UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ROSELI MARINS BALESTRA

Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La_2O_3 e Al_2O_3 – microestrutura e propriedades mecânicas.

Lorena – SP
2009

ROSELI MARINS BALESTRA

Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La_2O_3 e Al_2O_3 – microestrutura e propriedades mecânicas.

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Sebastião Ribeiro

Lorena – SP
2009

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

Balestra, Roseli Marins

Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La_2O_3 e Al_2O_3 – microestrutura e propriedades mecânicas. / Roseli Marins Balestra ; orientador Sebastião Ribeiro. --Lorena, 2009.
139 f.: il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. SiC 2. Alumina 3. Latânia 4. Propriedades mecânicas
5. Microestrutura I. Título.

CDU 666.3

A Deus, que nas horas difíceis me consolou e me deu
forças para seguir em frente;

Ao Tiago, meu esposo, pelo incentivo, amor,
companheirismo e compreensão, que foi
indispensável para conclusão deste trabalho;

À minha filha, Ana Beatriz, que iluminou minha vida com sua existência.

À minha mãe, Therezinha, pelo apoio, amor e
dedicação;

À memória de meu pai, José, que soube ser na
vida um homem batalhador e perseverante, e soube
me ensinar a importância da aprendizagem;

A todos meus familiares, em especial, aos meus
irmãos que sempre me incentivaram e me apoiaram
com muito carinho;

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Sebastião Ribeiro, meu orientador e amigo, pela paciência e, principalmente, pela confiança que depositou em minha pessoa.
- À Escola de Engenharia de Lorena (EEL) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao professor Dr. Kurt Strecker e a professora Daniela Camargo Vernilli, que me apoiaram no início de minha vida profissional (pesquisadora), me incentivando a seguir e conquistar meus objetivos.
- À Divisão de Materiais (AMR) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA), especialmente ao Dr. Carlos Alberto Cairo por permitir a utilização de alguns equipamentos.
- Ao professor Dr. José Anchieta que esteve sempre disposto a nos receber no DEMa/UFSCar e colaborou nesta tese com disponibilização de equipamentos, discussões e atenção especial a este trabalho.
- À professora Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani por permitir a utilização de alguns equipamentos no IPEN/SP. Ao técnico Vanderlei Ferreira pelo apoio durante as análises de módulo elástico, pelo ataque por plasma e metalização nas superfícies polida de SiC, e ao Professor Luis Antonio Genova pelo apoio durante as análises de módulo elástico.
- Ao meu amigo João Paulo B. Machado e à sua esposa Gislene Machado que me apoiaram durante o desenvolvimento deste trabalho e me ajudaram com a utilização de alguns equipamentos no INPE – São José dos Campos/SP.

- Aos meus amigos Sr. Paulo Ricardo, Dr. Claudinei dos Santos, Dr^a. Simone Pereira Taguchi Borges, Dr^a. Sandra Maria da Luz, Msc. Ésoly M. B. Santos, Msc. Ana Paula da Luz, Eng^a. Giseli Cristina Ribeiro Garcia, Dr^a. Fabiana Villela da Motta e Dr^a. Heide Bernardi por estarem sempre dispostos a me ouvir e ajudar nas épocas turbulentas de minha vida, servindo como apoio e me dando forças para continuar.
- Ao Dr. José Augusto do Laboratório Associado de Combustão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pelas análises de massa específica.
- Aos demais membros do grupo de cerâmica, em especial Juliana Daguano, Renato Chaves pelas sugestões, discussões e demais ajudas feitas no decorrer deste trabalho.
- Aos técnicos do DEMAR que foram bastante prestativos no auxílio da parte experimental deste trabalho. Especialmente aos Técnicos: José Carlos, Alberto Amador, Otávio de Souza, Geraldo Prado, Leandro Rocha, Francisco Paiva, Valdir Pereira, Bento Ferreira, Everaldo Bruno e Marco Antônio Silva.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro através do processo 142370/2004-5.
- Aos amigos e colegas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.
- Ao meu sogro Ciro dos Reis, minha sogra Magda Balestra e seus familiares que me auxiliaram nas horas de maior necessidade.
- A Igreja Presbiteriana de Lorena pelas orações e amizade.

“Louvar-te-ei, Senhor, de todo meu coração, contarei todas as suas maravilhas.”

Salmo 9.1

RESUMO

BALESTRA, R. M. **Sinterização de SiC via fase líquida com os aditivos La_2O_3 e Al_2O_3 – microestrutura e propriedades mecânicas.** 2009. 139.f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

As cerâmicas de carbeto de silício, SiC, possuem excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas, fazendo com que as mesmas tenham um vasto campo de aplicações. Devido à natureza altamente covalente do SiC, este possui baixo coeficiente de autodifusão, dificultando sua sinterização via fase sólida. Por esse motivo as cerâmicas de SiC devem ser sinterizadas via fase líquida, usando aditivos. A dificuldade para a expansão das aplicações das cerâmicas de SiC é a baixa tenacidade à fratura, $3\text{-}4 \text{ MPa} \sqrt{m}$. Neste trabalho foi estudada a sinterização de cerâmicas de SiC aditivadas com o sistema La_2O_3 - Al_2O_3 , obtido por mistura mecânica e mistura química. Foram preparadas misturas de SiC com 10% em volume de aditivos. As amostras foram prensadas e sinterizadas; e as que apresentaram melhores resultados de densificação foram tratadas termicamente com o objetivo de reforçar *in situ* essas cerâmicas. Tanto as amostras somente sinterizadas quanto as sinterizadas e tratadas termicamente foram submetidas as análises de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, tenacidade à fratura e energia de fratura. Foram correlacionados os resultados de microestrutura e resistência à propagação de trincas. Além do aprofundamento científico na sinterização e caracterização das cerâmicas de SiC, foram também obtidas resultados de tenacidade à fratura da ordem de $6 \text{ MPa} \sqrt{m}$.

Palavras – chave: SiC. Alumina. Lantânia. Propriedades Mecânicas. Microestrutura.

ABSTRACT

Balestra, R. M. **SiC liquid phase sintered with the La_2O_3 and Al_2O_3 additive - microstructure and mechanical properties.** 2009. 139 f. Thesis (Doctoral in Materials Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

Silicon carbide, SiC, ceramics have excellent physical, chemical and mechanical properties, allowing them to be used in a vast range of applications. However, due to the highly covalent nature of SiC, its self-diffusion coefficient is low, making its solid phase difficult to sinter without additives. SiC ceramics should therefore be sintered via liquid phase using densifying additives. The expansion of SiC ceramic applications, however, is hampered by its low fracture toughness of $3\text{--}4 \text{ MPa}\sqrt{m}$. The purpose of this work was to study SiC ceramics sintered with La_2O_3 - Al_2O_3 as additive system produced by mechanical and chemical mixing. To this end, SiC mixtures were prepared containing 10% in volume of additives. The samples were pressed and sintered. The samples displaying the highest densification were heat-treated to improve their properties. All the samples, both sintered and sintered followed by heat-treatment, were subjected to analyses by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, fracture toughness and fracture energy. The result of microstructure, fracture energy and fracture toughness among them selves were then correlated. In addition to contributing to the body of scientific knowledge on the sintering and characterization of SiC ceramics, the goal of reaching fracture toughness in the order of $6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ was also achieved.

Key words: SiC. Alumina. Latania. Mechanical properties. Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Desenho esquemático da compactação por prensagem: (a) uniaxial de simples ação de pistão, (b) dupla ação de pistões e (c) isostática a frio.	30
Figura 3.2	Mecanismos de transporte de massa na sinterização via fase sólida (GERMAN, 1996).	32
Figura 3.3	Desenho esquemático de transferência de material evidenciando a formação de pescoço.	33
Figura 3.4	Estágios da sinterização via fase líquida (GERMAN, 1996).	35
Figura 3.5	Ângulo diedral: (a) Contorno de grão em equilíbrio com a fase vapor na superfície; (b) Contorno de grão em equilíbrio com um líquido.	36
Figura 3.6	Variação de energia livre de Gibbs de formação de um óxido metálico a partir do metal líquido e o oxigênio (eixo y) versus energia livre de formação de óxido metálico a partir de carbetos metálicos e oxigênio (eixo x), à temperatura de 2127 °C.	40
Figura 3.7	Termograma de amostra de SiC com os aditivos AlN e Y ₂ O ₃ em atmosfera de nitrogênio (BISWAS et al. 2001).	41
Figura 3.8	Resultados do experimento de dilatometria - velocidade de retração em função da temperatura: (a) sinterizado com atmosfera de nitrogênio e (b) sinterizado com atmosfera de argônio. SiC5 é a mistura SiC com os aditivos AlN e Y ₂ O ₃ , SiL5 é mistura SiC com os aditivos AlN e La ₂ O ₃ e SiY5 é mistura SiC com os aditivos AlN e Yb ₂ O ₃ . N é atmosfera de nitrogênio e Ar é a atmosfera de argônio.	43
Figura 3.9	Representação da molhabilidade (a) antes do contato sólido-líquido, (b) depois do contato sólido-líquido.	44
Figura 3.10	(a) Representação das energias interfaciais e ângulo de contato, (b) ângulo maior que 90°, (c) ângulo de contato menor que 90° e (d) ângulo de contato 0°.	46
Figura 3.11	Diagrama de fases do sistema Al ₂ O ₃ e La ₂ O ₃ (LEVIN, 1969, MIZUNO et al. 1974).	48
Figura 3.12	Fluxograma do Processo sol-gel utilizando (a) uma solução e (b) uma suspensão de partículas coloidais.	50
Figura 3.13	Representação esquemática da evolução da estrutura de géis durante a secagem: (a) gel polimérico e (b) gel coloidal.	52
Figura 3.14	Imagem de grânulos de amido obtidos por feixe de luz polarizada.	53
Figura 3.15	Moléculas glucose-D e sua interação com metais.	54
Figura 3.16	Microestruturas de amostras de SiC, (a), sinterizada usando um pó de partida constituído de 100% de fase – SiC- α , (b) sinterizada partindo de um pó com 90% de β -SiC, e (c), tratada termicamente por 16 horas a 1950°C.	55

Figura 3.17	Desenho esquemático dos três modos de fator de intensidade de tensão (CALLISTER, 2000).	56
Figura 3.18	(a) amostra de SiC entalhada com lâmina de barbear, (b) amostra quebrada em flexão (vista de frente para a superfície de fratura), exibindo as dimensões utilizadas para o cálculo de K_{IC}^{SEVNB} .	59
Figura 3.19	Definição de espessura, comprimento e razão de aspecto de grãos de SiC.	60
Figura 3.20	Mecanismo tenacificante de amostra de SiC com aditivos tratada termicamente.	61
Figura 3.21	Curvas típicas P- δ do comportamento de propagação de uma trinca.	64
Figura 3.22	Curva típica carga-deslocamento (P- δ) para uma argamassa 1:2 em um ensaio pelo método da cunha.	65
Figura 4.1	Fluxograma ilustrativo do preparo da mistura mecânica (MM) dos aditivos.	70
Figura 4.2	Fluxograma ilustrativo do preparo do aditivo misturado quimicamente (MQ) para comparação com o aditivo de mistura mecânica.	70
Figura 4.3	Fluxograma ilustrativo do procedimento experimental e caracterização.	71
Figura 4.4	Desenho esquemático do sistema de captura de imagens usado para os testes de molhabilidade e fusão.	76
Figura 4.5	Desenho esquemático de amostra ensaiada pelo método CNB (chevron notched beam) (a) amostra a ser ensaiada em 3 pontos e (b) superfície de fratura da amostra.	85
Figura 5.1	Distribuição granulométrica do pó de SiC (a), do pó de Al_2O_3 (b), do pó de La_2O_3 (c) e de SiC com 10% _{vol.} Al_2O_3 e La_2O_3 (SMM).	87
Figura 5.2	Micrografias obtidas por MEV, modo elétrons secundários, do pó do aditivo MQ preparado inicialmente em suspensão de 10 mL de água deionizada com uma gota de solução de: (a) 5 mL de dispersante em 20 mL de água deionizada, (b) 2,5 mL de dispersante em 20 mL de água deionizada e, (c) e (d) 1 mL de dispersante em 4mL de água deionizada, com posterior secagem.	90
Figura 5.3	Difratograma de raios X das misturas de aditivos: (a) MM e (b) MQ calcinada a 750°C por 4 h e tratada a 1000°C por 30 minutos.	93
Figura 5.4	Parte do diagrama de fases do sistema de aditivos La_2O_3 com Al_2O_3 .	93
Figura 5.5	Difratograma de raios X do aditivo MQ calcinado a 750°C por 4 h.	94
Figura 5.6	Comportamento do aditivo MM (La_2O_3 e Al_2O_3) sobre placa de SiC, em atmosfera de 0,1 MPa de argônio nas temperaturas: (a) 30°C, (b) 1779°C, (c) 1780°C e (d) 1791°C.	95

Figura 5.7	Comportamento do aditivo MQ sobre placa de SiC, a em atmosfera de 0,1 MPa de argônio nas temperaturas: (a) 30°C, (b) 1778°C, (c) 1781°C e (d) 1783°C.	96
Figura 5.8	Comportamento do ângulo de contato dos aditivos MM (—●—) e MQ (—■—).	97
Figura 5.9	Comportamento do ângulo de contato dos aditivos MM sem fluxo de argônio (—●—) e com fluxo de argônio (—■—).	99
Figura 5.10	Fotomicrografias obtidas por MEV no modo elétrons secundários das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h e tratada a 1800°C por 6 h: (a) e (c) velocidade do deslocamento do atuador de 800 $\mu\text{m}/\text{min}$, e (b) e (d) velocidade do deslocamento do atuador de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$.	106
Figura 5.11	Fotomicrografias obtidas por MEV no modo elétrons secundários, com ampliação de 1000 vezes, das amostras sinterizadas a 1950°C por 1h, (a) sem tratamento térmico e tratada a: (b) 1800°C por 6h, (c) 1800°C por 10h, (d) 1900°C por 6h e (e) 1900°C por 10h.	108
Figura 5.12	Fotomicrografia obtida por MEV no modo elétrons secundários, com ampliação de 10000 vezes, das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h, (a) sem tratamento térmico e tratada a: (b) 1800°C por 6 h, (c) 1800°C por 10 h, (d) 1900°C por 6 h e (e) 1900°C por 10 h.	110
Figura 5.13	Fotomicrografias obtidas por MEV no modo retro-espalhado, com ampliação de 4000 vezes, das trincas ocasionadas por indentação nas amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h, (a) sem tratamento térmico e tratada a: (b) 1800°C por 6 h, (c) 1800°C por 10 h, (d) 1900°C por 6 h e (e) 1900°C por 10 h.	111
Figura 5.14	Fotomicrografias obtidas por MEV no modo retro-espalhado, com ampliação de 1000 vezes, da superfície polida, atacada com plasma e recoberta com ouro das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h, (a) sem tratamento térmico e tratada a: (b) 1800°C por 6 h, (c) 1800°C por 10 h, (d) 1900°C por 6 h e (e) 1900°C por 10 h.	112
Figura 5.15	Difratogramas de raios X: (a) da mistura inicial (antes da sinterização), (b) da amostra sinterizada sem tratamento térmico (ciclo 24); e com tratamento térmico à (c) 1800°C por 6 h, (d) 1800°C por 10 h, (e) 1900°C por 6 h e (f) 1900°C por 10 h.	113
Figura 5.16	Difratograma de raios X da amostra sinterizada: (a) sem e (b) com fluxo.	114
Figura 5.17	Curvas carga-deslocamento típicas de propagação estável de trinca obtida com uma das amostras testadas: (a) utilizando os dados originais obtidos durante o ensaio e (b) curva média ajustada.	117

Figura 5.18	Curvas carga-deslocamento das amostras apenas sinterizadas a 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C.	119
Figura 5.19	Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C e com tratamento térmico de 6 h a 1800°C.	120
Figura 5.20	Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas em 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C e com tratamento térmico de 10 h a 1800°C.	121
Figura 5.21	Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C e com tratamento térmico de 6 h a 1900°C.	123
Figura 5.22	Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C e com tratamento térmico de 10 h a 1900°C.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Caracterização física e química do pó de SiC.	68
Tabela 4.2	Características do pó de Al ₂ O ₃ .	69
Tabela 4.3	Composição das misturas usadas no trabalho.	72
Tabela 4.3	Condições de sinterização de SiC com os aditivos MM ou MQ.	78
Tabela 5.1	Resultados de densidade relativa das amostras SiC com 10% _{vol} La ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃ , o aditivo usado da mistura mecânica (SMM) e química (SMQ).	101
Tabela 5.2	Ciclos de sinterização de SiC com o aditivo MM e densidade relativa:	103
Tabela 5.3	Densidade relativa (DR), energia de fratura (γ_{wof}), módulo de elasticidade (E), tenacidade à fratura pelo método SEVNB (K_{IC}^{SEVNB}) e ICL (K_{IC}^{ICL}) e dureza.	115

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	23
2.1 Objetivos	23
2.2 Justificativas	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 Carbetto de Silício - SiC	25
3.2 Processo de produção do SiC	26
3.2.1 Processo Acheson	26
3.2.2 Processo Acheson Modificado	27
3.2.3 Reação por Fase Gasosa	28
3.3 Processamento de cerâmicas de SiC	29
3.3.1 Compactação	29
3.3.2 Sinterização	31
3.4 Sistema de aditivos (Al_2O_3 e La_2O_3)	47
3.5 Processo de obtenção do aditivo por Sol-gel	49
3.6 Microestrutura	54
3.7 Propriedades mecânicas	55
3.7.1 Tenacidade à fratura	56
3.7.2 Energia de fratura	62
3.7.3 Módulo de elasticidade	66
3.7.4 Dureza	66
4 MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1 Materiais	68
4.2 Métodos	70

4.2.1	Preparo das misturas	71
4.2.1.1	Preparo dos aditivos	72
4.2.1.1 (a)	Mistura mecânica dos aditivos	72
4.2.1.1 (b)	Mistura química dos aditivos	73
4.2.1.2	Mistura de SiC com aditivos	74
4.2.2	Compactação	74
4.2.3	Testes de Molhabilidade	75
4.2.4	Sinterização	77
4.2.5	Tratamento térmico de amostras sinterizadas	79
4.2.6	Caracterização	80
4.2.6.1	Das misturas	80
4.2.6.1 (a)	Mistura de aditivos	80
4.2.6.1 (b)	Mistura de SiC+aditivos	81
4.2.6.2	Dos compactos a verde	81
4.2.6.3	Das amostras sinterizadas e/ou tratadas termicamente	82
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1	Caracterização dos pós iniciais	87
5.2	Resultados da síntese do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ (MQ)	89
5.3	Análises de fases dos aditivos MM e MQ	92
5.4	Molhabilidade	94
5.5	Sinterização – Testes preliminares usando-se os aditivos MM ou MQ	100
5.6	Sinterização – Escolha dos parâmetros de sinterização	102
5.7	Microestrutura	105
5.8	Análise de fases	112
5.9	Propriedades mecânicas	115
6	CONCLUSÕES	125
	REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

Carbeto de Silício, SiC, é um composto com ligações químicas predominantemente covalentes de baixa massa específica, alta dureza, elevada estabilidade térmica (decomposição ocorre em 2300°C), boa condutividade térmica e boa resistência ao choque térmico. Além disso, o SiC é relativamente estável em ambiente corrosivo. Devido a essas propriedades, as cerâmicas de SiC são amplamente usadas como refratários e em trocadores de calor. Outras aplicações incluem abrasivos e elementos resistivos. Somente a sua baixa tenacidade, quando sinterizado via fase sólida, é um fator limitante para aplicações mais amplas como cerâmica estrutural.

Devido às ligações covalentes, a produção de cerâmicas de SiC densas, monolíticas e sem aditivos é difícil. Sendo assim, nas sinterizações via fase sólida os aditivos comumente usados são pequenas quantidades de carbono (C) e boro (B) ou alumínio (Al) e seus compostos como, por exemplo, o carbeto de boro (B₄C). Desta maneira é possível densificar o SiC a temperaturas entre 2100 e 2300°C. Estes materiais, chamados SSiC (Sintered Silicon Carbide), consistem basicamente de grãos de α -SiC e praticamente não contêm fase intergranular. Devido à forte ligação interfacial entre os grãos, predomina a fratura transgranular, resultando em baixos valores de tenacidade à fratura, $3-4 \text{ MPa} \sqrt{m}$.

Para baixar a temperatura de sinterização do SiC e aumentar a tenacidade à fratura, a sinterização via fase líquida usando como aditivos misturas de óxidos começou a ser utilizada. Este tipo de material, chamado LPS-SiC (Liquid Phase Sintered-Silicon Carbide), pode ser densificado a temperaturas abaixo de 2100°C. Além da temperatura inferior de sinterização, o LPS-SiC tem um outro aspecto

interessante em relação ao SSiC, o qual consiste na possibilidade de aumentar a tenacidade à fratura pelo controle da transformação de fase SiC-beta para SiC-alfa, formando placas hexagonais com elevada razão de aspecto. Os mecanismos contribuintes para o aumento da tenacidade à fratura são: deflexão da trinca (*crack deflection*), ponteameto da trinca (*crack bridging*) e arrancamento de grãos (*pull-out*), como também microtrincas geradas pelos diferentes coeficientes da expansão térmica entre a matriz de SiC e a fase secundária intergranular.

Nesse sentido, foi proposto um estudo da sinterização do SiC via fase líquida, usando o sistema de aditivos La_2O_3 e Al_2O_3 visando melhorar principalmente os resultados de tenacidade à fratura.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

2.1 Objetivos

- 1 – Estudar a sinterização e as propriedades mecânicas do SiC sinterizado via fase líquida, usando como aditivo de mistura mecânica e química do sistema La_2O_3 - Al_2O_3 .
- 2 – Sintetizar aluminato de lantânio via sol gel e testa-lo como aditivo de sinterização via fase líquida no SiC, correlacionando suas propriedades com cerâmicas de SiC sinterizadas com mistura mecânica de La_2O_3 e Al_2O_3 .
- 3 – Testar nova metodologia de preparação de mistura de SiC com os aditivos, em que primeiro é feita uma mistura dos aditivos (MM) e obtido o aditivo via sol-gel (MQ) e depois a mistura com o SiC.
- 4 – Produzir cerâmicas de SiC com microestruturas adequadas para alcançar tenacidades à fratura em torno de $6 \text{ MPa.m}^{1/2}$, medida pelo método SEVNB.
- 5 – Correlacionar as microestruturas com as propriedades mecânicas, tais como dureza, tenacidade à fratura e energia de fratura das cerâmicas de SiC sinterizadas e tratadas termicamente.
- 6 – Incentivar a utilização da técnica SEVNB para determinação da tenacidade à fratura e estudo do comportamento de resistência à propagação de trincas em cerâmicas avançadas.

