (8)$$

Figura 4.9- Ângulo diedral entre sólidos e líquidos [36].

Baixos ângulos diedrais indicam uma boa penetração do líquido formado nos contornos de grãos do material, auxiliando na densificação das cerâmicas.

C) - Efeito da solubilidade

Dois efeitos devem ser distinguidos: a solubilidade do líquido no sólido (S_A) e a solubilidade do sólido no líquido (S_B). Uma boa solubilidade do sólido no líquido leva a densificação e é essencial na sinterização via fase líquida. Já uma alta solubilidade do líquido no sólido deve ser evitada, pois leva a uma fase de líquido transiente e pode haver colapso do material. O efeito da solubilidade na densificação e na expansão do compacto é ilustrado na figura 4.10.

Figura 4.10– Figura esquemática do efeito da solubilidade na densificação [35].

O tamanho da partícula afeta sua solubilidade. A equação 9 mostra a relação entre a concentração de soluto com o raio da partícula, e adotando a solubilidade como equivalente a concentração, têm-se:

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = \frac{2\gamma_{sl}\Omega}{kTa} \quad (9)$$

em que S é a solubilidade da partícula com raio “a” no líquido, S₀ é a solubilidade de equilíbrio do sólido no líquido numa interface plana, γ_{sl} é a energia específica da interface sólido-líquido, Ω é o volume atômico, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura na escala absoluta. De acordo com a equação, a solubilidade aumenta com a diminuição do raio da partícula, então o transporte de massa irá ocorrer de partículas menores para as maiores. Além disso, partículas rugosas possuem baixo raio de curvatura e tendem a se dissolver [36].

D) - Forças capilares

Quando sólidos e líquidos estão presentes, forças capilares resultantes da tensão superficial são geradas. Estas forças podem gerar forças atrativas intensas entre partículas vizinhas, que quando combinado com o poder de lubrificante do líquido, pode levar a um rápido e significativo rearranjo e densificação da cerâmica. A origem dessa força atrativa é devido a força exercida pela diferença de pressão através de um menisco resultando numa curvatura e a componente da energia superficial líquido/vapor normal a duas superfícies [35].

Para um líquido que molha completamente um sólido, a diferença de pressão de um líquido é dado pela relação da energia superficial líquido-vapor e a dimensão da partícula, dado pela equação 10, que leva uma alta tensão compressiva nas partículas:

$$\Delta p = \frac{-2\gamma_{lv}}{r} \quad (10)$$

Geralmente, a magnitude e a natureza da tensão irá depender de vários fatores como o ângulo de contato, o volume de líquido, a separação entre as partículas e seu tamanho. Para estimar como essas variáveis influenciam as forças capilares exercidas pelo líquido, considere um modelo idealizado de duas esferas de mesmo raio, a , separadas por uma distância h pelo líquido com um ângulo de contato θ , ilustrado na figura 4.11. Em uma aproximação utilizada, assume-se o menisco como parte de uma circunferência, e a diferença de pressão através do menisco líquido-vapor é dado por:

$$\Delta p = \gamma_{lv} \left(\frac{1}{Y} - \frac{1}{r} \right) \quad (11)$$

Em que Y e r são os raios de curvatura principais do menisco.

Figura 4.11 - Parâmetros geométricos para um modelo idealizado de duas esferas separadas por uma “ponte” de líquido [36].

A força compressiva F entre as duas partículas devido à presença do líquido é expressa como a soma das forças devido à diferença de pressão entre o líquido e a atmosfera externa, F_1 , e a tensão superficial do líquido, F_2 [36]. Logo, no ponto A da figura 4.11, a equação de forças é dada por:

$$F = -\pi X^2 \Delta p + 2\pi X \gamma_{lv} \cos \beta \quad (12)$$

Em que F é dado positivo quando a força é compressiva.[36]. A figura 4.12 mostra o cálculo da variação da pressão compressiva entre duas partículas com ângulo diedral ψ , e ângulo de molhamento θ para um distanciamento entre partículas $h=0$. É mostrado que a pressão compressiva aumenta com a diminuição de ψ e θ .

Figura 4.12 – Variação da força atrativa com o ângulo de contato para vários ângulos de molhamento. (ADAPTADO) [39].

4.7.1.4- Mecanismos da sinterização via fase líquida

Após a fusão, o líquido irá penetrar entre as partículas e exercer uma força atrativa, aproximando-as. A combinação destas forças e o efeito lubrificante do líquido que penetra entre as partículas, leva a três estágios, com mecanismos que operam sequencialmente:

- Rearranjo de partículas:

A densificação resulta do rearranjo de partículas sobre influência de forças de capilaridade e o preenchimento de poros pela fase líquida. Este processo é muito rápido, e durante os estágios iniciais de sinterização, o líquido escoar e preenche completamente os pequenos poros entre as partículas.

- Solução e Reprecipitação:

No momento que há a interação entre as partículas, as forças de capilaridade geradas aumentam o potencial químico dos átomos no ponto de contato em relação as áreas que não estão em contato. O gradiente de potencial químico induz a dissolução de átomos do ponto de contato e sua reprecipitação longe das áreas entre as duas partículas, que naturalmente leva a retração e densificação. Ainda mais, a cinética de densificação será muito mais rápida que na sinterização via fase sólida, porque a difusão agora está ocorrendo no líquido, em que a difusividade é maior do que no estado sólido. Obviamente,

para que este processo ocorra, deve haver molhamento e solubilidade do sólido no líquido, não ao contrário.

- Sinterização via estado sólido

Uma vez que um corpo rígido é formado, a sinterização via fase líquida termina e a sinterização via estado sólido inicia, com taxas de retração e densificação significativamente reduzidas [35].

Uma típica curva esquemática de retração para as três fases de sinterização é mostrada na figura 4.13. Em relação aos outros dois processos, o rearranjo de partículas é mais rápido, nos primeiros minutos do processo. Os outros dois processos ocorrem em tempos mais longos, já que dependem dos processos difusionais entre o líquido e o sólido.

Figura 4.13 – Curva esquemática dos três estágios que ocorrem durante a SFL [35].

A rápida densificação que ocorre durante a sinterização via fase líquida depende das seguintes condições:

- Deve haver uma apreciável solubilidade do sólido no líquido, para que haja transferência do material longe da área de contato.
- Como a pressão de capilaridade é proporcional a $1/r$, em que r é o raio da partícula, partículas finas possuem maiores pressões capilares, aumentando a taxa de densificação.
- Deve haver molhamento do líquido no sólido.
- Quantidade de líquido suficiente para o molhamento da fase sólida.

Claramente, a sinterização via fase líquida em cerâmicas é mais favorável em termos de empacotamento, rapidez e conseqüentemente mais econômica do que a por fase sólida. De fato, muitas cerâmicas comerciais são sinterizadas via fase líquida. Se as propriedades necessárias não são negativamente afetadas pela presença da fase proveniente do líquido, é a rota preferencial [35].

4.8 - Sistema de aditivos – $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Como aditivos de sinterização via fase líquida muitos óxidos já foram estudados [40-44]. Alguns destes sistemas de aditivos não possuem diagrama de fases disponíveis, como por exemplo, $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para a determinação do ponto eutético deste sistema, importante para a determinação do ciclo de sinterização, optou-se por tomar como base e ponto de partida os sistemas conhecidos, por exemplo, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$. Para se ter uma idéia do comportamento desses sistemas, a figura 4.14 mostra diagramas de fases para $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$. Percebe-se que os sistemas são bastante parecidos, sendo possível estimar valores para os sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_2\text{O}_3$ desconhecidos com boa aproximação.

Na figura 4.14 d), no diagrama calculado de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, identifica-se como o eutético com menor temperatura o de fração molar de aproximadamente 0,8 (indicado pela reta na cor vermelha) valor que será utilizado para os cálculos de massa das amostras a serem sinterizadas. Em um estudo recente, os dois sistemas de aditivos se mostraram promissores na sinterização de cerâmicas de SiC, com baixos ângulos de contato, e mostrando que a composição utilizada neste trabalho, citada acima, se aproxima da composição real eutética [45].

Para os dois sistemas propostos, o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ não possui diagrama de fases. Por este motivo, serão produzidas inicialmente misturas com composições supostamente próximas das eutéticas tomando como base o diagrama de fases do sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, com a investigação da temperatura de fusão do sistema de aditivos utilizando a norma DIN 51730 [46].

Figura 4.14 - Diagramas de fases para os sistemas: (a) Al_2O_3 - Y_2O_3 [38], (b) Al_2O_3 - La_2O_3 [42], (c), Al_2O_3 - Sm_2O_3 [43] e (d) Al_2O_3 - Yb_2O_3 (calculado) [44].

4.9 - Tenacidade à fratura

Tenacidade à fratura é a medida da resistência de um material à fratura frágil quando uma trinca está presente [47]. Métodos que meçam a tenacidade à fratura dos materiais são necessários para a segurança de projetos e análise de falhas.

A resistência de um material frágil é controlada por sua microestrutura, a presença de defeitos, incluindo trincas ou defeitos na superfície da amostra a ser ensaiada. A razão

para isto é a redução da ductilidade e capacidade de aliviar o estresse pelo escoamento plástico nas cerâmicas (pelo menos em baixas temperaturas). A resistência é usualmente tratada em termos das interações locais entre a força aplicada, e a característica da microestrutura que permita que essa tensão se torne ampliada, na medida em que a quebra das ligações seja possível. Uma importante equação [48,49] relaciona a tensão crítica para a falha, σ_{crit} , módulo de Young (E), tamanho do defeito (c), e a energia da superfície da fratura (γ) mostrada na equação 13 [15].

$$\sigma_{crit} = \left(\frac{2E\gamma_i}{\pi c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Como uma medida da tensão real na ponta da trinca ou de outro defeito, o fator da intensidade da tensão (K) é um parâmetro do material. Para um material contendo uma trinca, carregado uniaxialmente e normal a trinca, o modo de abertura da trinca (modo I), K_I , é relacionado com a tensão aplicada ao material:

$$K_I = \sigma Y c^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Em que Y é um parâmetro numérico relacionado com a geometria do carregamento e formato da trinca, e c é o comprimento da trinca (ou metade do comprimento de uma trinca elipsóide interna). Na prática “c” é muitas vezes considerado como sendo simplesmente a dimensão da falha, que às vezes não é tão facilmente identificado na microestrutura [15].

A carga (σ_{crit}) onde a falha ocorre pela rápida propagação da trinca é em função das propriedades físicas do material, como expressado em K, e a dimensão do maior concentrador de tensão. A relação é comumente escrita como uma forma da equação de Griffith:

$$\sigma_{crit} = \frac{1}{Y} \left(\frac{2E\gamma}{c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

Que freqüentemente é expresso de forma mais simples como:

$$\sigma_{crit} = \frac{1}{Y} \frac{K_{IC}}{c^{\frac{1}{2}}} \quad (16)$$

Em que K_{IC} para o modo tipo I, agora a fator de intensidade de tensão crítica é $(2E\gamma_i)^{\frac{1}{2}}$. Estas equações mostram a importância da dimensão “c” do defeito que causa a fratura do material [15].

Na prática, os valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) são considerados como uma propriedade do material, e são usados como uma medida da capacidade do material de suportar falhas, e outros danos. Quanto maior o K_{IC} , uma maior tensão é necessária para causar falhas para um defeito de tamanho específico. A maioria das cerâmicas policristalinas em temperatura ambiente possuem K_{IC} na ordem de 2-5 MPa.m^{1/2}, com algumas exceções, como a transformação da zircônia que pode chegar a valores de 12 MPa.m^{1/2} ou mais. Entretanto, até mesmo esses materiais com altos valores de tenacidade ainda são muito pequenos quando comparados com os metais, como os aços e ligas de titânio, que em temperatura ambiente possuem valores entre 40-60 MPa.m^{1/2} [15].

