UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL

ALINE CORECHA SANTOS

**Sinterização e caracterização mecânica e microestrutural
de cerâmicas de SiC aditivadas com misturas de
AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃**

Lorena

2015

ALINE CORECHA SANTOS

**Sinterização e caracterização mecânica e microestrutural
de cerâmicas de SiC aditivadas com misturas de
AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na área de: Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Ribeiro

Edição reimpressa e corrigida

Lorena

Dezembro, 2015

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 pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Aline Corecha

Sinterização e caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas de SiC aditivadas com misturas de AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ / Aline Corecha Santos; orientador Sebastião Ribeiro - ed. reimp., corr. - Lorena, 2015.
186 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2015
Orientador: Sebastião Ribeiro

1. Carbetto de silício. 2. Sinterização. 3. Óxido de terras raras. 4. Tenacidade à fratura. 5. Resistência à flexão. I. Título. II. Ribeiro, Sebastião, orient.

Aos meus amados pais Jeová e Leonilda Santos,
e ao meu querido irmão Romel Santos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Fiel Amigo e Senhor Salvador *JESUS CRISTO*, o Qual me sustentou e cuidou, revelando o Seu poder e cura, a Sua paz.

Ao meu amado pai *Jeová Santos* pelo amor, cuidado e sábias palavras, e à minha amada mãe *Leonilda Santos* mulher valorosa e conselheira que muito me incentivou e orou, por seu amor sem fim. O constante apoio, carinho e dedicação foram primordiais para manter a alegria característica do belemense e a coragem de ir à luta frente às dificuldades diárias, além de abreviar a imensa saudade de vocês e da querida cidade das mangueiras nesses quatro anos. Amo vocês.

Ao meu irmão *Romel Santos* que me recebeu tão bem em sua antiga residência em Taubaté e que tanto me incentivou com seu exemplo. Os últimos dias que passamos juntos como irmãos de mesmo teto são inesquecíveis. Foi um prazer conviver com você no Vale do Paraíba meu amado.

Ao *Prof. Dr. Sebastião Ribeiro* por me receber de prontidão como sua aluna de pós-graduação. Processar e caracterizar o carbeto de silício é uma tarefa árdua; o acompanhamento e dedicação do Prof. Sebastião foram importantes para a decisão das etapas do trabalho e para as inúmeras discussões dos resultados desta tese.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho, bem como a todos os funcionários e colegas de trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro de processos números 2010/51925-6 e 2013/08032-9.

Aos bibliotecários *Regina Horta* pelas informações referentes à formatação, *Tiago Domingos* e *Ludmila Osuna* pela amizade e muita paciência no atendimento durante todos esses anos e em especial minha querida amiga e irmã *Regina Amorim*, pessoa bondosa e afável, com quem dividi tantos momentos nessa caminhada.

À *Tavânia Cavasso* que foi muito interessada em prestar as informações necessárias para o cumprimento das normas do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM), bem como à *Juliana Ângelo* pelo apoio de materiais necessários para o trabalho experimental.

Ao *Prof. Dr. Durval Junior* responsável pela disciplina microscopia eletrônica de varredura e que muito contribuiu no apoio incondicional das atividades realizadas no microscópio. Também o agradeço por receber minha amiga Sabina da Memória, na época estudante de doutorado da Universidade de Campinas e paciente quimioterápica, o qual como chefe de departamento na época e sem saber dos fatos a autorizou para realizar atividades nas dependências do DEMAR.

Ao *Prof. Dr. Miguel Justino Barboza* por ter me aceitado como sua estagiária docente e pelos aprendizados obtidos durante o curso com seus alunos de graduação.

À Divisão de Materiais (AMR) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), em especial ao *Dr. Carlos Alberto Cairo* pela autorização no uso da prensa isostática.

Ao Laboratório Associado de Combustão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de Cachoeira Paulista, em especial ao *Dr. José Augusto* pela autorização em utilizar muitas vezes o picnômetro a gás hélio.

À Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo (FEAU) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), em especial à *Profa. Dra. Ivone Regina de Oliveira* pela autorização do uso da máquina universal de ensaios e que foi tão importante para a finalização experimental deste trabalho.

Aos meus antigos e queridos professores da Universidade Federal do Pará (UFPA) *Dra. Lucia Beckmann*, *Dr. Emanuel Negrão* e *Dra. Carmen Gilda* pelas oportunidades de iniciação científica e pesquisas na área de engenharia. Seus ensinamentos contribuíram muito para eu chegar até aqui.

Ao querido *Jonathan Pabon* pelo carinho e amor dedicados à mim.

Aos meus amados parentes das cidades de Belém e Guarulhos.

À minha amiga *Profa. Dra. Sabina da Memória* pelo apoio, incentivo e também pelo convívio nos congressos. Seu exemplo de superação frente às surpresas que a vida lhe proporcionou foi de muito valia para mim.

Aos queridos moradores permanentes ou provisórios da pequena Lorena e que a fizeram grande em aconchego, em especial: *Gabriela e Dona Valéria Camarinha* pela amizade e apoio; *Dona Helena Nazareth Oliveira* e sua amável família de Guaratinguetá pela amizade e convívio maravilhoso; *Jackeline Priscila Lopes da Silva* e *Daniele Dias* pela amizade e carinho; *Dona Creni* e seu esposo *Fernando Costa* que tanto me receberam com carinho e quitutes em sua casa; *Adriano Neto* pela amizade; *Regina Amorim* e seu esposo *Marcelo Roberto* pelo carinho; *Rodrigo Pelúcio* e *Vagner Machado* pela amizade e muitas brincadeiras; *Cláudio Teodoro* pelo carinho e aprendizado; *Bento Ferreira* pela amizade e apoio; *Hélia Lopes*, *Juliana Alves* e *Mariana Batista* pela amizade e convívio tão saudável.

Aos meus vizinhos do Colibrí: *Fabiano*, *Daniele* e o pequeno *Matheus Rocha* pela amizade e alegria radiante, *Harlandy Cavalcante* e sua pequena *Maria Eduarda* com quem dividi muitos momentos especiais e a gaúcha *Ângela Perez* pela sua amizade singular.

Aos irmãos em Cristo das igrejas nas cidades de Taubaté e Lorena, com quem compartilhei as celebrações de domingo e contei com as orações. Agradeço também as mulheres da IEAD Canudos em Belém do Pará pelo carinho e intercessão.

“Tempo... é chegada a hora
De seguirmos viagem
Na maior das aventuras
Cujo destino é a Eternidade”

Romel Corecha Santos.

RESUMO

Santos, A. C. **Sinterização e caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas de SiC aditivadas com misturas de AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃**. 2015. 186p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

A obtenção de cerâmicas de SiC pela sinterização com a presença de aditivos que promovam a formação de uma fase líquida (SFL) durante o processo tem sido uma forma adequada para garantir a menor temperatura de sinterização. Pelo fato de o SiC ser frágil, a busca por melhores propriedades mecânicas e avaliação correta das mesmas, para ser aplicado em ambientes agressivos, é contínua. Com base nisso, na primeira etapa, foram estudados, quanto à molhabilidade sobre o SiC, os sistemas AlN/Re₂O₃ (Re = Dy, Yb) para serem utilizados como aditivos. Os ângulos de contato medidos foram menores que 10° e considerados adequados para a SFL. O SiC sinterizado com esses aditivos permitiu produzir microestruturas diferentes com o aumento da temperatura. Na segunda etapa, foram sinterizadas amostras na forma de pastilhas em várias temperaturas, cujas condições que apresentaram os melhores resultados de massa específica real e densidade relativa foram tomadas como referência para a sinterização na forma de barras prismáticas. Na terceira etapa, essas amostras foram avaliadas quanto à sua tenacidade à fratura (K_{IC}) pelo método da barra entalhada em V, dureza e resistência à flexão. O comportamento de K_{IC} foi avaliado em função da profundidade e raio de curvatura dos entalhes. Os valores variaram entre 2,59 e 3,64 MPam^{1/2}. Verificou-se que os valores de K_{IC} confiáveis foram aqueles encontrados com pequeno raio de curvatura na ponta do entalhe. Quando o raio foi grande, o mesmo não manteve a singularidade da raiz quadrada da ponta do entalhe, e forneceu valores de K_{IC} superestimados. Foram realizados testes para determinar K_{IC} em ar atmosférico e em água, cujos resultados foram menores em água que em ar, com queda entre 2,56 e 11,26%. A maior resistência sob flexão determinada em 4 pontos foi de 482 MPa. Observou-se correlação direta do tamanho dos grãos nos valores de K_{IC} , dureza e módulo de ruptura das cerâmicas de SiC.

Palavras-chave: Carbetos de silício. Sinterização. Óxido de terras raras. Tenacidade à fratura. Resistência à flexão.

ABSTRACT

Santos, A. C. **Sintering, mechanical and microstructural characterization of SiC ceramics with AlN/Dy₂O₃ and AlN/Yb₂O₃ additives.** 2015. 186p. Thesis (Doctorate in Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Obtaining SiC ceramics by sintering in the presence of additives that promote a liquid phase formation (LPS) during the process has been a proper manner to ensure the lowest sintering temperature. Because SiC is brittle, an ongoing search for better mechanical properties and proper evaluation of these properties for application in aggressive environments maintained. Thus, in the first stage we studied AlN/Re₂O₃ systems (Re = Dy, Yb), as to their wettability on SiC, for use as additives. The measured contact angles were smaller than 10° and considered suitable for the LPS. The sintered SiC with these additives allowed the production of different microstructures with the increase in temperature. In the second stage, pellet-shaped samples were sintered at various temperatures, and the conditions showing the best density results were taken as reference for sintering prism-shaped bars. In the third stage, these samples were evaluated for toughness (K_{IC}) by single edge V-notched beam method, hardness, and flexural strength. The behavior of K_{IC} was assessed for notch depth and notch radius of curvature. Values ranged between 2.59 and 3.64 MPa/m^{1/2}. The reliable values of K_{IC} were those found with small radius of curvature at the notch tip. When the radius was large, it did not maintain the singularity of the square root of notch tip and provided overestimated K_{IC} values. Tests were performed to determine K_{IC} in atmospheric air and water, and results were lower in water than in air, dropping between 2.56 and 11.26%. The greatest strength under the 4-point bending test was 482 MPa. We observed a direct correlation of grains size in K_{IC} values, hardness and bending strength of SiC ceramics.

Keywords: Silicon carbide. Sintering. Rare earth oxide. Fracture toughness. Flexural strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diagrama de fase Si – C	29
Figura 3.2 - Estrutura do carbeto de silício: unidade primária (a), politipo 3C ou β -SiC (b) e politipo 4H/6H ou α -SiC (c).	30
Figura 3.3 - Diagrama de estabilidade de politipos do SiC em função da temperatura.....	31
Figura 3.4 - Esquema do tipo de prensagem: uniaxial de ação simples (a), uniaxial de dupla ação (b) e isostática (c)	33
Figura 3.5 - Mecanismo de formação de trinca laminar durante a pressão uniaxial: liberação da pressão pelo eixo superior (a) e ressalto do material na parte superior da matriz (b).	34
Figura 3.6 - Distribuição da densidade aparente no compacto: prensagem uniaxial do compacto por simples ação do pistão (a), prensagem uniaxial por dupla ação do pistão (b), prensagem isostática (c).	35
Figura 3.7 - Representação esquemática do molhamento antes (a) e depois da adesão (b).	37
Figura 3.8 - Representação do ângulo de contato maior do que 90° (a), menor do que 90° (b) e espalhamento total (c).	39
Figura 3.9 - Ângulo diedral: para o sistema líquido-sólido (a), em função da relação das energias interfaciais γ^{SS} : γ^{SL} (b) e em função da temperatura onde os baixos valores de ângulo diedral levam ao molhamento e logo em seguida à penetração do líquido no contorno de grão (c).	41
Figura 3.10 - Capilaridade: uma ponte de líquido entre duas partículas gera uma diferença de pressão (a); o líquido é responsável por molhamento com baixo ou alto ângulo de contato o qual leva à atração ou separação de partículas (b).	43
Figura 3.11 - Esquema da influência da solubilidade na sinterização por fase líquida com formação de corpo completamente denso e poroso.	45
Figura 3.12 - Esquema da evolução de um compacto durante a sinterização via fase líquida: desenho ilustrativo (a) e graficamente (b).	46
Figura 3.13 - Ilustração esquemática do modelo proposto para o engrossamento da microestrutura de SiC sinterizado via fase líquida e suas micrografias respectivas: tendo o α -SiC como pó de partida, sem (b) e com tratamento térmico (c); tendo o β -SiC como pó de partida (d) e (e).	50
Figura 3.14 - Variação de energia livre de Gibbs de formação de um óxido metálico a partir do metal líquido e o oxigênio (eixo y) <i>versus</i> energia livre de formação de óxido metálico a partir de carbetos metálicos e oxigênio (eixo x).....	53
Figura 3.15 - Diagrama de fases do sistema AlN – Y ₂ O ₃	54
Figura 3.16 - Tensões em uma fresta elíptica em uma placa plana.	57
Figura 3.17 - Sistema de coordenada e tensões na frente da ponta da trinca (a) que levam à sua propagação pelo modo de como é carregada (b).	58
Figura 3.18 - Esquema das etapas usadas no método SEPB.....	62
Figura 3.19 - Esquema das trincas produzidas nos métodos SENB (a) e SEVNB (b).	63
Figura 3.20 - Detalhes da amostra para determinar K _{IC} por SEVNB: dimensões da barra (a), dimensões e ângulos ideais para os entalhes quadrado e em “V” (b)...	64
Figura 3.21 - Esquema de defeitos ao longo do plano, presentes na ponta do entalhe.	65
Figura 3.22 - Dados dos raios plotados com o melhor ajuste para o SiC.....	68

Figura 3.23 - Fotografias produzidas por lupa estereoscópica dos entalhes realizados com as pastas de 6, 1 e 0,25 μm , mostrando o afinamento sequencial em função da granulometria da pasta utilizada.	70
Figura 3.24 - Mecanismos de retardamento da propagação de uma trinca em SiC: deflexão (a) e (b); ponteamento (c) e (d); arrancamento ou puxamento de grãos (e).	72
Figura 3.25 - Ilustração esquemática de mecanismo de fratura por corrosão sob tensão em meio à atmosfera circundante.	74
Figura 3.26 - Estágios de interação entre a molécula de água e as ligações siloxano na ponta da trinca em cerâmica com ligações iônicas.	75
Figura 3.27 - Esboço dos esforços no ensaio de flexão.	76
Figura 3.28 - Momento fletor resultante das forças normais	77
Figura 3.29 - Distribuição de tensão na amostra submetida à flexão: em três pontos (a) e em quatro pontos (b).	79
Figura 3.30 - Função densidade de probabilidade da distribuição de Weibull e distribuição Normal para o carbetto de silício.	81
Figura 3.31 - Esquema das características da superfície de fratura observadas para fratura em carregamento de modo I: defeito crítico, <i>mirror</i> , <i>mist</i> e <i>hackle</i> (a) e fotografia de amostra apresentando a origem da fratura (b).	85
Figura 3.32 - Indentação Vickers em SiC com cargas de: 29,4 N (a), 49 N (b) e 294 N (c).	87
Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental: teste de molhabilidade (a), processamento e caracterização microestrutural (b) e caracterização mecânica (c). O símbolo de losango significa a tomada de decisão para a continuidade do processo com os melhores resultados.	91
Figura 4.2 - Imagem ilustrativa da amostra (AlN/Re ₂ O ₃) na forma de cilindro para o teste de molhabilidade e temperatura de fusão.	93
Figura 4.3 - Esquema do sistema experimental para o teste de molhabilidade e temperatura de fusão.	94
Figura 4.4 - Imagem ilustrativa das amostras de SiC a verde na forma de pastilha (a) e barra prismática (b).	95
Figura 4.5 - Etapas do entalhamento: grupo de 7 amostras com (4 x 3 x 50) mm ³ cada uma, coladas em placa de aço (a), amostras sendo entalhadas com o auxílio de lâmina de barbear acoplada em uma máquina especial (b) e grupo de amostras entalhadas no centro da medida do seu comprimento (c).	101
Figura 4.6 - Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos para a determinação da tenacidade à fratura pelo método SEVNB: em ar (a) e em água (b).	104
Figura 4.7 - Esquema do ensaio de flexão para a determinação do módulo de ruptura com as configurações: em três pontos (a) e em quatro pontos (b).	106
Figura 5.1 - Teste de molhabilidade do sistema Dy ₂ O ₃ (2D) sobre a placa de SiC.	108
Figura 5.2 - Teste de molhabilidade do sistema Yb ₂ O ₃ (2Y) sobre a placa de SiC.	108
Figura 5.3 - Variação do ângulo de contato com a temperatura das misturas Dy ₂ O ₃ /AlN (a) e Yb ₂ O ₃ /AlN (b).	110
Figura 5.4 - Ângulo de contato em função do tempo de molhamento das misturas 4D e 5Y sobre placas de SiC em condições isotérmicas.	111

Figura 5.5 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura em modo de elétrons secundários da superfície dos compactos de SiC após prensagem isostática a 300 MPa, aditivado com Dy ₂ O ₃ /AlN (a) e Yb ₂ O ₃ /AlN (b).	113
Figura 5.6 - Difratoformas de raios X dos pós precursores SiC, AlN, Yb ₂ O ₃ e Dy ₂ O ₃	114
Figura 5.7 - Difratoformas de raios X de pós de amostras de SiC sinterizado com Dy ₂ O ₃ /AlN a diferentes temperaturas.....	119
Figura 5.8 - Difratoformas de raios X de pós de amostras de SiC sinterizado com Yb ₂ O ₃ /AlN a diferentes temperaturas.....	120
Figura 5.9 - Ampliação dos picos sobrepostos mais intensos de SiC presentes nos difratogramas de raios X do NDySiC (a) e do NYvSiC (b).	122
Figura 5.10 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NDySiC sinterizado a 1850°C por 2 horas: 2000X (a) e 10000X (b).....	124
Figura 5.11 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NDySiC sinterizado a 1900°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).....	125
Figura 5.12 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NDySiC sinterizado a 1950°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).....	127
Figura 5.13 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NDySiC sinterizado a 2000°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).....	128
Figura 5.14 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NYbSiC sinterizado a 1850°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).....	129
Figura 5.15 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NYbSiC sinterizado a 1900°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).....	130
Figura 5.16 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NYbSiC sinterizado a 1950°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).....	131
Figura 5.17 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NYbSiC sinterizado a 2000°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).....	132
Figura 5.18 - Microdureza Vickers do SiC em função da temperatura de sinterização. A figura (b) refere-se à cerâmica NYbSiC2000.....	134
Figura 5.19 - Difração de raios X do SiC sinterizado com Re ₂ O ₃ /AlN em diferentes temperaturas.....	138
Figura 5.20 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície lixada/polida (a), lixada/polida/atacada (b) e fraturada (c) do NDySiC1900.....	140
Figura 5.21 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície lixada/polida (a), lixada/polida/atacada (b) e fraturada (c) do NDySiC1950.....	141
Figura 5.22 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície lixada/polida (a), lixada/polida/atacada (b) e fraturada (c) do NYbSiC1850.....	143