2.2 Justificativas

Este projeto de pesquisa faz parte de uma série de trabalhos que estão sendo desenvolvidos no DEMAR – EEL/USP, para estudar a sinterização do SiC via fase líquida, usando alguns aditivos à base de terras raras, visando melhorar principalmente os resultados de tenacidade à fratura.

Um dos óxidos de terras raras que está na lista de trabalhos a serem desenvolvido no DEMAR é o La_2O_3 , que ainda não foi estudado detalhadamente como aditivo de cerâmicas sinterizadas via fase líquida, mas que já foi mencionado como termodinamicamente estável na presença de SiC por Negita (NEGITA, 1986). Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho usando os aditivos Al_2O_3 e La_2O_3 . Espera-se com este trabalho gerar conhecimento e informações de grande importância para a área de materiais cerâmicos de alto desempenho.

A EEL/USP dispõe de infra-estrutura para a realização integral do projeto, além de contar com a colaboração de instituições de elevado conceito na área de materiais cerâmicos avançados como a UFSCar/DEMa, CTA/AMR, INPE e IPEN.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Carbeto de Silício - SiC

O carbeto de silício, SiC, é uma substância inorgânica de baixa massa específica ($3,21 \text{ g/cm}^3$) e apresenta duas fases cristalinas principais, a SiC beta, estável até aproximadamente 2000°C e a SiC alfa, estável até aproximadamente 2700°C , temperatura acima da qual o SiC decompõe-se em silício e carbono (BLOOR; BROOK; FLEMINGS, 1994; DRESSLER; RIEDEL, 1997; FREVEL; PETERSEN; SAHA, 1992; IZHEVSKYI et al. 2000^a; ZHOU et al. 2002). As cerâmicas de SiC possuem excelentes propriedades, inclusive em temperaturas elevadas, que levam às aplicações tão nobres como: válvulas para escape de gases de combustão, vedantes, pistões e câmaras de combustão, balística, elementos de aquecimento, semicondutores (BLOOR; BROOK; FLEMINGS, 1994; GODOY, 2008; DATTA; BANDYOPADHYAY; CHAUDHURI, 2002; DRESSLER; RIEDEL, 1997; NEGITA, 1986; ZHOU et al. 2002).

A literatura reporta à existência de mais de 180 polítipos de SiC, que normalmente aparecem em cerâmicas de SiC sinterizadas. O motivo desse comportamento são as pequenas diferenças de energias livres de formação entre eles. As diferenças desses polítipos estão nas seqüências de empilhamento das camadas Si-C. Os politipos mais comuns, devido a suas estabilidades, são 3C (fase beta – estrutura cúbica), 4H, 6H (fase alfa – hexagonal) e 15R (fase alfa – romboédrica) (CHING, 2006; FREVEL; IZHEVSKYI et al. 2000b).

Os polítipos são compostos químicos que apresentam os mesmos planos basais (em duas dimensões) que definem a estrutura do composto. Os polítipos de SiC alfa com estrutura hexagonal apresentam um parâmetro de rede $a \cong 3,08 \text{ \AA}$, enquanto que o parâmetro “c” varia com as seqüências de empilhamento (FREVEL; PETERSEN; SAHA, 1992; McCOLM, 1994; MULLA; KRSTIC, 1991; RIXECKER, et al. 2002).

3.2 Processo de produção do SiC

Existem três principais processos de obtenção do carbetto de silício: processos Acheson, Acherson modificado e reação por fase gasosa, sendo que o mais usado é o processo Acherson modificado por ser mais econômico (HEPP, 1995; SOMIYA, INOMATA, 1991; WIJK; MOTZFELDT, 1995):

3.2.1 Processo Acheson

É feita uma mistura de areia de quartzo de alta pureza, coque de petróleo, aditivos (cloreto de sódio (1-2%) e lascas de madeira (0,5-1%)) que são colocados em um forno elétrico com eletrodos de grafite. A temperatura de reação é em torno de 2200-2400°C, resultando na equação a seguir:

Após a reação e o resfriamento, o forno é desmontado; a mistura não reagida retorna à reação em uma nova fornada. Nesse processo é formado um bloco de carbetto de silício (SiC alfa) ao redor da alma de grafite (parte de alta temperatura do forno), e este é removido e selecionado. A parte externa do bloco, que é composta de um material semicristalizado conhecido como *ferrocarbo* é britado, moído e classificado (para uso em metalurgia). A parte interna do bloco, composta de um material cristalizado, é então britada, moída, classificada e tratada magneticamente para remoção de partículas metálicas provenientes das reações de redução, obtendo-se assim um produto de alta qualidade com tamanhos de partículas iguais ou maiores do que 5 μm (usado principalmente para aplicações em abrasivos e refratários).

3.2.2 Processo Acheson Modificado

Nos clássicos fornos “Acheson” os eletrodos eram posicionados lateralmente, próximos às paredes, e o monóxido de carbono (CO), produzido pelas reações a seguir, poluía a atmosfera dentro e fora dos fornos.

Na década de 70 tal processo recebeu algumas alterações e foi denominado de “Acheson modificado”, o qual se tornou um processo econômico e seguro. Este processo opera com eletrodos fixados ao chão e conectados diretamente aos

condutores de corrente elétrica. Tais condutores entram em contato com a massa a reagir, e o CO produzido é recolhido e transportado por dutos coletores impermeáveis a gases. Os gases recolhidos são convertidos em energia elétrica após queima e essa energia reciclada representa cerca de 20% da energia necessária para produção de SiC. A temperatura de reação é menor que a do processo Acheson original (entre 1500-1800 °C), porém também ocorre a obtenção do SiC através da redução carbotérmica da SiO₂ (dióxido de silício).

3.2.3 Reação por Fase Gasosa

Por meio de uma reação via fase gasosa do tetracloreto de silício (SiCl₄) com hidrocarbonetos, por exemplo, metano (CH₄), obtém-se pós-finos de SiC beta. A decomposição dos organosilanos CH₃SiCl₃, (CH₃)₂SiCl₂, (CH₃)₃SiCl e (CH₃)₄Si ou polycarbosilanos [-R₂Si-CH₂]_n, leva à obtenção de SiC beta de alta pureza. As reações para produção de SiC por fase gasosa estão descritas a seguir:

3.3 Processamento de cerâmicas de SiC

Por ser uma substância covalente, de ligações direcionais, o SiC possui baixo coeficiente de autodifusão, tornando-se, desta maneira, difícil de se obter elevada densificação quando sinterizado sem aditivos (BAUD; THÉVENOT, 2001; DATTA; BANDYOPADHYAY; CHAUDHURI, 2002; IZHEVSKYI et al. 2000a; SHE; UENO, 1999). Portanto as cerâmicas de SiC, para aplicações estruturais, são obtidas pela sinterização de pós compactados de misturas de SiC e aditivos. Essas cerâmicas devem apresentar alta densificação e boas propriedades mecânicas, principalmente para aplicações estruturais. O processamento cerâmico de SiC consiste basicamente na preparação dos pós (mistura, desaglomeração), conformação e sinterização.

3.3.1 Compactação

A compactação é o processo, em que se consolida o pó em um formato pré-determinado. Nesse processo as dimensões finais são pré-estabelecidas, minimizando-se assim os efeitos de variações dimensionais na sinterização e o nível de porosidade. Depois de efetuada a compactação, obtém-se resistência mecânica adequada para o manuseio (HEPP et al. 1995; RAHAMAN, 1995; SOMIYA; INOMATA, 1991). A boa compactação do material resulta em um alto empacotamento, ou seja, um maior número de coordenação médio entre as

partículas, fazendo com que haja redução nos tamanhos dos poros, proporcionando densidades mais elevadas do corpo a verde. Com isso uma provável melhor densificação do material sinterizado. A distribuição granulométrica do pó de partida tem bastante influência na compactação final.

A compactação pode ser realizada por prensagem uniaxial de simples ou dupla ação de pistões ou também por prensagem isostática. A Figura 3.1 (a–c) ilustra alguns destes processos de compactação.

Figura 3.1 Desenho esquemático da compactação por prensagem: (a) uniaxial de simples ação de pistão, (b) dupla ação de pistões e (c) isostática a frio.

Para as amostras prensadas uniaxialmente, a relação altura/diâmetro é muito significativa, pois quanto maior o valor desta relação, maior serão os gradientes de pressão, o que leva à formação de defeitos no corpo compactado, interferindo negativamente nas propriedades mecânicas do material sinterizado (THÜMMLER;

OBERACKER, 1998). A relação entre a pressão e a razão altura/diâmetro é mostrada pela equação seguir:

$$P_{ax} = P_u . e^{\frac{-4\mu KH}{D}}, \quad (3.8)$$

em que P_{ax} é a pressão no eixo vertical da amostra, P_u é a pressão aplicada no embolo (F da Figura 3.1(a)), μ é o coeficiente de atrito do pó, K é uma constante que se refere ao pó, H é altura e D é o diâmetro do corpo final.

A prensagem uniaxial com dupla ação de pistões, em que os dois pistões são móveis, ameniza o gradiente de pressão em relação à prensagem uniaxial simples, porém, não tanto quanto a prensagem isostática, pois esta terá os gradientes de pressão praticamente eliminados devido à aplicação de carga em todas as direções. Para melhorar ainda mais a compactação, é necessário o uso de lubrificantes, diminuindo o atrito entre as partículas e com as paredes da matriz de compactação (GERMAN, 1996; RAHAMAN, 1995), influenciando a Equação 3.8.

3.3.2 Sinterização

A sinterização de pós consiste basicamente em colocar o corpo cerâmico verde, compactos, no interior de um forno com subsequente aquecimento e isoterma por um determinado tempo e temperatura que depende do material a ser sinterizado, e pode ser definida como: “Um tratamento térmico para ligar partículas numa

estrutura coerente, predominantemente sólida via mecanismo de transporte de massa que freqüentemente ocorre em escala atômica” (KINGERY, 1957).

Na sinterização via fase sólida os estágios de sinterização consolidam o compactado, promovendo densidade elevada, e os mecanismos de transporte de massa na sinterização ocorrem de forma paralela e não seqüenciais. No primeiro estágio, as partículas sofrem um rearranjo primário devido a uma adesão que ocorre espontaneamente com a formação de ligação entre as partículas (GERMAN, 1996; RAHAMAN, 1995). Os mecanismos de transporte de massa (Figura 3.2) na sinterização via fase sólida são:

- **Superficiais:** (1) difusão superficial; (3) evaporação-condensação; e
- **Volumétricos:** (4) difusão pelo contorno de grão; (2, 5) difusão volumétrica; (6) escoamento plástico.

Figura 3.2 Mecanismos de transporte de massa na sinterização via fase sólida (GERMAN, 1996).

O crescimento do pescoço, Figura 3.3, é predominante no estágio inicial. pois o gradiente de curvatura entre as duas partículas em contato gera uma diferença de

potencial que é a força motriz principal para que se inicie o transporte de massa e ocorra uma diminuição da energia livre no sistema (GERMAN, 1996).

Figura 3.3: Desenho esquemático de transferência de material evidenciando a formação de pescoço.

A densificação ocorre com maior intensidade no estágio intermediário, provocando retração no material, devido à eliminação dos poros nos contornos de grãos. A eliminação da energia superficial remanescente é a força principal neste estágio. Os pescoços se tornam grandes e ocorre um desaparecimento da porosidade aberta.

No último estágio há uma densificação lenta devido à difusão de volume e é caracterizado pela presença de poros isolados. Os poros restantes ao final desse estágio se tornam esferoidizados devido às tensões de *Laplace* (GERMAN, 1996).

A sinterização via fase sólida de SiC pode ser realizada com ou sem pressão a temperaturas elevadas (2100°C), usando como aditivos o boro, o carbono e o alumínio, obtendo-se densidades superiores a 98,5% da densidade teórica (DATTA; BANDYOPADHYAY; CHAUDHURI, 2002; EMER; WIESLAW; LUDOSLAW, 2002; OBERAKER; THÜMMER; FETAHAGIC, 2001; STOBIEFSKI; GUBERNAT, 2002,). O carbono ajuda a impedir a decomposição térmica do SiC, promovendo uma modificação na cinética do transporte de massa. A decomposição térmica pode provocar uma ineficiência da sinterização, tais como o processo de difusão da fase

gasosa ou difusão da superfície. Este tipo de sinterização produz cerâmicas com baixa tenacidade ($3\text{-}5 \text{ MPa} \sqrt{m}$), que as tornam impróprias para algumas aplicações (DRESSLER; RIEDEL, 1997; GERMAN, 1994; IZHEVSKYI et al. 2000; MULLA; KRSTIC, 1991; OBERAKER; THÜMMER; FETAHAGIC, 2001).

Para diminuir a temperatura de sinterização do SiC e produzir microestrutura homogênea com morfologia adequada para alta tenacidade à fratura (transformação da fase SiC- $\beta \rightarrow$ SiC- α controlada), vários trabalhos foram desenvolvidos usando aditivos de óxidos metálicos que formam uma fase líquida durante a sinterização (DATTA; BANDYOPADHYAY; CHAUDHURI, 2002; KIM et al. 1999; LEE; KIM, 2001; LEE et al. 2001a; LEE, 2001b; MAGNANI et al. 1976; POOTERMA et al. 2003; PUJAR et al. 2000; SCITI et al. 2001; SHE; UENO, 1999; RIXECKER et al. 2001). Os óxidos mais usados para formação da fase líquida são de alumínio, ítrio e terras raras, ou misturas destes (DATTA; BANDYOPADHYAY; CHAUDHURI, 2002; KINGERY et al. 1976; LEE et al. 2001(a); RIXECKER et al. 2001; SHE; UENO, 1999). Esses óxidos são utilizados porque para sinterizar com fase líquida, há necessidade de que um ou mais componentes da mistura de pós, chamados de aditivos, tenha ponto de fusão relativamente menor que o da base, ou forme eutéticos de temperaturas de fusão mais baixas, fundindo e provocando um aumento na velocidade de sinterização de pós tanto cerâmicos quanto metálicos.

A teoria de sinterização é melhor conhecida para os casos envolvendo pós-individuais por meio da difusão no estado sólido, porém, muitos sistemas de sinterização consistem em múltiplas fases, possibilitando a formação de uma fase líquida do chamado aditivo de sinterização, podendo também ser necessária aplicação de pressões externas, mas a sinterização sem pressão é técnica

economicamente mais viável para a maioria dos produtos cerâmicos comercialmente conhecidos (GERMAN, 1996).

O processo de sinterização via fase líquida pode ser basicamente descrito em três estágios: rearranjo, solução-precipitação e coalescimento dos grãos. Esses estágios são mostrados esquematicamente na Figura 3.4.

Figura 3.4 Estágios da sinterização via fase líquida (GERMAN, 1996).

A sinterização via fase líquida é bastante complexa, pois vários mecanismos ocorrem simultaneamente, dificultando o estudo destes separadamente. Não há um ponto definido em que termina um estágio para começar o outro. A maior taxa de densificação ocorre no estágio de rearranjo e molhamento (CHING, 2006).

✓ 1º Estágio (Rearranjo e molhamento): O grau de densificação nesse estágio é significativamente dependente do tamanho e forma das partículas pó de partida, como também da quantidade e viscosidade da fase líquida que, após solidificação, é

chamada de fase intergranular. Se a quantidade de fase líquida é suficientemente alta e a viscosidade na temperatura de sinterização é baixa, o processo de rearranjo é induzido pelas forças capilares. Com aumento da fração volumétrica do líquido, a densificação é aumentada, mas o corpo pode colapsar quando esta é demasiadamente elevada. Nesse estágio, o ângulo diedral é bastante relevante, pois em sinterização via fase líquida a forma da fase líquida depende do ângulo diedral e da fração volumétrica da fase líquida. O ângulo diedral é definido como a razão da energia de contorno de grão com a energia de superfície sólido-líquido ou sólido-vapor, como mostrado na Figura 3.5, e o balanço das energias pode ser obtido pela equação a seguir:

$$2\gamma_{SL} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \gamma_{SS}, \quad (3.9)$$

em que ϕ é “ângulo diedral, γ_{SL} é a energia interfacial sólido-líquido e γ_{SS} é a energia interfacial sólido-sólido.

Figura 3.5 Ângulo diedral: (a) Contorno de grão em equilíbrio com a fase vapor na superfície; (b) Contorno de grão em equilíbrio com um líquido (KINGERY, 1976).

A distribuição da fase secundária em uma estrutura granular pode ser exemplificada pelo balanço das tensões interfaciais em junção de três grãos.

Rearranjando a Equação 3.8, tem-se que o cosseno da metade do ângulo diedral é a razão entre a metade do valor da energia interfacial sólido-sólido e a energia interfacial sólido-líquido, conforme equação a seguir:

$$\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{\gamma_{SS}}{2\gamma_{SL}}. \quad (3.10)$$

Esse parâmetro que mede a penetrabilidade do líquido nos contornos de grão e na sinterização via fase líquida, quando certa quantidade de líquido é formada, a sua distribuição (penetração) entre os grãos da fase sólida depende do ângulo diedral (ϕ). Quanto menor o ângulo diedral melhor será a permeabilidade do líquido nos contornos de grãos.

✓ 2º Estágio (dissolução e reprecipitação): Com o aumento do tempo e da temperatura, o mecanismo de dissolução-difusão-precipitação começa a sobrepor-se ao processo de rearranjo. A força principal nesse estágio é a alta solubilidade nos pontos de contato das partículas causadas pela forças capilares, bem como os gradientes de potenciais químicos entre as pequenas e as grandes partículas, o que leva a um aumento da dissolução das partículas pequenas. A densificação pode ser acelerada por aplicação de pressões externas, como no caso de prensagem a quente.

✓ 3º Estágio (coalescência): O terceiro estágio é caracterizado pela coalescência, não havendo nele apreciável contribuição quanto à densificação. Nesse estágio acontece o efeito “*Ostwald ripening*”, em que os grãos coalescem devido ao efeito

da minimização da energia superficial, ocorrendo precipitação na superfície dos grãos grandes (GERMAN, 1996; KINGERY, 1957; RAHAMAN, 1995).

Para a sinterização via fase líquida existe desvantagem no uso de quaisquer óxidos, pois com o aquecimento podem ocorrer reações entre estes e o SiC, provocando a formação de compostos voláteis e conseqüentemente perdas de massa (GODOY, 2008; FREVEL; PETERSEN; SAHA, 1992; HUE et al. 1997; OSTROWSKI et al. 1998); sendo assim a reatividade química é questão muito importante na escolha dos melhores aditivos para o SiC. Alguns autores atribuem a perda de massa não só à formação de produtos voláteis por reações químicas, mas também à evaporação do SiC e dos aditivos. Por exemplo, na sinterização do SiC aditivado com AlN, ambos podem evaporar e gerar um gradiente de concentração que produz difusão para a superfície do compacto, sendo que a velocidade de transporte para a superfície pode ser proporcional à pressão de vapor. As pressões de vapor do SiC e AlN, a 1900°C, são $1,23 \times 10^{-3}$ e 14×10^{-3} mmHg, respectivamente (DUSZA; SAJGLIK; STEEN, 1999; PAN et al. 1998).

Estudos termodinâmicos mostraram a probabilidade de reações químicas entre o SiC e vários óxidos, a 2127°C, tendo como mais estáveis os seguintes, em ordem crescente: Al₂O₃, BeO, HfO₂, ThO₂, Sm₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, Ce₂O₃, entre vinte e sete óxidos pesquisados por Negita (NEGITA, 1986), Figura 3.6. O fato de o óxido de lantânio (La₂O₃) estar entre os óxidos mais estáveis neste estudo e ainda pouco explorado justifica o presente trabalho, em que este óxido será utilizado como aditivo de sinterização. A pesquisa de Negita foi baseada em análises termoquímicas realizadas para o sistema Si-Al-C-O, utilizando-se o programa computacional SOLGASMIX, prevendo-se reações químicas e os diagramas de estabilidade. A partir das reações dos compostos envolvidos, com suas pressões parciais e

atividades relacionadas a várias temperaturas, pode-se prever as reações que podem ocorrer durante a sinterização, bem como os estados físicos dos produtos, e assim estimar, como por exemplo, perdas de massa (MISRA, 1991). Em temperaturas elevadas, por exemplo 1727°C, pode ser possível a ocorrência de algumas reações devido à oxidação do SiC com a alumina, Al_2O_3 , usada como aditivo. Pode haver perdas de massa e mudanças na composição global do material durante a sinterização devido a essas reações. Alguns autores atribuem à perda de massa na sinterização de SiC com alumina, a essas reações, em que há formação de espécies gasosas (DUSZA; SAJGLIK; STEEN, 1999; HUE et al. 1997; IZHEVSKYI et al. 2000b; MULLA; KRSTIC, 1991), como pode ser observado nas equações a seguir (reações que ocorrem a 1727°C).

Figura 3.6 Variação de energia livre de Gibbs de formação de um óxido metálico a partir do metal líquido e o oxigênio (eixo y) *versus* energia livre de formação de óxido metálico a partir de carbetos metálicos e oxigênio (eixo x), à temperatura de 2127 °C (NEGITA, 1986).

Biswas et al. (2001), 2001, fizeram um estudo de perda de massa de amostra de SiC com os aditivos AlN e Y₂O₃, usando a técnica de análise térmica (TGA). A Figura 3.7 representa o termograma desta análise, em que pode ser observado que há maior velocidade de perda de massa em 1500 e 1900 °C, que pode ser devido à reação da sílica presente na superfície do SiC, com o SiC, e à decomposição do AlN, respectivamente.