Os principais métodos existentes atualmente para a determinação da tenacidade à fratura são listados a seguir: **IF** (Indentation Fracture) [50-64], **IS** (Indentation Strength) [53-55,62,64], **CNB** (Chevron Notch Beam) [53,54,63,65-69], **SCF** (Surface Crack in Flexure) [53,54,62,63,66,67,70], **SEPB** (Single Edge Precracked Beam) [51-54,62,64,54,68,71,72], **SENB** (Single Edged Notched Beam) [52,65,67,71], **SEVNB** (Single Edge V-Notch Beam) [47,62,53,55,56,60,62,63,66,68,69,71,73-78].

Os métodos IF e IS são baseados em constantes empíricas para determinar K_{IC} e são menos rigorosos sob o ponto de vista teórico da mecânica da fratura que os outros métodos [62-64]. Já o método CN (Chevron Notch) é também uma técnica com resultados confiáveis. A vantagem mais importante deste método é que não é necessária a medição do comprimento da trinca. Porém, sua desvantagem é seu difícil entalhe. Também, este método não é sempre bem sucedido em obter trincas estáveis. O método CVN (Chevron V Notch) é um aperfeiçoamento do método CN, que é preciso um entalhe em V com um pequeno raio [68].

O método SEPB (Single Edge Precracked Beam) é uma técnica confiável para avaliação de K_{IC} . Tem como vantagem a reprodutibilidade dos resultados em cerâmicas estruturais. Este método requer uma pré-trinca decorrente de um indentador Vickers ou a partir de um entalhe. Entretanto, este método tem como desvantagem:

- a necessidade de visualização da frente da trinca;
- uma pré-trinca pode ser difícil de ser induzida em algumas cerâmicas
- K_{IC} pode ser super-estimada se o material possui uma curva-R ascendente;

O método SENB (Single Edge Notch Beam) é largamente utilizado para determinação da tenacidade à fratura devido ao seu simples conceito, procedimento e aplicabilidade em vários materiais. Entretanto, a avaliação da tenacidade à fratura por este método depende do raio do entalhe das amostras.

A figura 4.15 e a tabela 3 mostram os métodos convencionais para a medição da tenacidade à fratura.

Figura 4.15 - Amostras do método SEVNB: a) flexão em três pontos e b) flexão em quatro pontos [66].

Tabela 3 - Métodos convencionais para avaliação da tenacidade à fratura.

Amostra	Amostra e superfície de fratura	Amostra	Amostra e superfície de fratura
	SEP (single edge precracked beam)		SCF (surface crack in flexure)
	SENB (single edge notched beam)		IS (indentation strength)
	CNB (chevron notched beam)		IF (indentation fracture)

4.9.1 – Método “IF” (Indentation Fracture)

O método IF é utilizado em amostras com pequenas dimensões , sendo necessário uma certa dureza do indentador para a determinação dos valores de K_{IC} . Infelizmente, como é mostrado por Evans [79], o método e suas muitas variações são apenas uma aproximação e não proporciona dados da resistência à fratura qualitativos rigorosos para relacionar tenacidade e microestrutura.

Portanto, muitos resultados questionáveis, inconsistentes e até errôneos podem ser encontrados em dados publicados. Como resultado, muitos pesquisadores não confiam neste teste para determinar K_{IC} e evitam a medição ou a aplicação de dados por este método [53].

No método IF, falhas com tamanhos controlados, formas e posições são introduzidas nas amostras, permitindo assim a caracterização do processo de fratura. Esta técnica requer uma medição direta do tamanho da trinca radial/mediana (ou seja, trincas Halfpenny) ou Palmqvist obtida da indentação Vickers com cargas acima da carga crítica (P_c), com início de fissuras ao redor do indentador. Comparado com testes de fraturas mecânicas convencionais, a principal desvantagem da técnica é a dispersão, de 30 a 40%, nos resultados obtidos. Isto é devido a campos de tensões residuais associados com a geração da trinca [57,75].

Outros fenômenos que geram discrepância dos resultados são:

- Dependência da geometria da trinca durante a carga aplicada no indentador e as propriedades do material a ser testado;
- Efeitos de deformação/comportamento de fratura não ideais, como trincas laterais, crescimento subcrítico de trincas ou transformação de fase devido a indentação [80];

Também, assume-se que o sistema de trincas produzidas é do tipo radial/mediana ou Palmqvist, mostradas na figura 4.16.

Figura 4.16 - Trincas formadas a partir do indentador Vickers [49].

Durante o carregamento e descarregamento do indentador Vickers, duas trincas perpendiculares são iniciadas em regiões profundas da zona de deformação que propagarão para a superfície do material. A tenacidade pode ser avaliada em função do comprimento da trinca, dureza e módulo de Young. O indentador Vickers teoricamente pode ser utilizado em qualquer material, não importando sua geometria, apenas uma superfície polida do material (menos que 1 mm^2) é necessário [51].

Os modelos de tenacidade, baseados no desenvolvimento de trincas governadas pelo campo de tensão elástico-plástico produzido pela aplicação de uma carga, são usualmente classificados de acordo com a forma geométrica da trinca abaixo da indentação, em dois sistemas principais:

a) *Sistema radial mediano ou sistema mediano ("half-penny")*: Trincas que se formam como resultado de indentação Vickers, chegam a superfície como radial mediana. Neste sistema, a força motriz para o campo de tensão da trinca é formada por uma componente elástica, responsável pelo crescimento da trinca durante o carregamento, e uma componente plástica, responsável pela extensão da trinca superficial durante o descarregamento. A uma dada carga crítica de indentação, uma trinca inicia-se abaixo do ponto de contato devido à geração de uma componente de tensão trativa. A trinca que se forma abaixo da superfície é comumente referida como trinca mediana. Para o indentador piramidal Vickers, a trinca mediana aparece na forma de duas trincas circulares mutuamente perpendiculares e na direção paralela às diagonais da indentação. Quando a carga é retirada e o indentador é removido, as trincas medianas de subsuperfície tornam-se instáveis e propagam-se na direção da superfície indentada dando assim origem às trincas radiais [83].

b) *Sistema Palmqvist*: trincas radiais que se formam durante o carregamento localizado causado por deformação plástica associada ao contato com o indentador. Em alguns materiais frágeis, em corpos de prova com superfície polida e com tenacidade relativamente alta, trincas de superfície radiais rasas, conhecidas como trincas de Palmqvist podem se formar a cargas de indentação relativamente baixas antes da trinca mediana de subsuperfície [83].

Uma maneira simples de diferenciar as trincas “half-penny” ou radial/mediana da trinca Palmqvist é o polimento superficial das amostras após a impressão do indentador. As trincas “half-penny” permanecem conectadas aos vértices da diagonal enquanto que as trincas do tipo Palmqvist se separam da diagonal, como pode ser visto na figura 4.17 [80].

Figura 4.17 - Diferença entre sistema radial/mediano e Palmqvist após polimento da superfície. [81]

Outra maneira de distinguir o sistema de trinca é pela razão entre o comprimento da trinca e da indentação, mostrado na figura 4.18. De acordo com Wang, J. et al. [80], que se baseou no estudo de Niihara et al., a trinca Palmqvist pode ser observada quando c/a for menor que 2,5 e a trinca “Half-penny” quando a razão c/a for maior que 2,5.

Figura 4.18 - Figura esquemática da impressão produzida por um indentador Vickers [83].

A dificuldade na técnica está na avaliação do comprimento da trinca e na seleção de uma fórmula satisfatória entre as inúmeras formulas propostas para o calculo de K_{IC} . Essas equações empíricas se dividem em três grupos:

- As trincas formadas pelo indentador Vickers são do tipo radial/mediana, as vezes referidas como Half-Penny, figura 4.16.
- Ocorre a formação de trincas radiais, Palmqvist, figura 4.16.
- Equações semi-empíricas são estabelecidas diretamente da análise dos dados da indentação e da fratura das amostras [80].

A tabela 4 mostra algumas equações utilizadas para o cálculo de K_{IC} a partir da indentação Vickers [83].

Tabela 4 - Equações para o cálculo de tenacidade à fratura [81].

	Equação proposta	Sistema de trincas
Antis et al	$K_{IC} = 0,016(E/H)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}$	Halfpenny
Casellas et al	$K_{IC} = 0,024(E/H)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}$	Halfpenny
Niihara et al	$K_{IC} = 0,129(c/a)^{\frac{3}{2}} (E\phi/H)^{\frac{2}{5}} (Ha^{0,5}/\phi)$	Halfpenny Para $c/a \geq 2,5$
Niihara et al	$K_{IC} = 0,035(l/a)^{\frac{3}{2}} (E\phi/H)^{\frac{2}{5}} \alpha (Ha^{0,5}/\phi)$	Palmqvist Para $0,25 \leq l/a \leq 2,5$
Laugier	$K_{IC} = 0,015P(a/l)^{\frac{1}{2}} (E/H)^{\frac{2}{3}} c^{\frac{3}{2}}$	Palmqvist
Evan e Charles	$K_{IC} = 0,0732(E/H)^{0,4} Ha^{0,5} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5}$	Halfpenny/Palmqvist

Em que:

K_{IC} = tenacidade à fratura do material ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$);

P = carga aplicada (N);

E = módulo de elasticidade do material (GPa) [84,85];

a = semi-diagonal da impressão Vickers (m);

l = comprimento da trinca (m);

c = l+ a (m);

H = dureza do material (GPa)

4.9.2- Método SEVNB (Single Edge V Notch Beam)

O método SEVNB é uma versão mais elaborada do método SENB que possui grande aceitabilidade [54,56]. Grandes esforços foram envidados no sentido de aprimorar o método SEVNB, mas só em 2008 foi editada uma norma que estabelece as diretrizes de execução do método, a norma ISO 23146:2008 [74]. Mesmo assim, ainda continua a discussão da aceitabilidade dessa norma para cerâmicas tenacificadas, como é o caso das cerâmicas a base de zircônia, como a ZrO_2 tetragonal estabilizada com ítria e materiais muito macios, na qual a trinca não se forma no entalhe em V. A própria norma não aconselha sua utilização para tais cerâmicas [74].

Com base na literatura, percebe-se que o método SEVNB é o que menos apresenta problemas tanto na medição quanto no cálculo de K_{IC} . A não utilização dessa técnica é a dificuldade em fazer o entalhe afinado, na forma de V, pois precisaria de discos muito finos. A figura 4.19 mostra a geometria da barra a ser entalhada, a geometria dos entalhes grosso e fino com seus respectivos ângulos, bem como uma amostra real entalhada para submissão ao teste SEVNB. Após o entalhamento das amostras, estas devem ser flexionadas a quatro pontos. Segundo a norma, também é possível a flexão em três pontos, porém há a dificuldade de alinhamento da barra nos roletes do dispositivo.

Na realidade a técnica SEVNB é a que apresenta mais vantagens do que desvantagens, podendo ser aplicada com muito sucesso, principalmente quando se dispõe de uma máquina para promover o entalhe fino usando uma lâmina de barbear [10,48,52,85,86]. Uma de suas vantagens é o pequeno número de amostras que são

necessárias para uma boa estatística [51] e os resultados de tenacidade à fratura se assemelham aos obtidos pelo método SEPB, onde se obtêm valores próximos dos reais, porém há a dificuldade de induzir uma pré trinca no material.

Figura 4.19 – Detalhes da amostra para a determinação da tenacidade à fratura pelos métodos SENB e SEVNB: (a) barra e suas respectivas dimensões [50], (b) geometria, dimensões e ângulos ideais para os entalhes quadrado e em V [50] e (c) fotografia de uma amostra real entalhada com disco (entalhe quase quadrado) e com lâmina de barbear usada como carreador da pasta de diamante para produção do entalhe final na forma de “V” [50].