Figura 5.23 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície lixada/polida (a), lixada/polida/atacada (b) e fraturada (c) do NYbSiC2000.....	144
Figura 5.24 - Microdureza Vickers do SiC em função da temperatura de sinterização.....	145
Figura 5.25 - Micrografias ilustrando as profundidades dos entalhes específicos com valores de (a) 0,8 mm (a), 1,0 mm (b) e 1,2 mm (c).....	146
Figura 5.26 - Micrografias da amostra NDySiC1950 mostrando as diferentes larguras das pontas dos entalhes (S) obtidas com tempo de entalhamento de 11 minutos (a), 33 minutos (b) e 45 minutos (c).	147
Figura 5.27 - Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ para os entalhes variando entre 0,8 - 1,2 mm das amostras: NDySiC1900 (a) e NDySiC1950 (b).	148
Figura 5.28 - Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ para os entalhes variando entre 0,8 - 1,2 mm das amostras: NYbSiC1850 (a) e NYbSiC2000 (b).	148
Figura 5.29 - Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ para os entalhes específicos de 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm das amostras: NDySiC1900 (a) e NDySiC1950 (b).	150
Figura 5.30 - Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ para os entalhes específicos de 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm das amostras: NYbSiC1850 (a) e NYbSiC2000 (b)..	150
Figura 5.31 - Micrografia do NYbSiC2000 apresentando a placa hexagonal tida como o maior tamanho característico da microestrutura e ampliada em 20000 X.....	154
Figura 5.32 - Micrografia do NYbSiC2000 apresentando a placa hexagonal tida como o maior tamanho característico da microestrutura e ampliada em 50000 X.	155
Figura 5.33 - Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ em água de NDySiC1900 (a) e NDySiC1950 (b).....	158
Figura 5.34 - Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ em água de NYbSiC1850 (a) e NYbSiC 2000 (b).	158
Figura 5.35 - Distribuição de Weibull da resistência de NDySiC1900 flexionada em 3 pontos.....	164
Figura 5.36 - Distribuição de Weibull da resistência de NDySiC1950 flexionada em 3 pontos.....	164
Figura 5.37 - Distribuição de Weibull da resistência de NYbSiC1850 flexionada em 3 pontos.....	165
Figura 5.38 - Distribuição de Weibull da resistência de NYbSiC2000 flexionada em 3 pontos.....	165
Figura 5.39 - Superfície de fratura ilustrativa para as demais cerâmicas NDySiC processadas neste trabalho.....	167
Figura 5.40 - Superfície de fratura ilustrativa para as demais cerâmicas NYbSiC processadas neste trabalho.....	167
Figura 5.41 - Distribuição de Weibull da resistência das amostras NDySiC1950 (a) e NYbSiC2000 (b) flexionadas em 4 pontos.....	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Ângulo de contato de diversas terras raras sobre SiC.....	40
Tabela 3.2 - Algumas propriedades dos óxidos de terras raras.....	52
Tabela 3.3 - Referência de densidades da cerâmica de SiC reportadas na literatura para diferentes tipos e teores de aditivos e condições de sinterização..	56
Tabela 4.1 - Especificações do pó de SiC utilizado nos experimentos.....	88
Tabela 4.2 - Especificações do pó de AlN utilizado nos experimentos.....	89
Tabela 4.3 - Especificações dos pós de Dy ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ utilizados nos experimentos.....	89
Tabela 4.4 - Composição das misturas AlN/Re ₂ O ₃ utilizadas para os testes de molhabilidade.....	92
Tabela 4.5 - Composição mássica (g) e porcentual (%) das misturas AlN-Re ₂ O ₃ -SiC para preparar os compactos a serem sinterizados.	95
Tabela 4.6 - Composição mássica da cama protetora utilizada para a sinterização dos compactos.....	96
Tabela 4.7 - Análise físico-química da água potável utilizada nos ensaios de flexão.....	103
Tabela 5.1 - Temperatura de fusão (T _{fusão}) das composições estudadas.....	109
Tabela 5.2 - Valores médios de massa específica, densidade relativa, retração volumétrica e perda de massa porcentual do SiC sinterizado a diferentes temperaturas na forma de pastilhas.....	116
Tabela 5.3 - Valores médios de massa específica, densidade relativa, retração linear e perda de massa porcentual do SiC sinterizado a temperaturas diferentes na forma de barras prismáticas.....	136
Tabela 5.4 - Valores de K _{IC} obtidos dos entalhes específicos (E.E.) de 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm de profundidade e entalhes com profundidade variando entre 0,8 – 1,2 mm (E.V).	152
Tabela 5.5 - Valores do maior tamanho de raios (r ^{0,5}) dos entalhes em µm ^{0,5} , e da dispersão (s) encontrada nos valores de K _{IC}	153
Tabela 5.6 - Razão entre os valores médios de K _{IC} obtidos com profundidades diferentes de entalhes.....	156
Tabela 5.7 - Valores médios de K _{IC} obtidos em ar e em água.....	159
Tabela 5.8 - Módulo de ruptura obtido por flexão em 3 pontos e 4 pontos de cerâmicas de SiC aditivadas com Re ₂ O ₃ (Re = Dy, Yb) e sinterizadas por 2 horas.	161
Tabela 5.9 - Valores da resistência específica dos materiais estudados.....	169

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% at.	Porcentagem atômica
%Cl	Porcentagem do caráter iônico
%m	Porcentagem mássica
%mol	Porcentagem molar
%vol.	Porcentagem volumétrica
μm	Micrometro
$\mu\text{m}^{1/2}$	Unidade de tamanho do raio na ponta do entalhe elevado ao quadrado
$\beta\text{-SiC}$	Fase cristalográfica beta do carbeto de silício
$\alpha\text{-SiC}$	Fase cristalográfica alfa do carbeto de silício
$^{\circ}\text{C}$	Graus centígrados
Al	Alumínio
Al_2O_3	Óxido de alumínio
AlN	Nitreto de alumínio
AMR	Divisão de Materiais Raros
Ar	Argônio
ASTM	American Society for Testing and Materials
ASTM 20 #	Peneira de malha 20 mesh segundo a norma ASTM
atm	Atmosfera
$\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Tetraborato de sódio decahidratado
C	Carbono
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Álcool isopropílico
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Ce	Cério
cm^2	Centímetro ao quadrado
CNB	Chevron Notch Beam
Co_3O_4	Óxido de cobalto
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DEMAR	Departamento de Materiais
DIN	Deutsches Institut für Normung
DR-X	Difração de raios X
Dy	Disprósio
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$	Nitrato de disprósio
Dy_2O_3	Óxido de disprósio
$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Granada de disprósio e alumínio
$\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	Disprósio-alumínio monoclinico
DyAlO_3	Perovskito de disprósio e alumínio
E.E. _{0,8}	Entalhe com profundidade específica de 0,8 mm
E.E. _{1,0}	Entalhe com profundidade específica de 1,0 mm
E.E. _{1,2}	Entalhe com profundidade específica de 1,2 mm
E.V.	Entalhe com profundidade variando entre 0,8 a 1,2 mm
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
Er	Érbio
Er_2O_3	Óxido de érbio
Eu	Európio
Fe	Ferro
Fe_2O_3	Óxido de ferro
FEAU	Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo
g/cm^3	Gramas por centímetro cúbico
Gd	Gadolíneo
Gd_2O_3	Óxido de gadolíneo

gf	Gramma-força
GPa	Giga Pascal
HCST	Hermann Starck
Ho	Hólmio
Ho ₂ O ₃	Óxido de hólmio
H _v	Dureza Vickers
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
IF	Indentation Fracture
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IS	Indentation Strength
ISO	International Organization for Standardization
La	Lantânio
La ₂ O ₃	Óxido de lantânio
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
Lu	Lutécio
Lu ₂ O ₃	Óxido de lutécio
<i>m</i>	Parâmetro ou módulo de Weibull
mA	Miliampére
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFEL	Mecânica da fratura elástica linear
min	Minutos
MN	Mega Newton
MOR	Módulo de rupture
MPa	Mega Pascal
MPa.m ^{1/2}	Unidade de fator de intensidade de tensão
MPa/g.cm ⁻³	Unidade de resistência específica
N	Nitrogênio
N	Newton
Nd	Neodímio
NDySiC	Cerâmica de SiC aditivada com AlN e Dy ₂ O ₃
NiO	Óxido de níquel
Nm/Kg	Unidade de resistência específica
NYbSiC	Cerâmica de SiC aditivada com AlN e Yb ₂ O ₃
O	Oxigênio
Pm	Promécio
Pr	Praseodímio
psi	Pound force per square inch
Re ₂ O ₃	Óxido de terras raras
Re ₃ Al ₅ O ₁₂	Granada de terra rara e alumínio
Re ₄ Al ₂ O ₉	Terra rara-alumínio monoclinico
ReAlO ₃	Perovskito de terra rara e alumínio
Sc	Escândio
SCF	Surface Crack in Flexure
SENB	Single Edged Notched Beam
SEPB	Single Edge Precracked Beam
SEVNB	Single Edged V Notched Beam
SFL	Sinterização por fase líquida
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
SiO ₂	Óxido de silício
Sm	Samário
Sm ₂ O ₃	Óxido de samário
Tb	Térbio
Tb ₄ O ₇	Óxido de térbio
T _{fusão}	Temperatura de fusão

Tm	Túlio
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
USP	Universidade de São Paulo
Y	Ítrio
Y_2O_3	Óxido de ítrio
Y_2O_3	Óxido de ítrio
Yb	Ítérbio
$Yb(NO_3)_3$	Nitrato de itérbio
Yb_2O_3	Óxido de itérbio
$Yb_3Al_5O_{12}$	Granada de itérbio e alumínio
$Yb_4Al_2O_9$	Ítérbio-alumínio monoclinico
$YbAlO_3$	Perovskito de itérbio e alumínio

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de molhamento
φ	Ângulo diedral
λ	Distância de salto do átomo
γ	Energia de contorno
η	Viscosidade
σ	Tensão na ponta de uma trinca da equação de Inglis
σ	Tensão crítica de falha
α	Relação entre a profundidade do entalhe e a altura da amostra no ensaio de flexão
ε	Deformação de um corpo
ϕ	Diâmetro da pastilha
ρ	Massa específica
π	Pi
ρ (%)	Densidade relativa
$\varphi(\sigma, V)$	Defeito crítico de um material em função da tensão aplicada e do volume do corpo na estatística
σ_0	Tensão ou resistência característica na estatística
σ_a	Tensão aplicada da equação de Inglis
δ_a	Defeito característico da microestrutura
ρ_{aparente}	Massa específica aparente do material sinterizado
σ_c	Tensão ou resistência crítica na estatística
Δdx	Elemento de deformação em uma barra
σ_f	Tensão de fratura
σ_{fu}	Tensão de flexão
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia do sistema
γ^{LV}	Energia interfacial líquido-vapor
ΔP	Diferença de pressão
γ_p	Trabalho plástico
ρ_{real}	Massa específica real
ΔS	Variação de entropia do sistema
γ_s	Energia de superfície
γ^{SL}	Energia interfacial sólido-líquido
γ^{SV}	Energia interfacial sólido-vapor
ρ_{verde}	Massa específica aparente do material a verde
(x/y)	Relação entre nitreto de alumínio e óxido de terras raras
a_0	Profundidade do entalhe
a_f	Comprimento da trinca total de falha
2θ	Ângulo de espalhamento de raios X incidente na amostra
A	Comprimento da trinca da equação de Inglis
a	Profundidade do entalhe
A_{LV}	Área líquido-vapor
A_{SL}	Área sólido-líquido
A_{SV}	Área sólido-vapor
B	Largura da amostra
D	Coeficiente de difusão
d_{car}	Diâmetro característico do grão
dM_f	Elemento de momento fletor
dN	Elemento de força normal

dS	Elemento de superfície
E	Módulo elástico
F	Carga aplicada na amostra durante o ensaio de flexão
G	Energia livre de Gibbs
G	Taxa de liberação de energia
i	Número do ensaio de flexão usado no estimador de probabilidade de falha
I_z	Momento de inércia
k	Constante de Boltzmann
K	Fator de intensidade de tensão
K_b	Tenacidade à fratura medida experimentalmente
K_I	Fator de intensidade de tensão no modo I
K_{IC}	Tenacidade à fratura ou fator de intensidade de tensão crítico
K_{Ia}	Fator de intensidade de uma trinca com comprimento alongado
K_{Ip}	Fator de intensidade de uma trinca pequena
l_1 e l_2	Comprimento das diagonais da indentação no ensaio de dureza
$\ln$	Logarítmo natural
M	Sensibilidade do material à superestimação da tenacidade à fratura
M_f	Momento fletor
N	Número de amostras usado no estimador de probabilidade de falha
P	Estimador de probabilidade de falha
$P(\sigma, V)$	Probabilidade de falha em função da tensão aplicada e do volume do corpo
P_{max}	Força máxima para a ruptura do corpo
R	Constante universal dos gases
r	Raio de curvatura
$r^{1/2}$	Raio de curvatura na ponta do entalhe elevado ao quadrado
S	Largura do entalhe
s	Dispersão dos resultados
S_1	Distância entre os roletes externos do ensaio de flexão
S_2	Distância entre os roletes internos do ensaio de flexão
S_R	Razão de solubilidade
T	Temperatura
Tanh	Tangente hiperbólica
$\text{tg}(\alpha)$	Tangente do ângulo de giro de uma barra em flexão
U	Taxa de crescimento de grão
V	Volume molar
V	Volume do material na estatística
V_0	Volume unitário na estatística
W	Altura da amostra
X	Indivíduos de uma população na estatística
x	Indivíduo aleatório de uma população na estatística
Y	Fator geométrico adimensional
Y^*	Fator geométrico da amostra usado no ensaio de flexão
y_{LN}	Distância entre o centro de uma barra e a superfície superior
Y_{TC}	Fator geométrico da amostra com uma trinca curta
ρ ou r	Raio de curvatura na ponta de uma trinca da equação de Inglis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1 MATERIAIS CERÂMICOS: SiC	28
3.1.1 O sistema Si – C	28
3.1.2 Produção e Fabricação do SiC	31
3.1.3 Etapas do processamento de cerâmicas de SiC	32
3.1.3.1 Conformação dos pós	32
3.1.3.2 Sinterização por via fase líquida	35
3.1.3.2.1 Molhamento e ângulo diedral	36
3.1.3.2.2 Capilaridade	42
3.1.3.2.3 Solubilidade	44
3.1.3.2.4 Densificação: estágios de sinterização	45
3.1.3.2.5 Crescimento de grãos	47
3.1.3.3 Sinterização por via fase líquida do SiC	49
3.1.3.3.1 Aditivos	51
3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	57
3.2.1 Tenacidade à Fratura	61
3.2.1.1 Método da barra entalhada em V de um lado: SEVNB	62
3.2.1.2 Mecanismos de retardamento da propagação da trinca em SiC	71
3.2.1.3 Reações na ponta da trinca	73
3.2.2 Resistência à flexão	75
3.2.2.1 Estatística de Weibull	80
3.2.2.2 Microestrutura da superfície de fratura	84
3.2.3 Dureza	86
4 MATERIAIS E MÉTODOS	88
4.1 MATERIAIS	88
4.1.1 Carbetos de Silício (SiC)	88
4.1.2 Nitreto de alumínio (AlN)	88
4.1.3 Óxidos de terras raras	89
4.1.4 Álcool Isopropílico - Isopropanol (C ₃ H ₈ O)	90
4.1.5 Argônio (Ar)	90
4.1.6 Placas de carbetos de silício sinterizadas via fase sólida	90
4.2 METODOLOGIA	90
4.2.1 Teste de molhabilidade	92
4.2.1.1 Preparo de misturas AlN/Dy ₂ O ₃ e AlN/Yb ₂ O ₃	92
4.2.1.2 Medida do ângulo de contato e temperatura de fusão das misturas AlN/Re ₂ O ₃	93

4.2.2 Processamento de SiC+AlN/Re₂O₃	94
4.2.2.1 Preparo de amostras de SiC a verde	94
4.2.2.2 Sinterização	96
4.2.2.3 Retificação	97
4.2.3 Caracterização das amostras a verde e sinterizadas	97
4.2.3.1 Massas específicas e densidade	97
4.2.3.2 Difração de raios X	98
4.2.3.3 Análise microestrutural	99
4.2.4 Caracterização mecânica	100
4.2.4.1 Microdureza	100
4.2.4.2 Tenacidade à fratura (K _{IC}).....	100
4.2.4.2 Módulo de ruptura e Estatística de Weibull.....	105
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
5.1 TESTE DE MOLHABILIDADE	107
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTOS E SINTERIZADOS	112
5.2.1 Microestrutura do compacto de SiC + aditivos.	112
5.2.2 Difração de raios X dos pós precursores.....	114
5.2.3 Massa específica do SiC na forma de pastilhas.....	115
5.2.4 Fases cristalinas das cerâmicas de SiC sinterizadas na forma de pastilhas.....	117
5.2.5 Microestrutura do SiC sinterizado na forma de pastilhas.....	122
5.2.6 Microdureza do SiC sinterizado na forma de pastilhas.....	133
5.2.7 Massa específica do SiC sinterizado na forma de barras prismáticas.....	135
5.2.8 Fases cristalinas das cerâmicas de SiC sinterizadas na forma de barras.....	137
5.2.9 Microestrutura do SiC sinterizado na forma de barras.....	139
5.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	145
5.3.1 Microdureza do SiC sinterizado na forma de barras	145
5.3.2 Tenacidade à fratura.....	146
5.3.2.1 Tenacidade à fratura em água.....	157
5.3.3 Módulo de ruptura e módulo de Weibull.....	161
6 CONCLUSÕES	171
REFERÊNCIAS	173
APÊNDICES	185

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas de carbeto de silício, SiC, possuem excelentes propriedades como alta resistência química, baixa densidade, elevada dureza, alta resistência ao desgaste, excelente condutividade térmica e boa resistência térmica e ao choque térmico. Essa combinação de propriedades o faz um material atraente por novas tecnologias que exigem alto desempenho em ambientes agressivos. Entretanto, a sua maior limitação está em resistir à propagação de trincas quando da presença de defeitos introduzidos durante a sua fabricação.

Uma vez que essa cerâmica possui caráter predominantemente covalente de suas ligações e coeficiente de autodifusão muito baixo, é necessário para a sua obtenção, o uso de aditivos que forme uma fase líquida, pois dessa forma poderá contribuir com os mecanismos de difusão durante o processo de sinterização. Os aditivos avaliados como adequados, são aqueles que formam a fase líquida em temperatura menor que a temperatura de decomposição do SiC, que molham as partículas de SiC e promovam a dissolução das partículas de β -SiC que ao longo do processo se precipitam na forma α -SiC.