Figura 3.7 Termograma de amostra de SiC com os aditivos AlN e Y_2O_3 em atmosfera de nitrogênio (BISWAS et al. 2001).

Para minimizar a perda de massa é necessário usar um sistema de cama protetora, “powder bed”, envolvendo a amostra (BAUD; THÉVENOT; CHATILLON, 2003a, 2003b, 2003c; WINN; CLEGG, 1999). A cama protetora pode ser feita da mesma composição da amostra a ser sinterizada. Na sinterização de SiC aditivado com 3 % de alumina e ítria, foram estudados vários sistemas de cama protetora, tais como: pó de SiC grosso; SiC com 3% de alumina e grafite compactado. Observou-se que para cada tipo de cama a perda de massa é diferente. Para esse estudo a melhor cama protetora foi com grafite por apresentar menor perda de massa (próximo de 1,5% e menos recomendada, por apresentar maior perda de massa (próximo de 5%) foi a de SiC com 3% de alumina (WINN; CLEGG, 1999). Neste trabalho de tese foi realizado um estudo prévio da composição da cama protetora a ser utilizada.

Além das possíveis reações, *Baud e colaboradores* (BAUD et al. 2003), com base em estudos realizados com compostos químicos: Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiC, e sistemas: SiC com Al_2O_3 e SiC com Al_2O_3 e Y_2O_3 observaram por meio de cálculos termodinâmicos que em sistemas abertos é possível o estudo do comportamento da evaporação destes. Os óxidos puros evaporam congruentemente na faixa de 927–2027°C. O SiC puro evapora-se não congruentemente, formando grafite. A vaporização congruente é aquela em que os componentes do fluxo atômico da vaporização são iguais aos iniciais.

Quanto à sinterização via fase líquida, *Izhevskiy et al.* (2000b) sinterizaram SiC com os aditivos AlN e Y_2O_3 , SiC com os aditivos AlN e La_2O_3 e SiC com os aditivos AlN e Yb_2O_3 em atmosfera de argônio e nitrogênio, e observaram que acima de 1420-1440 °C, em atmosfera de nitrogênio, a sílica presente no material sofre uma nitretação, devido à dissolução parcial do N_2 presente na atmosfera, formando $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Este oxinitreto de silício aumenta a viscosidade do líquido, dificultando os mecanismos de sinterização e retardando o processo de densificação (BISWAS et al. 2001; IZHEVSKYI et al. 2000b; KIM; MITOMO, 1999; ORTIZ; BHATIA; PADTURE, 2002; RAHAMAN, 1995).

Observa-se na Figura 3.8 (a) que na atmosfera de N_2 , a curva de retração é muito oscilante, existindo vários picos da velocidade de retração, e isso não acontece quando se utiliza a atmosfera de argônio, Figura 3.8 (b). A velocidade de retração usando argônio aumenta rapidamente em 1600°C e logo diminui (IZHEVSKYI, 2000b).

Para que haja sinterização com boa densificação via fase líquida, o líquido deve apresentar algumas propriedades que são fundamentais: molhar a matriz, solubilizar a fase sólida e promover a difusão dos íons provenientes da fase sólida.

Figura 3.8 Resultados do experimento de dilatometria - velocidade de retração em função da temperatura: (a) sinterizado com atmosfera de nitrogênio e (b) sinterizado com atmosfera de argônio. SiC5 é a mistura SiC com os aditivos AlN e Y_2O_3 , SiL5 é mistura SiC com os aditivos AlN e La_2O_3 e SiY5 é mistura SiC com os aditivos AlN e Yb_2O_3 . N é atmosfera de nitrogênio e Ar é a atmosfera de argônio (IZHEVSKYI, 2000b).

A molhabilidade é uma propriedade que depende exclusivamente do balanço das energias interfaciais sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás (BALESTRA et al. 2006; GERMAN, 1996; KINGERY, 1957; MOTTA et al. 2004; RAHAMAN, 1995; RIBEIRO et al. 2007; TAGUCHI et al. 2004). A superfície de um sistema tem sempre um excesso de energia comparado ao 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, ou seja, é o trabalho reversível requerido para aumentar a superfície por uma unidade de área (CASTELLAN, 1994; CHIDAMBARAM; EDWARDS; OLSON, 1992; KINGERY, 1957).

A Figura 3.9 mostra as duas interfaces independentes (MOTTA et al. 2004): a área da interface sólido-vapor (A^{SV}) e da interface líquido-vapor (A^{LV}); cada superfície tem as energias γ^{SV} e γ^{LV} .

Figura 3.9 Representação da molhabilidade (a) antes do contato sólido-líquido, (b) depois do contato sólido-líquido (RIBEIRO et al. 2007).

Quando uma gota (líquido) encosta a superfície sólida, Figura 3.9 (b) dá origem a uma nova área sólido-líquido (A^{SL}) e consequentemente a energia interfacial γ^{SL} (BALESTRA et al. 2006; CASTELLAN, 1994; CHIDAMBARAM; EDUARDS; OLSON, 1992; LEE et al. 1996; MOTTA et al. 2004; RIBEIRO et al. 2006; TAGUCHI et al. 2004; VOLINSKY; KROOD; GERBERICH, 2002). De acordo com Figura 3.9, as equações de energia livre do sistema podem ser escritas conforme a seguir:

$$G_1 = A_{LV} \cdot \gamma^{LV} + A_{SV} \cdot \gamma^{SV} \quad \text{e} \quad G_2 = A_{SV} \cdot \gamma^{SV} + A_{LV} \cdot \gamma^{LV} + A_{SL} \cdot \gamma^{SL} \quad (3.18)$$

em que G_1 e G_2 são energias livre de Gibbs antes e depois do molhamento, respectivamente, como mostrado na Figura 3.9.

Considerando $A_{SL}=1$, tem-se:

$$G_2 = (A_{SV}-1) \gamma^{SV} + (A_{LV}-1) \gamma^{LV} + \gamma^{SL}. \quad (3.19)$$

Desta maneira, a variação da energia livre pode ser calculada como:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (A_{SV}-1).\gamma^{SV} + (A_{LV}-1).\gamma^{LV} + \gamma^{SL} - A_{LV}.\gamma^{LV} - A_{SV}.\gamma^{SV}, \quad (3.20)$$

$$\Delta G = \gamma^{SL} - \gamma^{SV} - \gamma^{LV}. \quad (3.21)$$

As variáveis γ^{SL} e γ^{SV} são difíceis de serem determinadas, mas baseando-se na Figura 3.9 (b), ΔG pode ser calculada como uma função da γ^{LV} . No equilíbrio, da Figura 3.9 (b) tem-se que:

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV}.\cos\theta, \quad (3.22)$$

$$\gamma^{SL} - \gamma^{SV} = -\gamma^{LV}.\cos\theta. \quad (3.23)$$

Da Equação 3.23 em 3.21 e 3.22 tem-se que:

$$\Delta G = -\gamma^{LV}.(1+\cos\theta), \quad (3.24)$$

em que ΔG é a variação da energia livre de Gibbs no sistema e θ é o ângulo de contado do sistema.

A Equação 3.23 mostra que quando o ângulo de contato possui baixos valores, ΔG diminui, causando com isso um aumento na molhabilidade, conforme Figura 3.10, e que a atmosfera interfere na molhabilidade do líquido devido à mudança do γ_{SV} e γ_{LV} , pois se a atmosfera é modificada, a energia interfacial também pode aumentar ou diminuir.

Figura 3.10 (a) Representação das energias interfaciais e ângulo de contato, (b) ângulo maior que 90°, (c) ângulo de contato menor que 90° e (d) ângulo de contato 0° (CHING, 2006).

Observa-se na Figura 3.10 (seqüência (b)-(c)-(d)) e na Equação 3.24 que quanto menor o ângulo de contato maior é a molhabilidade, ou seja, maior é a capacidade do líquido molhar o sólido. E quanto maior é a molhabilidade, mais rápida é a sinterização, principalmente nos estágios iniciais (XIONG; MAO; CHENG, 2003). Para ângulos de contato entre 0 e 90°, a molhabilidade é parcial; e para ângulo de contato igual a 0°, a molhabilidade é total (VOUÉ; CONICK, 2000).

Para estudar a molhabilidade, de acordo com a literatura (BALESTRA et al. 2006; CHEN, 2000; HADIAN; CRÖLL, 1994; KAISER, 2001; MOTTA et al. 2004; RIBEIRO et al. 2007; TAGUCHI et al. 2004), utiliza-se o método da “Gota Sessão”, bastante empregado nos estudos das interações interfaciais entre vários materiais.

Na sinterização há também necessidade de que a difusão dos íons provenientes da dissolução da fase sólida seja promovida, e isso depende fortemente da viscosidade, ou seja, a viscosidade do líquido influencia a difusão de íons durante o processo de solução-precipitação da fase sólida.

Na sinterização haverá dissolução da fase sólida até que a condição de equilíbrio de solubilidade μ^{sol} seja igual a μ^s , em que μ^{sol} e μ^s são os potenciais químicos da solução e do sólido, respectivamente. Em um estágio de solução-precipitação, os gradientes de potenciais químicos entre as partículas pequenas e grandes são importantes e levam ao aumento da dissolução das partículas pequenas.

3.4 Sistema de aditivos (Al_2O_3 e La_2O_3)

Como aditivos de sinterização podem ser usados os óxidos de lantânio e o de alumínio, dentre outros. Estudando-se este sistema de aditivo, lantânia-alumina, observa-se que este apresenta dois pontos eutético, um em 27,5% e outro em 77,5% atômica de Al_2O_3 , com temperaturas de 1840°C e de 1780°C, respectivamente, de acordo com o diagrama de fases deste sistema apresentado na Figura 3.11 (LEVIN, 1969; MIZUNO et al. 1974). Devido às temperaturas de fusão das amostras nessas composições serem mais baixas que as temperaturas de sinterizações convencionais de SiC, próxima de 1950°C, composições destes pontos eutéticos e próximas a estes são consideradas indicadas para serem usadas como aditivos de sinterização de SiC. Outro aspecto relevante que pode ser usado para a consideração deste sistema de aditivo e pode ser bom nesta sinterização é que tanto a Al_2O_3 quanto o La_2O_3 estão entre os mais estáveis dentre os 27 óxidos estudados por Negita, 1986, como já mencionado anteriormente.

Figura 3.11 Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 e La_2O_3 (LEVIN, 1969, MIZUNO et al. 1974).

No resfriamento da amostra na composição de 77,5% atômica de Al_2O_3 neste sistema, linha tracejada à direita da Figura 3.11, pode se observar que duas fases podem ser obtidas, a fase $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (LaAlO_3) e a fase $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$). Neste trabalho de tese foi usada esta composição para os aditivos de sinterização.

Na literatura foram encontrados apenas trabalhos usando o óxido de lantânio (IZHEVSKYI, 2000b; SCITI; BELLOSI, 2000), porém juntamente com ele foi usado o óxido de ítrio (Y_2O_3 e La_2O_3) e não o óxido de alumínio (Al_2O_3 e La_2O_3), como neste trabalho de doutorado. Em outros trabalhos de sinterização de SiC encontrados na literatura usando sistema de aditivos diferentes, tais como AlN e Y_2O_3 , Al_2O_3 e Y_2O_3 ,

entre outros, foram encontrados resultados excelentes de densidade relativa ($\cong 100\%$) e tenacidade à fratura ($\cong 8 \text{ MPam}^{1/2}$), mas como o sistema de aditivos usado neste trabalho é diferente, os resultados podem não alcançar os mesmos valores.

3.5 Processo de obtenção do aditivo por Sol-gel

Um pó formado por partículas nanométricas pode causar um aumento significativo na velocidade de sinterização e consequentemente permite a fabricação de materiais completamente densos com pequenos tamanhos de grão. Este pó fino pode ser obtido pela síntese dos pós, como por exemplo, sol-gel. O processo sol-gel é um método muito utilizado para obtenção de materiais cerâmicos em geral, incluindo pós, fibras, filmes superficiais, monólitos, compósitos e membranas porosas, e apresenta várias vantagens, como melhor homogeneidade, controle químico da morfologia e menor temperatura de síntese quando comparado a outros métodos de obtenção de pós (FIDALGO; ILHARCO, 2005; RAHAMAN, 1995; SHCHIPUNOV et al. 2005; YU et al. 2005).

O processo sol-gel é uma técnica para processar materiais óxidos via soluções químicas. Envolve inicialmente a formação de um sol seguida pela formação de um gel (gelificação). O processo sol-gel consiste na polimerização de moléculas em solução, as quais resultam na transformação de um sol para um gel (RAHAMAN, 1995). A Figura 3.12 apresenta um fluxograma com operações para a obtenção de

pós finos via sol-gel, partindo de uma solução de alcóxidos metálicos hidrolizados, formando dois tipos de sois diferentes, um de solução de polímeros e outro de suspensão de finas partículas, e no final do processo obtêm-se um pó fino.

O gel polimérico é preparado por reações químicas envolvendo hidrólise, condensação e polimerização do alcóxido metálico na solução. O gel é formado pelo entrelaçamento e ligação cruzada das cadeias poliméricas. A estrutura do gel polimérico pode variar consideravelmente, dependendo das condições usadas durante a sua preparação. Depois de preparado, esse gel consiste de uma fraca estrutura sólida amorfa, contendo uma rede interconectada de pequenos poros preenchidos com líquido, sendo que o volume dos poros é muito elevado, aproximadamente 90 a 95% do volume total, e o diâmetro dos canais dos poros é tipicamente da ordem de 2 a 10 nm (RAHAMAN, 1995).

Figura 3.12 Fluxograma do Processo sol-gel utilizando (a) uma solução e (b) uma suspensão de partículas coloidais (RAHAMAN, 1995).

O estado em que finas partículas, compreendidas entre 1nm a 1 μ m, estão em suspensão, é chamado colóide. O gel coloidal consiste em uma rede essencialmente formada de partículas unidas por forças superficiais. Os grupos hidroxilas estão presentes somente na superfície das partículas e os poros no gel coloidal são muito maiores do que os poros no gel polimérico. Devido aos poros maiores, a tensão capilar desenvolvida durante a remoção do líquido dos poros é menor e ocorre menor retração, e a permeabilidade do gel coloidal é maior, causando assim menor quebra do gel, durante a secagem.

A secagem dos géis pode ter o maior consumo de tempo e ser o passo mais difícil em todo o processo de fabricação, especialmente quando um material monolítico é requerido diretamente do gel. Normalmente o líquido está presente no gel em finos canais (10-50 nm), e remover esse líquido por evaporação pode ter duas conseqüências importantes: uma alta tensão capilar é gerada e o gel sofre uma grande contração. Se a evaporação for realizada lentamente para controlar o gradiente de pressão no líquido, a secagem pode levar semanas, para um gel com espessura de poucos centímetros. Então é requerida a adição de certos agentes químicos como glicerol, uréia e ácido oxálico na solução precursora, os quais podem acelerar o processo de secagem consideravelmente. Durante a secagem, as estruturas desses géis sofrem, diferentemente, a ação de uma tensão capilar compressiva. O gel polimérico irá gradualmente colapsar, formando ligação cruzada quando a hidroxila não reagida e o grupo alcóxido entrarem em contato um com o outro, Figura 3.13 (a). Quando a estrutura se torna rígida, resistindo à tensão capilar, a porosidade residual será formada. A evaporação do solvente presente no gel leva a uma grande contração no material, originando os xerogéis. O xerogel pode ser caracterizado por uma densidade relativamente elevada e poros muito finos. Para

géis coloidais, a estrutura aumenta sob a ação da tensão capilar, Figura 3.13 (b). A formação de pescoço ou um aumento no número de coordenação do gel continua até que a estrutura seja rígida para resistir à tensão capilar, quando a porosidade residual é formada (RAHAMAN, 1995). Os xerogéis são calcinados, dando origem ao material final, um pó homogêneo com partículas pequenas.

Figura 3.13 Representação esquemática da evolução da estrutura de géis durante a secagem: (a) gel polimérico e (b) gel coloidal (RAHAMAN, 1995).

Para formação do gel, um novo composto que tem sido usado é o amido de milho (PINTO; RIBEIRO, 2005) em substituição a outros, tal com o álcool polivinílico (PVA), que se apresenta na forma de grânulos (Figura 3.14), os quais, quando intactos, são insolúveis em água fria. Se a continuidade da membrana exterior tiver sido destruída pela moagem, os grânulos incham em água fria e formam um gel. Se o grânulo for tratado com água quente, uma parte solúvel do amido, cerca de 20% do amido denominada amilose, difunde através da parede do grânulo. Os restantes 80%, denominados amilopectina são insolúveis em água (PINTO; RIBEIRO, 2005). Essas duas frações correspondem a dois hidratos de carbono de alto peso molecular e fórmula, $(C_6H_{10}O_5)_n$. Tanto a amilose como a amilopectina são constituídas por unidades de glicose-D, mas diferem uma da outra pelo tamanho e forma da molécula (MORRISON, R.; BOYD, 1972).

Figura 3.14 Imagem de grânulos de amido obtidos por feixe de luz polarizada (LII et al. 2002).

A interação do amido com os metais do grupo de transição se dá por meio de ligações covalentes entre o átomo do metal e os átomos da hidroxila da molécula de glicose-D, e adicionalmente os átomos podem estar coordenados com outros átomos de oxigênio que estão na matriz de amido (BACZKOWICZ et al. 2003; CIESIELSKI et al. 2003; LII et al. 2002).

Ainda se sabe que a complicação é acompanhada pela liberação de prótons da hidroxila, para formar ligações metal-oxigênio. Assim, o amido funciona como um macroligante, formando ligações amido-O-metal-O-amido. A Figura 3.15 mostra como as moléculas de glucose-D interagem com os metais de transição (TOMASIK et al. 2000).

O sistema de aditivo Al_2O_3 com La_2O_3 usado neste trabalho também foi preparado via sol gel por Barreira (BARRERA et al. 2007). Foi observado que a presença da fase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ é a mesma fase obtida neste trabalho. Usando este aditivo na sinterização via fase líquida de SiC ao invés dos aditivos Al_2O_3 e La_2O_3 obtidos por via mecânica, evita-se a reação de Al_2O_3 com La_2O_3 , ou com SiC durante o processo de sinterização, pois o aditivo já se encontra na fase reagida $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

Figura 3.15 Moléculas glucose-D e sua interação com metais (TOMASIK et al. 2000).

3.6 Microestrutura

A microestrutura final das cerâmicas de SiC depende de fatores relacionados com os pós de partida e com as variáveis de processamento. Cerâmicas de SiC sinterizadas com pós contendo somente SiC alfa produzem microestruturas de grãos equiaxiais, de baixa razão de aspecto e baixa tenacidade à fratura.

Quando o pó de partida é constituído de grande porcentagem de SiC beta, a microestrutura, após a sinterização, normalmente é de grãos na forma de placas hexagonais com razão de aspecto maior. Isso se deve ao processo de dissolução das partículas de SiC beta na fase líquida e posteriormente precipitação da fase SiC beta, que cresce anisotropicamente (DESHPANDE et al. 2001).

A morfologia final dos grãos de SiC alfa depende principalmente da temperatura e do tempo de sinterização, tratamento térmico, bem como dos aditivos usados (CASTILLO-RODRÍGUEZ; MUÑOZ; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUES, 2006; DATTA; BANDYOPADHYAY; CHAUDHURI, 2002; BIWAS, 2003; DESHPANDE et

al. 2001; KAWAOK, 2001; KIM et al. 1999; KIM et al. 2000; KIM et al. 2007; LEE et al. 2002; NAGANO; KANEKO, 2000; SCITI et al. 2001; SCITI; BELLOSI, 2001; ZHAN; MITOMO, 1999), parâmetros que serão estudados neste trabalho.

A Figura 3.16 mostra a alteração microestrutural obtida entre as imagens das amostras somente sinterizadas e das sinterizadas seguidas de tratamento térmico. Nessas imagens pode-se observar que com o tratamento térmico há crescimento dos grãos e formação de placas de SiC (RIXECKER et al. 2001).

Pode-se observar também que partindo do pó somente de SiC-alfa, os grãos são arredondados, Figura 3.16 (a), e partindo do pó somente de SiC-beta, os grãos são em forma de placas, Figura 3.16 (b). Com o tratamento térmico a razão de aspecto dos grãos aumenta, e isso pode ser visualizado quando se compara a Figura 3.16 (b) e (c) (BAUD; THÉVENOT, 2001; RIXECKER et al. 2001).

Figura 3.16 Microestruturas de amostras de SiC, (a), sinterizada usando um pó de partida constituído de 100% de fase SiC alfa, (b) sinterizada partindo de um pó com 90% de SiC beta, e (c), tratada termicamente por 16 horas a 1950°C (RIXECKER et al. 2001).

3.7 Propriedades mecânicas

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre carga aplicada e a sua resposta a essa ação. As propriedades mecânicas dos materiais

são verificadas pela execução de experimentos que reproduzem o mais fielmente possível as condições de serviço (CALLISTER, 2000). Dentre as propriedades mecânicas podem ser citadas: a dureza, a tenacidade à fratura, o módulo de elasticidade e a energia de fratura.

3.7.1 Tenacidade à fratura

A propriedade de um material cerâmico em resistir à fratura (em seu início) quando uma trinca está presente é especificada em termos de tenacidade a fratura. Geralmente o aumento da dureza é acompanhado pela diminuição da tenacidade (CALLISTER, 2000).

A carga pode operar sobre uma trinca de três maneiras fundamentais, e cada uma afeta de maneira diferente o deslocamento da superfície da trinca. O modo I, representado por K_I , consiste em um modo de abertura ou de tração, e os modos II e III, representado por K_{II} e K_{III} , são modos de cisalhamento e torção, respectivamente. A Figura 3.17 representa esquematicamente, os três modos de fator de intensidade de tensão (CALLISTER, 2000).

Figura 3.17 Desenho esquemático dos três modos de fator de intensidade de tensão (CALLISTER, 2000).

Existe um valor crítico de K que pode ser usado para especificar as condições para uma fratura frágil, esse valor crítico é conhecido por tenacidade à fratura, K_{IC} . O modo I é o mais usado para materiais cerâmicos. A tenacidade à fratura em deformação plana, K_{IC} , é definida de acordo com a equação a seguir:

$$K_{IC} = Y\sigma / \sqrt{\pi a} \quad (3.25)$$

em que K_{IC} é a tenacidade à fratura do material, Y é o fator geométrico que caracteriza a forma e a localização dos defeitos, σ é a resistência do material cerâmico e a é o tamanho dos defeitos (entalhe).