Damani et al avaliaram a tenacidade à fratura de vários materiais com diferentes raios de entalhe e concluiu que a influência do efeito do entalhe é inevitável, e a fim de se obter resultados consistentes, o raio do entalhe deve ser abaixo de um valor crítico [78]. Kubler provou empiricamente que o valor de tenacidade pode ser considerado verdadeiro se o raio de curvatura do entalhe é menor que duas vezes o tamanho médio de grãos do material, confirmando as mesmas conclusões que Atzori e Lazarrin [53,74,87].

Para valores acima do raio crítico do entalhe, R_0 , observa-se que os valores de tenacidade à fratura crescem linearmente com $R^{1/2}$, em que R é o valor do raio do entalhe. Abaixo do valor crítico do raio do entalhe, a tenacidade é obtida independente do raio do entalhe. Matematicamente, expressa-se:

$$K_b = K_{IC} \quad R \leq 2d \quad (17)$$

$$K_b = K_{IC} + m(R - 2d)^{1/2} \quad R > 2d \quad (18)$$

Em que K_b é a medida de tenacidade à fratura medida experimentalmente, K_{IC} é o seu valor real, R é o raio do entalhe e d o tamanho de grão. A inclinação, m , pode ser

interpretada como a sensibilidade do material a superestimação da tenacidade à fratura [88]. A figura 4.20, ilustra a superestimação dos resultados de K_{IC} , em que ρ é o raio do entalhe.

A superestimação dos resultados também depende do tamanho da trinca propagada. Se a trinca propagar mais que $\Delta a^* = 1.5R_0$, o raio do entalhe não influencia mais nos resultados da tenacidade à fratura, onde Δa é o comprimento da trinca.

Figura 4.20- Superestimação do valor de K_{IC} com o aumento do raio do entalhe [88].

Devido às propriedades singulares do SiC e ainda da falta de domínio total sobre esse material, é importante investir em estudos para solução desses problemas para tornar essa cerâmica ainda mais usada. Também, não só para as cerâmicas de SiC, mas para outras, há necessidade de se firmar uma metodologia mais adequada para medição de K_{IC} .

4.10 - Tenacidade à fratura em cerâmicas de SiC

Muitas das aplicações envolvendo as cerâmicas, assim como as de SiC, estão limitadas devido aos baixos valores de tenacidade à fratura, limitando suas condições de serviço. Muitos estudos estão sendo feitos para otimizar os valores de K_{IC} em cerâmicas de SiC. A tabela 5 mostra trabalhos de alguns autores na medição de K_{IC} em SiC.

Zhou et al. [20] relacionou o raio catiônico do óxido de terras raras dopantes no SiC e suas propriedades mecânicas. O raio iônico da La^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} e Yb^{3+} são, respectivamente, 0,1061; 0,104; 0,0995; 0,0892 e 0,0858 nm. Como mostrado na tabela 4, K_{IC} diminui com a decréscimo do raio iônico das terras raras, e ainda, há o aumento do módulo de elasticidade e dureza. Isso acontece devido a diferentes composições químicas e

físicas da fase intergranular composta por Re-Si-Al-O-C. Shelby e Kohli [89] relataram que as propriedades físicas dos vidros compostos por aluminosilicatos, como a temperatura de transição vítrea e coeficiente de expansão térmica, variam linearmente com o raio iônico dos íons das terras raras. Similarmente, os íons de terras raras possuem uma função estrutural nesses vidros que constituem a fase intergranular nas cerâmicas de SiC. Como os íons RE^{3+} são trivalentes, seu campo de tensão varia de acordo com o raio iônico. Logo, quanto menor o raio a estrutura vítrea se torna mais compacta e “rígida”, consequentemente, produzindo uma fase intergranular mais forte, resultando em maiores módulos de elasticidade e dureza.

Tabela 5 - Tenacidade à fratura de cerâmicas de SiC

Autor	Aditivo de sinterização	Condições de sinterização	Técnica	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Strecker et al. [49]*.	10 wt% AlN-Y ₂ O ₃	2080°C /1 h/N ₂	SEVNB	4,18
			IF	6,60
Hirata et al. [23]*. Obs: menor que 10 wt%	Al ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃	Prensagem isostática a quente 39 MPa/ 1950°C/ 2 h/ Ar	SEVNB	5,10
	Al ₂ O ₃ -Gd ₂ O ₃		SEVNB	4,50
Balestra,R. [19].	10 wt% Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	1950°C/ 1h/ Ar	SEVNB	5,98 ± 0,54
			IF	6,04 ± 0,62
Zhou et al. [20].	5 wt% Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	Prensagem isostática a quente 40 MPa/ 1800°C/ 1 h/ Ar	IF	4,2±0,2
	5 wt% Al ₂ O ₃ -Nd ₂ O ₃		IF	3,9±0,1
	5 wt% Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃		IF	3,7±0,1
	5 wt% Al ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃		IF	3,4±0,1

* Nos referidos artigos, não foram apresentados valores numéricos dos desvios dos resultados de tenacidade à fratura.

As diversas áreas de aplicação das cerâmicas de SiC motivou este estudo para aprimoramento das suas propriedades mecânicas, com a medição de K_{IC} e a implantação do método SEVNB na EEL/USP, método com resultados mais confiáveis, e utilizando como aditivos de SFL dois novos óxidos de terras raras.

5 METODOLOGIA

5.1 – Materiais

Para realização desse trabalho, foram usadas matérias-primas de alta pureza. Dentre estes materiais podem-se destacar os comercialmente disponíveis:

5.1.1. Carbetto de silício - SiC tipo GRADE BF-12 da Hermann C. Starck (HCST).

5.1.2. Óxido de alumínio - Al_2O_3 da BaikaloX, com 99,99% de pureza.

5.1.3. Óxido de itérbio - Yb_2O_3 da ABCR GmbH&Co.KG 99,9% de pureza.

5.1.4. Óxido de disprósio - Dy_2O_3 da ABCR GmbH&Co.KG, 99,9% de pureza.

5.1.5. Álcool isopropílico - isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$): tipo P. A. da Synth, pureza de 99,9%.

5.1.6. Argônio (Ar) gasoso: Tipo 5.0 analítico, fornecido pela Lide, com pureza mínima de 99,999%.

A tabela 6 apresenta as características do SiC usado, fornecido pelo fabricante Hermann C Starck.

Tabela 6 - Características do SiC BF12.

Característica	Unidade	Valor	Limite inferior	Limite superior
C	%	30,1	29,5	30,5
O	%	1,3	-	1,5
Al	%	0,02	-	0,05
Ca	%	0,00	-	0,01
Fe	%	0,01	-	0,05
B-SiC	%	95,7	95,0	-
Si livre	%	0,1	-	0,1
Superfície específica	M^2/g	11,4	11,0	13,0
Massa específica a verde ($1\text{t}/\text{cm}^2$)	g/cm^3	1,65	1,55	1,75
D90%	μm	1,8	-	-
D50%	μm	0,8	-	-
D10%	μm	0,26	-	-

5.2 - Métodos

Foram estudadas duas composições em termos de SiC e mistura de aditivos: uma com SiC+(Yb₂O₃/Al₂O₃), e outra com SiC+(Dy₂O₃/Al₂O₃). A quantidade de aditivos composta pela mistura eutética de (Al₂O₃+RE₂O₃) representa 10% do volume total, ou seja, 10% de aditivos e 90% de SiC.

Para isso foram feitas misturas de SiC com as respectivos óxidos, procurando trabalhar com composições eutéticas de menores pontos de fusão, com o propósito de sinterizar em temperaturas mais baixas para evitar uma série de reações de degradação do SiC [25,26].

5.2.1 – Preparação das misturas de aditivos com SiC

Primeiramente foram calculados, a partir do diagrama de fase do sistema Yb₂O₃/Al₂O₃, as composições (% massa) para os dois sistemas de aditivos. Como discutido anteriormente, os cálculos para o sistema Dy₂O₃/Al₂O₃ foram feitos com base no diagrama de fases do sistema Yb₂O₃/Al₂O₃. A tabela 7 mostra a composição % massa.

Tabela 7 – Composição eutética dos aditivos.

Composição (% massa)		
Matérias primas	Mistura com Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	Mistura com Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃
SiC	84,42	85,38
Al ₂ O ₃	8,97	8,61
Yb ₂ O ₃	6,61	-
Dy ₂ O ₃	-	6,01

Os pós das misturas de aditivos foram pesados em balança de precisão 0,001 g e em seguida misturados em moinho de atrição por 30 minutos a 1000 rpm, em meio de álcool isopropílico e bolas de nitreto de silício. Este processo foi repetido separadamente para os dois sistemas de aditivos, $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Em seguida, para cada sistema de aditivos, foi adicionado SiC ao moinho de atrição, em meio de álcool isopropílico, misturado por uma hora a 1000 rpm. Após o processo de mistura, a suspensão foi seca em um evaporador rotativo, com recuperação do álcool, a 90°C. Feita a secagem, o material foi desaglomerado em peneira ABNT 40.

5.2.2 - Compactação

Após elaboração das misturas $\text{SiC}+(\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$ e $\text{SiC}+(\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$, as mesmas foram compactadas em prensa uniaxial com dupla ação de pistões em matriz de aço ferramenta produzindo amostras com as seguintes dimensões: 65mm de comprimento, 6 mm de largura e 7 mm de altura. As amostras foram prensadas em 3 ciclos: 2 de 12 MPa por 10 segundos e um ciclo de 25 MPa por 1 minuto. Após a prensagem uniaxial as amostras foram prensadas isostaticamente a 300 MPa e 400 MPa. A prensagem uniaxial foi realizada no DEMAR/EEL/USP, e a isostática no DCTA/AMR-São José dos Campos.

5.2.3- Determinação do ponto de fusão dos aditivos e sinterização das misturas.

Para a determinação do ciclo de sinterização das amostras, primeiramente foi realizada experimentalmente, segundo a norma DIN 57130, a determinação do ponto de fusão dos sistemas $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Amostras dos dois sistemas de aditivos, $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, foram prensadas em matriz cilíndrica e levadas ao forno de resistência de grafite, Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20, até que houvesse sua fusão, tomando a forma de meia esfera, como descrito pela norma citada anteriormente. A evolução da forma da amostra foi acompanhada com uma câmera acoplada ao forno KODO CCD COLOUR com

lente objetiva 4/50 mm com anel adaptador e a um computador com placa de captura de imagem YC+ Mono, Matrox II.

Depois da prensagem isostática das amostras de SiC com os dois aditivos, estas foram sinterizadas, com dez amostras para cada condição de sinterização, em cadinho de grafite e envolvidas em uma cama protetora constituída de mistura de mesma composição das amostras, com pequena adição de nitreto de boro e grafite para evitar a sinterização dessa cama. As amostras foram sinterizadas no mesmo forno utilizado na determinação do ponto de fusão dos sistemas de aditivos. A atmosfera utilizada durante a sinterização foi vácuo, com injeção de argônio (Ar) a partir de 1000 °C, pois em trabalhos anteriores esta condição foi testada mostrando-se satisfatória. A cama protetora também foi escolhida em função da experiência anterior em sinterização de SiC e Si₃N₄ via fase líquida [19]. As composições, em % em massa, das matérias primas utilizadas na cama protetora estão descritas a seguir.