Entre os aditivos muito utilizados na sinterização via fase líquida (SFL) do SiC estão os óxidos de terras raras, o óxido de alumínio, o óxido de magnésio e o nitreto de alumínio. A combinação desses materiais com diferentes composições na SFL permite variações microestruturais e efeitos nas propriedades mecânicas das cerâmicas de SiC. Por esta razão tem sido proposto sinterizar o SiC com a combinação desses aditivos com razão mássica que garanta a formação da fase líquida.

A tenacidade à fratura, K_{IC} , é a propriedade mecânica que mais restringe o uso da cerâmica de SiC, pois avalia a resistência intrínseca do material à formação de trincas. Entre os métodos para sua determinação, encontra-se o da barra entalhada de um lado na forma de “V”, conhecido como SEVNB (Single Edged V Notched Beam), que foi normatizado em 2008. Tem-se considerado que este método gera resultados mais confiáveis em relação à outros métodos utilizados, pois a produção de um entalhe mais fino, garante a singularidade da raiz quadrada da ponta do entalhe. Entretanto, devido à energia

altamente concentrada na ponta do entalhe, o ambiente de trabalho interfere na forma como se inicia e se propaga a trinca com o carregamento da cerâmica.

Dessa forma, teve-se como objetivo principal estudar o processo de molhamento de misturas combinadas de óxidos de terras raras, Re_2O_3 , e nitreto de alumínio, AlN , para serem utilizados como aditivos de sinterização do SiC , almejando-se cerâmicas com propriedades mecânicas e microestruturais para aplicações em engenharia. As misturas de aditivos foram constituídas, cada uma, de um tipo diferente de óxidos de terras raras com o intuito de avaliar a influência das misturas no comportamento mecânico das cerâmicas processadas. A tenacidade à fratura foi determinada pelo ensaio de flexão das barras entalhadas simulando o defeito crítico presente no material, investigando-se como a forma do entalhe produzido e o ambiente de trabalho influenciam nos valores de K_{IC} .

A metodologia adotada constituiu de três etapas. Na primeira etapa foi realizado o teste de molhabilidade de misturas de $\text{Re}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ em SiC com o auxílio de sistema de captura de imagens. Na segunda etapa foram processadas as cerâmicas com variação na temperatura de sinterização, bem como medidas de massas específicas pelos métodos geométrico e picnometria a gás, e microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Na terceira etapa as cerâmicas foram caracterizadas mecanicamente por ensaio de dureza e flexão, seguido de análise da superfície de fratura por microscopia eletrônica. Essa metodologia possibilitou estabelecer as correlações entre processamento, estrutura e propriedades descritas nos capítulos adiante.

2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Não tem sido reportado a avaliação do SiC com os sistemas de aditivos AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ quanto à sua tenacidade à fratura pelo método da barra entalhada. Assim, este trabalho teve como objetivos específicos:

1. Avaliar os sistemas AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ como possíveis aditivos na sinterização via fase líquida do SiC;
2. Avaliar a propriedade física e microestrutural, bem como a dureza das cerâmicas processadas;
3. Avaliar a tenacidade à fratura das cerâmicas pelo método SEVNB;
4. Estudar o comportamento de tenacidade à fratura do SiC SFL com AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ nos sistemas ar atmosférico e água;
5. Aplicar a teoria de Weibull para avaliar a homogeneidade das cerâmicas de SiC SFL.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS CERÂMICOS: SiC

As cerâmicas finas ou de alta tecnologia vêm recebendo maior atenção devido às suas importantes propriedades térmica, mecânica e elétrica. Entre essas cerâmicas encontra-se o carbetto de silício (SiC) que possui excelentes propriedades como a elevada temperatura de fusão (2150 – 2500 °C), condutividade térmica (80 – 130 W/mK), dureza (1700 – 2600 HV), mobilidade dos elétrons (400 – 1000 cm²V⁻¹s⁻¹) e um largo *gap* de energia (2,3 – 3,4 eV). Além disso, a sua resistência à corrosão e à fluência, o baixo valor de coeficiente de expansão térmica (4 – 4,8 µε/°C) e a baixa densidade (3,02 – 3,25 g/cm³) o faz um material atraente por novas tecnologias que exigem alto desempenho em ambientes agressivos, tais como nas indústrias aeroespacial, aeronáutica, biomédica, automobilística e mecânica.

No entanto, a utilização de cerâmicas finas como o SiC para aplicações estruturais é frequentemente prejudicada devido às flutuações na resistência mecânica e susceptibilidade à fratura. Uma das formas de abrandar esse problema está em se controlar as etapas de processamento dos materiais cerâmicos a fim de se obter cerâmicas com o mínimo de impurezas e defeitos extrínsecos. Além disso, os parâmetros de processamento adotados como a composição dos pós-precursores, a temperatura, o tempo e o método de sinterização também exercem grande influência na qualidade da cerâmica. Com base nisso, serão abordados os itens teóricos mais relevantes para a compreensão das etapas adotadas e avaliação das propriedades mecânicas das cerâmicas processadas neste trabalho.

3.1.1 O sistema Si – C

O SiC é formado a partir da reação entre o silício e o carbono em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do silício. O diagrama de fase do

sistema Si-C é apresentado na Figura 3.1. Nota-se que o SiC é composto apenas de silício e de carbono quando a transformação ocorre no estado condensado ao se adicionar o carbono e o silício elementar. Existe um ponto eutético entre o silício e o SiC a 1402°C e 0,75% at. de carbono. Nota-se um ponto peritético em 2540°C e 27% at. de carbono sob condições normais ⁽¹⁾.

Figura 3.1 – Diagrama de fase Si – C.

Fonte: (1).

Existem numerosos politipos do SiC (~200) mas somente poucos politipos são os mais comuns. Estudos provaram que estes politipos eram dependentes da orientação do grão e por um longo tempo atribuiu-se esse fenômeno às diferentes energias de superfície do Si e C que influenciam a formação de diferentes núcleos ⁽²⁾. Os politipos mais comuns incluem 3C, 2H, 4H, 6H, 8H, 9R, 10H, 14H, 15R, 19R, 20H, 21H e 24R, em que (C), (H) e (R) são as categorias cristalográficas de base cúbica, hexagonal e romboédrica.

Todas as estruturas podem ser visualizadas como sendo constituídas por uma única unidade de base composta por uma camada de tetraedros, em que cada átomo de silício está tetraedricamente ligado a quatro átomos de carbono e

cada átomo de carbono é tetraedricamente ligado a quatro átomos de silício, como mostra a Figura 3.2 (a) ⁽³⁾. As diferenças entre os politipos existentes são devido à sequência orientacional pelos quais tais camadas de tetraedros estão empilhadas. Sucessivas camadas de tetraedros podem ser empilhadas em apenas uma das duas maneiras ou orientações, mas com muitas possíveis combinações sequenciais, cada uma das quais representam um cristal com politipo diferente. É comum referir-se ao politipo cúbico 3C que tem a estrutura da blenda de zinco como β -SiC, enquanto que todos os outros politipos (hexagonal ou romboédrico) como α -SiC. Em geral a fase α -SiC é facilmente encontrada na forma 4H e 6H, e tem a estrutura de wurtzita. A Figura 3.2 (b) e (c) ilustra as estruturas de blenda de zinco e de wurtzite respectivamente, para as duas fases do SiC. A densidade teórica do β -SiC é de $3,210 \text{ g/cm}^3$ e do α -SiC (politipo 6H) é de apenas $3,208 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹⁾.

Figura 3.2 – Estrutura do carbeto de silício: unidade primária (a), politipo 3C ou β -SiC (b) e politipo 4H/6H ou α -SiC (c).

Fonte: (4, 5).

A transformação de fase do SiC ocorre a partir de β -SiC para α -SiC após o aquecimento. O β -SiC não dopado transforma-se para 6H e 15R acima de 2000°C . A transformação de fase β -SiC $\rightarrow$ α -SiC é irreversível sob ambiente atmosférico, no entanto, sob atmosfera de nitrogênio puro, a transformação pode ser invertida e a fase β -SiC pode ser estabilizada até 2500°C pela aplicação de uma pressão de nitrogênio. Sob a pressão atmosférica o carbeto de silício não funde quando aquecido a temperaturas elevadas, mas sublima-se e/ou se dissocia. Além disso, a fusão incongruente do SiC foi relatado acontecer a 2829°C sob 500 psi de pressão de argônio ^(1, 3, 6, 7). A Figura 3.3 sugere um diagrama de estabilidade para os politipos de SiC em função da temperatura.

Figura 3.3 – Diagrama de estabilidade de politipos do SiC em função da temperatura.

Fonte: (3).

3.1.2 Produção e Fabricação do SiC

O SiC é produzido predominantemente através do tradicional método Acheson em que uma mistura da reação de coque verde de petróleo e areia é aquecida a 2500°C usando dois grandes eletrodos de grafite. Devido às altas temperaturas o processo Acheson produz a forma α -SiC.

O produto de SiC geralmente é obtido sob a forma de grande aglomerado, que é quebrado, triturado, moído, e classificado em tamanhos diferentes para se obter as classes comerciais de SiC em pó. O SiC em pó fino também pode ser produzido usando uma mistura de pós finos de sílica e carbono a temperaturas mais baixas durante períodos curtos de tempo seguido de uma parada para impedir o crescimento dos grãos. O produto também é um aglomerado de SiC que precisa ser moído até reduzir o tamanho das partículas a micrometro.

Quando se deseja fabricar cerâmicas a partir do pó de SiC produzido, as características das partículas tais como o tamanho, a forma e a química superficial são muito importantes para os processos de densificação do pó. Por esta razão, alguns procedimentos podem ser necessários tais como a adição de elementos como auxiliares de sinterização para alcançar a alta densidade durante a sinterização.

Dessa forma, mais esforços têm sido dedicados à fabricação de partes de SiC como um produto final com as propriedades desejadas, sendo a densificação do pó de SiC a maior parte desses esforços.

A sinterização do pó de SiC requer a adição de auxiliares de sinterização e de aquecimento a temperaturas elevadas. A adição de boro e de carbono ao SiC auxiliam na densificação de SiC durante a sinterização sem pressão e dependendo da temperatura e características do pó de SiC, pode-se alcançar densidade de 97% da densidade teórica. Outros auxiliares de sinterização incluem os óxidos, que fundem em temperaturas relativamente baixas e melhoraram o fluxo das partículas de SiC, resultando em retração e densificação. No entanto, devido à presença da fase líquida existem limites para as aplicações em alta temperatura ⁽¹⁾.

3.1.3 Etapas do processamento de cerâmicas de SiC

3.1.3.1 Conformação dos pós

A etapa de conformação de uma massa de pó cerâmico pode ser obtida com o auxílio de uma carga para se obter um compactado no formato desejado. O compactado formado recebe o nome de corpo a verde e espera-se que nesta etapa de processamento o mesmo atinja um nível de porosidade desejada e resistência mecânica à verde suficiente para o seu manuseio. A rugosidade superficial das partículas possibilita a criação de mais sítios de entrelaçamento e ligação entre as partículas, apesar de influenciar negativamente quanto ao atrito, necessitando de maior pressão de compactação, contribuindo para que a sinterização do corpo seja adequada.

A aplicação da carga sobre o pó, também conhecida como prensagem, compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. A Figura 3.4 mostra as duas modalidades de prensagem mais utilizadas: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Na primeira modalidade a compactação do pó se realiza em uma

matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de punções rígidos. É utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem. Se a espessura da peça que se deseja obter é pequena e sua geometria é simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido, dita de ação simples, como apresenta a Figura 3.4 (a). Por outro lado, para conseguir peças de grande espessura e geometria complexa, com uniformidade de compactação, é indispensável que a prensagem seja feita nos dois sentidos, conhecida como dupla ação, Figura 3.4 (b). A segunda modalidade é a prensagem isostática em que a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado, Figura 3.4 (c). Este procedimento assegura uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde ⁽⁸⁾.

Figura 3.4 – Esquema do tipo de prensagem: uniaxial de ação simples (a), uniaxial de dupla ação (b) e isostática (c).

Fonte: (8).

Na prensagem uniaxial podem ser encontrados dois problemas críticos durante a conformação do pó e que devem ser ao máximo evitados: a formação de trincas e a variação de densidade do compacto a verde ⁽⁸⁾.

A origem da fratura pode ser difícil de localizar, mas frequentemente ocorre que uma trinca inicia na borda superior do corpo durante a liberação da pressão ou ejeção do corpo moldado. Dois mecanismos desse tipo de fratura são ilustrados na Figura 3.5. O primeiro ocorre quando a pressão é liberada do eixo superior, Figura 3.5 (a). O material ressalta próximo ao centro superior do compacto, mas é restringido momentaneamente na borda devido ao atrito entre o

compacto e a parede da matriz, resultando em uma tensão de tração concentrada na borda superior do compacto. O segundo mecanismo é ilustrado na Figura 3.5 (b), no qual também envolve o ressalto do corpo. Durante a ejeção o compacto ressalta para uma seção transversal maior e isso causa uma tensão de tração no material acima do topo da matriz o que pode resultar em uma série de trincas laminares. As trincas podem ser evitadas pelo (1) uso de lubrificante para minimizar o atrito na parede da matriz, (2) aumento da resistência do corpo à verde através da seleção de ligantes, (3) minimização do ressalto e (4) manutenção de uma pressão baixa no eixo superior durante a ejeção do corpo.

Figura 3.5 - Mecanismo de formação de trinca laminar durante a pressão uniaxial: liberação da pressão pelo eixo superior (a) e ressalto do material na parte superior da matriz (b).

Fonte: (8).

Quando a densidade no compacto não é uniforme isso também pode gerar consequências indesejadas tais como o empenamento, distorção ou fratura do corpo durante a sinterização.

Uma das origens para a diferença de densidade é o atrito que existe entre o pó e a parede da matriz e entre as próprias partículas de pó. A Figura 3.6 (a) ilustra a variação de densidade no corpo quando a pressão uniaxial é aplicada com ação simples do pistão, em que ocorre a dissipação da pressão devido ao atrito pó-parede de modo que uma porção do pó sofrerá uma pressão muito menor do que aquela que foi aplicada. A Figura 3.6 (b) ilustra os efeitos da aplicação de pressão com dupla ação do pistão, pois ocorre a redução do atrito pó-parede e partícula-partícula e redução da variação de densidade do compacto, levando a valores mais simétricos ⁽⁸⁾.

Quando se utiliza a prensagem isostática o problema de gradiente de densidade apresentado na prensagem uniaxial pode ser corrigido, pois é aplicada carga alta (~ 400 MPa) que leva à uniformização da densidade do corpo, conforme ilustra a Figura 3.6 (c) para cilindro longo.

Figura 3.6 – Distribuição da densidade aparente no compacto: prensagem uniaxial do compacto por simples ação do pistão (a), prensagem uniaxial por dupla ação do pistão (b), prensagem isostática (c).

Fonte: (8).

3.1.3.2 Sinterização por via fase líquida

A sinterização é um processo de tratamento térmico comumente utilizado para converter um compacto em um sólido denso.

O objetivo do estudo de sinterização é entender como as variáveis de processo tais como a temperatura, tamanho de partícula, pressão aplicada,

empacotamento de partículas, composição e atmosfera de sinterização influenciam na formação da microestrutura.

Existem quatro categorias de sinterização que são dependentes da composição que são consumidas à medida que a fase secundária é formada durante o tratamento térmico: sinterização no estado sólido, sinterização via fase líquida, vitrificação e sinterização viscosa ⁽⁹⁾.

A sinterização via fase líquida (SFL) é um método importante para a fabricação industrial de muitas cerâmicas e consiste de um processo complexo em que estão presentes componentes de múltiplas fases a partir de pós e no qual um número de fenômenos ocorre simultaneamente. Trata-se de sinterização onde grãos sólidos coexistem com um líquido e tem geralmente como propósito geral aumentar as taxas de densificação e produzir propriedades específicas de contorno de grãos ^(9, 10).

A presença do líquido acaba por reduzir o atrito entre as partículas e introduzir as forças capilares, resultando na dissolução dos cantos agudos e no rápido rearranjo das partículas sólidas, levando usualmente ao aumento da taxa de sinterização e densificação mais uniforme em relação à sinterização no estado sólido. A razão para se cumprir com essas exigências está em se considerar o balanço das energias de superfície, a atuação das forças capilares e o grau de solubilidade do sólido no líquido.

No entanto, os aditivos utilizados também estão sujeitos a formação de fases secundárias nos contornos de grãos que frequentemente podem causar perda de resistência a altas temperaturas ⁽²⁾, sendo uma desvantagem da sinterização por fase líquida para materiais que exigem aplicação em atividades demasiadamente quentes.

3.1.3.2.1 Molhamento e ângulo diedral

A força motriz da sinterização é reduzir por completo a energia de superfície do sistema. Em sinterização no estado sólido, os contornos de grãos de menor energia de superfície substituem as superfícies sólido/vapor de alta energia. A presença da fase líquida introduz um pouco mais de energia de

superfície que tem sido considerado, os quais são: a energia interfacial líquido/vapor γ^{LV} e a energia interfacial líquido/sólido γ^{LS} ⁽¹¹⁾.

A relação das energias interfaciais do sistema sólido-líquido-vapor permite avaliar o grau de molhamento pelo ângulo de contato θ entre a fase sólida e a líquida, que deve ser pequeno entre o sólido e as gotas líquidas formadas pelo aditivo ⁽¹²⁾.

A Figura 3.7 (a) apresenta um esquema de duas interfaces independentes: uma interface sólido-vapor e uma interface líquido-vapor; cada superfície possui as energias de superfície γ^{SV} e γ^{LV} .

Figura 3.7 – Representação esquemática do molhamento antes (a) e depois da adesão (b).

Fonte: (13).

Quando uma gota toca a fase sólida, Figura 3.7 (b), as superfícies individuais, sólida e líquida desaparecem, originando a energia interfacial γ^{SL} . Baseado na Figura 3.7 a energia livre do sistema pode ser deduzida matematicamente como mostrado nas seguintes equações ⁽¹³⁾:

$$G_1 = A_{LV} \gamma^{LV} + A_{SV} \gamma^{SV} \quad (3.1)$$

$$G_2 = A_{SV} \gamma^{SV} + A_{LV} \gamma^{LV} + A_{SL} \gamma^{SL} \quad (3.2)$$

onde G_1 e G_2 são as energias livres de Gibbs antes e depois do molhamento no sólido, respectivamente.