Em materiais frágeis, a tenacidade à fratura pode ser determinada usando-se os seguintes métodos: SEPB (single edge precracked beam), SENB (single edge notched beam), CNB (chevron notched beam), SCF (surface crack in flexure), IS (indentation strength), IF (indentation fracture) ou ICL (*Indentation Crack Length*) (GOGOTSI, 2003). Outra técnica empregada para medida de tenacidade à fratura é a SEVNB (Single – Edge-V-Notched Beam), que apresenta maior confiabilidade, se comparada com outros métodos (GOGOTSI, 2003, KÜBLER, 1997, MAZZEI, 2002, PONTON; RAWLINGS, 1989, ROSSELLO; ELICES, 2004, STRECKER; RIBEIRO; HOFFMANN, 2003). Essa técnica consiste em fazer um entalhe com disco diamantado numa das superfícies retificadas da amostra até uma profundidade pré-estabelecida. Depois, a região do entalhe é preenchida com pasta de diamante e é realizado um entalhe com perfil em "V", fazendo-se uso de uma lâmina fina de aço (lâmina de barbear). Após essa preparação, a amostra é submetida a um teste de flexão, de tal modo a provocar a abertura da trinca. As equações seguintes são

utilizadas para o cálculo da tenacidade à fratura (CALLISTER, 2000, SAKAI; BRADT, 1993; MEKKY; NICHOLSON, 2006; MAZZEI, 2002; STRECKER et al. 1999):

$$K_{IC} = \frac{P_{\max}}{BW^{1/2}} \cdot y(\alpha_0) \quad (3.26)$$

$$y(\alpha_0) = \frac{S1}{W} \left[\frac{3\alpha_0^{1/2}}{2(1-\alpha_0)^{3/2}} \right] \left[1,99 - 1,33\alpha_0 - (3,49 - 0,68\alpha_0 + 1,35\alpha_0^2) \frac{\alpha_0(1-\alpha_0)}{(1+\alpha_0)^2} \right] \quad (3.27)$$

$$\alpha_0 = \frac{a_0}{W} \quad (3.28)$$

em que K_{IC} é a tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$), $y(\alpha_0)$ é um fator geométrico do entalhe e do corpo de prova, $P_{\max}$ é a carga máxima atingida no teste de flexão (momento da fratura catastrófica) (N), B é a espessura da amostra (m), W é a altura da amostra (m), $S1$ é o espaçamento entre os roletes inferiores (m), e a_0 é o comprimento da trinca inicial (entalhe) (m).

Existem artigos publicados na Espanha, Japão, China, Alemanha, Ucrânia, Coréia do Sul, Itália (BUENO; BAUDÍN, 2007; BUENO, 2008; CALDERON-MORENO; POPA, 2001; CHOI; GYEKENYESI, 2006; GOGOTSI, 2003; GOGOTSI et al. 2005; GUICCIARDI et al. 2007; HVIZDOS; REECE; TORRECILLAS, 2001; KÜBLER; VAMAS, 1997; MOON; BOWMAN; TRUMBLE, 2000; SCHERRER et al. 1998; PORTU et al. 2006; STRECKER; RIBEIRO; HOFFMAN, 2003; YANA et al.

2007) usando este método de medida de tenacidade à fratura, mas no Brasil, há apenas um trabalho que usou dessa técnica (YOSHIMURA; MOLISANI, 2005) e uma tese de doutorado (MAZZEI, 2002). Sendo assim, se espera que com este trabalho haja um incentivo para a sua utilização no Brasil, devido a sua maior confiabilidade.

Figura 3.19 (a) amostra de SiC entalhada com lâmina de barbear, (b) amostra quebrada em flexão (vista de frente para a superfície de fratura), exibindo as dimensões utilizadas para o cálculo de K_{IC}^{SEVNB} (STRECKER; RIBEIRO; HOFFMANN, 2003).

Existem vários mecanismos de absorção de energia e, conseqüentemente, retardamento ou até impedimento da propagação de uma trinca. Para as cerâmicas a base SiC, os mecanismos mais comuns são o de “pull out”, nos quais os grãos de elevada razão de aspecto são puxados da matriz, provocando atrito e gerando uma nova superfície, que consome energia; “crack bridging”, no qual a frente da trinca contorna o grão alongado, deixando esse como uma “ponte” ligando as duas superfícies de fratura; e “crack deflection”, em que as trincas se desviam nos contornos de grãos (SANTOS, 2001; CALLISTER, 2000), aumentando o percurso da

trinca ou alterando o fator de intensidade de tensão na ponta da mesma. Para que esses mecanismos sejam realmente efetivos, as propriedades das fases das cerâmicas são fundamentais, tais como: composição, quantidade, estrutura cristalina, morfologia, razão de aspecto, tamanho e distribuição dos grãos de segundas fases e da matriz. O controle desses parâmetros pode aumentar o valor da tenacidade à fratura se os mecanismos de tenacificação tornarem-se ativos.

O aumento da tenacidade à fratura foi alcançado por meio do desenvolvimento de grãos grandes e com a elevada da razão de aspecto do SiC- α . Isto pode ser obtido pelo controle microestrutural, baseado na transformação de fase de SiC- β para SiC- α durante a sinterização via fase líquida ou por tratamento térmico subsequente a sinterização (DATTA; BANDYOPADHYAY; BIWAS, 2000; DESHPANDE et al. 2001; GERMAN, 1994; KAWAOK, 2001; KIM et al. 1999; KIM et al. 2000; LEE et al. 2002; NAGANO; KANEKO, 2000; SCITI; BELLOSI, 2001; ZHAN; MITOMO, 1999).

A razão de aspecto de um grão em forma de placas hexagonais, típico grão de carbetto de silício proveniente da transformação da fase SiC- β para SiC- α durante o processo de sinterização de SiC, via fase líquida, pode ser medida conforme o ilustrado na Figura 3.19.

Figura 3.19 Definição de espessura, comprimento e razão de aspecto de grãos de SiC (LEE; KIM, 2001).

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura, há a possibilidade de avaliação dos mecanismos de tenacificação de uma cerâmica. A micrografia da Figura 3.20 indica o caminho da trinca em amostra de SiC (SCITI; GUICIARDI; BELLOSI, 2001). Em figuras como essa, pode-se observar o mecanismo tenacificador, se houver.

Figura 3.21 Mecanismo tenacificante de amostra de SiC com aditivos tratada termicamente (SCITI; GUICIARDI; BELLOSI, 2001).

Existe um esforço para a produção de cerâmicas de SiC com uma microestrutura que proporciona alta tenacidade à fratura; para isso, estudos vêm sendo realizados nos últimos anos, usando-se novos aditivos, ciclos de sinterização e tratamentos térmicos (DATTA; BANDYOPADHYAY; BIWAS, 2000; DESHPANDE et al. 2001; GERMAN, 1994; KAWAOK, 2001; KIM et al. 1999; KIM et al. 2000; LEE et al. 2002; NAGANO; KANEKO, 2000; SCITI; BELLOSI, 2001; ZHAN; MITOMO, 1999). A sinterização tem sido realizada por prensagem a quente (DATTA; BANDYOPADHYAY; CHAUDHURI, 2002; KIM et al. 1999; LEE et al. 2001a; LEE et al. 2001b; LEE et al. 2002; LEE; KIM, 2001; NAGANO; KANEKO, 2000; RIXECKER

et al. 2001; SCITI et al. 2001; ZHAN; MITOMO, 1999), ou sem pressão (KEPPELER, 1998; SANTOS, 2001), e nesse trabalho, foi estudada a sinterização sem pressão, variando tempo e temperatura de sinterização, buscando obter tenacidade à fratura próximo de 6 MPa.m^{1/2}.

3.7.2 Energia de fratura

Como o SiC é uma cerâmica bastante usada em condições de temperaturas elevadas, podendo sofrer choque térmico, a energia à fratura, γ_{wof} , se torna muito importante, pois essa propriedade entra na definição dos parâmetros de resistência ao dano por choque térmico. A energia de fratura avalia a resistência à propagação de trinca, como um todo, em um material, em situação de propagação não catastrófica.

A energia de fratura é definida como o trabalho médio, por unidade de área projetada de fratura, necessário para a propagação de uma trinca e pode ser determinada a partir da curva carga-deslocamento, P - δ , gerada por um ensaio de propagação estável de trinca, empregando-se a equação a seguir (AKSEL; WARREN; RILEY, 2004; COTTERELL; ONG; QIN, 1995, HASSELMAN, 1963, 1969; HARMUTH, 1995; MAZZEI E RODRIGUES, 2000; NAKAYAMA, 1981; RIBEIRO, 2007; SANTOS E RODRIGUES, 2003):

$$\gamma_{wof} = \frac{1}{2A} \int P_M d\delta, \quad (3.29)$$

em que A é a área projetada da superfície de fratura, P_M é a carga vertical aplicada pela máquina de ensaio mecânico e δ é o deslocamento do atuador da máquina. O valor da integral $\int P_M d\delta$ é determinado pela área sob a curva P - δ .

A partir da curva P - δ , além da energia de fratura, várias outras informações podem ser obtidas, tais como: carga máxima atingida no teste, trabalho na região elástica, trabalho na região de propagação e deslocamento total do atuador (RIBEIRO et al. 2008).

Para a avaliação de γ_{wof} , a condição de propagação estável da trinca deve ser rigorosamente obedecida e para isso, a energia acumulada na amostra e na máquina de ensaios durante a deformação elástica deve ser a menor possível e transformada em energia de superfície de modo controlado. Essa condição pode ser vista na inequação a seguir (LAWN, 1995; NAKAYAMA, 1981; HARMUTH, 1995; HARMUTH et al. 1996, RIBEIRO et al. 2008):

$$-\frac{d(U_M + U_S)}{dc} \leq \frac{dW_{fs}}{dc}, \quad (3.30)$$

em que U_M é a energia elástica armazenada na máquina, U_S é a energia elástica armazenada na amostra, W_{fs} é o trabalho necessário para a propagação da trinca (construção da superfície de fratura), e c é o tamanho da trinca. Em outras palavras, a variação da energia potencial, $\frac{d(U_M + U_S)}{dc}$, quando liberada, deve ser menor ou igual à taxa (por unidade de área) do trabalho para o crescimento da trinca, $\frac{dW_{fs}}{dc}$.

A estabilidade da propagação de uma trinca pode ser avaliada a partir da curva $P-\delta$, gerada durante o ensaio, conforme visualizado na Figura 3.21. Nesta figura podem ser observados três tipos de curvas: instável, semiestável e estável. Conforme já mencionado, somente a curva estável pode ser usada para o cálculo da energia de fratura. O objetivo desta etapa do trabalho é avaliar, experimentalmente, a carga máxima e a energia de fratura do sistema SiC com os aditivos lantânia e alumina, sinterizado e tratado termicamente, para verificar se o tratamento térmico faz com que o material fique mais resistente à fratura. Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que utilizasse esse material, carbetto de silício.

Figura 3.21 Curvas típicas $P-\delta$ do comportamento de propagação de uma trinca (LAWN, 1995)

A Figura 3.22 descreve uma típica curva $P-\delta$ de propagação estável o de um material cerâmico avançado passível de tenacificação, concreto ou argamassa, com carregamento lento. A curva $P-\delta$ pode ser dividida em três partes: a primeira parte corresponde ao segmento linear, 0A, o qual representa a região elástica linear. A

integral da área abaixo desta região representa o trabalho elástico (area-0A δ_A); a segunda parte corresponde ao seguimento AB, o qual é caracterizado pelo início da propagação da ponta da trinca sob condição sub-crítica (XU; ZHANG, 2008; RIBEIRO et al. 2009); e a terceira parte, a qual é representada pela curva suave e decrescente, seguimento BC, correspondente ao decréscimo da carga com o incremento do deslocamento, associado a propagação estável da trinca até o fim da secção do corpo de prova. O ponto A pode ser um indicador do início do processo de fratura. A curva mostrada na Figura 3.23 é característica de materiais quase-frágeis, i.e., materiais com estrutura de um concreto, argamassa ou materiais cerâmicos avançados tenacificados (ZHAO; KWON; SHAH, 2008; RIBEIRO et al. 2009).

Figura 3.23 Curva típica carga-deslocamento (P-δ) para uma argamassa 1:2 (cimento:areia) em um ensaio de propagação estável de trinca pelo método da cunha (RIBEIRO et al. 2009).

O perfil e o tamanho destes três segmentos da curva carga-deslocamento (P-δ) depende de alguns parâmetros que afetam a propagação da trinca, tais como os mecanismos de tenacificação (XU; ZHANG, 2008; RIBEIRO et al. 2009).

3.7.3 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade (E) é uma propriedade diretamente relacionada à intensidade e à direcionalidade das ligações químicas, no seu aspecto intrínseco. Desse modo, os materiais cerâmicos apresentam alto módulo elástico se comparado aos outros materiais (MAZZEI, 1997). Entre os fatores que alteram essa propriedade, estão a temperatura e a microestrutura. Pode-se ressaltar o efeito da porosidade, já que os poros podem ser considerados como uma fase de módulo elástico zero, ou seja, a porosidade tende a diminuir o módulo elástico.

O módulo de Young ou módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. Em alguns trabalhos utiliza-se o módulo de elasticidade de valor 400 GPa para cálculo de tenacidade à fratura de cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida, mas este módulo de elasticidade deve ser determinado para cada material porque pode ser alterado. Tem-se como exemplo o trabalho de *Strecker e colaboradores* (STRECKER et al. 1999) que estudaram a sinterização do SiC aditivado com os sistemas de aditivos AlN com Y_2O_3 , Al_2O_3 com Y_2O_3 , e SiO_2 com Y_2O_3 , correlacionando a temperatura de sinterização com o módulo de elasticidade medido. Para os sistemas de aditivos Al_2O_3 - Y_2O_3 e SiO_2 - Y_2O_3 , a 2000 °C, o valor deste módulo é 380 GPa.

3.7.4 Dureza

Na ciência dos materiais, dureza é a propriedade característica de um material sólido, que expressa sua resistência a deformações permanentes e está diretamente

relacionada com a força de ligação dos átomos. A dureza dos materiais frágeis é determinada por testes como Vickers, Knoop e Rockwell. Cargas de até de 10 N são utilizadas para medidas de microdureza. Já para cargas entre 10-50 N tem-se a baixa dureza e para dureza padrão ou real, cargas acima de 5 N. Para cada material é necessário um levantamento da carga ideal a ser aplicada (CALLISTER, 2000; PONTON; RAWLINGS, 1989; SANTOS, 2001). A dureza Vickers é dada pela equação a seguir, na qual o indentador é piramidal com ângulos de 136°:

$$HV = 0,0018544 \left(\frac{P}{d^2} \right), \quad (3.31)$$

em que HV é a Dureza Vickers (MPa), P é a carga aplicada (N) e d é a média aritmética do comprimento das duas diagonais da impressão (mm).

Para cerâmicas de carbetos de silício sinterizadas via fase líquida os resultados de dureza encontrados na literatura variam de 8-20 GPa (ZHANG et al 2008; SHE; UENO, 1999; STRECKER et al. 2004). O valor da dureza pode ser mudado com a composição de fases presente no material (KAWAOKA et al. 2001) ou com o aumento do tamanho de grão (RICE; WU; BORCHELT, 1994).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Carbeto de silício (SiC)

Utilizou-se pó de SiC tipo GRADE BF-12 da Hermann C. Starck (HCST) da Alemanha para realização deste trabalho. As principais características desse pó estão na Tabela 4.1, de acordo com os dados do fornecedor.

Tabela 4.1 Caracterização física e química do pó de SiC da HCST.

Caracterização	Valores
a.1) Composição química (%)	
Carbono (C)	30,33
Oxigênio (O)	1,20
Silício livre (Si)	< 0,10
a.2) Impurezas (ppm)	
Ferro (Fe)	450
Alumínio (Al)	290
Cálcio (Ca)	20
b) Características físicas	
Área superficial (m ² /g)	11,52
SiC beta (%)	96,60
SiC alfa (%)	2,4

Óxido de alumínio (Al₂O₃):

O Al₂O₃ usado é do tipo CR6, AS 250 KC produzido pela BaikaloX. As características referentes a este óxido, segundo dados do fornecedor, são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Características do pó de Al_2O_3 da Baikalo.

Características	Valores
Área superficial (m^2/g)	8,4
Massa específica Aparente (g/cm^3)	3,98
Al_2O_3 (%)	99,8
Na_2O (%)	0,07
Fe_2O_3 (%)	0,02
MgO (%)	0,04
SiO_2 (%)	0,03
CaO (%)	0,02
Ba_2O_3 (%)	<0,01

Óxido de lantânio (La_2O_3): O La_2O_3 usado é da Cerac, 99,999% de pureza, com partículas menores que $10\ \mu\text{m}$.

Álcool Isopropílico - Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$): tipo P. A. da VETEC, pureza de 99,9%.

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

Nitrato de alumínio hidratado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, da Cromato Produtos Químicos, pureza mínima 99,95%.

Ácido nítrico da Quimex, pureza mínima 65%.

Uréia P. A., da Vetec, pureza mínima 99,98%.

Hidróxido de amônio 1:1 v/v, NH_4OH , Óce – Brasil Comercio e Indústria Ltda, 99% de pureza.

Amido de milho, Maisena Comercial (Maizena).

Dispersante DISPERLAM LA 1:4 v/v, Lambra.

4.2 Métodos

Foram feitas misturas de pós de SiC com adição de óxido de lantânio e óxido de alumínio, misturados mecânica ou quimicamente. Para as misturas químicas de aditivos foram utilizados nitrato de alumínio, ácido nítrico, uréia, hidróxido de amônio, álcool isopropílico, amido de milho e dispersante. Da Figura 4.1 à Figura 4.3 estão ilustradas as atividades que foram desenvolvidas durante o trabalho experimental, bem como as caracterizações envolvidas, produtos intermediários e produtos finais. As etapas indicadas nestas figuras estão descritas de modo sucinto a seguir:

Figura 4.1 Fluxograma ilustrativo do preparo da mistura mecânica (MM) dos aditivos.

Figura 4.2 Fluxograma ilustrativo do preparo do aditivo misturado quimicamente (MQ) para comparação com o aditivo de mistura mecânica.

Figura 4.3 Fluxograma ilustrativo do preparo dos materiais finais e caracterização.

4.2.1 Preparo das misturas

As misturas dos componentes para formação da cerâmica final foram realizadas de forma diferente da tradicional. O sistema de aditivos La_2O_3 com Al_2O_3 foi misturado antes da adição ao SiC. Essa modificação teve como objetivo melhorar a distribuição dos aditivos no SiC.

Na Tabela 4.3 estão indicadas as composições das misturas que foram usadas. Essas composições foram adotadas para que o sistema de aditivos La_2O_3 com Al_2O_3 estivesse na composição eutética de menor temperatura de fusão do diagrama de fases deste sistema, Figura 3.11. As porcentagens 6,31 de La_2O_3 e 6,68 de Al_2O_3 , correspondem respectivamente a 77,5% em mol de Al_2O_3 e 22,5% em mol de La_2O_3 .

Tabela 4.3 - Composição das misturas usadas no trabalho.

Designação das Misturas	Composição (% em massa)			
	β -SiC	MM		MQ
	BF-12	La_2O_3	Al_2O_3	Aluminatos
SMM	87,01	6,31	6,68	0,00
SMQ	87,01	0,00	0,00	12,99 (10% _{vol.})

4.2.1.1 Preparo dos aditivos

As misturas de aditivos foram preparadas de duas maneiras:

4.2.1.1 (a) Mistura mecânica dos aditivos:

Os pós de La_2O_3 - Al_2O_3 foram pesados em balança de precisão de 0,001 g e, posteriormente, misturados em moinho de atrição, por 1 h, a 1000 rpm, em meio de

álcool isopropílico (C_3H_8O), tipo P. A. Em seguida, a suspensão foi seca em evaporador rotativo a $80^{\circ}C$ e, posteriormente, em estufa a $120^{\circ}C$. Esse material foi passado em peneira ABNT 40 ($425\ \mu m$) para desaglomeração.

4.2.1.1 (b) Mistura química dos aditivos (sol-gel):

Foi preparada uma solução de nitrato de alumínio, $Al(NO_3)_3$, em que 76,31 g de nitrato de alumínio nonohidratado, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, foi adicionada em 200 mL de água deionizada. A solução de nitrato de lantânio, $La(NO_3)_3$, foi obtida adicionando-se 9,62 g de óxido de lantânio em 20 mL de ácido nítrico dissolvido em 60 mL de água pré-aquecida.

As soluções contendo os íons de lantânio (La^{3+}) e alumínio (Al^{3+}) foram misturadas, adicionado-se hidróxido de amônio 1:1 até $pH=5$. Em seguida foram adicionados 40 g de uréia para auxiliar na posterior queima do xerogel. Finalmente foram adicionados 200 g de amido de milho (Maizena) com aquecimento ($\approx 90^{\circ}C$) para formar o gel. Para ajudar na secagem do material foi adicionado 150 mL de álcool isopropílico.

O gel foi seco em estufa com ventilação a $110^{\circ}C$, formando um xerogel e foi pré-calcinado a $400^{\circ}C$ por 1,5 h, desaglomerado em peneira de 150 *mesh* ($105\ \mu m$) e calcinado definitivamente a $750^{\circ}C$ por 4 horas.

As quantidades foram calculadas estequiometricamente para que a proporção de 51,46% em massa de Al_2O_3 e 48,54% em massa de La_2O_3 fosse mantida até o final do processo, em conformidade com as proporções já descritas na Tabela 4.3.

4.2.1.2 Mistura de SiC com os aditivos

A mistura final (SiC+aditivos) foi preparada usando a metodologia da mistura mecânica de aditivos (mistura em moinho de atrito seguida de secagem em rotoevaporador, conforme descrito no item 4.2.1.1 (a)). As quantidades de aditivos estão apresentadas na Tabela 4.3 e como já mencionadas, a composição do sistema de aditivo corresponde ao eutético de menor temperatura, e equivale a 10% em volume relativo ao SiC.