- 88% em massa da mistura SiC e aditivo (80% de SiC e 20% em massa de aditivo);
- 10% em massa de BN;
- 2% em massa de C;

Após a determinação do ponto de fusão do sistema de aditivos, de 1820°C para o sistema Dy₂O₃/Al₂O₃ e 1850°C para Yb₂O₃/Al₂O₃ mostrado detalhadamente nos resultados, foram propostos ciclos de sinterização a fim de obter uma maior densificação das amostras, com conseqüente diminuição da porosidade. Os ciclos são mostrados na tabela 8, com temperaturas acima a de fusão dos óxidos para que haja a formação de um líquido. Os ciclos identificados como 6 e 12, para os dois sistemas de aditivos, foram feitas a sinterização em dois passos, a chamada TSS [36].

Inicialmente as amostras foram aquecidas a vácuo, com taxa de aquecimento de 24 °C/min em todos os ciclos, com injeção de argônio a 1000°C. A taxa de aquecimento foi de 17°C/min e a de resfriamento de 34°C/min.

Com as amostras já sinterizadas, estas foram medidas com o auxílio de um paquímetro digital para a avaliação da retração linear.

Tabela 8 – Ciclos de sinterização para os dois sistemas de aditivos

Ciclo	Aditivo	Pressão	Patamar inferior	Patamar superior
1	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	300MPa	1850°C / 30 min	1900°C / 1h
2	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	300MPa	1850°C / 30 min	1950°C / 1h
3	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	300MPa	1850°C / 30 min	2000°C / 1h
4	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	400MPa	-	1950°C / 2h
5	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	400MPa	1850°C / 30 min	1950°C / 1h
6	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	400MPa	2000°C / 20 min	1900°C / 1h
7	Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	300MPa	1820°C / 30 min	1900°C / 1h
8	Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	300MPa	1820°C / 30 min	1950°C / 1h
9	Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	300MPa	1820°C / 30 min	2000°C / 1h
10	Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	400MPa	-	1950°C / 2h
11	Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	400MPa	1820°C / 30 min	1950°C / 1h
12	Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	400MPa	2000°C / 20 min	1900°C / 1h

5.2.4 – Retificação

Após a sinterização, as amostras foram coladas paralelamente em uma placa de aço e retificadas com rebolo diamantado D121, produzido pela “Winter”, em retificadora modelo Ferdimat TA42, obtida com recursos FAPESP projeto 2010/51925-6, nas dimensões de aproximadamente 50 mm de comprimento, 3 mm de largura e 4 mm de altura para determinação da tenacidade à fratura pelos método SEVNB de acordo com a norma ISO 23146:2008. Para a retificação e entalhe das amostras, estas foram coladas em uma placa metálica, devido à pequena dimensão das amostras. A figura 5.1 mostra as amostras sendo retificadas.

Figura 5.1- Retificadora utilizada para adequação da dimensão das amostras.

Após a retificação, as amostras foram entalhadas (entalhe grosso e fino) a partir de uma lâmina de barbear e pasta diamantada, em máquina fabricada pela empresa Equitecs/São Carlos em parceria com o Dr. Sebastião Ribeiro, mostrada na figura 5.2, para a determinação da tenacidade à fratura pelo método SEVNB. Segundo a norma, um conjunto de sete amostras foram coladas paralelamente em uma placa de aço para serem entalhadas com profundidade entre 0,8 e 1,2 mm, utilizando pastas diamantadas de 6 e 0,25 μm , pastas que se mostraram eficientes para entalhamento de SiC [86]. As amostras das extremidades não serão flexionadas, pois podem apresentar alguns defeitos no entalhamento. O entalhamento foi feito com velocidade da mesa de 130 deslocações por minuto com carga de 3 N.

Figura 5.2 – Máquina utilizada para entalhe com lâmina de barbear.

5.3 - Caracterização

As amostras a verde e sinterizadas foram submetidas às seguintes análises:

5.3.1 - Análise microestrutural

Os aspectos microestruturais dos materiais desenvolvidos nesse trabalho foram avaliados utilizando microscopia eletrônica de varredura (LEO 1450VP com WDS acoplado) na EEL/USP. Para observação da microestrutura, as amostras retificadas foram lixadas e polidas com suspensões de diamante de até 1 μm . Um dos desafios para a análise microestrutural do SiC foi a preparação da superfície das amostras a serem analisadas. Por este motivo, foram estudadas neste mesmo grupo de pesquisa outras formas de ataque superficial das amostras, com tetraborato de sódio, sendo pioneira no Brasil. O ataque mais eficiente foi aquele com taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/min até a temperatura de 770°C seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. Após o ataque, as amostras foram limpas em um ultrassom e metalizadas com ouro e analisadas por MEV. Para análise de MEV da fratura, as amostras após serem flexionadas, tiveram suas sessões metalizadas com ouro.

5.3.2 - Análise de fases cristalinas por difração de raios X

As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X, utilizando-se radiação Cu-K α com varredura entre 10° e 90°, aplicando-se passo de 0.05° e 3s de contagem em um difratômetro de raios X, Seifert ID 3003 com filtro de níquel, instalado no DEMAR/EEL/USP.

5.3.3 – Picnometria a gás.

Para resultados de densidades reais das amostras após sinterização, foram feitas no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/INPE, de Cachoeira Paulista, análises por picnometria a hélio no equipamento Ultrapyc modelo 1200e. Amostras sinterizadas foram fragmentadas em pilão de aço, até que suas partículas fossem passantes em peneiras de 325 “mesh” e até se obter aproximadamente 2,5 gramas de pó.

5.4 - Propriedades mecânicas

5.4.1 - Dureza

Para a determinação da dureza Vickers, foram realizadas cinco impressões Vickers nas superfícies de 5 amostras de um mesmo ciclo de sinterização, totalizando 25 impressões, nas quais as amostras já estavam embutidas e polidas.

A carga aplicada no ensaio de dureza (durômetro Buehler, no DEMAR) foi de 20 N, durante quinze segundos. As impressões foram feitas de modo que uma indentação fosse distante o suficiente para não sofrer influência da indentação anterior, afastadas uma das outras numa distância maior ou igual a três vezes o comprimento da trinca.

Após a medição das diagonais de impressão, foi calculada a dureza Vickers, a partir da equação seguinte:

$$HV = 0,1891488 * \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (19)$$

Em que:

HV = Dureza Vickers (GPa)

P = carga aplicada (N)

d = média aritmética do comprimento das duas diagonais (mm)

5.4.2 - Módulo de Elasticidade

O Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young foi determinado utilizando-se um método dinâmico não destrutivo de medição, baseado na vibração gerada por excitação por impulso, baseia-se na medição das frequências fundamentais de ressonância do material para determinar as suas propriedades elásticas. Foi feita no IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, em São Paulo, utilizando o equipamento GRINDOSONIC MK5 e o cálculo efetuado pelo software EMOD.

5.4.3 - Tenacidade à fratura

A seguir, são descritos os procedimentos experimentais para a determinação de K_{IC} pelo método SEVNB e IF.

5.4.3.1 - Método SEVNB (Single Edge V Notch Beam)

Foi utilizada a técnica da barra entalhada em V com posterior quebra em flexão a quatro pontos, chamada SEVNB. O objetivo foi a medição de K_{IC} das cerâmicas de mesma espécie, porém, com microestruturas diferentes, além do principal objetivo desse trabalho que foi a instalação da técnica SEVNB no DEMAR/EEL/USP, que inclusive é pioneira no Brasil segundo pesquisa na literatura atual. Existem poucos trabalhos aqui no Brasil enfocando a técnica SEVNB, sendo que alguns foram feitos sem a utilização do equipamento adequado para fazer o entalhe fino, e em outros casos, essa parte foi realizada no exterior [50]. Para determinação de K_{IC} por este método, grupos de sete amostras medindo 50 mm x 4 mm x 3 mm com superfícies retificadas foram coladas paralelamente em uma placa de aço, e entalhadas em “V” usando-se uma lâmina de barbear fixada em uma máquina especial, com movimento de vai e vem, e carregamento de 3 N. Para promover o escavamento do entalhe com a lâmina de barbear foi usado pasta de diamante de 6 e 0,25 μm , pois é o abrasivo que na realidade desgasta a cerâmica e produz um

entalhe fino, com o perfil em "V". Após o entalhe, foram feitas imagens no microscópio óptico ZEISS Axiovert 40MAT. Muitas tentativas de se fazer esse entalhe fino de maneira manual levou ao insucesso de vários trabalhos, pois dessa forma jamais se consegue perfeição nos entalhes.

Após o entalhamento as amostras foram submetidas à flexão em quatro pontos utilizando o dispositivo MTS 64205A-01 Bend Fixture, no DEMAR, com distância entre os roletes de 40 e 20 mm e uma máquina de ensaios rígida com grande precisão. Após quebra das amostras, os entalhes foram medidos utilizando uma lupa estereoscópica com régua graduada de precisão. O cálculo de K_{IC} foi realizado utilizando as seguintes equações [44,48,65]:

$$K_{IC,SEVNB} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \frac{(S_1 - S_2)}{W} \frac{3\sqrt{a}}{2(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}} Y^* \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{a}{W} \quad (21)$$

$$Y^* = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \quad (22)$$

em que: $K_{IC,SEVNB}$ é a tenacidade à fratura em $\text{MPa.m}^{1/2}$ no modo I determinada pelo método SEVNB, F é a carga de fratura em MN no instante da ruptura da barra entalhada e flexionada em 4 pontos, B é a espessura da amostra, W é a altura da amostra em metros, S_1 é a distância dos dois roletes mais distantes, S_2 é distância dos dois roletes mais próximos, α é a relação entre o tamanho (profundidade) do entalhe da amostra pela dimensão da altura da amostra e Y é o fator de forma. Em que B , W , S_1 , S_2 são valores medidos em metros.

A máquina de ensaios utilizada foi uma servo hidráulica da marca MTS, série 810, com célula de carga de 5 kN alocada no DEMAR. Os testes foram controlados pelo deslocamento do atuador, com velocidades de $800 \mu\text{m.min}^{-1}$.

5.4.3.2 - Método “IF” (Indentation Fracture)

Para a determinação da tenacidade à fratura por este método, $K_{IC,IF}$, foram realizadas 5 impressões Vickers , no microdurômetro Micromet 2004, nas superfícies de 5 amostras de um mesmo ciclo de sinterização, totalizando 25 impressões, nas quais já estavam lixadas e polidas.

A carga aplicada no ensaio foi de 20 N durante quinze segundos. As impressões foram feitas de modo que uma indentação fosse distante o suficiente para não sofrer influência da anterior. A partir das indentações, observadas no microscópio ótico ZEISS Axiovert 40MAT, as trincas provocadas pelo indentador foram medidas para o cálculo de $K_{IC,IF}$ [8,9,30], cujos resultados foram também comparados e correlacionados com os obtidos por SEVNB. De acordo com as impressões do indentador, foi calculada a relação c/a para os sistemas de trincas das amostras, com valores abaixo de 2,5, e de acordo com a literatura [81], o sistema de trinca encontrado é do tipo Palmqvist. Foi utilizada a equação de Niihara para o cálculo de K_{IC} para esse sistema de trincas, mostrada na tabela 3. Os resultados obtidos pelos dois métodos, IF e SEVNB, foram comparados.

6 RESULTADOS

6.1 – Determinação do ponto de fusão.

Após o acompanhamento do processo de aquecimento da mistura dos óxidos, foram encontrados valores de temperatura de fusão para o sistema $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1820°C, e 1850°C para $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. As figuras 6.1 e 6.2 mostram a progressão da mudança de forma da amostra cilíndrica até o formato de meia esfera para a determinação da temperatura de fusão dos dois sistemas de aditivos.