Admitindo-se que a superfície A_{SL} é unitária, então é obtida a seguinte expressão:

$$G_2 = (A_{SV} - 1) \gamma^{SV} + (A_{LV} - 1) \gamma^{LV} + \gamma^{SL} \quad (3.3)$$

Assim, a mudança na energia livre pode ser calculada como:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (A_{SV} - 1) \gamma^{SV} + (A_{LV} - 1) \gamma^{LV} + \gamma^{SL} - A_{LV} \gamma^{LV} - A_{SV} \gamma^{SV} \quad (3.4)$$

$$\Delta G = \gamma^{SL} - \gamma^{SV} - \gamma^{LV} \quad (3.5)$$

As variáveis γ^{SL} e γ^{SV} são difíceis de determinar, mas baseado na Figura 3.7 (b), ΔG pode ser determinado como uma função de γ^{LV} . Em uma situação de equilíbrio a Figura 3.7 (b) fornece:

$$\gamma^{SL} - \gamma^{SV} = -\gamma^{LV} \cos \theta \quad (3.6)$$

O termo $\gamma^{SL} - \gamma^{SV}$ representa a força motora do molhamento. O sistema molha quando este parâmetro $\gamma^{LV} \cos \theta$ é maior que zero.

Substituindo a equação (3.6) em (3.5), obtém-se a equação de Young:

$$\Delta G = -\gamma^{LV} (1 + \cos \theta) \quad (3.7)$$

Em que ΔG é a mudança na energia livre de Gibbs do sistema e θ é o ângulo de contato que representa a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido.

A equação (3.7) mostra que, quando o ângulo de contato aproxima-se de baixos valores, ΔG diminui, causando aumento no molhamento. A Figura 3.8 apresenta um esquema do comportamento da molhabilidade entre as interfaces líquido – sólido – vapor e o ângulo de contato.

Por definição tem-se que: quando $\theta > 90^\circ$ não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido; quando $\theta < 90^\circ$ há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente; quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha completamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total ⁽¹³⁾.

Figura 3.8 – Representação do ângulo de contato maior do que 90° (a), menor do que 90° (b) e espalhamento total (c).

Fonte: (13).

O estudo da molhabilidade de aditivos cerâmicos tendo o SiC como substrato, ainda é um assunto pouco estudado ^(14, 15). A maioria dos sistemas de aditivos estudados contendo os óxidos de terras raras são aqueles com o óxido de alumínio e em menor número com o nitreto de alumínio.

A Tabela 3.1 apresenta os ângulos de contato de diferentes sistemas de aditivos que foram avaliados sobre o SiC.

Nota-se que os valores dos ângulos de contato para o mesmo sistema de aditivos dependem da composição utilizada. Os baixos valores mostram que o óxido líquido formado possuiu energia superficial muito menor que a do SiC e consequentemente a camada de óxido molhou e se depositou sobre o substrato, entretanto, a diferença entre os valores de θ dependeu da quantidade de líquido formado.

O método de avaliar a molhabilidade consiste em se medir o ângulo de contato entre o líquido e o sólido em função da temperatura, do tempo e/ou composição.

O método da gota séssil é um dos métodos experimentais mais utilizados para tal fim ⁽¹⁶⁾. Com um sistema fotográfico registrando imagens do conjunto substrato sólido (base) + material a ser fundido (que dará origem a fase líquida à medida que a temperatura aumenta) é possível acompanhar a evolução da forma da amostra, exatamente antes e depois da fusão. O ângulo de contato é então medido usando um programa computacional ⁽¹³⁻²⁰⁾.

Tabela 3.1 – Ângulo de contato de diversas terras raras sobre SiC.

Autor	Sistema de aditivos	Composição (% massa)	Temperatura de fusão “Gota Sésil” (°C)	Temperatura final (°C)	Ângulo de contato final
21	Al ₂ O ₃ - Dy ₂ O ₃	58,10:41,90	1825	~1835	~ 10
		51,14:48,73	1820	~1825	< 10
		45,34:54,66	1820	~1850	> 10
		66,15:33,85	1830	~1900	< 10
		75,61:24,39	1920	~1965	> 30
21	Al ₂ O ₃ - Yb ₂ O ₃	56,79:43,21	1850	~1925	< 10
		49,89:50,11	1860	~1865	< 10
		43,96:56,04	1920	~1860	< 10
		64,91:35,09	1830	~1915	> 10
		74,59:24,41	1920	~1985	> 20
13, 22	Al ₂ O ₃ - Re ₂ O ₃	80:20	1800	1800	7
		70:30	1815	1815	11
		60:40	1760	1760	9
		50:50	1770	1770	11
		40:60	1820	1820	9
19, 22, 23	AlN- Re ₂ O ₃	30:70	1830	1830	20
		20:80	1820	1820	10
		10:90	1830	1830	5
18, 22	Al ₂ O ₃ -Sm ₂ O ₃	64,29:35,71	1730	1820	5
		48,14:51,86	1715	1780	5
		36,26:63,74	1730	1900	5
22	AlN- Sm ₂ O ₃	40:60	1850	2000	19
		30:70	1890	2000	26
		20:80	1815	1855	8
18, 22, 23, 24	Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	80,24:19,76	1805	1915	9
		64,35:35,65	1800	1815	5
		40,37:59,63	1890	1920	~0
17, 22, 23, 24	AlN- Y ₂ O ₃	84,64:15,36	1840	1870	6
		87,96:12,04	1910	1920	~0
		89,21:10,79	1860	1920	6

Quando o sistema sólido-líquido é avaliado entre as interfaces dos grãos é introduzido o conceito de ângulo diedral (ϕ), pois o mesmo é formado onde o contorno de grão intercepta o líquido. A Figura 3.9 apresenta três imagens ilustrativas do ângulo diedral.

Figura 3.9 – Ângulo diedral: para o sistema líquido-sólido (a), em função da relação das energias interfaciais $\gamma^{SS}:\gamma^{SL}$ (b) e em função da temperatura onde os baixos valores de ângulo diedral levam ao molhamento e logo em seguida à penetração do líquido no contorno de grão (c).

Fonte: (10, 25, 26).

A Figura 3.9 (a) ilustra um esquema da geometria de duas partículas em contato formando o ângulo diedral para o sistema líquido-sólido. ϕ é função da relação entre a energia interfacial sólido-líquido (γ^{SL}) e o contato sólido-sólido que é o contorno de grão (γ^{SS}) e está ligado às energias de superfícies balanceadas (25) :

$$2\gamma^{SL} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \gamma^{SS} \quad (3.8)$$

A equação (3.8) mostra que o sistema com baixo ângulo diedral possui uma

baixa energia interfacial sólido-líquido e isso favorece a penetração do líquido ao longo do contorno de grão.

Um esquema das geometrias de duas partículas em contato para vários ϕ em função da relação γ^{SS}/γ^{SL} é apresentado na Figura 3.9 (b). As composições das fases individuais, sólido e líquido, controlam o ângulo diedral, pois a dissolução do sólido no líquido e a subsequente reprecipitação, muda o ângulo diedral durante a sinterização via fase líquida ⁽²⁵⁾.

Além disso, a forma do grão durante a fase líquida dependerá do ângulo diedral. Para ϕ acima de 60° e pequena fração de líquido, a estrutura líquida é dispersa ao longo da borda dos grãos e não é contínua. Para ϕ acima de 90°, a microestrutura é instável para todas as quantidades de líquido e como consequência o líquido irá “transpirar” do compacto. Portanto, existe um maior interesse para sistemas com ângulos diedrais menores que 60° ⁽²⁷⁾.

A evolução destas duas energias interfaciais com a temperatura é ilustrada na Figura 3.9 (c). No estado inicial ocorre a transferência de massa por difusão sólido-sólido e após a fusão do aditivo, ocorre a difusão e a sua penetração como fase líquida no contorno de grãos (penetração intergranular). À medida que a temperatura aumenta os valores do ângulo diedral diminuem atingindo o seu valor mínimo na temperatura em que ocorre a transição para o molhamento completo do líquido no contorno de grãos ⁽²⁶⁾.

3.1.3.2.2 Capilaridade

Na sinterização via fase líquida a presença de sólidos no sistema em estudo gera forças capilares que resultam da tensão superficial. Essas forças podem fornecer atração forte entre as partículas vizinhas, as quais combinadas com a lubrificação do líquido levam ao rearranjo rápido das partículas e significativa densificação ⁽¹¹⁾.

Um esquema da geometria de duas esferas conectadas à uma ponte de líquido é ilustrado na Figura 3.10 (a). A força capilar será a diferença de pressão responsável pelo rearranjo durante a sinterização por fase líquida sobre a

superfície líquida curvada com o raio de curvatura r e é dada pela seguinte equação:

$$\Delta P = \gamma^{LV} \left(\frac{1}{r} - \frac{2}{X} \right) \quad (3.9)$$

A soma da força capilar e a contribuição da tensão de superfície fornecerão assim a força total de atração entre as duas esferas:

$$F_{TOTAL} = \gamma^{LV} \left(\frac{1}{r} - \frac{2}{X} \right) (\pi X) \left(\frac{\pi X^2}{4} \right) + \gamma^{LV} \pi X \cos \psi \quad (3.10)$$

onde r e $X/2$ são o raio de curvatura principal, θ e ψ são os ângulos mostrados na Figura 3.10 (a).

Figura 3.10 – Capilaridade: uma ponte de líquido entre duas partículas gera uma diferença de pressão (a); o líquido é responsável por molhamento com baixo ou alto ângulo de contato o qual leva à atração ou separação de partículas (b).

Fonte: (10, 28).

A magnitude do efeito capilar depende da quantidade de líquido, do tamanho da partícula, e do ângulo de contato. A força atrativa é muito sensível à quantidade de líquido e é relativamente grande, pois para uma partícula com tamanho de $1\mu\text{m}$ e 5% vol. de líquido, a força capilar é 10000 vezes maior que a força gravitacional ⁽²⁸⁾.

Portanto, quando duas partículas formam um pescoço sólido com a presença de uma quantidade limitada de líquido, produzirá uma força capilar

normal ao plano do contorno do grão bem como uma força radial promovendo o crescimento do pescoço devido à formação do menisco líquido. Essa força capilar atrativa ocorre para um líquido que molha a fase sólida e busca a mínima separação entre as partículas. Por outro lado, para um líquido que não molha ou molha pouco, o mesmo causa separação das partículas. O efeito do ângulo de contato que fornece atração e separação de partículas está apresentado na Figura 3.10 (b).

Para baixo ângulo de contato (abaixo de aproximadamente 60°) existirá sempre uma força de atração entre as partículas, enquanto que ângulos altos fornece repulsão. Um líquido molhante com ângulo de contato próximo de 0° irá ocupar os menores poros, enquanto que para um líquido não molhante o ângulo de contato é grande e a força capilar leva o líquido a ocupar grandes poros.

Quando os poros fecham com o gás aprisionado, a força capilar também estará associada diretamente com a curvatura do pescoço interpartículas e com a pressão nos poros ⁽²⁵⁾.

3.1.3.2.3 Solubilidade

Durante o início da sinterização por fase líquida os sistemas presentes interagem e criam difusão intensa entre si. Ocorre a solubilidade do sólido no aditivo líquido (S_B) e a solubilidade do aditivo líquido no sólido (S_A).

A Figura 3.11 ilustra como a razão de solubilidade (S_R) permite avaliar a influência da solubilidade nos resultados de sinterização de acordo com $S_R = (S_B / S_A)$.

Quando $S_R > 1$ ocorre uma maior solubilidade do sólido no líquido, sendo ideal para a sinterização por fase líquida, pois ocorrerá a aproximação entre as partículas e a porosidade será reduzida. Entretanto, é mais comum de ocorrer a solubilidade excessiva do líquido no sólido, ou seja, $S_R < 1$ e isso implica na expansão no sólido com a formação de poros entre as partículas, sendo que a porosidade vai depender da concentração de aditivo. Neste último caso o líquido

penetra nos contornos de grãos para dar densificação por rearranjo, solução-reprecipitação e sinterização no estado sólido ⁽¹⁰⁾.

Figura 3.11 – Esquema da influência da solubilidade na sinterização por fase líquida com formação de corpo completamente denso e poroso.

Fonte: (10), adaptado.

A solubilidade também depende da quantidade de líquido formado, pois em muitos casos os pós misturados formam um líquido eutético que corresponde a uma relação de elevada solubilidade e em outros casos, ocorre densificação completa no final da sinterização com uma pequena quantidade de líquido ⁽¹⁰⁾.

3.1.3.2.4 Densificação: estágios de sinterização

Durante a fusão, o líquido presente na sinterização por fase líquida irá penetrar entre as partículas e exercer uma força atrativa movendo-as para uma próxima da outra. A combinação destas forças e o efeito lubrificante do líquido à medida que penetra entre as partículas leva aos três principais estágios que ocorrem sequencialmente: rearranjo de partículas, solução-precipitação e

densificação no estado sólido ⁽¹¹⁾. Um esquema da evolução desses estágios é apresentado na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Esquema da evolução de um compacto durante a sinterização via fase líquida: desenho ilustrativo (a) e graficamente (b).

Fonte: (10, 11).

A densificação resulta do rearranjo de partículas sob a influência de forças capilares e do preenchimento dos poros pela fase líquida. Neste primeiro estágio da sinterização, o processo é muito rápido e se, durante o estágio inicial de sinterização, o líquido escoar e preencher completamente os poros finos entre as partículas, pode resultar em uma densificação quase que instantânea. Tem-se considerado um segundo estágio de rearranjo, mais lento que o primeiro, em que a fase líquida penetra os contornos das partículas do compacto. A penetração completa ou parcial no contorno de grão depende do valor do ângulo diedral e fatores como o volume e viscosidade da fase líquida ^(11, 29). No ponto onde as partículas se tocam, as forças capilares geradas irão aumentar o potencial químico dos átomos que estão em contato. Este gradiente de potencial químico induz a dissolução dos átomos nos pontos de contato e sua precipitação para fora da área entre as duas partículas, os quais naturalmente levam à retração e densificação.

Neste segundo estágio de sinterização, denominado solução-precipitação, a velocidade de densificação irá ser mais rápida do que no caso de sinterização no estado sólido, por causa da facilidade no rearranjo das partículas e por causa do processo de difusão que agora ocorre no líquido. Para este processo ocorrer, deve existir alguma solubilidade do sólido no líquido e molhabilidade. Além da densificação, a coalescência ou Ostwald ripening ocorrerá simultaneamente pela dissolução na superfície de partículas pequenas e a precipitação na superfície das partículas maiores. A densificação pelo estágio solução-precipitação é também acompanhada pela mudança na forma dos grãos: para uma quantidade pequena de líquido (<2-5%), os grãos desenvolvem faces planas e buscam o empacotamento mais eficiente assumindo a forma de um poliedro; para quantidade moderada de líquido os grãos assumem forma arredondada; e para quantidade de líquido moderada a alta (>10%) os grãos assumem forma prismática ditada pela energia interfacial anisotrópica ^(11, 29).

Uma vez que o corpo rígido é formado, a sinterização por fase líquida finaliza passando a ocorrer a sinterização no estado sólido.

Neste terceiro estágio de sinterização as taxas de densificação e contração são significativamente reduzidas por causa do corpo rígido que se forma do contato de grãos. O coalescimento microestrutural continua podendo ocasionar aumento do tamanho dos poros residuais caso eles possuam dentro deles gás preso, originando um compacto inchado. As propriedades de muitos materiais sinterizados via fase líquida podem ser prejudicadas se a sinterização no estágio final for prolongada. Do ponto de vista prático, o estágio de rearranjo ocorre rapidamente e o mecanismo final de sinterização no estado sólido ocorre lentamente ^(11, 28, 29).

3.1.3.2.5 Crescimento de grãos

O processo de sinterização normalmente ocorre com rampas de aquecimento e pausas isotérmicas para manter a temperatura desejada. Durante o estágio de sinterização isotérmica ocorre a maioria dos desenvolvimentos microestruturais e de densificação vistos nas seções anteriores.

As consequências muito certas são que ocorra o aumento do tamanho do grão, a mudança na forma do poro e a alteração do tamanho e número de poros, fornecendo usualmente uma diminuição da porosidade.

O crescimento de grãos é o processo pelo qual o tamanho médio do grão aumenta continuamente durante o tratamento térmico, com a diminuição e o desaparecimento de alguns menores. Esse processo envolve uma diferença na energia entre o grão pequeno e o grão de tamanho maior resultando na diminuição da área de contorno de grão e da energia de contorno total.

O processo total de crescimento de grãos associado com essa diferença de energia livre através de um contorno de grão curvado e a frequência de salto difusional dos átomos através do contorno de grão fornece a seguinte equação ⁽³⁰⁾:

$$U = \left(\frac{RT}{Nh}\right) (\lambda) \left[\frac{\gamma V}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\right] \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3.11)$$

Em que U é a taxa de crescimento de grãos, T é a temperatura em que ocorre o processo, R é a constante universal dos gases, ΔS é a variação de entropia do sistema, ΔH é a variação de entalpia do sistema, λ é a distância de cada salto do átomo, γ é a energia de contorno, V é o volume molar, r_1 e r_2 são os raios de curvatura, N é o número de núcleos durante a nucleação, h é a posição do átomo. Nota-se que a taxa de crescimento do grão aumenta exponencialmente com a temperatura, um parâmetro de fácil conhecimento do processo de sinterização.

O processo difusional também favorece o crescimento de grãos na sinterização quando envolve o líquido formado pela fusão das espécies tomadas como aditivos.

Neste caso os átomos também mudam suas posições com uma vibração de frequência, mas tendo que superar uma barreira de energia em uma interface de líquido/sólido. A cristalização difusional deste processo é dada pela equação de Stokes-Einstein ⁽³¹⁾:

$$D = \left(\frac{kT}{6\pi \eta r}\right) \quad (3.12)$$

Em que D é o coeficiente de difusão, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, η é a viscosidade do líquido, r é o raio da espécie.

3.1.3.3 Sinterização por via fase líquida do SiC

De acordo com as observações em estudos experimentais, tem-se afirmado que a evolução microestrutural da sinterização via fase líquida do SiC dependerá do pó de partida, se β -SiC ou α -SiC ⁽²⁶⁾.

A Figura 3.13 mostra uma ilustração esquemática para o progresso de engrossamento indicado pelas setas maiores em que as partículas iniciais estão representadas pelos contornos tracejados e o transporte de massa durante a solução-reprecipitação está representado pelas setas pequenas.

Um esquema para a sinterização iniciada com α -SiC é apresentada na Figura 3.13 (a), e neste caso não ocorre transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$ e os grãos maiores crescem a custa dos grãos menores.

Em geral quando essas cerâmicas não são expostas a qualquer tratamento térmico, elas mantêm os grãos pequenos de forma equiaxial, usualmente classificada como SiC unimodal ou homogêneo; mas o tempo prolongado de tratamento térmico pode promover o crescimento anormal de grãos levando à grãos largos e alongados ou na forma tipo placa, também conhecido como SiC bimodal ou heterogêneo. A Figura 3.13 (b) e (c) mostra uma microestrutura de α -SiC sem e com tratamento térmico, respectivamente.