Na mistura SMM (SiC com 10%_{vol.} de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$) foi usado o aditivo obtido por mistura mecânica (MM) e na mistura SMQ (SiC com 10%_{vol.} de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$) foi usado o aditivo obtido via sol-gel (MQ).

4.2.2 Compactação

Foram compactados em prensa semi-isostática (MONOSTATIC 50 POWDER PRESS – SIMAC), a 200 MPa, cilindros com 3 mm de diâmetro e 3 mm de altura, dos pós das misturas mecânica e química, aditivos MM e MQ, para os testes de ponto de fusão e molhabilidade.

Placas com as dimensões 26x17x10 mm³ dos materiais, SMM e SMQ foram compactadas a 60 MPa e 300 MPa uniaxial e isostaticamente, respectivamente. Essas amostras foram caracterizadas quanto à densidade relativa à verde e em seguida foram armazenadas em dessecador.

4.2.3 Testes de Molhabilidade

As placas de SMM e SMQ, compactadas de acordo com item 4.2.2, foram sinterizadas nas condições do ciclo 24 descrita no item 4.2.4. A superfície da amostra foi lixada e polida com suspensão de diamante até 3 μm . Sob essa superfície polida foi colocado amostra cilíndricas de aditivo, compactadas 20 MPa em prensa uniaxial. Esse conjunto foi introduzido em forno com resistência de grafite da Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20 (ASTRO), conforme pode ser visualizado na Figura 4.4. O forno foi aquecido com taxa de 10°C/min até o ponto de fusão do aditivo, que foi determinado de acordo com a norma DIN 51730 e comparado com a temperatura de fusão determinada no diagrama de fases encontrado na literatura, Figura 3.11. Essa metodologia foi previamente estudada no DEMAR – USP/EEL (BALESTRA et al. 2006; Motta et al. 2004; RIBEIRO et al. 2007; TAGUCHI et al. 2004).

O sistema da Figura 4.4 consta de um forno de resistência de grafite da Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20 tipo ASTRO, um filtro-solda nº 8, uma câmera analógica KODO CCD COLOUR com lente objetiva 4/50 mm com anel adaptador. A câmera foi acoplada a um microcomputador com placa de captura de imagem YC + Mono, Matrox II.

Os testes foram realizados em atmosfera de argônio para a amostra MQ, e em atmosfera, com e sem fluxo de argônio, para a amostra MM para a verificação da influência do fluxo no comportamento da molhabilidade. A curva de molhabilidade da amostra MQ foi comparada com a curva de molhabilidade da amostra MM. O comportamento de molhabilidade da curva da amostra MM em atmosfera de argônio com pressão de 1 atm também foi comparado com o comportamento da curva de

molhabilidade da amostra MM, usando-se fluxo de argônio (6L/min). Essas comparações foram realizadas no intuito de auxiliar as discussões dos resultados de sinterização das amostras de SiC com os aditivos.

Figura 4.4 Desenho esquemático do sistema de captura de imagens usado para os testes de molhabilidade e fusão (Motta et al. 2004).

O aditivo sobre a placa de SiC foi observado por um sistema de captura de imagem utilizando-se uma câmera analógica JVC-CCD-COLOUR, com lente objetiva 4/50 mm e uma placa de captura de imagem YC+Mono-Matrox II, (Figura 4.4). As imagens foram analisadas utilizando-se um *software* da LEICA, versão QWIN 2.3 STANDARD, e foram medidos os ângulos de contato. Com este teste foi possível analisar o comportamento da curva de molhabilidade em função da temperatura.

4.2.4 Sinterização

As sinterizações foram feitas em forno com resistência de grafite da Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20, conforme visto na revisão da literatura, Figura 4.4, em atmosfera de argônio (Ar), com e sem fluxo, para verificar a densificação do material, nestas duas atmosferas. As amostras foram colocadas em cadinho de grafite e envolvidas por camas protetoras diferentes:

- pó com a mesma composição química da amostra (**cama 1**),
- 90% em massa SiC com 10% em massa de aditivo (**cama 2**),
- 80% em massa SiC com 20% em massa de aditivo (**cama 3**),
- 70% em massa SiC com 30% em massa de aditivo (**cama 4**), e
- 88% em massa da **cama 3** com 10% em massa de BN e 2% de C (**cama 5**).

O estudo das camas foi feito baseando-se em trabalhos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa em cerâmica do DEMAR/EEL-USP (CAMARGO, 2001; KELLY, 2006; RIBEIRO, 1997), Instituição na qual foi realizado este trabalho. O intuito foi eleger uma cama em que as amostras densificassem o máximo possível e que apresentasse menor perda de massa, e protegesse as amostras contidas no cadinho de sinterização contra possíveis perdas de massa.

Os ciclos de sinterização descrito na Tabela 4.4 foram usados para obter densidade mais próxima possível de 100%. A temperatura do patamar inferior foi escolhida próxima da temperatura de fusão do aditivo e a do patamar superior foi escolhida de acordo com trabalhos já realizados no DEMAR-EEL/USP com SiC e outros aditivos. Os tempos dos patamares também foram escolhidos de acordo com trabalhos já realizados no DEMAR-EEL/USP (CAMARGO, 2001; KELLY, 2006).

Tabela 4.4 Condições de sinterização de SiC com os aditivos MM ou MQ.

Identificação	Patamar inferior	Patamar superior	Atmosfera	cama
1	1800°C, 0,5 h	2000°C, 1,0 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama1
2	1800°C, 0,5 h	2000°C, 1,5 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama1
3	1800°C, 0,5 h	2000°C, 2,0 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama1
4	1800°C, 1,0 h	2000°C, 1,0 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama1
5	1850°C, 0,5 h	2000°C, 1,0 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama1
6	1800°C, 1,0 h	2000°C, 1,5 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama1
7	1800°C, 1,5 h	2000°C, 1,0 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama1
8	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama1
9	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama2
10	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama3
11	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama4
12	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
13	1790°C, 0,5 h	2000°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
14	1790°C, 0,5 h	2000°C, 1,5 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
15	1790°C, 0,5 h	2000°C, 2 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
16	1850°C, 0,5 h	2000°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
17	1850°C, 1 h	2000°C, 1,5 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
18	1850°C, 1,5 h	2000°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
19	1790°C, 0,5 h	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
20	1790°C, 1 h	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
21	1790°C, 1 h	1900°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
22	1790°C, 1 h	1800°C, 1h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5
23	1790°C, 1 h	1950°C, 1 h	Fluxo de Ar, após 1000 °C	Cama5
24	1790°C, 1 h	1950°C, 1 h	Fluxo de Ar desde o início	Cama5

Para as sinterizações de SiC com os aditivos MQ foram utilizados os ciclos de sinterização 1-7 da Tabela 4.4. As taxas foram de 20°C/mim e de 10°C/mim para os patamares inferior e superior, respectivamente.

Para verificar a melhor condição de sinterização com cama protetora foi utilizada apenas uma isoterma, 1950°C durante 1 hora, referente aos ciclos de 8 ao 12, Tabela 4.4.

O ciclo em que se obteve melhor resultado de densificação foi usado para sinterizar as amostras que posteriormente seriam tratadas termicamente e para a comparação de resultados.

4.2.5 Tratamento térmico de amostras sinterizadas

Das amostras sinterizadas que apresentaram melhores resultados de densidade, uma parte destas foi usada para tratamentos térmicos (o tratamento térmico é realizado nas amostras já sinterizadas e em temperaturas inferiores ao da sinterização) com o objetivo de produzir microestruturas com predominância de grãos de SiC- α , na forma de placas hexagonais, com elevada razão de aspecto. Nessa etapa do processo foi estudada a melhor temperatura e tempo de patamar de tratamento térmico das amostras sinterizadas.

As amostras tratadas termicamente foram caracterizadas quanto à densidade, perda de massa, fases cristalinas presentes, microestrutura, módulo de elasticidade, dureza, energia de fratura e tenacidade à fratura. Esses resultados foram comparados com os das amostras somente sinterizadas. A literatura tem mostrado que a temperatura de tratamento térmico, para outros sistemas, está por volta de 1900-1950 °C, com tempos variando de 3 a 16 horas. Neste trabalho foram utilizados temperaturas de 1800°C e 1900°C e tempos de 6 e 10 h de tratamento

térmico, condições próximas das apresentadas na literatura (CASTILLO-RODRÍGUEZ; MUÑOZ; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUES, 2006; DATTA; BANDYOPADHYAY; CHAUDHURI, 2002; BIWAS, 2003; DESHPANDE et al. 2001; KAWAOK, 2001; KIM et al. 1999; KIM et al. 2000; KIM et al. 2007; LEE et al. 2002; NAGANO; KANEKO, 2000; SCITI et al. 2001; SCITI; BELLOSI, 2001; ZHAN; MITOMO, 1999).

4.2.6 Caracterização

4.2.6.1 Das misturas

4.2.6.1 (a) - Mistura de aditivos

I) Mistura mecânica

(a) - Distribuição de tamanho de partículas: realizada pela técnica de sedimentação e difração de laser. O equipamento utilizado foi o Analisador de partículas Sedigrafo 5000 ET da Micromeritics, localizado na UFSCar/SP.

(b) - Análise de fases cristalinas: foram feitas as análises de fases da amostra por difração de raios X, usando-se o difratômetro XRD, Rich Seiferst & Co. Isso-Debyeeflex 1001 no DEMAR/EEL-USP, variando-se o ângulo 2θ de 20° a 90° , com passo de $0,005^\circ$ e radiação Cu $K\alpha$.

II) Mistura Química

(a) - Distribuição de tamanho de partículas: realizada pela técnica de sedimentação e difração de laser. O equipamento utilizado foi o Analisador de partículas Sedigrafo 5000 ET da Micromeritics, localizado na UFSCar/SP.

(b) - Morfologia dos pós: para realização das análises morfológicas do pó das misturas dos aditivos foi feita uma suspensão em água e dispersante. Essa suspensão foi colocada em ultrasson para desaglomerar as partículas do pó e em seguida foi depositada num suporte de cobre utilizando-se um conta gotas e foi esperada a secagem completa. Para realização desta análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do DEMAR/EEL-USP, tipo LEO, modelo 1450-VP com filamento de tungstênio, no modo elétrons secundários e voltagem de 20KV.

(c) - Análise de fases cristalinas: foram feitas as análises de fases da amostra por difração de raios X, conforme o item I, e foram identificadas as fases de SiC em suas quantidades presentes.

4.2.6.1 (b) Mistura de SiC+aditivos

(a) - Distribuição de tamanho de partículas: foi realizada pela técnica de sedimentação e difração de laser. O equipamento utilizado foi o Analisador de partículas Sedigrafo 5000 ET da Micromeritics, localizado na UFSCar/SP.

(b) - Análise de fases cristalinas: foram feitas as análises de fases da amostra por difração de raios X.

4.2.6.2 Dos compactos a verde

Massa específica e densidade relativa: a massa específica a verde dos compactos foi determinada pelo método geométrico, utilizando-se micrômetro e balança de precisão 0,00001 g. Foram avaliadas, no mínimo, 20 amostras por mistura. As massas específicas reais das misturas foram medidas por picnometria de hélio, e a

densidade relativa foi determinada pela relação da massa específica real e a calculada pelo método geométrico.

4.2.6.3 Das amostras sinterizadas e/ou tratadas termicamente

(a) Massa específica e densidade relativa:

A massa específica das amostras sinterizadas foi determinada pelo método da imersão, utilizando-se como meio, água desmineralizada, a 20°C, e balança analítica (10^{-6} g). A massa específica real foi determinada, usando-se a técnica da picnometria de hélio. A densidade relativa das amostras foi calculada pela relação entre a massa específica real e a massa específica real.

(c) Análise de fases cristalinas:

As fases presentes 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 2s de contagem, em um difratômetro de raios X, XRD-6000 Lab X Shimadzu.

(d) Análise da microestrutura:

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o intuito de se observar a morfologia e a distribuição de fases presentes (SiC e secundárias). As amostras foram lixadas e polidas em politriz semi-automática Jean Wirtz, modelo Phoenix 4000, da Buehler, com pasta de diamante de até 3 μ m. Para revelar a microestrutura, as amostras foram atacadas num equipamento de plasma, Polaron PT7 160 RF Plasma Barrel Etcher, do IPEN/USP-SP, usando RF Power 320, de

45 W, por 550 s. As superfícies de fratura foram apenas metalizadas com uma camada de 6 nm de ouro antes da aquisição das imagens em MEV.

(e) Propriedades mecânicas - Tenacidade à fratura (K_{IC}):

- Método ICL:

Para a determinação de K_{IC}^{ICL} , as superfícies das amostras foram lixadas com lixas de 45 e 20 μm e polidas com pastas de diamante de 15, 9, 6 e 3 μm , utilizando-se uma politriz automática, modelo Phoenix 4000, da JEAN WIRTZ.

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de tenacidade à fratura por indentação Vickers, método ICL (Indentation Crack Length), também, seguiu a norma ASTM C1421-99. Cada impressão Vickers apresenta dois pares de trincas radiais. Nos cálculos, foram utilizadas, para cada amostra, pelo menos 20 indentações, ou 40 pares de trincas perfeitas, ou seja, aquelas que não apresentam interações com imperfeições de polimento e desvios da trajetória da trinca nucleada a partir dos vértices das indentações. A medida do comprimento das trincas foi realizada logo após o ensaio de dureza, buscando-se evitar o crescimento lento de trinca após a impressão, provocado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

Existem dois sistemas de trinca possíveis para materiais cerâmicos sujeitos à indentação Vickers que diferem de acordo com o campo de tensão gerado a partir da aplicação da carga de indentação. Nesse trabalho, o sistema de trincas observado é do tipo Palmqvist, pois apresenta razão c/d (comprimento das trincas de ponta a ponta/diagonal da impressão) $\geq 2,5$. A equação utilizada para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura é apresentada a seguir (Antis, 1981).

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (4.1)$$

em que K_{IC} é a tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$), P é a carga aplicada (N), E é o módulo de elasticidade (GPa), HV é a dureza do material (GPa) e c é a semi-diagonal da impressão Vickers (m).

- Método SEVNB:

Para o teste de tenacidade à fratura, pelo método SEVNB, as amostras foram retificadas nas dimensões $40 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$ e em seguida foram entalhadas com disco diamantado de espessura de 0,5 mm, com profundidade de cerca de 40% da altura da amostra, utilizando uma cortadeira Isomet 1000 da Buehler, modelo 11-2180 do DEMAR-EEL/USP. Em seguida, a ponta dos entalhes foi estendida e afinada utilizando-se uma lâmina de barbear e pasta de diamante de $15 \mu\text{m}$ para formar o perfil em “V”. O corpo-de-prova preparado foi centralizado em um suporte rígido de flexão em 3 pontos com distância entre apoios de 27,5 mm com o entalhe voltado para o lado sob tração. O ensaio foi realizado utilizando uma máquina de ensaios mecânicos, servo-hidráulica, da marca M.T.S., série 810, com célula de carga de 5 kN, com características de "closed loop", controle TestStar-11s. Os testes foram controlados pelo deslocamento do atuador, com velocidades de $800 \mu\text{m.min}^{-1}$. Para os cálculos de K_{IC}^{SEVNB} foram utilizadas as Equações (3.24), (3.25) e (3.26), de acordo com a norma ASTM C1421-99. Esta norma fornece o método de teste padrão para a obtenção da tenacidade à fratura, de cerâmicas avançadas em temperatura ambiente.

(f) Propriedades mecânicas - Energia de fratura (γ_{wof}):

Para os ensaios de energia de fratura as amostras também foram retificadas nas dimensões $40 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$, feitos entalhes tipo Chevron, conforme Figura 4.5, utilizando-se uma cortadeira Isomet 1000 da Buehler, modelo 11-2180 da UFSCar e foi utilizada a mesma máquina de ensaio que foi utilizada para o ensaio de K_{IC}^{SEVNB} , porém os testes foram controlados pelo deslocamento do atuador, com velocidade de $1 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$.

Com os dados de deslocamento do atuador e da força instantâneos, foram elaboradas as curvas $P-\delta$. A partir dessas curvas, devido ao fato de haver uma dispersão dos pontos com o mesmo comportamento ao longo da curva, foi montada manualmente a curva média usando-se os programas GetData versão 2.15 e OriginPro 7.5. Então foi determinado o trabalho de fratura, $\int P_M d\delta$, que dividido pela área de fratura projetada, multiplicada por dois, de acordo com a Equação (3.29), fornece γ_{wof} . Para cada condição foram determinados, no mínimo, 4 valores de γ_{wof} em amostras distintas.

Figura 4.5 Desenho esquemático de amostra ensaiada pelo método CNB (chevron notched beam) (a) amostra a ser ensaiada em 3 pontos e (b) superfície de fratura da amostra (GOGOTSI, 2003).

(g) Propriedades mecânicas - Dureza:

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de dureza das amostras segue a norma ASTM C 1327-99, a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers, de cerâmicas avançadas. Por razões estatísticas, foram realizadas 21 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras, utilizando-se carga de 2000 gf por 30 segundos, utilizando-se um microdurômetro modelo Micromet 2004.

As impressões foram realizadas de tal forma que a distância entre os centros das impressões fossem superior a quatro vezes a diagonal da indentação ($4d$), evitando-se qualquer possibilidade de interferência do campo de tensão da indentação anterior na nova indentação. As diagonais de impressão foram medidas, utilizando-se o microscópio óptico e analisador de imagens acoplado ao microdurômetro, com aumento de 100 vezes.

Após a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da dureza Vickers do material (GPa), conforme a Equação 3.31.

(h) Módulo de Elasticidade:

O módulo de elasticidade foi determinado, utilizando-se um equipamento GrindoSonic – “The Impulse Excitation Technique” Mk5 “Industrial” do IPEN/SP, e a norma ASTM C 1259-94.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos pós iniciais

Os pós utilizados neste trabalho foram caracterizados quanto à distribuição granulométrica. A Figura 5.1 exibe esta distribuição granulométrica dos pós individuais e da mistura de SiC com aditivos (SMM).

Figura 5.1 Distribuição granulométrica do pó de SiC (a), do pó de Al₂O₃ (b), do pó de La₂O₃ (c) e de SiC com 10%_{vol.} de Al₂O₃-La₂O₃ (SMM).

A distribuição granulométrica dos pós foi feita para caracterização dos pós-individuais e comparação entre as curvas dos pós individuais com a curva da mistura final (SiC+aditivos). Essa análise indica se o pó da mistura final teve alteração de tamanho médio e distribuição granulométrica em relação aos dos pós individuais.

A distribuição granulométrica da mistura de SiC com o sistema de aditivo obtido via sol-gel não foi estudada, porque foi decidido que essa mistura não seria usada no decorrer deste trabalho, por apresentar resultados de densidade relativa semelhantes ao da mistura de SiC com aditivos obtidos pela mistura mecânica e porque o método de obtenção do aditivo via sol-gel é mais dispendioso. Este fato será mais bem explicado nos itens seguintes. Em trabalhos futuros poderá ser retomado este estudo.

Nessa distribuição do pó de SiC, Figura 5.1 (a), observa-se uma curva de distribuição larga, variando de 0,41 a 22,65 μm . Esse pó apresenta tamanho médio de partículas em torno de 3,15 μm . A Figura 5.1 (b) exibe a distribuição granulométrica do pó de Al_2O_3 . Nessa distribuição observa-se uma curva com distribuição larga, variando de 0,28 a 32,58 μm . Este pó apresenta tamanho médio de partículas em torno de 2,58 μm . Na distribuição granulométrica do La_2O_3 , Figura 5.1 (c), observa-se uma curva com distribuição larga, variando de 0,25 a 48,13 μm . Este pó apresenta tamanho médio de partículas em torno de 1,65 μm . Já na distribuição granulométrica da mistura de SiC com os aditivos, Figura 5.1 (d), observa-se uma curva com distribuição larga, variando de 0,25 a 48,15 μm . Este pó apresenta tamanho médio de partículas em torno de 3,24 μm . Comparado-se os

dados da Figura 5.1 (d) com os das demais pode-se observar que os valores não são inferiores, portanto durante a homogeneização não houve moagem dos pós.

Distribuição larga de partículas da curva da mistura final (SiC com Al_2O_3 - La_2O_3) favorece o empacotamento, proporcionando um corpo mais denso

5.2 Resultados da síntese do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ (MQ)

Inicialmente, para o preparo da mistura sintética (mistura química – MQ), adicionou-se o La_2O_3 no ácido nítrico diluído em água, obtendo-se como produto o nitrato de lantânio, conforme a equação a seguir:

A solução de nitrato de alumínio foi obtida pela dissolução do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada. Ao se misturar esta solução com a de nitrato de lantânio, tem-se uma solução contendo íons de Al^{3+} e La^{3+} . A adição de uréia na solução tem o objetivo de auxiliar na velocidade de secagem do gel. A solução contendo íons de Al^{3+} e La^{3+} , que possuía um aspecto transparente e incolor, ao se adicionar o amido de milho tornou-se turva, primeiramente, e em seguida apresentou com um aspecto leitoso. Com o aumento da temperatura, a viscosidade do líquido foi aumentada e com a temperatura próxima de 90°C o material já se apresentava na forma de gel, com aspecto gelatinoso e coloração branca. Ao formar este gel os íons Al^{3+} e La^{3+} ficam dispostos em uma rede tridimensional homogênea, devido à interação das

moléculas de glucose-D com estes. Após a secagem do gel em estufa, o xerogel apresentava uma coloração marrom e aspecto de placas. Nesse estágio, o gel já estava seco, ou seja, já havia se transformado em xerogel. As placas de xerogel foram colocadas, bem distribuídas na cápsula de porcelana e após a pré-queima em forno ao ar apresentaram com coloração bege e com um aspecto de partículas fracamente ligadas entre si, permitindo a sua desaglomeração em peneira ABNT 150 (105 μm). O pó desaglomerado foi calcinado a 750°C por 4 h e apresentou coloração branca e partículas finas, devido ao processo sol-gel. A morfologia final do pó sintetizado pode ser visualizada na Figura 5.2.