A temperatura de fusão encontrada na literatura para o diagrama de fases do sistema de aditivo $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [44], mostrado na figura 4.14, é de aproximadamente 1853°C, resultado que se aproxima com o encontrado neste trabalho. Já para o sistema com disprósia, como dito anteriormente, ainda não há diagrama de fases disponíveis para esse sistema de aditivos. É possível notar o bom molhamento dos dois sistemas de aditivos no SiC, com ângulo de molhamento diminuindo com o aumento da temperatura, indicando que os dois sistemas de aditivos são eficazes na densificação de cerâmicas de SiC.

Figura 6.1 – Evolução da forma da amostra prensada do sistema $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ em função da temperatura em (a) 1750 °C, (b) 1810 °C, (c) 1820 °C, (d) 1840 °C, e (e) 1880 °C [45].

Figura 6.2 – Evolução da forma da amostra prensada do sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ em função da temperatura em que a) 1834,6 °C, b) 1847,1 °C, c) 1847,1 °C, d) 1849,7 °C e e) 1849,7 °C [45].

6.2- Prensagem e densidade a verde.

No início do processo de conformação das amostras, na prensagem uniaxial com dupla ação de pistões, vários inconvenientes surgiram durante a desmoldagem das amostras. Primeiramente, utilizou-se na prensagem a pressão de 30 MPa durante um minuto, ocasionando defeitos das amostras durante sua desmoldagem, como a laminação das amostras.

Outras pressões foram testadas para eliminar o defeito durante a desmoldagem das amostras. O método mais eficiente encontrado, pela experiência do orientador, para a eliminação dos defeitos foi a prensagem em ciclos. Como já mencionado anteriormente a prensagem foi feita em três ciclos, dois de 12 MPa por 10 segundos e um ciclo de 25 MPa por 1 minuto. Com este ciclo, houve tempo suficiente para acomodação das partículas e a remoção de ar aprisionado no interior do molde, eliminando os defeitos nas amostras.

As tabelas 9 e 10 mostram as massa específica das amostras a verde prensadas isostaticamente a frio a 300 MPa e 400 MPa, para os dois sistemas de aditivos. Os valores indicam uma homogeneidade nos valores obtidos, entre 1,8 e 1,9 g/cm³. Para os dois

sistema de aditivos, não houve um aumento significativo na massa específica com o aumento da pressão de compactação de 300 para 400 MPa.

6.3 - Sinterização

Após a preparação das amostras, descrito anteriormente nos procedimentos experimentais, estas foram sinterizadas em forno tipo ASTRO, com diferentes ciclos de sinterização a fim de avaliar sua densificação e microestrutura, e conseqüentemente a avaliação da tenacidade à fratura pelos métodos SEVNB e IF.

As tabelas 9 e 10 mostram os resultados obtidos para os dois sistemas de aditivos. Para as tabelas, a $\rho_{mistura}$ foi calculada segundo a regra das misturas, obtendo os valores de 3,34 g/cm³ para SiC+Al₂O₃/Dy₂O₃ e 3,37 g/cm³ para SiC+Al₂O₃/Yb₂O₃.

Tabela 9 - Resultados obtidos de massa específica a verde, sinterizada e real para as amostras de SiC+Al₂O₃/Dy₂O₃.

SiC+Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃						
Ciclo de sinterização	Pressão de compactação	$\bar{\rho}_{verde}$ (g/cm ³)	$\frac{\bar{\rho}_{verde}}{\rho_{mistura}} \times 100$	$\bar{\rho}_{sint}$ (g/cm ³)	ρ_{real} (g/cm ³)	$\frac{\bar{\rho}_{sint}}{\rho_{real}} \times 100$
1900°C_1h	300 MPa	1,86±0,02	55,70%	3,20±0,05	3,46± 0,014	92,68%
1950°C_1h	300 MPa	1,88±0,05	56,28%	3,31±0,04	3,43±0,013	96,62%
2000°C_1h	300 MPa	1,86±0,02	55,83%	3,24±0,04	3,38±0,001	95,71%
1900°C_1h	400 MPa	1,90±0,03	57,12%	3,25±0,05	3,41±0,003	95,62%
1950°C_1h	400 MPa	1,89±0,03	56,58%	3,27±0,04	3,42±0,014	95,66%
1950°C_2h	400 MPa	1,88±0,03	56,28%	3,25±0,05	3,40±0,014	95,50%

Tabela 10 - Resultados obtidos de massa específica a verde, sinterizada e real para as amostras de SiC+Al₂O₃/Yb₂O₃.

SiC+Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃						
Ciclo de sinterização	Pressão de compactação	$\bar{\rho}_{\text{verde}}$ (g/cm ³)	$\frac{\bar{\rho}_{\text{verde}}}{\rho_{\text{mistura}}} \times 100$	$\bar{\rho}_{\text{sint}}$ (g/cm ³)	ρ_{real} (g/cm ³)	$\frac{\bar{\rho}_{\text{sint}}}{\rho_{\text{real}}} \times 100$
1900°C_1h	300 MPa	1,87±0,01	55,40%	3,26±0,06	3,42±0,001	95,34%
1950°C_1h	300 MPa	1,86±0,03	55,19%	3,27±0,01	3,40±0,014	96,00%
2000°C_1h	300 MPa	1,86±0,02	55,22%	3,31±0,04	3,46±0,018	95,80%
1900°C_1h	400 MPa	1,86±0,03	55,19%	3,32±0,06	3,45±0,008	96,43%
1950°C_1h	400 MPa	1,86±0,03	55,22%	3,35±0,38	3,43±0,009	97,66%
1950°C_2h	400 MPa	1,87±0,03	55,45%	3,34±0,01	3,46±0,017	96,24%

Em que:

$\bar{\rho}_{\text{verde}}$: massa específica média das amostras a verde, em g/cm³;

$\bar{\rho}_{\text{sint}}$: massa específica média das amostras sinterizadas, em g/cm³;

ρ_{real} : massa específica real, obtida por picnometria a hélio, em g/cm³;

$\frac{\bar{\rho}_{\text{verde}}}{\rho_{\text{mistura}}} \times 100$: densidade percentual média das amostras a verde;

$\frac{\bar{\rho}_{\text{sint}}}{\rho_{\text{real}}} \times 100$: densidade percentual média das amostras após sinterização;

Os resultados indicam uma maior densificação das amostras de SiC sinterizadas com o sistema de aditivos Al₂O₃/Yb₂O₃, chegando a 97,66%. Este resultado pode indicar uma maior molhabilidade deste sistema de aditivo no carbetto de silício, variável importante para bons resultados na sinterização via fase líquida, comparado ao sistema de aditivo Al₂O₃/Dy₂O₃. Para os dois sistemas de aditivos, para amostras prensadas a 300 e 400 MPa, a temperatura em que houve uma maior densificação foram aquelas sinterizadas a 1950°C por uma hora. Com o aumento do tempo de sinterização, para duas horas, houve diminuição da densificação, podendo ser devido a perda de massa por evaporação aumentando a porosidade nas amostras [25,26]. O mesmo pode ser verificado para as

amostras sinterizadas a 2000°C, com o início do aumento dos tamanhos dos poros nas amostras, devido a maior temperatura utilizada. Os resultados obtidos de densificação das cerâmicas de SiC, de aproximadamente 97%, são comparáveis aos valores obtidos com outros aditivos citados na tabela 2, mostrando a possibilidade de se obter cerâmicas densas com outros óxidos de terras raras.

Após a sinterização das amostras, figura 6.3, estas foram medidas a fim de avaliar a retração linear. Os resultados obtidos para os dois sistemas de aditivos são mostrados na tabela 11.

Figura 6.3 – Amostras de SiC após sinterização via fase líquida.

Tabela 11 - Retração linear das amostras sinterizadas

Ciclo de sinterização	Pressão de prensagem	Sistema de aditivo	Retração linear média (%)
1900 °C_1h	300 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	17,00 ± 0,11
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	17,00 ± 0,16
1950 °C_1h	300 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	16,62 ± 0,16
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	17,24 ± 0,16
2000 °C_1h	300 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	17,34 ± 0,34
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	17,34 ± 0,20
1900 °C_1h	400 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	16,33 ± 0,72
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	16,35 ± 0,92
1950 °C_1h	400 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	16,37 ± 0,51
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	16,33 ± 0,48
1950 °C_2h	400 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	16,59 ± 0,20
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	16,78 ± 0,58

Os resultados obtidos indicam uma retração linear praticamente idênticas para os dois sistemas de aditivos e SiC. Houve uma pequena diminuição na retração para as amostras prensadas isostaticamente a 400 MPa em relação as de 300 MPa, devido a uma maior densificação destas amostras a verde.

6.4- Análise de fases por difração de raios X.

Foram feitas as análises de fases dos pós das matérias primas por difração de raios X, mostrado na figura 6.4, com seus respectivos números de fichas catalográficas JCPDS. As difratometrias foram feitas para a análise da progressão das mudanças de fases após a sinterização das cerâmicas de SiC.

Figura 6.4 – Difratogramas de raios X das matérias primas.

Os difratogramas das figuras 6.5 e 6.6 identificam as fases presentes nas amostras de SiC com os sistemas de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, respectivamente, prensadas isostaticamente a 300 MPa, determinadas por difração de raios X.

Figura 6.5 – Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas de $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Dy}_2\text{O}_3$ a 1900, 1950 e 2000°C prensadas isostaticamente a 300 MPa.

Figura 6.6 – Difratomogramas de raios X das amostras sinterizadas de $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Yb}_2\text{O}_3$ a 1900, 1950 e 2000°C prensadas isostaticamente a 300 MPa.

Os difratogramas apresentados indicam a transformação de β -SiC (politipo 3C, ficha JCPDS 29-1129) em α -SiC (politipo 2H, ficha JCPDS 29-1130) em todas as temperaturas de sinterização [5-8] e nos dois sistemas de aditivos, mas ainda havendo β -SiC e Al_2O_3 na temperatura final, de 2000°C. Ainda, houve a formação da fase $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (DyAG), ficha JCPDS 221093, reação que ocorreu durante a fusão do sistema de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Dy}_2\text{O}_3$. No sistema $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Yb}_2\text{O}_3$ houve a formação da fase $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG), resultante da reação dos aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Yb}_2\text{O}_3$.

Os difratogramas das figuras 6.7 e 6.8 identificam as fases presentes nas amostras de SiC com os sistemas de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ prensadas isostaticamente a 400 MPa, determinadas por difração de raios X.

Figura 6.7 – Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas de SiC + $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ prensadas isostaticamente a 400 MPa e sinterizados a 1900°C por 1 hora e 1950 por 1 e 2 horas.

Figura 6.8 – Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas de $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Yb}_2\text{O}_3$ prensadas isostaticamente a 400 MPa e sinterizados a 1900°C por 1 hora e 1950°C por 1 e 2 horas.

As mesmas transformações e formações de fases observadas nas amostras prensadas a 300 MPa foram encontradas nas prensadas a 400 MPa. A formação da fase YbAG (assume-se também a DyAG, já que este sistema não possui diagrama de fases) é prevista pelo diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Yb}_2\text{O}_3$ [44], mostrado na figura 4.14.

6.5 - Propriedades mecânicas

6.5.1 - Módulo de elasticidade e dureza

Foram medidos os módulos de elasticidade e dureza para o cálculo de tenacidade à fratura pelo método IF, resultados descritos na tabela 12. O módulo de elasticidade, para os dois sistemas de aditivos, tiveram seus resultados entre 370 e 395 GPa, porém para o sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ os valores foram maiores do que para o sistema a $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$, em uma mesma condição de sinterização. O mesmo foi observado para a dureza, com maiores valores para o sistema com o óxido de itérbio.

Tabela 12 - Módulo de elasticidade e dureza das amostras sinterizadas.