Quando o pó de partida é o β -SiC, ocorre a transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$ e o modelo de crescimento de grão é proposto na Figura 3.13 (d). No estágio inicial de engrossamento da microestrutura por coalescimento, o α -SiC nucleia dentro das partículas iniciais de pó β -SiC e cresce. Acredita-se que esta nucleação ocorre de forma heterogênea nos contornos de macla, em falhas de empilhamento, e/ou pelos *microtwins* (alguns planos atômicos existentes na região deformada) dentro do β -SiC. Estes defeitos planares já existem em regiões locais de α -SiC, facilitando a nucleação. Isto resulta em grãos com natureza de composto β/α . Como o engrossamento progride, os grãos menores (β -SiC e

compósito β/α -SiC) dissolvem-se na fase líquida e reprecipitam em cima de grãos relativamente maiores de compósitos β/α -SiC. Assim, o resultado é que as placas de grãos β/α -SiC adquirem uma maior relação de aspecto em relação ao caso α -SiC da Figura 3.13 (a). A Figura 3.13 (e) mostra a microestrutura grossa da cerâmica com os grãos alongados referentes ao α -SiC.

Figura 3.13 – Ilustração esquemática do modelo proposto para o engrossamento da microestrutura de SiC sinterizado via fase líquida e suas micrografias respectivas: tendo o α -SiC como pó de partida, sem (b) e com tratamento térmico (c); tendo o β -SiC como pó de partida (d) e (e).

3.1.3.3.1 Aditivos

A ligação química do SiC é altamente covalente (88%) entre o silício e o carbono, o que determina uma combinação de propriedades. Entretanto, este tipo de ligação química dificulta a densificação do carbetto de silício por meio da tecnologia do pó.

Como o coeficiente de auto-difusão é extremamente baixo, a densificação dos pós só é possível em pressão alta e/ou temperaturas superiores a 2100°C ⁽³⁾, sendo difícil obter um material totalmente denso, sem quaisquer aditivos de sinterização ⁽²⁾.

A abordagem da sinterização de SiC na presença de uma fase líquida (SFL) foi introduzida por Omori, no início da década de 1980 por sinterização sem pressão de SiC com Al₂O₃ ⁽³⁵⁾. A partir de então aditivos adequados de sinterização com microestruturas densas e grãos finos têm sido investigados visando contribuir com a redução da temperatura de sinterização e obtenção de microestruturas resistentes à propagação de trincas ⁽²⁾.

Entre os aditivos que têm sido muito estudados como formadores de fase líquida estão os óxidos de terras raras, que ao serem aplicados em cerâmicas de SiC costumam fornecer excelentes características tais como alto ponto de fusão, alta dureza, alta condutividade térmica, boa resistência ao choque térmico, boa resistência mecânica, resistência à abrasão e resistência à radiação ⁽³⁶⁾.

Os óxidos de terras raras além de serem muito utilizados como aditivos de sinterização por fase líquida são considerados os *high tech* dos minerais consumidos pelo mundo atual ⁽³⁷⁾.

Essa demanda de terras raras torna o mercado valiosíssimo, o qual é controlado em quase sua totalidade (97%) pela China, e é baseado na região da Mongólia Central – Baiyun ‘Ebo – onde fica a maior mina de Terras Raras do planeta. O controle Chinês no mercado é avaliado nos números divulgados de exportação, em torno de 39 mil toneladas em 2010. Entretanto, o governo chinês agora tem limitado a exportação de terras raras a 30.258 toneladas anuais, o que segundo declarações oficiais, com o objetivo de preservar o meio ambiente ⁽³⁸⁾.

No entanto, a demanda mundial atual de terras raras é de 140 mil toneladas, gerando um mercado de US\$ 5 bilhões, e pesquisas atuais mostram

que esta demanda vai crescer entre 5% e 10% ao ano, para US\$ 10 bilhões (mercado global desses minerais) em 2020 ⁽³⁹⁾.

Os elementos de terras raras referem-se aos 15 elementos lantanídeos que possuem número atômico variando de 57 a 71 na tabela periódica, bem como o escândio (Sc) e o ítrio (Y), com número atômico de 22 e 39, respectivamente.

As propriedades químicas dos elementos lantanídeos são similares uns aos outros, com elétrons no orbital 4f parcialmente preenchidos, os quais induzem facilmente a transição de elétron nos orbitais f–f ^(40, 41).

A Tabela 3.2 apresenta as propriedades físicas dos 17 elementos de terras raras. Uma vez que cada elemento possa ter muitos estados iônicos diferentes devido à transição de elétrons, somente o estado iônico mais provável, o raio e o número de coordenação são apresentados.

Tabela 3.2 – Algumas propriedades dos óxidos de terras raras.

Elemento	Número atômico	Raio iônico	Forma	T _{eut} com SiO ₂ (°C)	ΔG _f (kJ/mol)
Sc	21	74,5	Sc ₂ O ₃	1660	-498,0
Y	39	90,0	Y ₂ O ₃	1660	-505,3
La	57	103,2	La ₂ O ₃	1625	-401,2
Ce	58	101,0	Ce ₂ O ₃	N.A.	-429,4
Pr	59	99,0	Pr ₂ O ₃	N.A.	-417,5
Nd	60	98,3	Nd ₂ O ₃	1600	-416,8
Pm	61	97,0	Pm ₂ O ₃	N.A.	-413,1
Sm	62	95,8	Sm ₂ O ₃	1650	-406,1
Eu	63	94,7	Eu ₂ O ₃	N.A.	-218,0
Gd	64	93,8	Gd ₂ O ₃	1630	-448,0
Tb	65	92,3	Tb ₂ O ₃	N.A.	-482,5
Dy	66	91,2	Dy ₂ O ₃	1640	-458,4
Ho	67	90,1	Ho ₂ O ₃	N.A.	-487,0
Er	68	89,0	Er ₂ O ₃	1680	-496,7
Tm	69	88,0	Tm ₂ O ₃	N.A.	-469,1
Yb	70	86,8	Yb ₂ O ₃	1650	-420,4
Lu	71	86,1	Lu ₂ O ₃	N.A.	-478,8

Fonte: (40).

As formas típicas de óxido de terras raras são também apresentadas na tabela porque podem ser formadas a temperaturas elevadas por uma reação com o oxigênio existente na superfície de SiC como impureza. Além disso, são

apresentadas as temperaturas eutéticas entre cada óxido de terra rara e SiO_2 , sendo todas menores que 1700°C .

Negita avaliou termodinamicamente diversos aditivos quanto a sua estabilidade química de sinterização via fase líquida do SiC ^(42, 43). Os estudos computacionais geraram um diagrama de estabilidade de formação do óxido metálico delimitando a região tracejada em que se encontram aqueles mais eficientes, e entre eles, os óxidos de terras raras estudados pelo pesquisador, como mostra a Figura 3.14. Assim, a condição dos óxidos de terras raras serem bem eficazes na sinterização via fase líquida como aditivos é que sejam estáveis e não decomponham o SiC , pois caso contrário, poderão formar três fases possíveis: metal puro, carbetos metálicos e silicatos, além de oxidarem o SiC ^(40, 44).

Figura 3.14 – 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).

Fonte: (42,43).

Os estudos de sinterização por fase líquida do SiC utilizando terras raras também têm sido realizados juntamente com o nitreto de alumínio (AlN) como aditivos. Nesse caso, as fases de óxido que cristalizam a partir do resfriamento do líquido têm forte efeito na microestrutura e nas propriedades finais da cerâmica. Têm-se observado que as temperaturas de fusão, as composições de aditivos e as taxas de resfriamento são os principais parâmetros que determinam a formação da microestrutura e permitem uma compreensão do processo de sinterização ⁽⁴⁵⁾.

As combinações de óxido de terras raras e AlN têm mostrado também melhorar a tenacidade à fratura de SiC ⁽⁴⁶⁾, entretanto, somente alguns elementos de terras raras do sistema AlN – Re_2O_3 para a aditivação do SiC foram encontrados na literatura: Sc ^(46, 47), Y ^(17, 46 - 54), La ⁽⁴⁸⁾, Ce ⁽⁵²⁾, Nd ^(48, 53), Sm ⁽⁵²⁾, Ho ⁽⁵²⁾, Er ^(46, 51, 52), Yb ^(46, 50 - 53), Lu ^(46, 52, 53). A Figura 3.15 apresenta, por exemplo, o diagrama de fases do nitreto de alumínio e óxido de ítrio, utilizado como referência neste trabalho, já que não existe na literatura diagrama de fases para os sistemas em estudo, mas há similaridade de propriedades entre os óxidos de terras raras ^(41,55, 56).

Figura 3.15 – Diagrama de fases do sistema AlN – Y_2O_3 .

Fonte: (55).

Na sinterização por fase líquida de SiC os auxiliares de sinterização de óxidos reagem com o AlN e com o SiO₂ que está sempre presente na superfície das partículas de SiC, levando a formação de uma massa fundida que contribui com o aumento da densificação ⁽⁵⁷⁾. No entanto, a reação dos óxidos com o SiC e a formação de produtos gasosos, decorrentes de reações químicas e também por reações de decomposições podem levar a alta perda de massa e porosidade ⁽³⁾. Alguns estudos ressaltam que se pode evitar a perda de massa severa de espécies voláteis na sinterização do SiC tendo o AlN como aditivo ao se utilizar pressão de nitrogênio ^(48, 58, 59).

A equação (3.13) mostra que a reação de decomposição do nitreto de alumínio de fato pode ser suprimida muito efetivamente no sentido inverso da reação com a utilização de gás N₂, entretanto, outro estudo afirma que ocorre a formação de maior quantidade de fase intergranular em vez de se utilizar atmosfera de argônio ⁽⁴⁹⁾.

Uma forma utilizada para reduzir a perda de massa e inibir a volatilização do aditivo devido às altas temperaturas de sinterização é a técnica do leito em pó, também denominada de cama protetora (powder bed) em que uma mistura de pós é utilizada para cobrir as amostras e manter o equilíbrio das pressões parciais dos compostos utilizados. A cama protetora utilizada na sinterização do SiC desempenha papel importante, pois inibe a volatilização, reduz a perda de massa e mantém uniforme a microestrutura. Estudos mostram que as amostras sinterizadas com cama protetora possuem maior densidade relativa e maior resistência à flexão do que as amostras sinterizadas sem cama protetora ⁽⁶⁰⁾.

O uso de AlN como aditivo de sinterização resulta em uma característica peculiar com o SiC, pois existe uma semelhança na estrutura cristalina de ambos, uma vez que possuem estrutura hexagonal e parâmetros de rede aproximados. Embora o SiC e o AlN possuam ligações covalentes fortes, essa similaridade na estrutura cristalina entre eles pode formar uma solução sólida em uma ampla faixa de composições e temperaturas. A formação de uma solução entre SiC e AlN contribui para a redução de suas energias de ligação, promovendo o

deslocamento e migração dos átomos de Si, C, Al e N na rede e o melhoramento das propriedades de sinterização dos materiais ⁽⁵⁹⁾.

A Tabela 3.3 apresenta alguns valores de densidade da cerâmica de SiC variando entre 88 - 99,1%, obtidas com diferentes composições de terras raras e condições de sinterização. Nota-se que a porcentagem de 10% de aditivos resulta em bons resultados de densidade, a qual também foi utilizada neste trabalho.

Tabela 3.3 – Referência de densidades da cerâmica de SiC reportadas na literatura para diferentes tipos e teores de aditivos e condições de sinterização.

Autor	Aditivos de sinterização	Teor de aditivo	Condição de sinterização	Densidade (%)
61	AlN-Lu ₂ O ₃	1% em peso	Prensagem a quente, 2050°C, 40MPa, 6h, N ₂	98,5
50	AlN-Y ₂ O ₃ AlN-Yb ₂ O ₃	10% em volume	Prensagem a quente, 1900°C, 25MPa, 1h, N ₂	98,1 98,6
41	AlN-Y ₂ O ₃ AlN-Yb ₂ O ₃	10% em volume	Forno de grafite, 1950°C, 200MPa, 30 min, Ar	97,3 92,6
53	AlN-Nd ₂ O ₃	0,5 % em peso 3:2	Prensagem a quente, 2050°C, 40MPa, 6h, N ₂	95,1
7	AlN-Y ₂ O ₃	15% em peso 40:60 / 60:40 ^(a) / 80:20	Forno de grafite, 1950°C, 250MPa, 1h, Ar	completa
57	AlN-Y ₂ O ₃	5% em volume 10% em volume 15% em volume 20% em volume	Prensagem a quente, 1900°C, 25MPa, 1h, N ₂	95,5 99,1 98,3 98,1
40	Yb(NO ₃) ₃ Dy(NO ₃) ₃	5 % em peso	Prensagem a quente, 1750°C, 20MPa, 1h, Ar	>99 92
62	Al ₂ O ₃ - Dy ₂ O ₃	10% em volume	Forno de grafite, 1950°C, 300MPa, 1 h, Ar	96,6
62	Al ₂ O ₃ - Yb ₂ O ₃	10% em volume	Forno de grafite, 1950°C, 400MPa, 1 h, Ar	97,6
63	Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	10% em peso 15% em peso	Forno de grafite, 1875°C, 130MPa, 1h, Ar	95
29	Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	5% em peso	Forno de grafite, 1170°C sob 100V/cm, 150 Mpa, em poucos segundos	88
64	Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	6:3 em peso	Forno de grafite, 1850°C, 30 MPa, 1 h	>97,2
65	Al ₂ O ₃ - La ₂ O ₃	10% em peso	Prensagem a quente, 1900°C, 30MPa, 1h, Ar	99,1
44	Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	5% em peso	Prensagem a quente, 1750°C, 20MPa, 2h, Ar	96
66	Ho ₂ O ₃	5% em peso	Prensagem a quente, 1750°C, 20MPa, 1h, Ar	91,2

3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os materiais tipicamente cerâmicos possuem propriedades muito interessantes que os caracterizam por alta resistência ao desgaste e que por esta razão têm sido muito utilizados para ferramentas de máquinas e rolamentos.

O carbetto de silício como abordado anteriormente, possui excelentes propriedades como a alta rigidez específica, a baixa expansão térmica e a alta condutividade térmica, além de possuir um custo inferior ao do carbetto de boro quando é aplicado em proteção balística para veículos e pessoas. Entretanto, a característica marcante é por conta da sua fragilidade que o limita a ser aplicado quando há presença de trincas em seu corpo. ^(34, 67).

A explicação para essa baixa fragilidade reside no fato de que quando o material é submetido a algum esforço, a fratura ocorre devido a tensão a nível atômico exceder a resistência coesiva do material e a presença dos defeitos no seu corpo aumentar a tensão local causando então a diminuição da resistência.

A primeira evidência de que os defeitos atuam como concentradores de tensão foi fornecida por Inglis (1913), quando analisou frestas elípticas em placas de vidro como mostra a Figura 3.16 ⁽⁶⁸⁾.

Figura 3.16 – Tensões em uma fresta elíptica em uma placa plana.

Fonte: (68).

O pesquisador sugeriu que a tensão na ponta do eixo maior, é dada por ⁽⁶⁹⁾:

$$\sigma_y \cong 2 \cdot \sigma_a \cdot \left(\frac{a}{\rho}\right)^{1/2} \quad (3.14)$$

onde: σ_y é a tensão na ponta da trinca, σ_a é a tensão uniforme aplicada, a é o comprimento da trinca e ρ ou r é o raio de curvatura na ponta da trinca. A relação σ_y/σ , que é a distribuição de tensões em torno da ponta da trinca, é conhecida como fator de intensidade de tensão. Anos depois foram derivadas expressões para as tensões no corpo ao analisar trincas com diversas configurações sujeitas a forças externas, mostrando que a singularidade de raiz quadrada da tensão na ponta da trinca, $1/\sqrt{r}$, independe da configuração, mas que depende do modo de carregamento. A Figura 3.17 (a) e (b) mostra um esquema do eixo de coordenada onde estão presentes as tensões na frente da trinca e do modo de carregamento que o corpo pode ser submetido.

Figura 3.17 – Sistema de coordenada e tensões na frente da ponta da trinca (a) que levam à sua propagação pelo modo de como é carregada (b).

Fonte: (69).

Assim, considerando o modo I de carregamento, onde atua a tensão de tração no plano da trinca, a tensão é dada por:

$$\sigma = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad (3.15)$$

sendo que: K_I é o fator de intensidade de tensão no modo de carregamento I. A equação (3.15) é válida somente para a região próxima da trinca, onde a singularidade domina o campo de tensão. A máxima tensão aplicada que causa a fratura no corpo para um valor crítico do fator de intensidade de tensão (K_{IC}) fornece a tenacidade à fratura do material.

Mais tarde, Griffith (1920) assumiu baseado na termodinâmica que a energia mínima necessária para fraturar o corpo é a energia necessária para criar duas novas superfícies, dado por:

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (3.16)$$

onde: σ_f é a tensão de fratura, γ_s é a energia de superfície, E é o módulo de elasticidade, a é o comprimento da trinca.

A idéia criativa de Griffith contribuiu para o progresso tecnológico porque se tornou possível pela primeira vez, selecionar a maioria dos materiais com trincas resistentes para fins de engenharia.

Entretanto, mesmo prevendo as falhas que poderiam ocorrer nos materiais, algumas estruturas altamente tensionadas, como pontes e navios de grande porte, falharam inesperadamente, incentivando as pesquisas a avaliar as resistências dos materiais quanto à fratura.

Nesse momento os estudos de Orowan pareceram úteis, pois o pesquisador estendeu a ideia de Griffith para materiais dúcteis e mostrou que a sua resistência à fratura é determinada pela soma da energia de superfície e do trabalho plástico, a chamada energia de fratura efetiva. Assim, em materiais frágeis, a transformação de fase e as zonas de microfissuras na ponta da trinca, entre outros efeitos, podem desempenhar um papel semelhante ao de um trabalho plástico.

Irwin considerou a relação entre a energia de tensão armazenada com o crescimento do comprimento da trinca, e a denominou de taxa de liberação de energia, e com as ideias de Orowan propuseram o seguinte:

$$\sigma = \sqrt{\frac{EG}{\pi a}} \quad (3.17)$$

Em que:

$$G = 2(\gamma_s + \gamma_p) \quad (3.18)$$

Assim:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a}} \quad (3.19)$$

onde: G é a taxa de liberação de energia, γ_s é a energia de superfície e γ_p é o trabalho plástico por unidade de área criada. Assim, considerando os materiais idealmente frágeis, uma trinca pode se formar, por exemplo, simplesmente pela quebra de ligações atômicas e γ_s reflete a energia total da quebra das ligações por unidade de área.

Outra relação também é dada por:

$$K = GE^{1/2} \quad (3.20)$$

em que K é o fator de intensidade de tensão.

Estes estudos lançam as bases para a mecânica da fratura elástica linear (MFEL), indicando elevada confiabilidade dos dois critérios, mecânico e energético. No entanto, a avaliação baseada MFEL só é válida se o material é considerado de comportamento elástico linear e homogêneo, com comportamento inelástico apenas próximo à ponta da trinca, como por exemplo, as típicas cerâmicas com comportamento elástico e que possuem grãos finos.