Figura 5.2 Micrografias obtidas por MEV, modo elétrons secundários, do pó do aditivo MQ preparado inicialmente em suspensão de 10 mL de água deionizada com uma gota de solução de: (a) 5 mL de dispersante em 20 mL de água deionizada, (b) 2,5 mL de dispersante em 20 mL de água deionizada e, (c) e (d) 1 mL de dispersante em 4mL de água deionizada, com posterior secagem.

Para a visualização a morfologia do pó do aditivo sintético, a suspensão teve que ser realizada variando-se a concentração de dispersante. E na Figura 5.2 é observado o resultado de um estudo técnico prévio da quantidade ideal de dispersante na suspensão.

Na Figura 5.2 (a) a suspensão foi preparada com 10 mL de água deionizada e uma gota da solução de 5 mL de dispersante em 20 mL de água deionizada. Nesta primeira etapa observou-se a formação de uma película sobre a camada de pó, e esta película trincada dificulta a visualização da morfologia do pó. Essa película é formada devido à alta concentração de dispersante, fazendo com que as moléculas de dispersantes se liguem entre si na superfície do material. As partículas se encontram aglomeradas, sendo assim, esta concentração de dispersante não é ideal para a análise de morfologia.

Em uma segunda etapa, a solução de dispersante foi realizada com a metade da concentração da primeira. Foram adicionados apenas 2,5 mL de dispersante em 20 mL de água deionizada. Porém essa concentração, conforme visualizado na Figura 5.2 (b) ainda não foi adequada, pois pode ser verificada a presença de aglomerados de partículas nesta imagem.

Diminuindo-se a concentração de dispersante da solução ainda mais, para o qual foi usado 1 mL de dispersante em 40 mL de água deionizada, verificou-se uma melhora. Nas Figuras 5.2 (c) e (d) estão apresentados os resultados desta terceira composição em ampliações diferentes. Na Figura 5.2 (c) observa-se a presença de pequenos aglomerados e na Figura 5.2 (d) pode ser observada a morfologia do pó. Aparecem partículas com tamanhos inferiores a 500 nm e de formas arredondadas.

Outro fator que indica que o pó de aditivo MQ possui microestrutura fina é o valor da área específica de $28,70 \text{ m}^2/\text{g}$, medida pela técnica BET. Este valor é alto,

comparando-se com os pós obtidos pelos métodos convencionais, como por exemplo, 6,00 m²/g da Al₂O₃ da BaikaloX, e é propício para aplicações de materiais cerâmicos, podendo ser de fácil empacotamento durante a prensagem.

5.3 Análises de fases dos aditivos MM e MQ

A Figura 5.3 apresenta os difratogramas de raios X dos pós dos aditivos MM e MQ. Para o aditivo MQ foram identificadas as fases cristalinas LaAlO₃ e La₂Al₂₂O₃₆, e para o aditivo MM essas fases não foram encontradas, persistindo as fases iniciais alumina e lantânia. O aditivo MQ já se encontra reagido e com as fases estáveis, de acordo com o diagrama de fase deste sistema. Com isso é evidenciado que durante a preparação do aditivo há reação, originando estas fases. Como não foi identificado as fases dos reagentes, acredita-se que a eficiência do processo foi muito alta.

Na Figura 5.4, na composição usada neste trabalho (linha tracejada) vê-se que se preveem as mesmas fases identificadas neste trabalho.

Figura 5.3 Difratoograma de raios X das misturas de aditivos: (a) MM e (b) MQ calcinada a 750°C por 4 h e tratada a 1000°C por 30 minutos.

Figura 5.4 Parte do diagrama de fases do sistema de aditivos La_2O_3 e Al_2O_3 .

Durante a preparação do gel observou-se que, a temperaturas inferiores a 90°C, o gel não se forma em tempos curtos, pois a energia necessária para haver a polimerização, usando-se PVA, é obtida próxima desta temperatura. Durante a etapa

de calcinação observou-se que a temperaturas inferiores a 750°C e tempos inferiores a 4 h o pó pode estar no estado amorfo, não cristalizando as fases $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ e LaAlO_3 , conforme pode ser observado na Figura 5.5, e que o carbono não foi totalmente queimado, pois em algumas regiões ainda se encontraram alguns pontos marrons, provenientes deste material. Nesta figura observa-se que o difratograma apresenta muito ruído e que não tem picos de grande intensidade. O primeiro pico neste difratograma é referente ao material do suporte (vidro). Para realmente comprovar que o pó é amorfo, seriam necessárias outras análises, pois pós nanométricos podem apresentar picos de baixa intensidade, sendo que os picos são de intensidades próximas do ruído.

Figura 5.5 Difratograma de raios X do aditivo MQ calcinado a 750°C por 4 h.

5.3 Molhabilidade

Os testes de molhabilidade foram realizados com o intuito de se estudar o comportamento do sistema de aditivo La_2O_3 e Al_2O_3 , obtido por mistura mecânica

(MM), e do aditivo sintetizado (MQ), em placas de carbeto de silício sinterizadas. O objetivo também, desta etapa foi comparar os aditivos quanto ao comportamento de molhabilidade. Essa etapa do trabalho foi realizada para melhor explicar os resultados de densidade relativa, obtida no item posterior (sinterização), sabendo-se que a molhabilidade é um dos fatores mais importante no processo de sinterização via fase líquida.

Os testes de molhabilidade dos aditivos em SiC em atmosfera de argônio (1 atm) foram realizados para melhor entendimento dos resultados de densidade relativa das amostras sinterizadas com o aditivo MQ ou MM. E os testes foram realizados em fluxo para verificar se a molhabilidade melhora quando é utilizado fluxo, pois evita alta concentração de carbono e outros contaminantes na atmosfera sinterizante.

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam uma seqüência de fotos capturadas durante os experimentos de molhabilidade dos aditivos MM e MQ, respectivamente. Essas fotos foram escolhidas de forma a representar todo o experimento, tanto para o da mistura mecânica, quanto para a química. A Figura 5.6 ilustra o comportamento do aditivo MM sobre a placa de SiC, em atmosfera de argônio, sem fluxo, em função do aumento da temperatura.

Figura 5.6 Comportamento do aditivo MM sobre placa de SiC, em atmosfera estancada de 0,1 MPa de argônio nas temperaturas: (a) 30°C, (b) 1779°C, (c) 1780°C e (d) 1791°C.

A Figura 5.7 ilustra o comportamento do aditivo MQ sobre uma placa de SiC sinterizada, em atmosfera de argônio em função do aumento da temperatura. Após 1778°C, Figura 5.7 (b), o aditivo já está fundido e já pode ser visto o comportamento de molhabilidade deste aditivo.

Figura 5.7 Comportamento do aditivo MQ sobre placa de SiC, em atmosfera estanque de 0,1 MPa de argônio nas temperaturas: (a) 30°C, (b) 1778°C, (c) 1781°C e (d) 1783°C.

O ponto de fusão do sistema de aditivo pode ser observado nestas figuras, pois de acordo com a norma DIN 51730, o ponto de fusão do material dá-se quando há a formação de meia esfera. Para o sistema de aditivo de mistura mecânica, Figura 5.6, o ponto de fusão está próximo à temperatura de 1780°C, (c), e para o sistema de aditivo de mistura química, Figura 5.7, o ponto de fusão está próximo de 1781°C, (c), temperaturas muito próximas da temperatura do ponto eutético desta composição, 1780°C, Figura 5.4, indicando que a composição provavelmente não foi deslocada durante o processo.

Em ambas figuras, 5.6 e 5.7, com o aumento da temperatura o material retrai e depois começa a se deformar até a formação do líquido, que acontece depois de 1780°C, como já mencionado. Em seguida, com o aumento da temperatura há uma

diminuição gradativa do ângulo de contato, até próximo de 0° , indicando excelente molhamento nos dois casos.

O comportamento da molhabilidades deste sistema de aditivo pode ser melhor observado na Figura 5.8. Esta figura representa o comportamento da molhabilidade da composição estudada dos aditivos de mistura mecânica (MM) e mistura química (MQ) em função da temperatura.

Figura 5.8 Comportamento do ângulo de contato dos aditivos MM (—●—) e MQ (—■—).

Como já observado nas Figuras 5.6 e 5.7, e nesta Figura, 5.8, com o aumento da temperatura obtém-se uma diminuição do ângulo de contato e o molhamento total

acontece após a temperatura de 1790°C. Observando-se o diagrama de fases destes aditivos, observa-se que a temperatura de formação de líquido é de 1780 °C, Figura 5.4. Com a elevação de temperatura de 1780°C para 1790°C, uma diferença de 10°C, o líquido recém formado já chega no estado de molhamento total, com ângulo de contato extremamente baixo, próximo de zero, mostrando que estes materiais molham muito bem o SiC.

Uma observação feita na Figura 5.8 é que o comportamento do ângulo de contato para os aditivos MM e MQ é bastante semelhante, e as curvas quase que se sobrepõem.

Próximo a 1790°C, observa-se que a curva não apresenta mais o decaimento contínuo, tendendo a se estabilizar, isto é devido ao molhamento máximo destes líquidos sobre a placa de SiC sinterizada, em que o ângulo de contato final é muito próximo de 0°, ou seja, para o aditivo MM no final do experimento, em 1793°C, o ângulo de contato é 4°, e para o aditivo MQ no final do experimento, em 1790°C, o ângulo de contato é 3°. Esses baixos ângulos de contato indicam bom molhamento e que estes materiais têm expectativa de resultados bons em sinterização de SiC. As duas curvas possuem um comportamento de molhamento muito semelhante.

Como as duas curvas de molhabilidade apresentaram um comportamento muito semelhante, foi realizado um estudo da molhabilidade somente das amostras de aditivos MM, que é feito por um processo mais econômico, em placas de SiC usando ou não fluxo de argônio. A Figura 5.9 mostra os resultados de molhabilidade das amostras MM sobre SiC, usando-se fluxo de 6 L/min ou pressão de 1 atm de argônio.

Para melhor explicar o fato de que a densidade relativa, descrita no item 5.5, aumenta quando se adiciona fluxo de argônio, como pode ser visto mais adiante,

pode-se basear nos resultados de molhabilidade do aditivo MM em placas de SiC. Uma provável explicação para o que acontece é que quando se utiliza fluxo de argônio, a quantidade de carbono presente na atmosfera sinterizante dentro da câmara de grafite do forno Astro, devido à resistência de grafite, pode ser diminuída. Como a atmosfera sinterizante se modifica, a molhabilidade se modifica também, pois as energias γ^{LV} e γ^{SV} são alteradas. Como a molhabilidade para temperatura mais elevadas ($>1790^{\circ}\text{C}$) é melhor quando se utiliza fluxo de argônio, a densificação das amostras sinterizadas também podem ser melhorada (aumentada).

Figura 5.9 Comportamento do ângulo de contato dos aditivos MM sem fluxo de argônio (—●—) e com fluxo de 6 L/min de argônio (—■—).

Na Figura 5.9 pode-se observar que em temperaturas abaixo de 1790°C, os melhores resultados de ângulo de contato são para o experimento realizado não se usando fluxo com a pressão de 1 atm de argônio, mas quando a temperatura aumenta e passa a ser maior que 1790°C, os melhores resultados de molhabilidade passam a ser do experimento realizado, usando-se o fluxo. A partir desses resultados resolveu-se realizar as sinterizações com fluxo, como será visto no próximo item.

5.4 Sinterização – Testes preliminares usando-se os aditivos MM ou MQ

As amostras de SiC para sinterização foram preparadas com 10% em volume de Al_2O_3 e La_2O_3 , tanto da mistura mecânica, quanto da mistura química, para realização de testes preliminares exploratórios. Essas amostras foram preparadas conforme descrito nos procedimentos experimentais deste trabalho e posteriormente sinterizadas em forno tipo ASTRO, seguindo-se os dados apresentados na Tabela 4.4.

As temperaturas e tempos dos patamares de sinterização e a cama utilizada foram variados de tal forma a melhorar os resultados de densidade relativa do material. Para cada condição de sinterização foi calculada a densidade relativa das amostras.

A primeira etapa do trabalho foi avaliar o comportamento da sinterização do SiC com os aditivos MM e MQ. A resposta desta primeira etapa foi avaliada pela

densidade das amostras sinterizadas, e estes resultados estão apresentados na Tabela 5.1.

Nas sinterizações, as temperaturas de 1800°C e 1850°C foram usadas porque nessas temperaturas o aditivo já está no estado líquido e com ângulo de contato baixo, próximo de zero, e com isso o aditivo pode se espalhar e ficar melhor distribuído no material. A temperatura de 2000°C e os tempos de patamar foram escolhidos de acordo com a literatura e trabalhos anteriores realizados DEMAR-EEL/USP.

Tabela 5.1 Resultados de densidade relativa das amostras SiC com 10%_{vol}La₂O₃ e Al₂O₃, o aditivo usado da mistura mecânica (SMM) e química (SMQ).

Identificação	Condições de sinterização	SMQ		SMM	
		Perda de massa (%)	Densidade Relativa (%)	Perda de massa (%)	Densidade Relativa (%)
1	1800°C, 0,5 h 2000°C, 1,0 h	9,2±0,3	88,6±0,4	12,5±0,9	90,2±0,4
2	1800°C, 0,5 h 2000°C, 1,5 h	7,2±0,5	90,5±0,6	10,7±0,7	92,7±0,5
3	1800°C, 0,5 h 2000°C, 2,0 h	6,8±0,7	88,7±0,3	13,6±0,9	89,2±0,3
4	1800°C, 1,0 h 2000°C, 1,0 h	6,0±0,8	92,1±0,5	7,3±0,4	93,3±0,2
5	1850°C, 0,5 h 2000°C, 1,0 h	8,1±0,9	91,2±0,4	8,3±0,3	92,9±0,3
6	1800°C, 1,0 h 2000°C, 1,5 h	10,2±0,7	88,2±0,2	11,1±0,4	90,2±0,4
7	1800°C, 1,5 h 2000°C, 1,0 h	8,1±0,5	92,3±0,3	10,3±0,6	92,8±0,5

Na Tabela 5.1 observa-se que o melhor resultado de densidade nos testes iniciais foi para a sinterização, usando-se patamar inferior em 1800°C por 1,0 h e

patamar superior de 2000°C por 1,0 h, apresentando densidade relativa próxima de 93% da densidade teórica, resultado que já caracteriza a amostra como boa cerâmica estrutural, dependendo da aplicação que será direcionada a ela, como por exemplo, rolamentos. Nesta tabela pode-se observar também que para todas as condições de testes realizados, os resultados de densidade relativa são muito próximos, tanto para as misturas SMM como as SMQ.

Os valores de densidade do SiC sinterizado com o aditivo MM é um pouco superior que aos do SiC sinterizado com o aditivo MQ, mas isso pode ser devido ao fato que a densidade relativa do corpo à verde de SiC com o aditivo MM é próximo de 54,5%(±1,2) e com o aditivo MQ é próximo de 52,7%(±1,6). Devido ao melhor empacotamento do corpo à verde da mistura SMM, após a sinterização era esperado que os resultados de densidade relativa do material sinterizado fossem melhores também.

Devido aos resultados semelhantes de SiC sinterizado com os aditivos MM e MQ optou-se por utilizar somente o aditivo MM para as próximas etapas deste trabalho, pois o método de obtenção do aditivo MM é bem mais econômico, e só valeria continuar com o aditivo MQ se este mostrasse uma grande diferença na densidade das amostras comparadas com os do processo de mistura mecânica.

5.5 Sinterização – Escolha dos parâmetros de sinterização

Após a decisão de se usar somente o aditivo MM foi realizada a tentativa de melhorar o resultado de densidade relativa. Novos ciclos de sinterização foram testados, de acordo com a Tabela 5.2 (ciclos de 8-24).

Do ciclo 8 ao 12 foram testadas as 5 camas protetoras diferentes. Observou-se que entre as camas da mesma composição das amostras e a com 10% em volume não houve mudança significativa no valor da densidade relativa.

Tabela 5.2 Ciclos de sinterização de SiC com o aditivo MM e densidade relativa:

Identificação	Patamar inferior	Patamar superior	Atmosfera	cama	Densidade (%)
8	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama1	91,4±0,6
9	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama2	91,7±0,4
10	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama3	93,4±0,3
11	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama4	90,7±0,6
12	---	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	93,8±0,2
13	1790°C, 0,5 h	2000°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	91,3±0,4
14	1790°C, 0,5 h	2000°C, 1,5 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	92,2±0,3
15	1790°C, 0,5 h	2000°C, 2 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	89,7±0,7
16	1850°C, 0,5 h	2000°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	92,5±0,6
17	1850°C, 1 h	2000°C, 1,5 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	91,7±0,4
18	1850°C, 1,5 h	2000°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	92,7±0,3
19	1790°C, 0,5 h	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	93,7±0,3
20	1790°C, 1 h	1950°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	95,6±0,2
21	1790°C, 1 h	1900°C, 1 h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	87,7±0,7
22	1790°C, 1 h	1800°C, 1h	1 atm Ar, após 1000 °C	Cama5	82,7±0,6
23	1790°C, 1 h	1950°C, 1 h	Fluxo de Ar, após 1000 °C	Cama5	94,7±0,5
24	1790°C, 1 h	1950°C, 1 h	Fluxo de Ar desde o início	Cama5	96,7±0,3

Variando-se a porcentagem de aditivo na cama protetora (10, 20 e 30 %) foi notado que com a cama protetora com 20% em massa, cama 3, as amostras apresentavam melhor valor de densidade relativa, porém a cama se retraía consideravelmente deixando parte da amostra sem proteção. Devido a este motivo foram adicionadas, na cama 3, pequenas quantidades de BN e C, evitando-se a retração (sinterização) em excesso da cama. Com esta mudança, o valor da densidade relativa também aumentou.

Para os testes realizados em atmosfera sinterizante estanque de argônio (1 atm), os menores resultados de densificação foram os das amostras sinterizadas com patamar superior de temperaturas menores que 1900°C, o que pode ser devido à temperatura ter sido insuficiente para ocorrência de mecanismos de transferência de massa, durante o processo de sinterização.

Os melhores resultados foram das amostras sinterizadas com temperatura de patamares inferior e superior de 1790°C e 1950°C, respectivamente, ambos por 1h. Como os testes de molhabilidade indicavam que com temperatura acima de 1790°C o líquido com fluxo de argônio molhava melhor que o líquido em atmosfera estanque de argônio (1 atm), resolveu-se sinterizar usando fluxo de argônio com velocidade de 6L/min.

Ao se adicionar fluxo de argônio ao sistema (durante a sinterização de SiC com aditivos) observou-se que para a densidade relativa aumentar, este fluxo deve ser adicionado desde o início do processo. Desta maneira, para prosseguir o trabalho, foi escolhido o ciclo de sinterização 24, em que o resultado da densidade relativa foi o melhor, próximo de 96,7%. As amostras sinterizadas com patamares inferior e superior a 1790°C e 1950°C, respectivamente, ambos com 1 hora, e em fluxo de

argônio desde o início do processo, ciclo 24, foram tratadas termicamente às temperaturas de 1800°C e 1900°C, e tempos de 6 e 10 horas.

Com a adição de fluxo no sistema, a atmosfera sinterizante pode ser alterada, como por exemplo, a atmosfera ter ficado com uma quantidade menor de carbono proveniente da resistência de grafite do forno Astro e de outras impurezas, como já mencionado no item de molhabilidade. Os parâmetros da sinterização, tal como molhabilidade, são alterados, facilitando e/ou promovendo o processo de sinterização de SiC com os aditivos Al_2O_3 e La_2O_3 .

5.6 Microestrutura

As fotomicrografias das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h e tratada a 1800°C por 6 h estão apresentadas na Figura 5.10, sendo que as fotos (a) e (c) são da amostra fraturada em teste de tenacidade à fratura, usando-se velocidade de ensaio de 800 $\mu\text{m}/\text{min}$, e as fotos (b) e (d) são das fraturadas em teste de energia de fratura com velocidade de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Esta comparação foi realizada para se verificar se havia influência desta velocidade no mecanismo de fratura.

A velocidade para os testes de energia de fratura é menor para que haja propagação estável de trinca. Na Figura 5.10, observa-se que as imagens das amostras fraturadas lentamente (velocidade de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$) e das amostras fraturadas rapidamente (velocidade de 800 $\mu\text{m}/\text{min}$) são muito semelhantes, e que ambas apresentam fratura intergranular. Isso indica que essas velocidades em que as amostras foram fraturadas não interferem no tipo de fratura das amostras

(intergranular ou transgranular) para este material. Nas imagens desta figura é possível observar que estas microestruturas apresentam grãos de SiC com morfologia de placas hexagonais. Como nos dois tipos de fratura as microestruturas são semelhantes, para as próximas discussões serão apresentadas apenas as fotomicrografias das amostras fraturadas nos testes de energia de fratura.

Figura 5.10 Fotomicrografias obtidas por MEV no modo elétrons secundários das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h e tratada a 1800°C por 6 h: (a) e (c) velocidade do deslocamento do atuador de 800 $\mu\text{m}/\text{min}$, e (b) e (d) velocidade do deslocamento do atuador de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$.

As imagens das amostras somente sinterizadas e das tratadas termicamente estão apresentadas na Figura 5.11. Essas imagens foram obtidas por MEV no modo elétrons secundários, com ampliação de 1000 vezes. Estas imagens foram apresentadas com o objetivo de visualizar uma área grande da superfície fraturada, podendo-se ver a sua uniformidade em toda a superfície. Observa-se também nesta figura que para todas as condições de tratamento há crescimento de grão, sendo que este efeito é maior quanto maior o tempo e temperatura do tratamento.

Os grãos de SiC são melhor visualizados na Figura 5.12, na qual o aumento é de 10 mil vezes. A Figura 5.12 (a) é a imagem da amostra somente sinterizada. Pode-se observar que os grãos são menores que $2\text{ }\mu\text{m}$. Já na Figura 5.12 (b) está apontada uma placa com tamanho próximo de $3\text{ }\mu\text{m}$. Esta imagem é da amostra tratada a 1800°C por 6 h. Observa-se que com este tratamento térmico há crescimento de grãos de SiC em forma de placas hexagonais. Na Figura 5.12 (c) está apresentada a imagem da amostra também tratada 1800°C , porém por um tempo maior, de 10 h. Os grãos de SiC em forma de placa crescem tanto na espessura quanto no comprimento.