Ciclo de sinterização	Pressão de prensagem	Sistema aditivo	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
1900 °C_1h	300 MPa	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$	387,95±14,38	19,43±0,53
		$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$	374,26± 6,45	19,43±0,53
1950 °C_1h*	300 MPa	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$		16,62±0,62
		$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$		15,43±0,45
2000 °C 1h	300 MPa	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$	393,95 ±6,30	18,67±0,58
		$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$	370,10 ±8,24	16,13±0,60
1900 °C _1h	400 MPa	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$	386,48±13,38	17,46±0,70
		$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$	375,82±10,82	13,45±0,69
1950 °C _1h	400 MPa	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$	395,44±9,63	19,03±0,53
		$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$	388,67±10,57	18,38±0,65
1950 °C _2h	400 MPa	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$	378,5± 7,12	18,77± 1,16
		$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$	380,85±10,65	15,79±0,62

* As amostras dos dois sistemas de aditivos sinterizadas a 1950° C por 1 hora e prensadas a 300 MPa, foram testadas nos primeiros entalhes feitos na EEL/USP. Por este motivo, por já estarem entalhadas e flexionadas, não foram feitas as medições do módulo de elasticidade.

As imagens das figuras 6.9 e 6.10, feitas em microscópio óptico, mostram as impressões produzidas pelo indentador com carga de 20 N por 15 segundos. Foi observada a formação de trincas nos vértices das impressões feitas pelo indentador Vickers. Estas trincas foram medidas para determinação de $K_{IC,IF}$.

Figura 6.9 – Imagem em microscopia óptica das indentações das amostras de SiC+Al₂O₃/Dy₂O₃, com ampliação de a) 500 e b) 1000 vezes.

Figura 6.10 – Imagem em microscopia óptica das indentações das amostras de SiC+Al₂O₃/Yb₂O₃, com ampliação de a) 500 e b) 1000 vezes.

6.5.2 - Resultado dos testes de entalhamento.

Um dos desafios na utilização da técnica SEVNB encontrados na literatura, como dito anteriormente, é a dificuldade de se entalhar as amostras para futuro ensaio de ruptura em flexão em 3 ou 4 pontos. Porém, com o auxílio da máquina de entalhe adquirida para este trabalho, não se encontrou dificuldades para entalhar amostras de SiC. Após a retificação das amostras, mostradas na figura 6.11, inicialmente os primeiros entalhes feitos na EEL/USP utilizou-se disco de corte diamantado, com espessura de 1,5 mm, para o entalhe grosso nas amostras retificadas, e com seguinte uso da lâmina de barbear e pasta diamantada para o entalhe fino, mostrado na figura 6.12. Porém, a dificuldade em se obter discos diamantados com pequenas espessuras tornou-se inviável o entalhe grosso ser feito desta forma. Por este motivo, foi decidido pelo grupo de pesquisa na EEL/USP, a utilização para os dois entalhes, grosso e fino, lâminas de barbear com pastas diamantadas de 6 e 0,25 μm , com troca de lâmina a cada mudança de pastas, e tempo de entalhamento variando entre 3 e 4 horas [86]. Para cada grupo de amostras entalhadas, foram feitas imagens dos entalhes. É possível observar a diferença dos entalhes nas primeiras amostras entalhadas com disco de corte, figuras 6.12 e 6.16, para aquelas entalhadas apenas com lâminas de barbear. Outra dificuldade do entalhe feito com o disco diamantado é posicionar a lâmina de barbear no centro do entalhe grosso para o início do processo do entalhe fino. O grupo de amostras representadas pelas 6.12 e 6.16 mostra a dificuldade do posicionamento da lâmina no centro do entalhe, e ainda um problema maior, sendo feito dois entalhes finos. As figuras 6.12 a 6.18, feitas no microscópio óptico, mostram alguns entalhes feitos com lâminas de barbear e pastas diamantadas na máquina de entalhe com ampliações de 50 e 500 vezes, respectivamente.

Figura 6.11 – Amostras após a retificação com dimensões de acordo com a norma.

Figura 6.12 – Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.

Figura 6.13 – Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.

Figura 6.14 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.

Figura 6.15 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1500°C por 1h e prensadas a 400 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.

Figura 6.16 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.

Figura 6.17 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.

Figura 6.18 - Imagem de microscopia óptica do entalhe de amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa, mostrado em a) profundidade do entalhe com ampliação de 50 vezes e b) raio do entalhe com ampliação de 500 vezes.

De acordo com a norma ISO 23146:2008, a profundidade do entalhe, medida identificada nas imagens com ampliação de 50 vezes, deve estar em aproximadamente 0,8 e 1,2 mm. Como visto nas figuras 6.12 a 6.18, alguns entalhes tiveram profundidade final um pouco acima do que o previsto na norma. Já o raio do entalhe, identificado como “R”, deve estar com o valor máximo de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$, ou até duas vezes a média do tamanho do grão, logo, os resultados obtidos atendem a norma, exceto os entalhes encontrados nas figuras 6.16 e 6.18. Os entalhes que apresentam larguras maiores indicam, segundo a norma, a necessidade da troca da lâmina de barbear. Logo, é possível observar que as amostras que mais tiveram medidas incoerentes com as da norma e dificuldades durante o entalhe fino, foram aquelas com entalhes prévios com disco diamantado.

6.5.3 Tenacidade à fratura

Foram obtidos resultados de tenacidade à fratura com as técnicas IF e SEVNB para comparação dos resultados e suas confiabilidades. Após feita as indentações nas amostras lixadas e polidas, foram medidas as relações c/a , mostradas didaticamente na figura 4.18 [80]. Os valores obtidos desta relação, para todas as amostras indentadas, foram menores que 2,5, indicando que as trincas no material se propagam no modelo de Palmqvist [79-82]. Sendo assim, foi utilizada a equação de Niihara et al., indicada na tabela 4, para

obtenção de $K_{IC,IF}$. Não há resultados de $K_{IC,IF}$ das amostras sinterizadas a 1950°C por 1h, pois não foi feita a análise do módulo de elasticidade, já que estas amostras já tinham sido flexionadas. Já os resultados de $K_{IC,SEVNB}$, foram utilizadas as equações 20 a 22. Os resultados estão mostrados na tabela 13, com seus respectivos erros.

De um modo geral, as cerâmicas de SiC sinterizadas com disprósia tiveram maiores valores de K_{IC} em uma mesma condição de sinterização. O maior valor do resultado de $K_{IC,SEVNB}$ para o sistema Al_2O_3/Yb_2O_3 , sinterizadas a 1950°C a 300 MPa, de 5,68 MPa.m^{1/2} pode ser justificado pelo segundo entalhe fino feito nesse grupo de amostras e um alto valor da largura do entalhe grosso, identificado na figura 6.16.

Pode-se supor que o valor de $K_{IC,SEVNB}$ para as cerâmicas de SiC+ Al_2O_3/Yb_2O_3 , sinterizadas a 1900°C por 1 hora e prensadas a 400 MPa de 4,17 MPa.m^{1/2}, foi devido ao alto valor do raio do entalhe dessas amostras, acima do valor citado pela norma, mostrado na figura 6.18, podendo levar a superestimação dos resultados de K_{IC} [88].

Para o sistema Dy_2O_3/Al_2O_3 , há uma maior proximidade dos valores obtidos de $K_{IC,SEVNB}$. Foram encontradas nas microestruturas grãos hexagonais de α -SiC com alta razão de aspecto, podendo justificar os maiores valores K_{IC} para essas cerâmicas, supondo que a trinca se propaga pelo contorno do grão. Os valores de K_{IC} obtidos neste trabalho estão na faixa de valores dos encontrados na literatura, mostrados na tabela 5, de aproximadamente 3,4 MPa.m^{1/2}.

Nos resultados de $K_{IC,IF}$ houve uma maior dispersão dos resultados devido a dificuldade de medição do tamanho das trincas após a indentação das amostras, dificultando a análise e interpretação dos resultados por esta técnica. Os resultados de K_{IC} com menores desvios e, portanto, mais confiáveis são aqueles obtidos pela técnica SEVNB.

A mesma dependência encontrada por Zhou et al. [20], que relaciona o raio catiônico das terras raras com as propriedades mecânicas do SiC, foram encontradas nos resultados obtidos neste trabalho. Os raios catiônicos de Yb^{3+} e Dy^{3+} são, respectivamente, 0,0858 nm, e 0,104 nm. Logo, foi verificado que as cerâmicas de SiC que contêm itérbia, que possui menor raio catiônico, possuem maiores valores de módulo de elasticidade e dureza, e diminuição da tenacidade à fratura em relação a mesmas cerâmicas que possui disprósia em sua composição (exceto aquelas sinterizadas a 1900°C por 1 hora e prensadas a 400 MPa, podendo ser justificado pelo elevado raio do entalhe fino) resultados influenciados pela estrutura da fase secundária formada por terras raras.

Tabela 13 - Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas

Ciclo de sinterização	Pressão de prensagem	Sistema aditivo	$K_{IC,SEVNB}$ (MPa.m ^{1/2})	$K_{IC,IF}$ (MPa.m ^{1/2})
1900 °C _1h	300 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	2,91±0,19	5,44±0,40
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	3,14±0,14	4,97±0,36
1950 °C _1h	300 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	5,68±0,45	
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	3,38±0,25	
2000 °C 1h	300 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	3,48±0,19	4,74±0,66
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	3,95±0,21	5,81±0,64
1900 °C _1h	400 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	4,17±0,35	5,43±1,29
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	3,27±0,17	4,60±1,71
1950 °C _1h	400 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	3,30±0,33	4,95±0,63
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	3,72±0,32	4,60±1,65
1950 °C _2h	400 MPa	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	3,54±0,26	5,12±0,61
		Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	3,88±0,20	5,07±1,87

6.6 - Análise microestrutural e de fratura

As micrografias apresentadas nas figuras 6.19 a 6.22, feitas por microscopia eletrônica de varredura, mostram as características microestruturais das amostras de SiC+Al₂O₃/Dy₂O₃ e SiC+Al₂O₃/Yb₂O₃ em amostras lixadas, polidas e fraturadas. As superfícies de fratura foram obtidas a partir das amostras fraturadas por flexão em quatro pontos para determinação de $K_{IC,SEVNB}$.

Para avaliação das superfícies polidas, as amostras de SiC foram atacadas com tetraborato de sódio (bórax), aquecidas a 770°C e em seguida, resfriadas. Nas micrografias 6.19 e 6.20 são vistos apenas grãos de SiC, pois a fase secundária foi atacada e dissolvida

pelo bórax. Nestas micrografias ainda é possível observar que houve amostras em que algumas áreas não foram atacadas, não revelando totalmente a microestrutura dessas regiões. Nas micrografias de fratura, figura 6.21 e 6.22, em que não houve ataque superficial com o tetraborato de sódio, é observado a fase secundária nos contornos de grãos do SiC.

As amostras sinterizadas a 1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, para os dois sistemas de aditivos, revelam a microestrutura mais fina em relação aos outros tratamentos térmicos, mostradas nas figuras 6.19 e 6.20a), com uma estimativa de tamanho médio de grão variando entre 1,9 e 2,1 μm . Isso acontece devido a uma menor temperatura durante o processo de sinterização. Com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização, houve o crescimento dos grãos, chegando a valores médios estimados de aproximadamente 3,5 μm para as cerâmicas de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1950°C por 1 hora e prensadas a 400 MPa, e 3,8 μm para as cerâmicas de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, sinterizadas a 1900° por 1 hora e prensadas a 400 MPa. Também é possível observar que as microestruturas apresentam predominantemente grãos de SiC com morfologia de placas hexagonais, e em maiores temperaturas, placas hexagonais com alta razão de aspecto, mostradas nas figuras 6.19 d) e 6.20 f).