3.2.1 Tenacidade à Fratura

De acordo com as teorias abordadas anteriormente, na mecânica da fratura a resistência é definida pelo tamanho dos defeitos como os poros, inclusões e microtrincas, e pela tenacidade à fratura. Porém, ao se trabalhar com os defeitos existem limitações no estudo devido a natureza da microestrutura das cerâmicas, onde um contorno de grão pode ser responsável por uma fratura frágil, além de que defeitos superficiais gerados em serviço também reduzem a sua resistência (67, 70).

Consequentemente, muitas pesquisas têm sido dedicadas para o desenvolvimento de cerâmicas mais resistentes, bem como para o melhoramento e avaliação criteriosa de K_{Ic} .

O ensaio de tenacidade à fratura permite que se compreenda o comportamento dos materiais que contêm trincas ou outros defeitos internos de pequenas dimensões pela análise da máxima tensão que um material pode suportar na presença desses defeitos (71). Portanto, pode-se afirmar que a tenacidade à fratura é a resistência do material à propagação de trinca instável.

Apesar de ser uma propriedade muito importante nos materiais cerâmicos, sua medida é motivo de discussões, existindo vários métodos e equações para sua determinação.

Os principais métodos existentes atualmente para a determinação de K_{Ic} são listados a seguir: IF (Indentation Fracture – fratura por indentação) (72-77, 78-86), IS (Indentation Strength – resistência à indentação) (74, 78, 79, 83, 87), CNB (Chevron Notch Beam – barra entalhada Chevron) (78, 79, 84, 87-91), SCF (Surface Crack in Flexure – superfície da trinca em flexão) (78, 79, 83, 84, 88, 89, 91), SEPB (Single Edge Precracked Bean – barra pré-entalhada de um lado) (73, 77-79, 83, 85, 88, 92-94), SENB (Single Edged Notched Bean - barra entalhada de um lado) (73, 87, 89, 92, 93), SEVNB (Single Edge V-Notch Beam - barra entalhada em V de um lado) (35, 56, 72-75, 78, 79, 81, 83, 84, 88, 90, 91, 93, 95).

Os métodos citados que utilizam diferentes concentradores de tensão na barra cerâmica são utilizados para a avaliação da tenacidade por flexão. Importante salientar que são baseados na mecânica de fratura elástico linear e não têm diferença em relação ao padrão usado para avaliar a tenacidade de

metais ⁽⁹⁶⁾. Além disso, nenhum dos métodos tem mostrado ser universal. Cada um deles é adequado apenas para testar materiais cerâmicos de certo tipo, e nem sempre são suficientemente precisos ou realizados na prática.

3.2.1.1 Método da barra entalhada em V de um lado: SEVNB

O método SEVNB foi apresentado pela primeira vez em uma patente (1981), e mais tarde desenvolvido no Japão e, em seguida, na Europa, mas foi popularizado pelos Laboratórios Federais da Suíça para Pesquisa e Ensaios de Materiais (EMPA), onde 31 participantes da Europa, EUA, Japão, Austrália e Brasil confirmaram o mérito técnico deste teste, e que resultou em vários artigos para a sua divulgação ^(97, 98).

O método consiste de medidas de tenacidade à fratura por flexão, e a introdução do defeito na amostra é muito importante, requerendo técnica precisa.

A escolha por esse método se deu devido à sua semelhança com o método SEPB que é considerado como um fornecedor de valores reais do fator de intensidade de tensão crítico, K_{IC} , sendo que a diferença entre eles é a forma de como é inserida a pré-trinca artificial, pois o método SEPB é considerado difícil de realizar na prática ⁽⁹⁸⁾. A Figura 3.18 mostra um esquema das etapas necessárias no método SEPB. Nota-se que a coloração das trincas para a medição do seu comprimento além de necessitar da secagem do corante, não garante que a medição seja correta.

Figura 3.18 – Esquema das etapas usadas no método SEPB.

Fonte: (97).

O desenvolvimento de uma trinca afiada e com uma precisão melhor, portanto, se deu a partir do método SENB, que é adequado somente para avaliação de tenacidade à fratura de material com fratura grosseira ⁽⁸⁸⁾. A Figura 3.19 mostra um esquema da diferença da trinca obtida em ambos os métodos. Observa-se que, logo no início de desenvolvimento do método SEVNB, o entalhe era produzido com um disco de diamante de formato em V mais agudo, mantendo a singularidade de raiz quadrada na ponta quando o ângulo é inferior que 30° ⁽⁹⁹⁾.

Figura 3.19 – Esquema das trincas produzidas nos métodos SENB (a) e SEVNB (b).

Fonte: (97).

Gogotsi, G. A. obteve os valores de K_{IC} de cerâmicas avançadas de acordo com as normas ASTM C1421-99 e DIN 51109 e confirmou a fácil aplicação do método SEVNB na prática e para a maioria dos materiais cerâmicos densos a diferentes temperaturas e ambientes, além de permitir dados com dispersão menor que de outros métodos e independentes do tipo de flexão ⁽⁸⁸⁾. Essa independência do tipo de carga aplicada, se em quatro ou três pontos na flexão, se deve ao fato de que não existe a necessidade de posição com alta precisão da amostra no suporte de carregamento, pois, independente da área sujeita ao esforço mecânico, o entalhe produzido direciona a propagação da trinca ⁽¹⁰⁰⁾.

Toda essa discussão levou à conclusão que o método SEVNB permite resultados confiáveis da tenacidade à fratura e é considerado preciso, reprodutivo e aceitável, tendo resultado a edição da norma ISO 23146:2008 que estabelece as diretrizes de execução deste método ^(88, 100, 101).

A Figura 3.20 mostra as medidas da barra a ser entalhada e a geometria do entalhe grosso ou quadrado e do entalhe fino com seus respectivos ângulos para submissão ao teste SEVNB de acordo com a norma ISO 23146:2008.

Figura 3.20 – Detalhes da amostra para determinar K_{IC} por SEVNB: dimensões da barra (a), dimensões e ângulos ideais para os entalhes quadrado e em “V” (b).

Fonte: (101).

Nota-se que é necessário produzir um entalhe com profundidade e largura adequada, e que deve ser acompanhada por microscopia.

Quando a amostra é submetida ao ensaio de flexão, é suposto que a fratura inicia a partir de algum defeito pequeno distribuído estatisticamente na frente do entalhe produzido, sendo que o tamanho desse defeito é correlacionado com alguma característica microestrutural. Dessa forma, o comprimento da trinca total de falha será dado por ⁽⁹²⁾:

$$a_f = a_0 + \delta_a \quad (3.21)$$

onde: a_0 é a profundidade do entalhe e δ_a é algum defeito característico da microestrutura que produz microtrinca na ponta do entalhe.

A Figura 3.21 apresenta um esquema desse defeito presente na ponta do entalhe.

Figura 3.21 – Esquema de defeitos ao longo do plano, presentes na ponta do entalhe.

Fonte: (92).

Quando δ_a é muito menor que a_0 , e δ_a é difícil de encontrar ou medir, pode ser aplicada a seguinte aproximação:

$$a_f \sim a_0 \quad (3.22)$$

Dessa forma, a_f é usada para calcular o fator de intensidade crítico, isto é, a tenacidade à fratura (K_{IC}) de uma relação baseada na mecânica da fratura elástica linear, que ao reescrever a equação 3.15 é dado por:

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (3.23)$$

Considerando os parâmetros do teste de flexão, são sugeridas as seguintes equações para se determinar o fator de intensidade no modo I:

$$K_I = \frac{F}{B\sqrt{W}} \frac{(S_1 - S_2)}{W} \frac{3\sqrt{a}}{2(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}} Y^* \quad (3.24)$$

$$Y^* = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \quad (3.25)$$

onde: F é a carga, S_1 e S_2 é o vão entre os roletes externos e internos, respectivamente, e α é a relação entre a profundidade do entalhe e a altura da amostra, devendo variar entre 0,2 e 0,3. Nos cálculos, quando é utilizada a carga máxima antes de a amostra falhar, obtém-se o valor de K_{IC} . Diz-se que esta equação é válida para trincas com comprimento alongado, pois não considera a influência do entalhe na formação de microtrincas.

Os entalhes devem ser produzidos entre 0,8 mm e 1,2 mm da profundidade da barra e a meia-largura do corte é considerado como sendo o raio da ponta do entalhe.

Para diversos materiais na forma de barras entalhadas tem-se observado que a extensão do entalhe, e em particular o raio do entalhe, afetam os valores de K_{IC} medidos ^(92, 102 - 104). E isso já é esperado, se são consideradas diferenças na distribuição de tensões na frente do entalhe e na frente de uma trinca muito pequena e afiada.

Portanto, fazendo-se uma correlação da configuração de trinca com comprimento alongado (t_a) com a configuração de uma trinca pequena (t_p) na frente de um entalhe que se encontra num campo de tensões, chega-se à seguinte equação:

$$\frac{K_{tp}}{K_{ta}} \approx 2 \cdot Y \cdot \sqrt{\frac{\delta a}{\rho}} \quad (3.26)$$

onde: K_{tp} é o fator de intensidade para uma trinca pequena na ponta do entalhe e K_{ta} é o fator de intensidade para uma trinca com comprimento alongado.

Enquanto que a equação (3.26) é válida para trincas pequenas em que δa é muito menor que ρ , a equação (3.24) é válida para δa muito maior que ρ .

Assim, com a trinca iniciando a fatura o fator de intensidade vai variar de trinca pequena para trinca com comprimento alongado, e essa mudança é dada pela ponderação das equações (3.24) e (3.26), uma função que não depende da distribuição de tensão mas somente da geometria da trinca e sugerida por Fett da seguinte forma ^(105, 106):

$$\frac{K_{(tc)}}{K_{(tl)}} = \tanh \left(2Y_{TC} \sqrt{\frac{\delta a}{\rho}} \right) \quad (3.27)$$

onde Y_{TC} é um fator geométrico de uma trinca curta na superfície de uma amostra, δa é o maior tamanho característico da microestrutura, de 1,5 a 3 vezes o valor do tamanho médio dos grãos e ρ é o raio na ponta do entalhe ⁽¹⁰⁷⁾.

A equação (3.27) mostra que, se o termo dentro do parêntese tender ao infinito, a tangente hiperbólica do infinito tenderá a 1, e $K_{(ta)}$ será aproximadamente igual à $K_{(tc)}$. Logo, para valores que tendem ao infinito ρ deve ser muito pequeno e assim se mantém a singularidade da raiz quadrada da ponta do entalhe ⁽⁹⁰⁾. Além disso, se δa for muito menor que ρ , a relação entre os fatores de intensidade tenderá à zero, o qual reflete em valores de K_{IC} significativamente menor, em consequência do não crescimento da trinca pequena antes de a falha ocorrer, considerando que são materiais frágeis em que não ocorre aumento da resistência da trinca com o crescimento da trinca. Assim, a carga externa tem que ser aumentada para dar o mesmo valor de quando calculada para trincas com comprimento alongado.

Isto leva ao entendimento de que para valores críticos, a tenacidade à fratura obtida experimentalmente em que se considera o entalhe produzido como uma trinca com comprimento alongado será aproximadamente igual a tenacidade à fratura teórica, ou seja, de quando existe uma trinca pequena na ponta do entalhe produzido, se o raio produzido na amostra for o menor possível.

Logo, assumindo que a equação (3.27) esteja correta, os valores de tenacidade à fratura experimental e calculada usando a equação (3.24) será maior do que a verdadeira. A grandeza da tenacidade experimental depende da grandeza do entalhe e do tamanho do defeito inicial. Geralmente, os entalhes largos exigem uma maior força e os valores de K_{IC} acabam sendo maiores. Isto acaba sendo uma limitação do método SEVNB para certos materiais com tamanho de grãos muito pequenos, pois podem resultar em uma estimativa maior da resistência à fratura devido à esse problema do raio na ponta do entalhe, no entanto, não é considerado uma dificuldade para a maioria dos materiais técnicos. Mas se o entalhe for suficientemente fino, a intensidade de tensão na ponta não será tão diferente daquele para trincas com comprimento alongado ^(92, 108).

Diante das observações em relação ao raio, Fett concluiu em seus estudos que o K_{IC} obtido experimentalmente ou aparente, é igual à tenacidade real se os dados medidos estão localizados em uma região *plateau*, ou seja, região em que

o valor de K_{IC} não depende do raio ρ ⁽¹⁰²⁾. Para isso, ao se determinar na prática os valores de tenacidade, o autor sugere variar os raios do entalhe e então determinar o valor de K_{IC} para a região que ρ não varia. Da mesma forma, Fischer também observou que é muito importante diminuir o raio do entalhe da amostra para se determinar valores “verdadeiros” de tenacidade à fratura, pois se os valores do raio estão acima de um valor crítico, os valores de tenacidade à fratura serão superestimados ⁽¹⁰⁴⁾. Entretanto, também podem ocorrer valores subestimados se por razões técnicas e físicas da medida em microscópio óptico, o valor do comprimento da trinca for menor que o comprimento verdadeiro da trinca ⁽¹⁰⁹⁾.

A Figura 3.22 mostra os dados plotados para um carbetto de silício com muitos poros e microestrutura bi-modal consistindo de grãos largos isolados de aproximadamente 30 μm e incorporados em uma matriz de grãos muito finos de aproximadamente 7 μm ⁽⁹²⁾. Devido ao tamanho do defeito relativamente pequeno, o raio crítico da ponta do entalhe é determinado como sendo de 20 μm uma vez que todos os valores medidos foram demasiadamente elevados. Este valor refere-se a K_{IC} de aproximadamente 2,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Figura 3.22 – Dados dos raios plotados com o melhor ajuste para o SiC, adaptado.

Fonte: (92), adaptado.

Verificou-se que os valores de K_{IC} de cerâmicas covalentes como o carbetto de silício e o nitreto de silício, diminuem com a redução do raio de aproximadamente 30 μm , apesar de ainda existir alta dispersão dos valores. Dessa forma é sugerido que os raios sejam menores que 20 μm , pois a dispersão torna-se menor. Outros estudos, entretanto, sustentam a ideia de que os raios devam estar no máximo entre 10 - 15 μm ^(97, 98, 100).

Uma vez que a geometria exata e o tamanho da trinca pequena na frente do entalhe não são conhecidos, acredita-se que δ_a pode ser proveniente do contorno de grãos fracamente ligado, poros largos, ou ser formado com a zona de processo de crescimento da trinca ou por algum procedimento danoso durante o entalhamento como, por exemplo, o tamanho de arranhões ^(70, 90, 92).

Estudos mostraram que existe um bom critério para estimar a aceitação da largura do entalhe (S), ou seja, o diâmetro de uma circunferência inscrita na ponta do entalhe, através da seguinte relação ⁽⁹⁸⁾:

$$S \leq 2 \cdot d_{car} \quad (3.28)$$

Assim, o valor de tenacidade pode ser considerado verdadeiro se a largura de curvatura da ponta do entalhe é menor ou igual a duas vezes o tamanho característico do grão, ou seja, o tamanho do maior grão encontrado em micrografias do material.

No entanto, outro estudo faz a mesma relação de K_{IC} , mas não com a largura do entalhe e sim com o raio de curvatura da ponta do entalhe e o tamanho de grão, da seguinte maneira ⁽¹¹⁰⁾:

$$K_b = K_{IC} \quad r \leq 2 \cdot d \quad (3.29)$$

$$K_b = K_{IC} + m(r - 2 \cdot d)^{1/2} \quad r > 2 \cdot d \quad (3.30)$$

em que: K_b é a tenacidade à fratura medida experimentalmente, K_{IC} é o valor real da tenacidade à fratura, r é o raio de curvatura da ponta do entalhe, d é o tamanho de grão. A inclinação da parte retilínea do gráfico de $K_b \times d^{1/2}$ m, pode ser interpretada como a sensibilidade do material a superestimação da tenacidade à fratura ⁽¹¹⁰⁾.

Para a aplicação do método SEVNB, as amostras na forma de barras são preparadas de modo que tenham um entalhe na forma de “V” com pequena extensão no centro de seu comprimento para serem posteriormente submetidas à flexão em três ou quatro pontos.

O entalhe inicial produzido é mais largo e por isso denominado de entalhe grosso ou quadrado e em seguida é produzido o entalhe mais fino em “V”. A tenacidade do material é então avaliada de quanto a resistência que a amostra entalhada em “V” suporta até a sua fratura durante o ensaio mecânico.

Apesar de que em países europeus o método SEVNB já seja mais utilizado, no Brasil são poucos os artigos publicados sobre a tenacidade à fratura determinada por este método ^(56, 72, 91, 111, 112).

A dificuldade maior de se utilizar o método estava em se produzir o entalhe fino em “V”, entretanto, foi proposto uma máquina com movimento rotativo alternado (de vai e vem) acoplado a ela um micrômetro e uma lâmina de barbear com espessura adequada que aprofunda o entalhe e vai afinando-o quando se utiliza pasta de diamante ⁽¹¹³⁾.

As fotografias da Figura 3.23 ilustram detalhes da ponta dos entalhes de uma amostra de carbetto de silício.

Figura 3.23 - Fotografias produzidas por lupa estereoscópica dos entalhes realizados com as pastas de 6, 1 e 0,25 μm , mostrando o afinamento sequencial em função da granulometria da pasta utilizada.

Fonte: (113).

A Figura 3.23 (a) mostra a altura do pré-entalhe b e o tamanho do raio, r , obtidos com a lâmina de barbear e pasta de diamante de 6 μm .

É possível fazer o entalhe em “V” mais fino e conseqüentemente diminuir o tamanho do raio r quando se diminui a granulometria da pasta, como mostra a Figura 3.23 (b) e (c). Normalmente, o entalhe quadrado é produzido com uma lâmina de barbear e com pasta diamantada de 6 μm e finalizado com pasta de 3 μm ou com granulometria mais fina ⁽¹⁰⁸⁾.

3.2.1.2 Mecanismos de retardamento da propagação da trinca em SiC

Tornar a microestrutura mais apropriada para resistir a propagação da trinca e prolongar a vida útil da cerâmica é o que motiva a pesquisa para obter cerâmicas tenazes.

Essa melhoria nas propriedades de fratura resulta das interações entre as trincas que avançam e as partículas da fase dispersa.

Os mecanismos de tenacificação que têm sido identificados e entendidos nos diversos materiais os quais são ponte por ligamentos dúcteis, deflexão da trinca por partículas de segunda fase, formação de microtrincas, transformação de fase induzida por tensão, e por último, modificação química na ponta da trinca ⁽¹¹⁴⁾.

Para as cerâmicas a base de SiC, os mecanismos mais comuns de absorção de energia que levam ao retardamento ou até impedimento da propagação de uma trinca são: deflexão da trinca (*crack deflection*), ponteameto da trinca (*crack bridging*) e arrancamento de grãos (*pull out*), que estão apresentados na Figura 3.24.