No tratamento térmico de 1900°C por 6 h, Figura 5.12 (d), também se observa o aparecimento de maior quantidade de grãos em forma de placa hexagonal de SiC, porém com tamanhos menores. Já para as tratadas por tempo maior (10 h) a 1900°C , Figura 5.12 (e), as placas de SiC são grandes, com tamanhos superiores a $4\text{ }\mu\text{m}$, maiores que as dos outros casos. Sendo assim, as amostras tratadas com temperatura e tempo maiores possuem grãos com maior razão de aspecto. Isto é positivo, pois os grãos com alta razão de aspecto servem como reforço no material, funcionando como pontes (bridging) para a tenacificação.

Figura 5.11 Fotomicrografias obtidas por MEV no modo elétrons secundários, com ampliação de 1000 vezes, das amostras sinterizadas a 1950°C por 1h, (a) sem tratamento térmico e tratada a: (b) 1800°C por 6h, (c) 1800°C por 10h, (d) 1900°C por 6h e (e) 1900°C por 10h.

Posteriormente será visto que as amostras tratadas com maior temperatura e tempo (1900°C, 10h) apresentam maior valor de energia de fratura, fortalecendo a hipótese de tenacificação deste material.

A Figura 5.13 ilustra as imagens obtidas por MEV no modo retro-espalhado, com ampliação de 4000 vezes, das trincas ocasionadas pela indentação Vickers em amostras de SiC aditivadas com lantânia e alumina (MM), sinterizadas e tratadas termicamente.

Pode ser observado na Figura 5.13 que nas amostras somente sinterizadas houve um destacamento (arrancamento) de grão de SiC. Este efeito é um dos mecanismos de tenacificação, e isso justifica a tenacidade à fratura próxima de $6 \text{ MPa.m}^{1/2}$, que será apresentado em item posterior (Propriedades Mecânicas). Este valor é considerado alto para cerâmicas de SiC sinterizadas com o sistema, utilizando aditivo lantânia, quando comparado com a literatura, próximo de $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (SCITI; BELLOSI, 2000). Nas amostras tratadas por 6 h, Figuras 5.13 (b) e (d) também se observa o arrancamento de grão. Nas outras imagens, Figuras 5.13 (c) e 5.13 (e), observa-se outro mecanismo de tenacificação que é o desvio do caminho da trinca pelo contorno do grão. Estas imagens são de amostras tratadas por 10 h, a 1800°C e 1900°C, respectivamente.

A Figura 5.14 mostra fotomicrografias obtidas por MEV, no modo retro-espalhado, com ampliação de 1000 vezes, das superfícies polidas, atacadas com plasma e recobertas com ouro. Com estas imagens é possível confirmar as discussões feitas para as Figuras 5.10 e 5.11.

Os grãos de SiC das amostras somente sinterizadas, Figura 5.14 (a), são extremamente pequenos quando comparados com os grãos das amostras tratadas, Figura 5.14 (b-e).

Figura 5.12 Fotomicrografia obtida por MEV no modo elétrons secundários, com ampliação de 10000 vezes, das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h, (a) sem tratamento térmico e tratada a: (b) 1800°C por 6 h, (c) 1800°C por 10 h, (d) 1900°C por 6 h e (e) 1900°C por 10 h.

Figura 5.13 Fotomicrografias obtidas por MEV no modo retro-espalhado, com ampliação de 4000 vezes, das trincas ocasionadas por indentação nas amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h, (a) sem tratamento térmico e tratada a: (b) 1800°C por 6 h, (c) 1800°C por 10 h, (d) 1900°C por 6 h e (e) 1900°C por 10 h.

Os grãos das amostras tratadas a 1800°C por 6 h, Figura 5.14 (b), são maiores e em forma de placas, com tamanho próximo de 2 μm . As amostras tratadas a 1800°C por 10 h, Figura 5.14(c), possuem maior quantidade de grãos em forma de placas hexagonais e com tamanho maior. Isto é bem visível quando se observa a amostra toda, ou seja, quando é feita uma varredura da amostra. As amostras tratadas a 1900°C, Figura 5.14 (d), também possuem grãos em forma de placas hexagonais de SiC, em maior quantidade. Com o aumento do tempo de tratamento a

1900°C os grãos crescem consideravelmente, como pode ser visualizado na Figura 5.14 (e).

Figura 5.14 Fotomicrografias obtidas por MEV no modo retro-espalhado, com ampliação de 1000 vezes, da superfície polida, atacada com plasma e recoberta com ouro das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h, (a) sem tratamento térmico e tratada a: (b) 1800°C por 6 h, (c) 1800°C por 10 h, (d) 1900°C por 6 h e (e) 1900°C por 10 h.

5.7 Análise de fases

As fases, determinadas por difração de raios X, das amostras sinterizadas e tratadas são SiC- α , SiC- β , e LaAlO₃, Figura 5.15. Se existirem outras fases,

provavelmente possuem linhas de baixa intensidade por se apresentarem em baixas concentrações, não sendo detectadas pelo difratômetro de raios X. A ausência da fase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ a uma decomposição da mesma.

Figura 5.15 Difrátogramas de raios X: (a) da mistura inicial (antes da sinterização), (b) da amostra sinterizada sem tratamento térmico (ciclo 24); e com tratamento térmico à (c) 1800°C por 6 h, (d) 1800°C por 10 h, (e) 1900°C por 6 h e (f) 1900°C por 10 h.

As fases, determinadas por difração de raios X da Figura 5.16, das amostras sinterizadas com e sem fluxo de argônio são SiC- α , SiC- β , LaAlO₃ e Al₂O₃. Se existir outra fase, provavelmente possui baixa intensidade ou sua quantidade está abaixo do nível de detecção do equipamento de raios X.

Figura 5.16 Difrátogramas de raios X da amostra sinterizada nas condições do ciclo 24 da Tabela 4.4: (a) sem e (b) com fluxo de argônio.

Pode ser observado na Figura 5.16 que os difratogramas de raios X das amostras sinterizada sem fluxo e com fluxo de Ar são muito parecidos, somente os picos de LaAlO₃ presentes em 23,4 e 47,9° são mais intensos. Observa-se então que foi formado o mesmo material para as duas amostras analisadas, as sinterizadas com fluxo e as sinterizadas sem fluxo de Ar. Com isso pode se dizer que as duas amostras são composições iguais, mostrando que a adição do fluxo não altera as fases formadas neste material.

5.8 Densidade relativa e propriedades mecânicas

Os resultados de densidade relativa (DR), análise de fases cristalinas (DRX), energia de fratura (γ_{wof}), módulo de elasticidade (E), tenacidade à fratura pelos métodos SEVNB e ICL e dureza estão apresentados na Tabela 5.3. Observa-se que o valor da densidade relativa das amostras diminui quando é realizado o tratamento térmico, e que para os tratamentos realizados a 1800°C o valor não sofre grandes variações. Já para os tratamentos realizados a 1900°C, o valor aumenta com o aumento do tempo. A perda de massa é baixa (desprezível) para todas as condições, e por isso não foi apresentada neste trabalho.

Tabela 5.3 – Densidade relativa (DR), energia de fratura (γ_{wof}), módulo de elasticidade (E), tenacidade à fratura pelo método SEVNB (K_{IC}^{SEVNB}) e ICL (K_{IC}^{ICL}) e dureza.

Tratamento Térmico	γ_{wof} (J/m ²)	γ_{wof} (J/m ²)	E (GPa)
S/ TT	96,7 ± 0,3	17,82 ± 2,64	333,44 ± 16,36
1800°C - 6h	93,3 ± 0,3	17,33 ± 1,00	314,22 ± 3,90
1800°C - 10h	92,7 ± 0,5	17,01 ± 0,35	312,54 ± 5,35
1900°C - 6h	93,3 ± 0,7	21,30 ± 2,12	311,40 ± 7,08
1900°C - 10h	95,5 ± 0,2	24,75 ± 0,58	339,08 ± 3,91
Tratamento Térmico	Dureza (HV)	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	
		K_{IC}^{SEVNB}	K_{IC}^{ICL} - Nihara
S/ TT	15,65 ± 0,83	5,98 ± 0,54	6,04 ± 0,62
1800°C - 6h	18,23 ± 1,48	5,88 ± 0,40	6,74 ± 0,50
1800°C - 10h	17,50 ± 0,52	4,68 ± 0,45	6,70 ± 0,48
1900°C - 6h	15,43 ± 0,91	5,18 ± 0,68	6,04 ± 0,79
1900°C - 10h	17,85 ± 0,76	4,78 ± 0,52	5,94 ± 0,68

Como já discutido e observado na Tabela 5.3, o valor da energia de fratura aumenta com a temperatura de tratamento térmico. Isso pode ser devido ao crescimento dos grãos de SiC em forma de placas, como visto na Figura 5.14, reforçando e/ou tenacificando o material.

O módulo de elasticidade (E) variou de acordo com a densidade relativa das amostras. Isso era esperado, pois de acordo com a teoria, o módulo de elasticidade está diretamente correlacionado com a densidade relativa do material. Houve um aumento considerável apenas para a amostra tratada a 1900°C durante 10 horas.

Com o tratamento térmico a 1800°C há um aumento do valor da dureza do material, porém com o aumento de tempo deste tratamento, este valor diminui. Já para o tratamento a 1900°C não há aumento para o tempo menor e para o tempo maior o valor aumenta.

Na Tabela 5.3 pode ser observado que os resultados de tenacidade à fratura das amostras tratadas termicamente são muito próximos aos das amostras somente sinterizada, considerando-se os erros envolvidos, apenas para a temperatura maior (1900°C) que o valor aumenta razoavelmente. Em tempos mais longos este valor diminui mais ainda. Comparando-se os valores do método SEVNB com os de ICL pode-se observar que os valores são um pouco mais altos, porém o método SEVNB é mais confiável, pois há menores erros de medidas e a área avaliada é maior, apesar de ser um método que apresenta maior trabalho na preparação das amostras comparando-se com o método ICL. Essa comparação foi realizada para mostrar que este método, SEVNB, pode ser utilizado e seu uso deve ser incentivado o uso dele no país.

As curvas $P-\delta$ das amostras SMM apresentaram muito ruído, e isso foi devido à carga ser muito baixa em relação à sensibilidade da célula de carga utilizada (5kN).

A carga máxima de cada curva é próxima ou inferior a 1% do fundo de escala da célula de carga.

A Figura 5.17 mostra duas curvas representativas obtidas neste trabalho. A Figura 5.17 (a) exibe a curva com os dados adquiridos durante o ensaio e a Figura 5.17 (b) mostra a curva média já ajustada (linearização da parte elástica) para o cálculo da energia de fratura. Para os demais testes serão mostradas somente as curvas ajustadas.

Figura 5.17 Curvas carga-deslocamento típicas de propagação estável de trinca obtida com uma das amostras testadas: (a) utilizando os dados originais obtidos durante o ensaio e (b) curva média ajustada.

O objetivo de mostrar as curvas carga-deslocamento, $P-\delta$, é ilustrar a questão da estabilidade da propagação da trinca durante o teste. Sabe-se que a região próxima à carga máxima é a mais crítica, pois a energia elástica armazenada na amostra e no sistema mecânico de teste, também, está passando pelo seu valor máximo. Nesse ponto, também, a trinca principal já cresceu um certo valor a partir da ponta do entalhe encontrando-se com um tamanho crítico. Nessa região, portanto, é fácil a perda de controle da estabilidade da propagação. Para a segura determinação da energia de fratura, não podem ocorrer instabilidades.

A Figura 5.18 ilustra as curvas carga-deslocamento das amostras apenas sinterizadas a 1950°C por 1h com patamar intermediário de 1h a 1790°C, sem tratamento térmico. Nesta figura observa-se que a curva (b) apresenta seu ponto máximo mais arredondado que o das outras figuras deste conjunto de amostras, isso significa nesta amostra houve maior estabilidade na propagação da trinca.

É sabido que a trinca já começa a abrir-se desde o ponto em que a curva, ainda na região elástica, começa a perder a linearidade, encurvando-se para baixo. Esse é o ponto em que a ponta do entalhe começa a se abrir, dando início à propagação da trinca principal. No ponto de carga máxima (em torno de 50 N), Figura 5.18 (b), a trinca já é maior do que o seu tamanho inicial (tamanho do entalhe), atingindo o seu tamanho crítico. Diante deste grupo de amostras, observa-se que esta amostra apresentou maior valor de carga máxima que as outras, indicando que para essa amostra foi necessária maior carga, para que a trinca atingisse o tamanho crítico.

A diferença de carga máxima entre estas amostras é pequena, mostrando a representatividade destas. Na Figura 5.18 (C) observa-se que há um decaimento menos inclinado comparando-se com as outras curvas deste grupo. Isso indica uma tenacificação mais efetiva nesta amostra.

Como pode ser visualizado na Figura 5.19, para as amostras tratadas a 1800°C por 6 h, a propagação da trinca foi semi-estável. A instabilidade é evidenciada pela queda brusca da curva após atingir a carga máxima (ver Figura 3.22, curva II). Portanto, os valores calculados não devem ser considerados. Estes testes foram descartados porque houve grande perda de informação sobre a energia de fratura durante a propagação semi-estável da trinca. Assim, a microestrutura desse grupo de material mostra-se bem mais frágil do que a do grupo anterior, levando à

instabilidade de propagação sob as mesmas condições de ensaio. Pode-se notar, inclusive, na Figura 5.19, que os valores de carga máxima atingidos são bem maiores do que aqueles das amostras da Figura 5.18, mostrando que estes materiais precisam de uma carga maior para que a trinca atinja o tamanho crítico, revelando-se um material mais resistente mecanicamente, porém mais frágil devido à instabilidade das curvas $P-\delta$.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.18 Curvas carga-deslocamento das amostras apenas sinterizadas a 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C.

Observando a Figura 5.14, nota-se que a razão de aspecto dos grãos de SiC é baixa comparando-se com a razão de aspecto das outras amostras tratadas em outras condições. Esse fato pode ser o causador da instabilidade nas curvas $P-\delta$ do material da Figura 5.19. O valor médio da energia de fratura das amostras tratadas

termicamente a 1800 °C por 6 horas, 17,33 J/m²; mostrado na Tabela 5.3, é muito próximo do valor da energia de fratura das amostras somente sinterizadas, 17,82 J/m², portanto o tratamento térmico de 1800 °C por 6 horas não modificou tanto a microestrutura deste material a ponto de melhorar os valores da energia de fratura. O resultado de tenacidade à fratura também é muito próximo da amostra somente sinterizada, evidenciando que a amostra não foi tenacificada com este tratamento térmico.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.19 Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C e com tratamento térmico de 6 h a 1800°C.

As curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas em 1950°C por 1 h com patamar intermediário de 1h em 1790°C e com tratamento térmico de 10 h a 1800°C, Figura 5.20, mostram que para esta condição de tratamento os valores de

carga máxima são menores do que aqueles das outras condições, por volta de apenas 33 N. Isso indica que o tamanho crítico das trincas neste grupo de amostra é atingido com cargas menores que as dos outros grupos de amostras estudados neste trabalho. Os valores da energia de fratura são muito próximos daqueles das amostras sem tratamento térmico e das amostras tratadas a 1800°C por 6 h. Isto indica que a mudança microestrutural não foi significativa para que houvesse aumento da energia de fratura, tanto para a amostra tratada a 1800°C por 6h, quanto para estas tratadas a 1800°C por 10 h. Na Figura 5.14(C) observa-se que nesta amostra há a presença de grãos em forma de placas hexagonais de SiC (é visualizado apenas o corte transversal destes grãos), mas talvez a razão de aspecto ainda seja pequena para que este material seja mais resistente à propagação de trincas.

Pode-se observar que as curvas são diferentes umas das outras. Isto pode ser devido ao entalhe, que foi realizado manualmente; sendo assim, as dimensões podem ficar um pouco diferentes umas das outras, modificando um pouco os resultados de energia de fratura. Uma sugestão para melhorar este resultado é que os entalhes fossem realizados em um equipamento específico para isso.

(a)

(b)

Figura 5.20 Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas em 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C e com tratamento térmico de 10 h a 1800°C.

As Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas com patamar superior a 1950°C por 1 h e com patamar inferior de 1h a 1790°C, e com tratamento térmico de 6 h em 1900°C, Figura 5.21, indicam que nesta condição de tratamento térmico há estabilidade na propagação da trinca, e com isso foi possível medir a energia de fratura do material, que foi de 21,30 J/m². Para esta condição houve um aumento da energia de fratura em relação às condições anteriores. Com isso, pode-se dizer que com o aumento da temperatura do segundo tratamento térmico, há aumento da energia de fratura deste material. Isto também pode ser devido a maior quantidade de grãos em forma de placas hexagonais de carbeto de silício, visto na Figura 5.14 (d), aumentando a resistência à propagação da trinca neste material.

A Figura 5.22 mostra as curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas de acordo com as condições do ciclo 24 da Tabela 4.4 e com tratamento térmico de 10 h em 1900°C.

Nesta figura (Figura 5.22), observa-se que a propagação de trinca é estável e que, para todas as amostras, a carga máxima é alta em relação à das outras condições (sem tratamento térmico, com tratamento térmico a 1800°C durante 6 e 10 h e com tratamento térmico a 1900°C por 6 h), próximo de 50 N. A energia de fratura também aumentou para esta condição de tratamento, próximo de 25 J/m². Isto indica que com o aumento do tempo do segundo tratamento térmico há aumento da energia de fratura deste material. Isso também pode ser devido ao aumento das placas hexagonais de SiC, tanto em tamanho, quanto em quantidade, como visto na Figura 5.14 (e). Devido ao aumento de energia de fratura, pode-se dizer que o material ficou mais resistente à propagação de trinca com o aumento do tempo de tratamento térmico.

(a)

(b)

Figura 5.21 Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C e com tratamento térmico de 6 h a 1900°C.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.22 Curvas carga-deslocamento das amostras sinterizadas a 1950°C por 1 h com patamar inferior de 1h a 1790°C e com tratamento térmico de 10 h a 1900°C.

Diante dos resultados expostos a mistura de SiC com os aditivos Al_2O_3 e La_2O_3 para obter os melhores resultados estudados neste trabalho, pode ser sinterizada via fase líquida em fluxo de argônio com isotermas de sinterização de 1790°C e 1950°C , ambas por 1 hora, usando uma cama protetora na composição de 88% da mistura de 80% em massa de SiC e 20% de aditivo, com 10% de BN e 2% de C. Essa amostra sinterizada pode ser tratada à temperatura de 1900°C por 10 horas e apresentará bons resultados de densidade relativa, energia de fratura, módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura.

6 CONCLUSÕES

A sinterização de SiC com os aditivos de mistura mecânica e de mistura química apresenta resultados de densificação próximos, mas o processo de obtenção dos aditivos via sol-gel é um processo mais caro; sendo assim, é melhor usar o processo de mistura mecânica.

O sistema de aditivos Al_2O_3 e La_2O_3 pode ser usado em sinterizações de cerâmicas de SiC, pois apresentaram bons resultados: densidade relativa maior que 96%, módulo de elasticidade maior que 330 GPa, Dureza superior a 15 HV, energia de fratura acima de 24 J/m^2 , e tenacidade próxima de $6 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

O comportamento de molhabilidade dos aditivos obtidos por mistura mecânica (MM) e do aditivo obtido via sol-gel (MQ) foi semelhante, e como o processo sol-gel é bem mais dispendioso, é mais viável usar o aditivo MM para Sinterizações de SiC com Al_2O_3 e La_2O_3 .

Acima de 1900°C , o aditivo MM em atmosfera com fluxo de argônio molha melhor o SiC do que o aditivo MM em atmosfera estanque de argônio (1 atm).

Se a cama protetora utilizada na sinterização de SiC com Al_2O_3 e La_2O_3 também for constituída do mesmo material desta amostra, é indispensável que se utilize a adição de BN e C para não haver alta retração dessa cama protetora.

O melhor ciclo de sinterização de cerâmicas de SiC com 10%_{vol.} de Al_2O_3 e La_2O_3 é com patamar inferior de 1790°C por 1h com taxa de aquecimento de 20°C/mim e patamar superior a 1950°C por 1h, com taxa de aquecimento de 10°C/mim .

Com o tratamento térmico, há crescimento dos grão e formação de placas hexagonais de SiC. Quando a temperatura do tratamento é de 1900°C por 10 horas

há um aumento considerável da energia de fratura do material, devido à formação de placas hexagonais de SiC, aumentando a resistência à propagação de trinca deste material.

Esperava-se que com o tratamento térmico, os grãos de SiC em forma de placas hexagonais tenacificassem o material, mas para todas as condições de tratamento térmico usadas neste trabalho se observou que a tenacidade à fratura não variou significativamente.

O valor de tenacidade à fratura esperado para as amostras de SiC sinterizado com lantânia e alumina foi atingido, ou seja, os resultados de tenacidade à fratura foram próximos de $6 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Este trabalho de tese de doutorado contribuiu significativamente para a formação de doutoranda e muito mais para o conhecimento e desenvolvimento dos materiais cerâmicos a base de SiC sinterizado via fase líquida.

REFERÊNCIAS

AKSEL, C.; WARREN, P. D.; RILEY, F. L.; Fracture behaviour of magnesia-spinel composites before and after thermal shock. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 24, p. 2407-2416, 2004.

ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. P. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements, **Journal of the American Ceramics Society**, v.64, n. 9, p. 533-538, 1981.

ASTM. **ASTM C 1421-01b**: Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature, 2001, 33 p.

BACZKOWICZ, M.; WÓJTOWICZ, D.; ANDEREGG, J. W.; SCHILLING, C. H.; TOMASIK, P., Starch complexes with bismuth (III) and (V). **Carbohydrate polymers**, v. 52, p. 263-268, 2003.

BALESTRA, R.M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S.P. MOTTA, F.V.; BORMIO-NUNES, C., Wetting behaviour of Y_2O_3/AlN additive on SiC ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3881-3886, 2006.