Na figura identificada 6.19 d) é também possível observar um possível crescimento anormal de grão, podendo ser devido a pouca fase líquida na etapa final de sinterização, ativando o mecanismo de sinterização via estado sólido.

Figura 6.19 – Micrografias obtidas em MEV das amostras atacadas no modo elétrons secundários de SiC+Al₂O₃/Dy₂O₃ ampliadas a 10000 vezes e sinterizadas nas condições a) 1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, b) 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, c) 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, d) 1950°C por 1h e prensadas a 400 MPa, e) 1950°C por 2h e prensadas a 300 MPa e f) 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa.

Figura 6.20 – Micrografias obtidas em MEV no modo elétrons secundários das amostras atacadas de SiC+Al₂O₃/Yb₂O₃ ampliadas a 10000 vezes e sinterizadas nas condições a) 1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, b) 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, c) 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, d) 1950°C por 1h e prensadas a 400 MPa, e) 1950°C por 2h e prensadas a 300 MPa e f) 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa.

As micrografias a seguir, figura 6.21 e 6.22, mostram a microestrutura das amostras após fratura em flexão para os dois sistemas de aditivos estudados com ampliações de 3000 vezes.

Figura 6.21 – Micrografias obtidas em MEV no modo elétrons secundários das amostras fraturadas em flexão de SiC+Al₂O₃/Dy₂O₃ ampliadas a 3000 vezes e sinterizadas nas condições a) 1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, b) 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, c) 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, d) 1950°C por 1h e prensadas a 400 MPa, e) 1950°C por 2h e prensadas a 300 MPa e f) 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa.

As regiões mais claras nas micrografias das amostras fraturadas mostram a fase secundária, constituída pelas terras raras e alumina, contornando os grãos de SiC. É observado também regiões fraturadas com áreas lisas, caracterizando os materiais frágeis.

Figura 6.22 – Micrografias obtidas em MEV no modo elétrons secundários das amostras fraturadas em flexão de SiC+Al₂O₃/Dy₂O₃ ampliadas a 3000 vezes e sinterizadas nas condições a) 1900°C por 1h e prensadas a 300 MPa, b) 1950°C por 1h e prensadas a 300 MPa, c) 2000°C por 1h e prensadas a 300 MPa, d) 1950°C por 1h e prensadas a 400 MPa, e) 1950°C por 2h e prensadas a 300 MPa e f) 1900°C por 1h e prensadas a 400 MPa.

Diante dos resultados expostos, foram atingidos os objetivos propostos por esta dissertação. A mistura de SiC com dois novos sistemas de aditivos, Al₂O₃/Yb₂O₃ e Al₂O₃/Dy₂O₃, se mostraram eficientes na densificação de cerâmicas de SiC, assim como outros sistemas de aditivos constituídos por terras raras.

A determinação de K_{IC} pelo método SEVNB, a partir da implantação do método na EEL/USP por este trabalho, se mostrou eficaz e com valores de K_{IC} de acordo com os encontrados na literatura, mostrando a eficiência e confiabilidade do método SEVNB.

7 CONCLUSÃO

- O ponto de fusão encontrado experimentalmente para a mistura de óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ foi de 1820°C e para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ foi de 1850°C .

- Houve maior densificação das amostras de SiC para o sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, de aproximadamente 97%, prensadas a 400 MPa e sinterizadas a 1950°C por 1 hora, valores próximos aos dos encontrados na literatura. Este resultado pode indicar uma maior molhabilidade deste sistema de aditivo no SiC, durante a sinterização via fase líquida. Já a retração linear média das amostras, para os dois sistemas de aditivos, foi de aproximadamente 17%.

- Durante a sinterização das amostras, houve a transformação de fase do β -SiC para α -SiC nas amostras de SiC nos dois sistemas de aditivos. No sistema $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$ houve a formação da fase $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e no sistema $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ a formação da fase $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ resultante da reação entre os óxidos Al_2O_3 e Dy_2O_3 e Al_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente.

- O sistema constituído por $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ também apresentou os maiores valores de módulo de elasticidade e dureza, em relação ao sistema com disprósia para cada ciclo de sinterização estudado.

- Os valores de K_{IC} obtidos neste trabalho para as cerâmicas de SiC sinterizadas com o aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ se aproximaram dos valores encontrados na literatura, de aproximadamente $3,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Para as cerâmicas de SiC do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$, foi obtido valores de K_{IC} na ordem de $3,95 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, valores que de um modo geral foram maiores do que as cerâmicas sinterizadas com itérbia.

- O entalhe das amostras se mostrou efetivo para cerâmicas de SiC, utilizando-se apenas lâminas de barbear e pastas diamantadas de 6 e $0,25 \mu\text{m}$, com raios do entalhe variando aproximadamente entre 5 e $9 \mu\text{m}$, valores aceitáveis de acordo com a norma.

- De acordo com o método SEVNB, as amostras de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ tiveram menores valores de K_{IC} em relação a aquelas sinterizadas com disprósia para uma mesma condição de sinterização, podendo ser justificado com a diminuição do raio catiônico que diminui os valores de tenacidade à fratura, e ainda, aumenta o módulo de elasticidade e dureza, isso porque a estrutura da fase secundária se torna mais compacta e “rígida”, produzindo uma fase intergranular mais resistente.
- A morfologia das microestruturas das cerâmicas de SiC se mostrou predominantemente formadas por placas de SiC alongadas, com alta razão de aspecto em temperaturas mais altas.
- Os valores de K_{IC} obtidos pela técnica “IF” possuem um maior desvio dos resultados, dificultando a análise e interpretação dos resultados por esta técnica.
- Os resultados de K_{IC} com menores desvios e, portanto, mais confiáveis, são aqueles obtidos pelas amostras entalhadas, mostrando a eficiência da técnica SEVNB, com a possibilidade de se entalhar as amostras a partir de uma máquina de entalhe de forma eficaz e com reprodutibilidade dos resultados.

REFERÊNCIAS

[1] RODRIGUEZ, C; MUNOZ; A; DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, A. Effect of atmosphere and sintering time on the microstructure and mechanical properties at high temperatures of α -SiC sintered with liquid phase Y_2O_3 - Al_2O_3 . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 12, p. 2397–2405, 2006.

[2] SOMIYA, S; INOMATA, Y. **Silicon carbide ceramics - 1** - fundamentals and solid reaction, Inglaterra: Elsevier Science, 1991.

[3] CERADYNE, inc. Advanced Technical Ceramics. Disponível em: <http://www.ceradyne.com/materials/silicon-carbide.aspx>. Acesso em: 30 ago. 2012.

[4] Starck, H. C. CARBIDES - Hardness combined with corrosion resistance. Disponível em : http://www.hcstarck.com/en/products/advanced_ceramics/carbides.html. Acesso em: 15 ago. 2012.

[5] IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Review article: silicon carbide. structure, properties and processing. **Cerâmica**, v. 46, n.297, p. 1-28, 2000.

[6] WIDE bandgap semiconductors silicon carbide. Produced by Dr. Ruby Ghosh. Disponível em: <http://www.surface-structure-growth.unimo.it/politipi.htm>. Acesso em: 5 nov. 2012.

[7] DRESSLER, W.; RIEDEL, R. Progress in silicon-carbide non-oxide structural ceramics. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.15, n. 1-3, p. 13-47, 1997.

- [8] PEREIRA, M.G.S. **Sinterização e comportamento do carbetto de silício em meio ácido e básico**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- [9] WACHTMAN, J. B. **Structural Ceramics**. Boston: Academic Press Inc., 1989.
- [10] CASADY, J. B.; JOHNSON, R. W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a Review. **Solid-State Electronics**, v. 39, n. 10, p. 1409-22, 1996.
- [11] CARNEGIE MELLON. Silicon carbide unit cell Disponível em: <http://neon.mems.cmu.edu>. Acessado em: 24 out. 2011.
- [12] ACHESON, E. G. On carborundum. **Chemical News**, v. 68, n. 1, p. 179, 1893.
- [13] RILEY, F. **Structural ceramics: fundamentals and case studies**. Inglaterra: Cambridge University Press ,2009. 405 p.
- [14] RADOVANOVIC, E., **Utilização de polímeros de silício como precursores de SiC e SiC_xO_y na obtenção de compósitos contendo fibras de carbono**. 2000. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2000.
- [15] ZHOU, Y.; HIRAO, K.; YAMAUCHI, Y.; KANZAKI, S. Tailoring the mechanical properties of silicon carbide ceramics by modification of the intergranular phase chemistry and microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 14-15, p. 2689-2696, 2002.
- [16] BECHER, P. F.; SUN, E. Y.; HSUEH, C.H.; ALEXANDER, K. B.; HWANG, S.-L.; WATERS, S. B.; WESTMORELAND, C. G. Debonding of interfaces between beta-silicon nitride whiskers and Si–Al–Y oxynitride glass. **Acta Materialia**., v.44, n,10, p.3881–3893, 1996.

[17] SUN, E. Y.; BECHER, P. F.; PLUCKNETT, K. P.; HSUEH, C.H.; ALEXANDER, K. B.; WATERS, S. B.; HIRAO, K.; BRITO, M. E. Microstructure design of silicon nitride with improved fracture toughness: II, effects of yttria and alumina additives. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n.11, p.2821–2830, 1998.

[18] BALDACIM, S.A; SANTOS, C; SILVA, O.M.M.; SILVA, C.R.M. Ceramics composites Si_3N_4 - $\text{SiC}_{(w)}$ containing rare earth concentrate (CRE) as sintering aids. **Materials Science and Engineering A**, v.367, p. 312-316, 2004.

[19] BALESTRA, R. **Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La_2O_3 e Al_2O_3** – Microestrutura e propriedades mecânicas. 2009. 142 f. Tese (Doutorado) – EEL/USP, Lorena, 2009.

[20] ZHOU Y.; HIRAO K.; TORIYAMA M.; YAMAUCHI Y.; KANZAKI S. Mechanical properties of silicon carbide ceramics densified with rare-earth oxide and alumina additions. In: **Proceedings**, ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES, ADVANCED CERAMICS, MATERIALS, AND STRUCTURES: A: CERAMIC ENGINEERING AND SCIENCE PROCEEDINGS, 25., 2008, v. 22, n.3.

[21] HIRATA Y.; MATSUNAGA N.; SAMESHIMA S. Densification, phases, microstructures and mechanical properties of liquid phase-sintered SiC. **Key Engineering Materials** , v. 484, p.124-129, 2001.

[22] CAN, A.; HERMANN, M.; MCLACHLAN, D.S.; SIGALAS, J. Densification of liquid phase sintered silicon carbide. **Journal of The European Ceramic Society** , v. 26, n. 9, p. 1707-1713, 2006.

[23] SCITI, D.; BELOSSI. A. Effects of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide. **Journal of Materials Science**, v.35, n.15, p. 3849 – 3855, 2000.

- [24] NOVIYANTO, A.; YON, D. Metal oxide additives for the sintering of silicon carbide: Reactivity and densification. **Current Applied Physics**, v.13, n.1, p. 287–292, 2013.
- [25] BAUD, S.; THÉVENOT, F.; PISCH, A.; CHATILLON, C. High temperature sintering of SiC with oxide additives: I Analysis in the SiC- Al_2O_3 and SiC- Y_2O_3 - Al_2O_3 systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 1, p. 1-8, 2003.
- [26] IHLE, J.; HERRMANN, M.; ADLER, J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part III: Interaction between Y_2O_3 - Al_2O_3 and SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 7, p. 1005-1013, 2005.
- [27] CASTILLO-RODRÍGUEZ, M.; MUÑOZ, A.; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A. Effect of atmosphere and sintering time on the microstructure and mechanical properties at high temperatures of α -SiC sintered with liquid phase Y_2O_3 - Al_2O_3 . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 12, p. 2397-2405, 2006.
- [28] PADTURE, N.P. In situ-toughened silicon carbide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 77, n. 29, p. 519-23, 1994.
- [29] CAO, J. J.; MOBERLYCHAN, W. J.; DE JONGHE, L. C.; GILBERT, C. J.; RITCHIE, R.O.. In situ toughened silicon carbide with Al-B-C additions. **Journal of the European Ceramic Society**, v.79, n.2, p.461-59, 1996.
- [30] GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1996, 513p.
- [31] OBERACKER, R.; THUMMLER, F. **An introduction to powder metallurgy**. Londres: The Institute of Materials, 1993. 332 p.