A Figura 3.24 (a) e (b) apresenta o primeiro mecanismo que ocorre quando as trincas desviam nos contornos de grãos, aumentando o percurso da trinca ou alterando o fator de intensidade de tensão na ponta da mesma.

Figura 3.24 – Mecanismos de retardamento da propagação de uma trinca em SiC: deflexão (a) e (b); ponteamento (c) e (d); arrancamento ou puxamento de grãos (e).

Fonte: (115, 116, 117, 118).

O segundo mecanismo, Figura 3.24 (c) e (d), ocorre quando a frente da trinca contorna o grão alongado; este grão representa uma “ponte” que liga as duas superfícies de fratura.

A Figura 3.24 (e) apresenta o terceiro mecanismo que ocorre quando os grãos de elevada razão de aspecto são puxados da matriz, provocando atrito e gerando uma nova superfície que consome energia.

Uma ou mais características como o tamanho de grãos, tamanho, forma, distribuição e química de fases secundárias, estrutura, resistência dos contornos de grãos, interface entre a matriz e a segunda fase pode ser determinante para melhorar a tenacidade à fratura das cerâmicas.

Apesar de que uma compreensão quantitativa da relação entre estas variáveis microestruturais e o seu desempenho ainda tem sido considerado crítico (114).

3.2.1.3 Reações na ponta da trinca

Pelo fato de as cerâmicas possuírem defeitos no seu corpo, o seu tempo de vida dependerá do crescimento de trinca quando o fator de intensidade (K) é menor que o valor crítico em que ocorre ruptura (K_c), ou seja, quando a trinca presente no corpo carregado propaga-se espontaneamente com uma velocidade de propagação relativamente alta.

Estudos têm sido concentrados em se conhecer a velocidade de propagação da trinca como uma função do fator de intensidade aplicado por torção dupla (cisalhamento fora do plano). Os ambientes de trabalho mais citados nesses estudos de cisalhamento para as cerâmicas de SiC são em ar aquecido ou em ar e água em temperatura ambiente ^(34, 119, 120).

Na literatura não se encontrou experimentos que fossem conduzidos em água com carregamento constante para se determinar a tenacidade à fratura de SiC pelo método SEVNB. Entretanto, os mecanismos que ocorrem antes de atingir K_c podem fundamentar a sua influência no processo final de fratura.

Um mecanismo que tem justificado o comportamento de crescimento da trinca incluiu as cinéticas de reações químicas que é conhecida como trincamento por corrosão sob tensão. O exemplo mais citado é o de vidro de sílica, em que ocorre ruptura das ligações no sistema governado por reação dissociativa com a mistura da atmosfera envolvente ^(121, 122, 123).

Nesse caso uma molécula de água hidrolisa uma ligação siloxano na ponta da trinca para formar dois grupos silanol terminais. Na ponta da trinca tensionada, a energia elástica acumulada ativa as ligações iônicas de Si – O, aumentando assim a hidrólise da ligação.

Como resultado, a trinca propaga com o progresso da hidrólise ⁽¹²⁴⁾, podendo ser visto como o aumento da energia de superfície. A Figura 3.25 ilustra esse mecanismo de fratura.

Figura 3.25 – Ilustração esquemática de mecanismo de fratura por corrosão sob tensão em meio à atmosfera circundante.

Fonte: (121).

Durante a interação dissociativa três estágios distintos vinculados à tensão são previstos: (a) adsorção, (b) reação e (c) separação, como apresentado na Figura 3.26.

No primeiro estágio as moléculas de água em pequenos choques juntam-se fisicamente às ligações Si – O – Si. Os orbitais na água são coordenados tetraedricamente formando duas ligações com os hidrogênios, pois possuem excesso de carga positiva e as outras duas ligações com cargas negativas do oxigênio formam pares isolados, assim, a molécula de água se alinha às ligações do siloxano com algum caráter polar.

No segundo estágio, quando ocorre estiramento das ligações devido à carregamentos da cerâmica, a molécula de água doa um elétron para um dos silícios e próton para se ligar ao oxigênio, formando novas ligações O – H.

E no terceiro estágio, depois que ocorre a distribuição eletrônica, as ligações polares terminais se repelem mutuamente, completando o processo de ruptura das ligações.

Isto sugere que a degradação das cerâmicas estruturais gerada pela presença de trincas de superfície, não só leva a mais alta concentração de tensões, mas também é capaz de reagir com a atmosfera circundante.

Figura 3.26– Estágios de interação entre a molécula de água e as ligações siloxano na ponta da trinca em cerâmica com ligações iônicas.

Fonte: (122).

3.2.2 Resistência à flexão

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga com taxa constante no centro de um corpo-de-prova específico apoiado em dois pontos que sofre ligeira flexão seguida de uma falha catastrófica.

Durante o ensaio ocorrem esforços normais e tangenciais na seção transversal do corpo, gerando um complicado estado de tensões em seu interior, que podem ser simplificado se algumas hipóteses forem admitidas.

A Figura 3.27 mostra um esboço desses esforços que o corpo-de-prova sofre durante a flexão. Analisando uma porção da amostra, nota-se que atuam simultaneamente esforços de tração e de compressão, pois as fibras superiores à linha neutra são comprimidas e as fibras inferiores tracionadas.

A tensão em qualquer fibra será proporcional à sua distância da linha neutra. As forças distribuídas na seção transversal são representadas por um conjugado interno resistente que equilibra o conjugado externo.

Figura 3.27 – Esboço dos esforços no ensaio de flexão.

Fonte: (125), adaptado.

Para se chegar na equação que represente as tensões normais partindo de uma porção da amostra em que essas forças atuam, é necessário que se faça um caminho matemático e que será apresentado a seguir ⁽¹²⁵⁾.

A deformação diferencial que ocorre no lado da amostra tracionada pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta dx = y_{LN} \cdot tg(\alpha) \quad (3.32)$$

onde: Δdx é o elemento de deformação, y_{LN} é a distância entre a linha neutra e a superfície superior da amostra e α é o ângulo de giro da flexão.

Lembrando que a deformação de um corpo é dada pela relação entre a tensão aplicada e o módulo elástico:

$$\varepsilon = \frac{\Delta dx}{dx} = \frac{\sigma}{E} \quad (3.33)$$

Pode-se então reescrever a equação (3.33) da seguinte maneira:

$$\sigma = \frac{E \cdot tg(\alpha)}{dx} \cdot y_{LN} \quad (3.34)$$

O momento resultante das forças normais atuantes na seção transversal do corpo dá-se o nome de momento fletor e está apresentado na Figura 3.28.

Figura 3.28 – Momento fletor resultante das forças normais.

Fonte: (125), adaptado.

A tensão aplicada na Figura 3.28 é dada por:

$$\sigma = \frac{dN}{dS} \quad (3.35)$$

onde: dN é o elemento de força normal e dS é o elemento de superfície.

Como o elemento de momento é resultante do elemento de força normal e é dado pelo produto dessa força com o braço de eixo até a linha neutra $-y$, então as equações podem ser escritas como:

$$dM_f = y \cdot dN \quad (3.36)$$

$$dM_f = y \cdot \sigma \cdot dS \quad (3.37)$$

Inserindo a equação (3.34) em (3.37) e integrando o resultado, tem-se:

$$M_f = \frac{E \cdot tg(\alpha)}{dx} \cdot \int y^2 \cdot dS \quad (3.38)$$

O momento de inércia de uma figura plana qualquer é dado por:

$$I_z = \int y^2 \cdot dS \quad (3.39)$$

Assim, a equação (3.38) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$M_f = \frac{E \cdot t g(\alpha)}{dx} \cdot I_z \quad (3.40)$$

Substituindo (3.40) em (3.34) e fazendo $y_{LN} = y$, obtém-se a equação geral para o cálculo das tensões normais envolvidas na seção transversal do corpo-de-prova que é dada por:

$$\sigma = \frac{M_f}{I_z} \cdot y \quad (3.41)$$

sendo que: I_z é uma função da geometria da seção transversal da barra e para y igual zero, ou seja, posição da linha neutra, a tensão normal terá valor numérico nulo.

Assim, o módulo de ruptura pode ser definido como a máxima tensão de tração ou compressão nas fibras externas do corpo-de-prova no ensaio de flexão, e é dado por:

$$\sigma_{fu} = \frac{M_{fmax}}{I_z} \cdot y_{LN} \quad (3.42)$$

onde: σ_{fu} é a tensão de flexão.

Para o caso do corpo-de-prova de seção retangular, o momento de inércia e a distância em relação à linha neutra são, respectivamente:

$$I_z = \frac{w \cdot h^3}{12} \cdot y_{LN} \quad (3.43)$$

$$y_{LN} = \frac{h}{2} \quad (3.44)$$

onde w é a largura e h é a altura do corpo-de-prova.

Existem dois testes padrões para determinar a resistência à flexão dos materiais: em quatro pontos e em três pontos. No ensaio de quatro pontos, a barra é carregada simetricamente em dois locais que estão situados em um quarto da extensão total entre dois apoios e no ensaio em três pontos, a carga é aplicada no meio da amostra entre dois rolamentos de apoio ^(126, 127).

Um esquema da distribuição de tensão no corpo-de-prova submetido à flexão está apresentado na Figura 3.29.

Figura 3.29 – Distribuição de tensão na amostra submetida à flexão: em três pontos (a) e em quatro pontos (b).

Fonte: (128), adaptado.

Assim o módulo de ruptura para o ensaio em três e quatro pontos é dado pelas seguintes equações:

$$\sigma_{fu(3)} = \frac{3 \cdot P_{max} \cdot L}{2 \cdot w \cdot h^2} \quad (3.45)$$

$$\sigma_{fu(4)} = \frac{3 \cdot P_{max} \cdot (L - l)}{2 \cdot w \cdot h^2} \quad (3.46)$$

onde: P_{max} é a força máxima necessária para a ruptura do corpo-de-prova, w é a largura do corpo-de-prova, h é a altura do corpo-de-prova, L é a distância entre os pontos de apoio do corpo de prova, l é a distância entre os pontos de aplicação da força no ensaio em quatro pontos.

São observadas resistências médias diferentes entre os ensaios, de 15-20% maior para o carregamento em três pontos em relação ao de quatro pontos ⁽¹²⁹⁾.

3.2.2.1 Estatística de Weibull

Uma consequência importante da teoria de que a ruptura frágil é iniciada com falhas de Griffith é que a resistência à fratura de um sólido frágil possui natureza estatística.

A teoria estatística para a resistência de sólidos frágeis envolve uma suposição de que o número de falhas perigosas está relacionada com o volume da amostra ou área de superfície sob tensão. As observações diretas de falhas que possam causar fratura sugerem que esta relação muda de um material para outro e provavelmente depende do método de fabricação e de tratamento após a fabricação, em que resultam em defeitos extrínsecos aleatórios.

As estatísticas de resistência são a distribuição de Weibull, normal, log-normal e exponencial ou gama, mas nenhuma teoria estatística generalizada pode ser esperada para todos os materiais. A estatística de Weibull tem mostrado descrever melhor a probabilidade de fratura de uma amostra cerâmica quando sujeita a tensões de tração do que as demais estatísticas ^(130,131). Para o carbetto de silício, verificou-se que há pouca diferença entre a distribuição de Weibull e a normal, apesar de que os dados se ajustam melhor para a de Weibull, como mostra a Figura 3.30 ⁽¹³²⁾.

Figura 3.30 – Função densidade de probabilidade da distribuição de Weibull e distribuição Normal para o carbetto de silício.

Fonte: (132).

A teoria estatística mais conhecida e utilizada para a resistência dos materiais foi desenvolvida por Ernst W. Weibull em 1939. O tratamento dado pelo pesquisador foi baseado na analogia de que a resistência de uma corrente com vários elos será igual a resistência do seu elo mais fraco. Ao associar a corrente com a cerâmica, o elo mais fraco representaria a região contendo o defeito crítico responsável pela falha do material.

Matematicamente pode-se considerar que se a variável X é atribuída aos indivíduos de uma população, a função distribuição de X denominada de $f(x)$, será definida como um número de todos os indivíduos tendo um $X \leq x$, dividido por um número total de indivíduos. Esta função também dá a probabilidade P de se encontrar um indivíduo aleatório tendo um valor de X igual ou menor do que x (133, 134).

$$P(X \leq x) = F(x) \quad (3.47)$$

$$F(x) = 1 - e^{-\varphi(x)} \quad (3.48)$$

Uma vez que a probabilidade de falha do material cerâmico, ou seja, do indivíduo que possui o defeito crítico, é função da tensão aplicada na cerâmica e do volume do corpo, têm-se que:

$$\varphi(\sigma, V) = \int f(\sigma) dV \quad (3.49)$$

Integrando-se $f(\sigma)$ ao longo do volume sob uma tensão de tração aplicada, é encontrada a seguinte equação:

$$\varphi(\sigma, V) = \left(\frac{\sigma - \sigma_c}{\sigma_0} \right)^m \frac{V}{V_0} \quad (3.50)$$

Substituindo-se (3.50) em (3.48), têm-se a distribuição de Weibull com três parâmetros para um conjunto de amostras com volume variável quando $(\sigma > \sigma_c)$ e $(\sigma \leq \sigma_c)$, de acordo com as seguintes equações, respectivamente:

$$P(\sigma, V) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma - \sigma_c}{\sigma_0} \right)^m \frac{V}{V_0}} \quad \text{para } \sigma > \sigma_c \quad (3.51)$$

$$P(\sigma, V) = 0 \quad \text{para } \sigma \leq \sigma_c \quad (3.52)$$

onde $P(\sigma, V)$ é a probabilidade de falha cumulativa do componente cerâmico devido aos defeitos, V é o volume do componente, V_0 é o volume unitário, m é uma constante relacionada com a confiabilidade do material, denominada de módulo de Weibull, σ é a tensão uniaxial aplicada, σ_c é a resistência crítica abaixo da qual a fratura não ocorre e σ_0 é a *tensão ou resistência característica* que depende da função distribuição de melhor ajuste dos dados, no qual a probabilidade de falha é 63,2% para a amostra com $V=V_0$. Essa função de três parâmetros é considerada mais conservadora quando a probabilidade de falha é muito baixa ⁽¹³⁵⁾.

Nota-se que quanto maior for o valor de m , mais confiável é o material; consequentemente, quanto mais m se aproxima de zero, $P(\sigma, V)$ se aproxima da unidade de modo que a probabilidade de falha é igual para todos os valores de tensão ($\sigma > \sigma_c$). E quando m tende para o infinito, $P(\sigma, V)$ é zero para todos os valores de σ menor do que σ_0 ($\sigma < \sigma_c$).

Considerando-se que o volume das amostras analisadas é constante, ou seja, igual ao volume unitário, e que não há evidência da existência de uma

tensão crítica abaixo da qual não ocorre a fratura, os termos (V/V_0) e σ_c são desconsiderados, e a distribuição de probabilidade de Weibull passa a ser escrita com dois parâmetros, como a seguir:

$$P(\sigma, V) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \quad (3.53)$$

Na prática a distribuição de Weibull com dois parâmetros é a mais utilizada em aplicações acadêmicas, e isso se deve ao fato de que os parâmetros são mais fáceis de serem determinados e também porque o ajuste da resistência crítica abaixo da qual a fratura não ocorre, na distribuição com três parâmetros, não é estável e é baseada no tamanho da amostra, elevando assim, o erro ao se trabalhar com um número pequeno de amostras ⁽¹³⁵⁾.

A linearização da equação (3.53) pode ser obtida ao se aplicar o logaritmo natural duas vezes, resultando em:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-P} \right) = m \cdot \sigma - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (3.54)$$

Para estimar os parâmetros de Weibull do material, é necessária uma regressão entre a probabilidade acumulada P e os valores experimentais das tensões obtidas experimentalmente e que provocaram a falha do material. Para o cálculo da probabilidade de falha, é necessário primeiramente ordenar os dados experimentais com valores crescentes e então fazer uso de um estimador.

São conhecidos quatro estimadores para se obter a probabilidade de falha, mas os dois mais populares são os apresentados nas equações seguintes ^(136, 137).

$$P = \frac{i}{(N+1)} \quad (3.55)$$

$$P = \frac{(i-0,5)}{N} \quad (3.56)$$

O estimador da equação (3.55) é tido como mais conservador para a probabilidade de falha e previsão de confiabilidade. No campo de ciência dos

materiais o estimador da equação (3.56) é o mais utilizado, desde que o número de amostras seja maior que 20.

Para resistências modestas nas quais os produtos comerciais mais falham, as predições de teorias estatísticas são geralmente confirmadas por dados experimentais.

A resistência média diminui com o aumento do tamanho da amostra, e a dispersão das forças de ruptura tende a aumentar com o aumento da resistência média. Entretanto, acima de 10^5 psi, a resistência é sempre independente do tamanho da amostra, e a dispersão pode ser efetivamente independente da resistência média ⁽¹³⁸⁾.

3.2.2.2 Microestrutura da superfície de fratura

Informações adicionais da causa e comportamento da fratura podem ser obtidas da aparência da superfície de fratura. Condições particulares para a propagação da trinca resultam em características peculiares que são geralmente similares com outros materiais frágeis, podendo ser mais ou menos pronunciados.

As características da microfratura são aquelas que se desenvolvem próximo à origem de fratura devido a um defeito crítico ⁽¹³⁹⁾. A progressão do evento de fratura leva à formação de três regiões com aparências diferentes na superfície de fratura, como ilustra a Figura 3.31 (a).

A primeira região é a fratura *mirror* com característica lisa e espelhada, em que a trinca irradia a partir do defeito ou falha de origem, ocorrendo quando a velocidade aumenta rapidamente e a trinca cresce de uma forma quase plana. Quanto menor o raio da região espelhada, maior será o nível de tensão causadora da falha, ou seja, a trinca atinge a velocidade crítica em menor tempo.

A segunda região é a fratura *mist* que possui característica áspera e um pouco pontilhada ou fibrosa. Nessa segunda região, com a aceleração da trinca, partes pequenas da ponta da trinca desviam da direção principal de fratura, criam perturbações e formam novas superfícies de fratura. O aumento dessas perturbações é o que caracteriza a superfície mais áspera, mas geralmente não é visível em cerâmicas policristalinas.

Figura 3.31 – Esquema das características da superfície de fratura observadas para fratura em carregamento de modo I: defeito crítico, *mirror*, *mist* e *hackle* (a) e fotografia de amostra apresentando a origem da fratura (b).

Fonte: (128, 140).

A terceira região de fratura é conhecida como *hackle* sendo formada devido às irregularidades próprias da trinca com velocidade terminal, em que ocorre a propagação e bifurcação das trincas. Estas marcações são úteis para informar a direção de propagação e permitem que se trace a propagação da trinca de volta para a origem. As linhas radiais *hackle* são algumas vezes denominadas de “penas”, e de forma menos comum de “estrias”, mas esse último termo não é recomendado.