BARRERA, A.; FUENTES, S.; VINIEGRA, M.; AVALOS-BORJA, M.; BOGDANCHIKOVA, N.; CAMPA-MOLINA, J. Structural properties of $Al_2O_3-La_2O_3$ binary oxide prepared by sol-gel. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 640-648, 2007.

BAUD, S.; THÉVENOT, F. Microstructures and Mechanical Properties of Liquid-Phase Sintered Seeded Silicon Carbide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, p. 165-174, 2001.

BAUD, S.; THÉVENOT, F.; CHATILLON, C. High temperature sintering of SiC with oxide additives. II – Vaporization processes of powder beds and gas phase analysis by mass spectrometry. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 9-18, 2003a.

BAUD, S.; THÉVENOT, F.; CHATILLON, C. High temperature sintering of SiC with oxide additives. III – Quantitative vaporization of sic- Al_2O_3 powder beds by mass spectrometry. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 19-27, 2003b.

BAUD, S.; THÉVENOT, F.; CHATILLON, C. High temperature sintering of sic with oxide additives. IV. Powder beds and the influence of vaporization on the behavior of sic compacts. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 29-36, 2003c.

BAUD, S.; THÉVENOT, F.; PISCH, A. CHATILLON, C. High temperature sintering of sic with oxide additives: I. Thermodynamic of the vaporization in the sic- Al_2O_3 and sic- Al_2O_3 - Y_2O_3 systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1-8, 2003.

BISWAS, K.; RICECKER, G.; WEDMANN, I.; SCHIWEIZER, M.; UPADHYAYA, G. S.; ALDINGER, F. Liquid phase sintering and microstructure-property relationships of silicon carbide ceramics with oxynitride additives. **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, p. 180-191, 2001.

BIWAS, K. Improved high temperature properties is of sic ceramic sintered with Lu_2O_3 containing additives. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1099-1104, 2003.

BLOOR, D.; BROOK, R. J.; FLEMINGS, M. C. **The Encyclopedia of Advanced Materials**, Kidlington: Pergamon, 1994. 2455 p.

BUENO, S.; BAUDÍN, C., Layered materials with high strength and flaw tolerance based on alumina and aluminium titanate, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1455–1462, 2007.

BUENO, S.; BERGER, M.H.; MORENO, R.; BAUDÍN, C. Fracture behaviour of microcrack-free alumina–aluminium titanate ceramics with second phase nanoparticles at alumina grain boundaries, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1961–1971, 2008.

CALDERON-MORENO, J. M.; POPA, M., Fracture toughness anisotropy by indentation and SEVNB on tetragonal PZT polycrystals, **Materials Science and Engineering A**, p. 692–696, 2001.

CAMARGO-VERNILLI, D. **Sinterização de carbeto de silício (SiC) por fase líquida, desenvolvimento microestrutural e variação das propriedades mecânicas**. 2001. 92 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2001.

CALLISTER, Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2000. 589p.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química. Técnicos e científicos**, 1. ed reimp. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1994. 528p.

CASTILLO-RODRÍGUES, 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, p. 2397-2405, 2006.

CIESIELSKI, W.; LII, C.; YEN, M. T.; TOMASIK, P., Interactions of starch with salts of metals from the transition groups. **Carbohydrate polymers**, v. 51, p. 47-56, 2003.

CHEN, J.; WEI, P; NEI, Q; HUANG, Y. The wettability of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses and its applications in silicon nitride joining. **Journal of the European Ceramic Society**, n.20, p. 2685-2689, 2000.

CHIDAMBARAM, P. R.; EDUARDES, G. R.; OLSON, D. L. Thermodynamic criterion to predict wettability at metal-alumina interfaces. **Metallurgical Transaction B**, v.23B, p. 215-222, 1992.

CHOI, S. R.; GYEKENYESI, J. P., **Assessments of fracture toughness of monolithic ceramics—SEPB versus SEVNB methods**. NASA/TM—2006-214090

CHING, W. Y., DU, YONG-NIAN, RULIS, P, OUYANG, L. The electronic structure and spectroscopic properties of 3C, 2H, 4H, 15R and 21R polymorphs of SiC. **Materials Science and Engineering A**, v. 422, p. 147-156, 2006.

COTTERELL, B; ONG, S. W.; QIN, C., Thermal shock and size effects in castable refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, p. 2056-2064, 1995.

DATTA, M. S.; BANDYOPADHYAY, A. K.; CHAUDHURI, B. Sintering of crystalline α silicon carbide by doping with boron carbide. **Material Science Bulletin**, v. 25, n.3, p. 181-189, 2002.

DESHPANDE, S. et al. Microstructure Evolution in liquid-phase-sintered SiC: Part II, Effect of planar defects and seeds in the starting powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 1585-1590, 2001.

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

DUSZA, J.; SAJGLIK, P.; STEEN, M. Fracture toughness of a silicon nitride/silicon carbide nanocomposite at 1350°C, **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n. 12, p. 3613-3615, 1999.

EMER, E.; WIESLAW, P.; LUDOSLAW, S. Influence of sintering activators on structure of silicon carbide. **Solid State Ionics**, v. 141-143, p. 523-528, 2002.

FIDALGO, A.; ILHARCO, L. M., **Microporous and Mesoporous materials**, v. 84, p. 229-235, 2005.

FREVEL, L. K.; PETERSEN, D. R.; SAHA, C. K. Polytype distribution in silicon carbide. **Journal of Materials Science**, v.27, p. 1913-25, 1992.

GERMAN, M. R. **Powder metallurgy science**. 2nd. ed. Princeton, New Jersey - USA: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 p.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley, 1996. 550p.

GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A., Cerâmicas à base de SiC: Al₂O₃: Y₂O₃ com adição de polímeros precursores. **Cerâmica**, v. 54 n. 329, p. 110-119, 2008.

GOGOTSI, G. A.; GALENKO, V. I.; OZERSKII, B. I.; KHRISTEVICH, T. A., Fracture resistance of ceramics: edge fracture method, **Strength of Materials**, v. 37, n. 5, p. 499- 505, 2005.

GOGOTSI, G. A. Fracture toughness of ceramics and ceramic composites, **Ceramics International**, v. 29, p. 777–784, 2003.

GUICCIARDI, S.; NAGLIATI, M.; MELANDRI, C.; PEZZOTTI, G.; SCITI, D., Effects of residual stresses on the fracture properties of non-oxide laminated composites, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 351–356, 2007.

HADIAN, A. M.; DREW, A. L., Thermodynamic Modelling of Wetting at Silicon Nitride/Ni-Cr-Si Alloy Interfaces. **Materials Science and Engineering A**, p 209-217, 1994.

HARMUTH, H. Stability of crack propagation associated with fracture energy determined by wedge splitting specimen. **Theor Appl Frac. Mec**, v. 23, p.103-108 1995.

HARMUTH, H; RIEDER, K.; KROBATH, M.; TSCHEGG, E.. Investigation of the nonlinear fracture behaviour of ordinary ceramic refractory materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 214, p. 53-61, 1996.

HASSELMAN, D. P. H. Elastic energy at fracture and surface energy as desing criteria for thermal shock. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, p. 535-540, 1963.

HASSELMAN, D. P. H. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation I brittle ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 52, p. 600 -604, 1969.

HEPP, A. et al. Covalente ceramics III – Science and technology of non-oxides. v. 410. **Materials Reseach Society – Syposium Proceedings**, p. 435-440, 1995.

HUE, F.; JORAND, Y.; DUBOIS, J.; FANTOZZI, G. Analysis of the weight loss during sintering of silicon-carbide whisker-reinforced alumina composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, p. 557-563, 1997.

HVIZDOS, P; REECE, M. J.; TORRECILLAS, R. Fatigue behaviour of mullite studied by the indentation frexure method, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 53-61, 2001.

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. 4-14, 2000a.

IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Liquid phase sintered sic. Processing and transformation controled microstructure tailoring. **Materials Research**, v.3, n. 4, p. 131-38, 2000b.

KAISER, N.; CRÖLL, A.; SZOFRAN, F. R.; COBB, S. D.; BENZ, K. W. Wetting angle and superfice tension of germanium melt on different substrate materials. **Journal of Crystal Growth**, v. 231, p. 448-457, 2001.

KAWAOKA, H; ADACHI, T; SEKINO, T.; CHOA, Y-H; GAO, L.; NIIKARA, K. Effect of α/β phase ratio on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics. **Journal Materials Research**, v. 16, n. 8, p. 2264-2270, 2001.

KAWAOK, H. Effect α/β phase ratio on microstructure and mechanical properties of silicon nitrides ceramics. **Material Research Society**, v. 16, n. 8, p 2264-2270, 2001.

KELLY, C. A. **Estudo detalhado da sinterização via fase líquida e das propriedades mecânicas de carбето de silício**. 2006 123 f..Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2006.

KEPPELER, M.; REICHERT, H., -G., BROADLEY, J. M.; THURM, G.; WIEDMANM, I; ALDINGER, F. High temperature mechanical behaviour of liquid phase sintered silicon carbide. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, p. 521-526, 1998.

KIM, Y. W. et al. Effect of initial α -phase content on microstructure and mechanical properties of sintered silicon carbide. **Journal of the European Ceramic Society**. v.19, p. 1789-1793, 1999.

KIM, Y-W.; MITOMO, M. Fine-grained silicon carbide ceramics with oxinitride glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 10, p. 2731-2736, 1999.

KIM, Y-W et al. Effect of initial particle on microstructure of liquid-phase sintered, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 945-949, 2000.

KIM, Y-W; CHUN, Y-S; NISHIMURA, T; MITOMO, M.; LEE, Y-H. High-temperature strength of silicon carbide ceramics sintered with rare-earth oxide and aluminum nitride. **Acta Materialia**, v. 55, p. 727-736, 2007.

KINGERY, W. D. **Sintering in the Presence of a Liquid Phase**, Editor MIT Press, 1957, 235 p.

KÜBLER, J.; VAMAS, T. W. P. Round robin on fracture toughness of ceramics using the: SEVNB method instructions (Single-Edge-V-Notched Bean), Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA) – Section High Performance Ceramics, **Switzerland**, p. 2-17, 1997.

LAWN, B. **Cambridge solid state science series. Fracture of brittle of brittle solids** – 2^a. Ed. USA: Syndicate of the University of Cambridge The Pitt Building, 1995, 5-7 p.

LEE, J. K.; TANAKA, H.; KIM, H.; KIM, D-J. Microstructural changes in liquid-phase-sintered α -silicon carbide. **Materials Letters**, v. 29, n. 1196, p. 135-142, 1996.

LEE, S-G.; KIM, Y-W. Relationship between microstructure and fracture toughness of toughened silicon carbide, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 1347-1353, 2001.

LEE, SUNG-GU et al. Effect of sintering-additive composition on fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC ceramics. **Journal of the Materials Society**, v. 20, p. 143-146, 2001a.

LEE, SUNG-GU et al. Relationship between microstructure and fracture toughness of toughened silicon carbide ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p 1347-53, 2001b.

LEE, JONG-KOOK et al. Effect of starting phase on microstructure and fracture toughness of hot-pressed silicon carbide. **Materials Letters**, v. 67, p. 203-208, 2002.

LEVIN, E. M. **Phase diagrams for ceramits**. Columbus: The American Ceramic Society, 1975. 513p.

LII, C. Y.; TOMASIK, P.; HUNG, W. L.; LAI, V. M. F., Revised look at the interaction of starch with electrolyte: effect of salts of metals from the first non-transition group. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 35-45, 2002.

MAZZEI, A C A. **Estudo do comportamento de curva-R de compósitos cerâmica-cerâmica**, 2002. 150 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP. 2002.

MAZZEI, A. C.; RODRIGUES, J. A. Alumina-mulita-zirconia composites obtained by reaction sintering: Part I Microstructure and mechanical behaviour. **Jounal Material Science**, 35, p. 2807-2814, 2000.

McCOLM, I. J. **Dictionary of ceramic science and engineering**. 2nd ed. New Yorks: Plenum Press, 1994, p. 4 –14.

MEKKY, W.; NICHOLSON, P. S. The fracture toughness of Ni/Al₂O₃ laminates by digital image correlation II: Bridging-stresses and R-curve models, **Ceramic Engineering Research Group**, v. 73, p. 583–592, 2006.

MIZUNO, M.; BERJOAN, R.; COUTURES, J. P.; POEX, M.. Fhase diagram of the system aluminium oxide-lanthanum oxide at elevated temperature. **Yogyo Kyokaishi**, v. 82, n. 12, p 631-636, 1974.

MOON, R.; BOWMAN, K.; TRUMBLE, K., Comparison of R-Curves from single-edge v-notched-beam (SEVNB) and Surface-Crack-in-Flexure (SCF) fracture-toughness test methods on multilayered alumina–zirconia composites, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 2, p. 445–47, 2000.

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

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. 5. ed. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1972. p.1169-1175.

MULLA, A. M.; KRSTIC, V. D. Low- temperature pressure less sintering of β-silicon carbide with aluminum oxide and yttrium oxide additions. **Ceramic Bulletin**, v.70, n.3, p. 439-443, 1991.

NAGANO, T. and KANEKO, K. Effect of atmosphere on weight loss in sintered silicon carbide during heat treatment. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 2781-87, 2000.

NAKAYAMA, J.; ABE, H. R.; BRADT, C. Crack stability in the work-of-fracture test: refractory applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 64, p 671-75, 1981.

NEGITA, K. Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: reactivities of silicon carbide with various additives. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 12, p. 308-310, 1986.

OBERAKER, R.; THÜMMER, F.; FETAHAGIC, T. Aspects of sintering additives for processing and microstructure development of HIP-SSiC. **Zeitschrift Für Metallkunde**, p. 134-140. 2001.

ORTIZ, A. L.; BHATIA, T.; PADTURE, N. P. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered sic: Part III, effect of nitrogen-gas sintering atmosfere. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p 1835-1840, 2002.

OSTROWSKI, T.; ZIEGLER, A; BORJA, R. K.; RÖDEL, J. Evolution of young's modulus, strength, and microstructure during liquid-phase sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n.7, p 1852-1860, 1998.

PAN, Y. B.; OIU, J. H.; MORITA, M.; TAN, S. H.; JIANG, D. the mechanical properties and microstructure of SiC-AlN particulate composite. **Journal of Marterials Science**, v. 33, p. 1233-1237, 1998.

PINTO, R. O.; RIBEIRO, S. Estudo Preliminar da obtenção de zircônia estabilizada com ítria via géis de amido de milho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49. 6-9 de junho, São Pedro/SP, 2005. **Anais...** p.1-9.

PONTON, C. B.; RAWLINGS, R. D. Vickers indentation fracture toughness test part i. review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. **Materials Science and Technology**, v. 5, p. 865-871, 1989.

PORTU, G.; BUENO, S.; MICELE, L.; BAUDIN, C.; PEZZOTTI, G., Piezo-spectroscopic characterization of alumina-aluminium titanate laminates, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p 2699–2705, 2006.

PUJAR, V. et al. Densification of Liquid-phase-sintered silicon carbide, **Journal Materials Science**, v. 19, p. 1011, 2000.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995. 770p.

RIBEIRO, S.; SANTOS, E. M. B.; GARCIA, G. C. R; RODRIGUES, J. A. Mortars and concretes: elastic work and fracture energy determined by the wedge splitting method. In: INTERNATIONAL MATERIALS SYMPOSIUM, 5-8 abril 2009. Lisboa. Portugal. **Proceedings**. p. 1-6.

RIBEIRO, S. **Estudo comparativo das propriedades do nitreto de silício sinterizado com óxidos de ítrio /óxido de silício concentrado de óxido de ítrio e terras raras/óxido de silício**. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 1997.

RIBEIRO, S.; TAGUCHI , S. P.; MOTTA, F.V.; BALESTRA, R.M., The wettability of SiC ceramics by molten $E_2O_3(ss)/AlN$ ($E_2O_3(ss)$ = solid solution of rare earth oxides). **Ceramics International**, v. 33, p. 527-530, 2007.

RIBEIRO, S.; VIEIRA, J. S. C.; EXPOSITO, C. C. D.; RODRIGUES, J. A. Procedural aspects of the wedge splitting method to measure the fracture energy of ceramic materials. In: CONFERENCE OF SOCIEDADE PORTUGUESA DE MATERIAIS, 1-4 abril 2007. Porto. Portugal. **Proceedings**. p. 5-13

RIBEIRO, S.; VIEIRA, J. S. C.; EXPOSITO, C. C. D.; RODRIGUES, J. A. Procedural aspects of the wedge splitting method to measure the fracture energy of ceramic materials. **Materials Science Forum**, v. 587, p. 882-886, 2008.

RICE, R. W.; WU, C. A.; BORCHELT, F. Hardness-grain size relations in ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 10, p 2539-2553, 1994.

RIXECKER, G. et al. F. High-temperature effects in the fracture mechanical behaviour of silicon carbide liquid-phase sintered with $AlN-Y_2O_3$ additives, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1013-1019, 2001.

RIXECKER, G. et al. Fracture properties of SiC ceramics with oxynitride additives, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 14-15, p. 2669-2675, 2002.

ROSSELLO', C. AND ELICES, M., Fracture of model concrete 1. Types of fracture and crack path Cement and Concrete. **Research**, v. 34, p. 1441–1450, 2004.

SANTOS, C. **Estudo da Sinterização, Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão por Alumínio Líquido de Cerâmicas de Si₃N₄ com Misturas de Aditivos de Al₂O₃/Y₂O₃ e Al₂O₃/CTR₂O₃**. 2001. 97 f. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) 2001.

SANTOS, S. F.; RODRIGUES, J. A., Correlation between fracture toughenss, work of fracture and fractured discussions of alumina-mulita-zirconia composites. **Materials Research**, v. 6, n. 2, 219-226, 2003.

SCITI, D.; BELLOSI, A. Effects of additives on densification microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide. **Journal of Materials Science**, v. 35, p 3849-3855, 2000.

SCITI, D.; GUICIARDI, S.; BELLOXI, A. effect of annealing treatments on microstructure and mechanical properties of liquid-phase-sintered silicon carbide, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 621-632, 2001.

SCITI, D and BELLOSI, A Influence of annealing treatments on microstructure and toughness of liquid-phase-sintered carbide. **Journal Materials Research**, v. 16, n. 3, p 806-816, 2001.

SCHERRER, S. S.; DENRY, I. L.; H.W. WISKOTT, ANSELM, Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic, **Dent Mater**, v. 14, p. 246–255, 1998.

SHCHIPUNOV, Y. A.; Karpenko, T. Y.; KREKOTEN, A.V.; POSTNOVA, I. V., Gelling of otherwise nongelable polysaccharides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 373-378, 2005.

SHE, J. H. and UENO, K. Effect of additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics. **Materials Research Bulletin**, v.34, n.10/11, p. 1629-1636, 1999.

SOMIYA, S. and INOMATA, Y. Silicon carbide ceramics - Fundamental and solid reaction. v. 1. **Elsevier Applied Science**, p. 17-18, 1991.

STOBIERSKI, L. and GUBERNAT, A. Sintering of silicon carbide II. Effect of boron. **Ceramics Internatinal**, v. 7, p. 1-7. 2002.

STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; CAMARGO, D.; SILVA, R.; VIEIRA, J.; OLIVEIRA, F. Liquid phase sintering of silicon carbide with $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ additions. **Material Research**, v. 2, n. 4. p. 249-254, 1999.

STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; OBERACKER, R.; HOFFMANN, M.-J. Influence of microstructural variation on fracture toughness of LPS-SiC ceramics. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 22, p. 169–175, 2004.

STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; HOFFMANN, M-J, Fracture toughness measurements of LPS-SiC: A comparison of the indetation technique and the SENVB method. In: INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 4. 19-20 novembro de 2003, Guarujá/Br, **Proceedings**. p. 1-9.

TAGUCHI, S.; MOTTA, F. V; BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S., Wetting behaviour of SiC ceramics. Part II - $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. **Materials Letters**, v. 58, p. 2810-2814, 2004.

TOMASIK, P.; SCHILLING, C.; ANDEREGG, J.; REFVIK, M., Starch-lanthanum complexes. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 61-68, 2000.

THÜMMLER, F. and OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1998, 332p.

VOLINSKY, A. A.; KROOD, N. R. GERBERICH, W. W. Interfacial toughness mearements for thin films on substrate. **Acta Materialia**, v. 50, p. 441-466, 2002.

VOUÉ, M. and CONICK, J. Spreading and wetting at the microscopic scale: Recent developments and perspectives. **Acta Materialia**, v. 48, p. 4405-4417, 2000.

XIONG, H.; LI, X.; MAO, W. CHENG, Y. Wetting behavior of active brazing alloys on SiC and the interfacial reactions. **Materials Letters**, v. 4353, p 1-5, 2003.

XU, S.; ZHANG, X. Determination of fracture parameters for crack propagation in concrete using an energy approach. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 75, p. 4292, 2008

YANA, J.; CLIFTONB, K. B.; MECHOLSKY JR, J. J.; GOWER, L. A.; Effect of temperature on the fracture toughness of compact bone, **Journal of Biomechanics**, v. 40, p. 1641–1645, 2007.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R.; CAMARGO, A. C.; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, v. 51 p. 239-251, 2005.

WIJK, K. and MOTZFELDT, K. Kinetics of reaction on between silica and carbon and formation of silicon carbide. **Materials Research Society Massachusetts**, v. 410, p 435-440, 1995.

WINN, E. J. and CLEGG, W. J., Role of the powder bed in the densification of silicon carbide sintered with yttria and alumina additives. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3466-70, 1999.

ZHAO, Z.; KWON, S. H.; SHAH, S. P. Effect of specimen size on fracture energy and softening curve of concrete: Part I. Experiments and fracture energy. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p.1049-1060, 2008.

ZHANG, N.; RU, H. Q.; CAI, Q. K.; SUN, X. D. The influence of the molar ratio of Al_2O_3 to Y_2O_3 on sintering behavior and the mechanical properties of a $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramic composite. **Materials Science and Engineering: A**, v. 486, p. 262-266, 2008.

ZHAN, GUO-DONG and MITOMO, MAMORU. Microstructure control of strengthening of silicon carbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 82, n. 10, p 2924-2926, 1999.

ZHOU, YOU; 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, p. 2689-2696, 2002.