[32] KINGERY, W. D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1976. 1032 p.

[33] REED, J.S. Desde la carga hasta la baldosa prensada: mecánica y cambios microestructurales del sistema. In: QUALICER, 6, Espanha. **Anais** Espanha; 2000, v. 1, p 23-41.

[34] ALBERO, J.L.A. A Operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: A Compactação. **Cerâmica Industrial**, v.5, n.6, p. 14-20, 2000.

[35] BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis, 2002. 604 p.

[36] FERREIRA, G.B.P.; JUNIOR, J.F.S et al. **Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques**: Two-Step Sintering Applied to Ceramics. In Tech, 2012.

[37] RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc, 2003. 875p.

[38] MOTTA, F.V.; BALESTRA, R.M.; RIBEIRO,S.; TAGUCHI, S.P. Wetting behaviour of SiC ceramics Part I. E₂O₃/Al₂O₃ additive system. **Materials Letters**, v.58, p. 2805-2809, 2004.

[39] KANG, S. L. **Sintering, densification, grain growth and microstructure**. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 280p.

[40] QUADIR, T.; READEY, D. W. Microstructure development of zinc oxide in hydrogen. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n.2, p. 297-302, 1989.

- [41] ADYLOV, G. T.; VORONOV, G. V.; MANSUROVA, E. P.; SIGALOV, I. M.; URAZAEVA, E. M. System $Y_2O_3-Al_2O_3$. In: ROTH, R. S. **Phase diagrams for ceramist**. Columbus. The American Ceramic Society, 1995, v. 11, p. 107.
- [42] LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; MCMURDIE, H. F. **Phase diagrams for ceramists**. Columbus: The American Ceramic Society, 1974, v.3, p.122.
- [43] CHEN, Z. Pressureless sintering of silicon carbide with additives of samarium oxide and alumina. **Materials Letters**, v.17, p. 27-30, 1993.
- [44] FABRICHNAYA, O.; SEIFERT, H. J. Thermodynamic assessment of the $ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3$ system. **Calphad**, v.34, n.2, p.206-214, 2010.
- [45] SILVA, J.A.; MORESCHI, B.M.; GARCIA, G.C.R.; RIBEIRO, S. Wettability of silicon carbide ceramic by Al_2O_3/Dy_2O_3 e Al_2O_3/Yb_2O_3 systems. **Journal of Rare Earths**, v.31, n.6, p.634, 2013.
- [46] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 51730**: Testing of solid fuels - Determination of fusibility of fuel ash. Berlin, 9nd ed., 2007.
- [47] RAJNOVIC, D.; BALOS, S.; SIDJANIN, L.; RANOGAJEC, J. Fracture toughness of ceramic roofing tiles measured by SEVNB method. In: PSU UNS INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENGINEERING AND ENVIRONMENT – ICEE, 2007, Phuket Thailand.
- [48] GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philos. Trans. Roy.Soc. Series A, Math. Phys. Sci**, v.221, n.587, p.163-198, 1920.
- [49] GRIFFITH, A. A. The theory of rupture. 1, In: **Proceedings**, INTERNATIONAL CONGRESS FOR APPLIED MECHANICS, 1924, Delft, p.55-63.

- [50] STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; HOFFMANN, M. J. Fracture toughness measurements of LPS-SiC: A comparison of the indentation technique and the SEVNB method. **Materials Research**, v. 8, n.2, p.121-124, 2005.
- [51] DAMANI, R.; GSTREIN, R.; DANZER, R. Critical notch-root radius effect in SENB-S fracture toughness testing. **Journal of European Ceramic Society**, v.16, n.7 p.695-702, 1996.
- [52] QUINN, G.; **The fracture toughness Round Robins in Vamas**: What we have learned. Fracture Resistance Testing of Monolithic and Composite Brittle Materials, ASTM STP 1409, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002, p. 107-126.
- [53] KÜBLER, J. J., Fracture toughness of ceramics using the SEVNB method: From preliminary study to a Standard Test Method. Fracture testing of monolithic and composite brittle materials, ASTM STP 1409, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002.
- [54] GOGOTSI, G. A. Crack resistance of ceramics and composites with ceramic matrix (SEVNB method). **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 39, n. 11-12, p. 397-403, 1998.
- [55] SCHERRER, S. S.; DENRY, I. L.; WISKOTT, H. W. A. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. **Dental Materials**, v.14, n.4, p.246-255, 1998.
- [56] CALDERON-MORENO, J. M.; POPA, M. Fracture toughness anisotropy by indentation and SEVNB on tetragonal PZT polycrystals. **Materials Science and Engineering: A**, n. 319-321, p. 692-696, 2001.
- [57] ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. **Jour. Eur. Ceram. Soc**, v.64, n.9, p.533-538, 1981.

- [58] CHANTIKUL, P.; ANSTIS, G. R.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method. **Jour. Eur. Ceram. Soc**, v.64, n.9, p.539-543, 1981.
- [59] SÁ, M. C. C.; MORAES, B.; ELIAS, C. N.; FILHO, J. D.; OLIVEIRA, L. G. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. **Materials Research**, n.4, v.7, p.643-649, 2004.
- [60] SANTOS, L. A.; SOUZA, R. C.; SANTOS, C.; STRECKER, K.; SANTOS, F. A.; RIBEIRO, S.; OBERACKER, R. Tenacidade à fratura de cerâmicas oxidas – avaliação de diferentes métodos de determinação. In: Congresso da ABM , 64., 2009 . Belo Horizonte MG.
- [61] DIAS, A. M. S.; MIRANDA, J. S.; GODOY, G. C. Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro. **Revista Matéria**, v.4, n.2, p.869-877, 2009.
- [62] CHOI, S. R.; GYEKENYESI, J. P. Assessments of fracture toughness of monolithic ceramics – SEPB versus SEVNB methods. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRACTURE COSPONSORED BY ICF, ESIS, AND ASTM, 11., 2005. Italia.
- [63] TORRES, Y.; CASELLAS, D.; ANGLADA, M.; LLANES, L. Fracture toughness evaluation of hardmetals: influence of testing procedure. **Int. Jour. Refract. Metals & Hard Mat**, v.19, n.1, p.27-34, 2001.
- [64] QUINN, G. D.; BRADT, R.C. On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test. **J. Am. Ceram. Sic**, v.90, n.3, p.673-680, 2007.

- [65] WANG, H.; PALLAV, P.; ISGO, G.; FEIZER, A. Fracture toughness comparison of three test methods with four dental porcelains. **Dental Materials**, v.23, n.7, p. 905-910, 2007.
- [66] GOGOTSI, G. A. Fracture of ceramics and ceramic composites. **Ceramics International**, v.29, n.7, p. 777-784, 2003.
- [67] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 1421- 09**: Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature, 2009, p.32.
- [68] AWAJI, H.; WATANABE, T.; SAKAID, Y.; NAKAGAWA, H. Fracture toughness measurements of ceramics by V notch technique. **Ceramics International**, v.18, n.1, p. 11-17, 1992.
- [69] ROCHA, C. V.; COSTA, C. A. Fracture toughness of Si_3N_4 processed by gas pressure sintering and hot pressing. **Materials Research**, v. 9, n.2, p. 143-146, 2006.
- [70] YAN, J.; DAGA, A.; KUMAR, R.; MECHOLSKY, J.J. Fracture toughness and work of fracture of hydrated, dehydrated, an dashed bovine bone. **Jour. Biomechanics**, v.41, n.9, p. 1929-1936, 2008.
- [71] QUINN, J. B.; SUNDAR, V.; LLOYD, I. K. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. **Dental Ceramics**, v.19, n.7, p. 603-611, 2003.
- [72] DAMANI, R. J.; SCHSTER, C.; DANZER, R. Polished notch modification of SENB-S fracture toughness testing. **Jour. Eur. Ceram. Soc.** , v.17, n.14, p. 1685-1689, 1997.

- [73] STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; OBERACKER, R.; HOFFMANN, M. J. Influence of microestrutural variation on fracture toughnees of LPS-SiC ceramics. **Int. Jour. Refractory Materials & hard materials**, v.22, n.4-5, p.169-175, 2004.
- [74] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 23146** Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics - Single-edge V-notch beam (SEVNB) method . Geneva, 2008, p.16.
- [75] FISCHER, H.; MARX, R. Fracture toughness of dental ceramics: comparison of bending and indentation method. **Dental Materials**, v.18, n.1, p. 12-19, 2002.
- [76] FISCHER, H.; WAINDICH, A.; TELLE, R. Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens fracture toughness testing results. **Dental Materials**, v.24, n.5, p. 618-622, 2008.
- [77] YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, v.51, p. 239-251, 2005.
- [78] ÖZCOBAN, H.; JELITO, H.; SCHNEIDER, G. A. Influence of finite notch root radius and optically determined crack length on the measured fracture toughness of brittle materials. **Jour. Eur. Ceram. Soc.** , v.30, n.7, p. 1579-1583, 2010.
- [79] EVANS, A. G; CHARLES, E. A. Fracture Toughness determinations by indentations. **J Am Ceram Soc** , v.59, n.7-8, p.371-372, 1976.
- [80] GONG, J.. Determining Indentation Toughness by incorporating true hardness into mechanics equations. **Journal of European Ceramic Society**, v.19, n.8, p. 1585-1592, 1999.

- [81] SONG, Y. K.; VARIN, R. A. Indentation microcracking and toughness of newly discovered ternary intermetallic phases in the Ni-Si-Mg system. **Intermetallics**, v.6, n.6, p. 379-393, 1998.
- [82] TUAN, W.H.; CHEN, R.Z.; WANG, C.H.; CHENG, P.S.; KUO, P. S. Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, n. , p. 2827-2833, 2002.
- [83] MORAES, M.C.C.S.B. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. 2004. 258f. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, RJ, 2004.
- [84]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1259-95**: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration, 1995.
- [85] ATRI; R. R.; RAVICHANDRAN; K. S.; JHA, S. K. Elastic properties of in-situ processed of Ti-TiB composites measured by impulse excitation of vibration. **Materials Science and Engineering A**, v.271, n 1-2, p.150-159, 1999.
- [86] RIBEIRO, S.; ATÍLIO, I.; OLIVEIRA, M.R.; GARCIA, G.C.R; RODRIGUES, J.A. Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB. **Revista Cerâmica**, v.59, p. 285-292, 2013.
- [87] ATZORI B.; LAZARRIN P. Notch sensitivity and defext sensitivity under fatigue loading: two sides of the same medal. **International Journal of Fracture** , Holanda, v. 107, p. L3-8, 2000.
- [88] CAROLAN, D.; ALVEEN, P.; IVANKOVIĆ, A.; MURPHY, N. Effect of the notch root radius on fracture toughness of polycrystalline cubic iron nitride. **Engineering Fracture Mechanics**, n.17, v. 78, p. 2885-2895, 2001.

- [89] SHELBY, J.E.; KOHLI, J.T. Rare-earth Aluminosilicate Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 39-42, 1990.