É certo que durante o ensaio de flexão, a tensão de tração presente do lado inferior de carregamento, diminui para o interior do corpo até que passa a ser zero quando atinge o “eixo neutro” ou “eixo central” do corpo. Uma característica para as cerâmicas é a formação da curva de compressão conhecida como *compression curl* ou *cantilever curl*, apresentada na Figura 3.31 (b) ⁽¹²⁸⁾.

Durante a flexão, a trinca propaga-se do lado trativo da amostra para o lado compressivo, perde velocidade e acaba mudando de direção. Em amostras mais resistentes, essa trinca pode ramificar, criando uma curva dupla, ou *double curve*.

A existência da *compression curl* é um sinal importante de que a amostra foi carregada principalmente sob flexão. Importante salientar que a origem da fratura na superfície de fratura é oposta à *compression curl* e a presença ou ausência dessa curva pode ser importante para a interpretação dos componentes de fratura.

3.2.3 Dureza

A dureza é a propriedade característica do material que expressa sua resistência a deformações permanentes e está relacionada com a força de ligações dos átomos. Na prática é definida como a resistência do material à penetração de outro objeto rígido ⁽¹³⁸⁾.

Durante o experimento um indentador duro é pressionado sobre a superfície do material em teste, sendo a dureza do material avaliada pela relação entre a carga aplicada e a superfície de área total que foi indentada permanentemente.

O método mais utilizado para cerâmicas covalentes em escala laboratorial é a dureza de penetração Vickers, sendo padronizado pela norma ASTM E-384. Neste caso o indentador consiste de uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces da pirâmide oposta.

Esse indentador é pressionado com uma carga pré-determinada em uma área localizada. Após ocorrer o carregamento, a pausa do carregamento e o descarregamento do indentador, os comprimentos l_1 e l_2 , de ambas as diagonais da indentação marcadas sobre a superfície são medidos com o auxílio de um microscópio. O cálculo da dureza Vickers (H_V) é dado então pelas seguintes equações ⁽¹³⁸⁾:

$$H_V = \frac{2 F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{l^2} = 1,8544 \frac{F}{l^2} \quad (3.57)$$

$$l = (l_1 + l_2)/2 \quad (3.58)$$

As dimensões das indentações são muito pequenas, da ordem de micrometros, por esse motivo o teste é comumente denominado de microdureza.

A indentação produz facilmente defeitos como trincas e pode até mesmo esmagar a cerâmica pela ponta do indentador, e situações em que a cerâmica é muito dura, pode não marcar adequadamente a sua superfície. Geralmente cargas baixas resultam em altos valores de dureza, fornecendo resultados tendenciosos. Para que se obtenham valores reais de dureza, é necessário que

estes sejam independentes da aplicação de várias cargas. Dessa maneira, se faz necessário fazer uma avaliação para se determinar a carga crítica, ou seja, aquela a partir da qual a dureza se torna constante para o material a ser ensaiado.

A dureza depende de outros parâmetros adotados no processamento cerâmico que irão influenciar no tipo de microestrutura formada. Assim, materiais diferentes poderão ter valores diferentes de dureza devido ao tamanho de grão diferenciado, às cargas de aplicação, ao ambiente de trabalho, ao tratamento superficial diferenciado, e às impurezas e defeitos contidos nos seus corpos. A Figura 3.32 mostra, por exemplo, como diferentes cargas aplicadas em cerâmicas de SiC balístico causam maior e menor grau de dano nas suas superfícies indentadas.

Figura 3.32 – Indentação Vickers em SiC com cargas de: 29,4 N (a), 49 N (b) e 294 N (c).

Fonte: (141).

Outro estudo reportou a influência da atmosfera de sinterização na dureza do SiC, em que o maior valor obtido foi de 20.7 ± 0.6 GPa quando o material foi sinterizado em nitrogênio e constituiu de grãos equiaxiais, enquanto que em argônio ocorreu a formação de grãos altamente alongados mas resultando em dureza de 17.6 ± 0.3 GPa ⁽²⁾.

Estes exemplos mostram a importância de se aplicar de forma correta as técnicas de caracterização do material, pois estas geram respostas mais confiáveis quando da necessidade de SiC com propriedades bem definidas. Além disso, o uso de bons parâmetros no processo de sinterização é muito eficaz para que se obtenham cerâmicas cada vez mais homogêneas e com melhores propriedades mecânicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Carbetto de Silício (SiC)

Foi utilizado o carbetto de silício na forma de pó, do tipo GRADE BF-12, da Hermann C. Starck (HCST). A Tabela 4.1 apresenta as principais especificações deste pó fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4.1 – Especificações do pó de SiC utilizado nos experimentos.

Especificação	Valores
Composição química (%)	
Carbono (C)	30,33
Oxigênio (O)	1,20
Silício livre (Si)	< 0,10
Composição química (ppm)	
Ferro (Fe)	450
Alumínio (Al)	290
Cálcio (Ca)	20
Características físicas	
Superfície específica (m ² /g)	11,52
Tamanho de partícula (μm)	0,73
β-SiC (%)	95,60

Fonte: (142).

4.1.2 Nitreto de alumínio (AlN)

Foi utilizado nitreto de alumínio na forma de pó, do tipo GRADE C (fine), da Hermann C. Starck (HCST). A Tabela 4.2 apresenta as principais especificações deste pó fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4.2 – Especificações do pó de AlN utilizado nos experimentos.

Especificação	Valores
Composição química (ppm)	
Carbono (C)	Max. 0,10
Oxigênio (O)	Max. 2,50
Nitrogênio (N)	Min. 29,50
Ferro (Fe)	Max. 0,005
Característica física	
Superfície específica (m ² /g)	4 – 8
Tamanho máximo de partícula (μm)	98% < 8 μm

Fonte: (143).

4.1.3 Óxidos de terras raras

Foi utilizado o óxido de disprósio (Dy₂O₃) e o óxido de itérbio (Yb₂O₃), ambos na forma de pó produzidos pela ABCR GmbH & Co. A Tabela 4.3 apresenta as principais especificações dos pós fornecidos pelo fabricante.

Tabela 4.3 – Especificações dos pós de Dy₂O₃ e Yb₂O₃ utilizados nos experimentos.

Especificação	Valores	
	Dy₂O₃	Yb₂O₃
Composição química (ppm)		
Fe ₂ O ₃	3	4
SiO ₂	40	
CaO	22	100
Gd ₂ O ₃	<100	
Tb ₄ O ₇	<100	
Ho ₂ O ₃	120	
Er ₂ O ₃	<100	
Y ₂ O ₃	<100	
Yb ₂ O ₃	<100	
Co ₃ O ₄		<2
NiO		<2
Característica física		
Diâmetro médio da partícula D50 (μm)	3,8	4,876
Dy ₂ O ₃ (%)	> 99,9	

Fonte: (144, 145).

4.1.4 Álcool Isopropílico - Isopropanol (C_3H_8O)

O álcool isopropílico, tipo P.A. da Synth, foi utilizado como veículo na mistura de pós.

4.1.5 Argônio (Ar)

Foi utilizado argônio gasoso tipo 5.0 analítico, fornecido pela Lide, com pureza mínima de 99,999%, como ambiente inerte em forno resistivo de sinterização.

4.1.6 Placas de carbeto de silício sinterizadas via fase sólida

Placas de carbeto de silício provenientes daacker-Chemie (GmbH) para estudo do molhamento de misturas de pós candidatos a aditivos para sinterização via fase líquida do SiC.

4.2 METODOLOGIA

A Figura 4.1 apresenta as etapas gerais em forma de fluxograma das três fases desenvolvidas neste trabalho:

- (a) teste de molhabilidade dos aditivos sobre placa de SiC;
- (b) processamento e caracterização microestrutural de cerâmicas de SiC;
- (c) caracterização mecânica de cerâmicas de SiC.

4.2.1 Teste de molhabilidade

4.2.1.1 Preparo de misturas AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃

Uma vez que não existe na literatura diagrama de fases para os sistemas em estudo, mas há similaridade de propriedades entre todos os óxidos de terras raras, tomou-se como referência o diagrama de fases do nitreto de alumínio e óxido de ítrio (AlN - Y₂O₃)^(41,59).

Foram preparadas misturas com composições eutéticas do diagrama apresentado na Figura 3.15 (linha 3 na vertical), além de composições 10%_{mol} abaixo, 5%_{mol} abaixo, 5%_{mol} acima e 10%_{mol} acima da composição eutética conforme indicam as linhas verticais 1, 2, 4, e 5, respectivamente.

A Tabela 4.4 apresenta as composições das misturas em frações mássicas e molares dos sistemas AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃.

Os pós de AlN e de óxidos de terras raras foram pesados em balança de precisão 0,01 gramas de acordo com as quantidades definidas na Tabela 4.3, e misturados em moinho planetário por 20 minutos usando como veículo álcool isopropílico. As misturas foram secas em estufa a 110°C por 24 horas e prensadas em forma de cilindros com matriz de diâmetro igual a 4 mm e altura de 3 mm para serem submetidos ao teste de molhabilidade.

Tabela 4.4 – Composição das misturas AlN/Re₂O₃ utilizadas para os testes de molhabilidade.

Código	% mol			% massa			Notas*
	AlN	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	AlN	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	
1D	53,05	46,95	-	11,04	88,96	-	10% abaixo
2D	48,05	51,95	-	9,22	90,78	-	5% abaixo
3D	43,05	56,95	-	7,67	92,33	-	suposto eutético
4D	38,05	61,95	-	6,32	93,68	-	5% acima
5D	33,05	66,95	-	5,14	94,86	-	10% acima
1Y	53,05	-	46,95	10,52	-	89,48	10% abaixo
2Y	48,05	-	51,95	8,77	-	91,23	5% abaixo
3Y	43,05	-	56,95	7,29	-	92,71	suposto eutético
4Y	38,05	-	61,95	6	-	94	5% acima
5Y	33,05	-	66,95	4,88	-	95,12	10% acima

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.1.2 Medida do ângulo de contato e temperatura de fusão das misturas $\text{AlN}/\text{Re}_2\text{O}_3$.

O teste ocorreu sobre as placas de SiC sinterizadas via fase sólida de procedência da Wacker-Chemie (GmbH). As mesmas foram retificadas em retificadora FERDIMAT TA42 com auxílio de rebolo diamantado D121 da Winter Abrasivos e em seguida, lixadas e polidas com pasta de diamante com granulometria até 1 μm em politriz semi-automática (Jean Wirtz, modelo Phoenix 4000 da Buehler). O cilindro de cada composição das misturas $\text{AlN}/\text{Dy}_2\text{O}_3$ e $\text{AlN}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ foi colocado sobre a placa de SiC denso e introduzido em um forno de resistência de grafite da Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20 (ASTRO) pertencente ao DEMAR/EEL/USP. A taxa de aquecimento do forno foi de $24^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C (sob vácuo) e de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ acima de 1000°C (sob atmosfera de argônio de 1 atm) até ser identificada a fusão das misturas. O comportamento das misturas sobre a placa de SiC foi observado usando um sistema de captura de imagem consistindo de 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. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam desenhos ilustrativos da amostra na forma de cilindro sobre a placa de SiC e do sistema experimental utilizado para os testes de molhabilidade, respectivamente.

Figura 4.2 – Imagem ilustrativa da amostra ($\text{AlN}/\text{Re}_2\text{O}_3$) na forma de cilindro para o teste de molhabilidade e temperatura de fusão.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 4.3 – Esquema do sistema experimental para o teste de molhabilidade e temperatura de fusão.

Fonte: (13).

O ângulo de contato foi determinado a partir das imagens capturadas utilizando-se o software ImageJ 1.45s ⁽²⁰⁾.

Foram realizadas três medidas no lado direito e três medidas no lado esquerdo de cada imagem capturada, obtendo-se um valor médio de ângulo de contato. A temperatura de fusão de cada mistura foi obtida a partir das imagens capturadas e de acordo com a norma DIN 51730 ⁽¹⁶⁾.

4.2.2 Processamento de SiC+AlN/Re₂O₃

4.2.2.1 Preparo de amostras de SiC a verde

Após a avaliação dos resultados do teste de molhabilidade, foi escolhida uma composição de cada mistura como aditivo para o preparo das misturas com SiC para sinterização e caracterização.

Foi utilizado o SiC com 90% em volume na mistura, e 10% do volume de aditivo. O cálculo de massa para o preparo da mistura cerâmica com AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ está apresentado nos Apêndices A e B, respectivamente. A Tabela 4.5 apresenta as composições em massa das misturas.

Tabela 4.5 – Composição mássica (g) e percentual (%) das misturas AlN-Re₂O-SiC para preparar os compactos a serem sinterizados.

código	massa			
	AlN	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	SiC
NDySiC	3,15g (2,12%)	25,36g (17,07%)	-	120g (80,81%)
NYbSiC	3,42g (2,24%)	-	29,14g (19,10%)	120g (78,66%)

Os pós de SiC, AlN e de óxidos de terras raras (Re₂O₃) foram pesados em balança de precisão 0,01 gramas, misturados em moinho de atrição com jarro de nylon refrigerado à água, usando bolas de nitreto de silício e álcool isopropílico como veículo e tempo de mistura de seis horas.

As suspensões foram secas em rotoevaporador a 90°C e em seguida os pós das misturas foram passados em peneira ASTM 20 e armazenados em recipiente fechado. As amostras foram prensadas na forma de pastilhas e barras prismáticas de acordo com o esquema da Figura 4.4. As pastilhas foram obtidas em matriz com diâmetro de 15 mm, e as barras em matriz prismática de dimensão (65 x 5) mm².

Figura 4.4 – Imagem ilustrativa das amostras de SiC a verde na forma de pastilha (a) e barra prismática (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Foi utilizada a prensagem uniaxial do pó, usando dupla ação de pistões sob uma pressão de 60 MPa em prensa hidráulica de acionamento manual da marca Marconi modelo MA098/C pertencente ao DEMAR/EEL/USP utilizando matriz metálica lubrificada com estearina. Posteriormente as amostras foram inseridas em molde de látex, realizado vácuo e inseridas em prensa isostática tipo KIP 100E da Paul Weber pertencente à AMR/IAE/DCTA, aplicando-se a pressão

de 300 MPa. Após as amostras serem medidas e pesadas, foram armazenadas em dessecador.

4.2.2.2 Sinterização

As amostras foram inseridas em cadinho de grafite e envolvidas por cama protetora a fim de diminuir a perda de massa e favorecer um aumento provável da densificação. A Tabela 4.6 apresenta a composição da cama protetora utilizada na sinterização do SiC. Esta condição foi obtida em testes preliminares.

Tabela 4.6 – Composição mássica da cama protetora utilizada para a sinterização dos compactos.

Cama protetora	massa (g)				
	Grafite	AlN	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	SiC
SiC + AlN/Dy ₂ O ₃	5	1,57	12,68	-	60
SiC + AlN/Yb ₂ O ₃	5	1,71	-	14,57	60

Em trabalhos anteriores não foi possível medir o ângulo de contato de misturas de terras raras quando se utilizou atmosfera de nitrogênio devido à formação de bolhas ^(13, 18, 19). Portanto, assim como foi adotada para o teste de molhabilidade, foi também adotada para a sinterização do SiC aditivado, a atmosfera de argônio a 1 atm.

A sinterização ocorreu em forno ASTRO Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20 pertencente ao DEMAR/EEL/USP.

Primeiramente foram sinterizadas as pastilhas em quatro temperaturas diferentes a fim de se verificar as temperaturas que forneceram maior densificação do material.

Para a avaliação das propriedades mecânicas por ensaio de flexão, foram sinterizadas as barras prismáticas nas temperaturas em que as pastilhas tiveram maiores valores de massa específica real e densidade relativa.

A taxa de aquecimento do forno foi de 24°C/min até 1000°C sob vácuo e de 5°C/min acima de 1000°C em atmosfera de argônio até a temperatura de maior

patamar: 1850°C, 1900°C, 1950°C ou 2000°C, com isoterma de 2 horas. O resfriamento ocorreu até a temperatura ambiente com taxa de 25°C/min.

4.2.2.3 Retificação

A fim de atender a norma ISO 23146:2008 para determinar a tenacidade à fratura, e também para minimizar os defeitos superficiais para posterior caracterização microestrutural e ensaios de flexão, as amostras sinterizadas foram, primeiramente, coladas com cola térmica em uma placa de aço e retificadas em retificadora tangencial da marca FERDIMAT modelo TA42 com auxílio de rebolos diamantados D121 e D91 da Winter Abrasivos⁽¹⁰¹⁾.

Foram adotados passos inicial e final de 0,03 e 0,01 mm, respectivamente. As dimensões finais foram aproximadamente 4 mm de altura, 3 mm de largura e 50 mm de comprimento.

4.2.3 Caracterização das amostras a verde e sinterizadas

4.2.3.1 Massas específicas e densidade

Foram determinados os valores de massa específica aparente das amostras a verde ρ_{verde} (antes da sinterização) e de massa específica aparente das amostras após a sinterização ρ_{aparente} , da seguinte forma:

$$\rho = \frac{m_{\text{amostra}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (4.1)$$

Os valores obtidos da equação 4.1 foram calculados a partir do método geométrico que considera o vazio dos materiais. A massa foi determinada com a

pesagem da amostra em balança e o volume foi obtido considerando-se 10 medidas de cada dimensão (largura/altura/comprimento) da amostra com auxílio do paquímetro digital. Para os cálculos das massas específicas das amostras a verde foram utilizadas 7 pastilhas e 60 barras prismáticas e para o cálculo das massas específicas das amostras sinterizadas 5 pastilhas e 30 barras prismáticas de cada condição.

A massa específica teórica dos corpos a verde foi obtida pela regra da mistura como mostrado a seguir:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\%m \text{ SiC}}{\rho \text{ SiC}} + \frac{\%m \text{ AlN}}{\rho \text{ AlN}} + \frac{\%m \text{ Re}_2\text{O}_3}{\rho \text{ Re}_2\text{O}_3} \quad (4.2)$$

As massas percentuais (numerador) e as massas específicas teóricas (denominador) utilizadas na Equação (4.2) estão apresentadas no Apêndice A.

A densidade relativa a verde ρ (%) foi obtida pela relação entre a massa específica aparente a verde (eq. 4.1) e a massa específica teórica (eq. 4.2).

A massa específica real, que considera a massa da amostra sem os vazios, foi realizada pelo método de picnometria a gás Hélio, em aparelho de marca Ultrapyc modelo 1200e, pertencente ao LCP/INPE de Cachoeira Paulista/SP. Foram utilizadas duas pastilhas e três barras prismáticas sinterizadas em cada temperatura de cada mistura. O material foi cominuído em pilão de aço até todas as partículas serem passantes em peneira de aço Inox de malha 325.

A densidade relativa das amostras sinterizadas foi determinada pela relação entre a massa específica aparente e a massa específica real das amostras sinterizadas.

4.2.3.2 Difração de raios X

As fases cristalinas dos materiais foram analisadas por difração de raios X, pelo método do pó, que foi obtido de amostras cominuídas e o pó passado em peneira de malha 325.

O equipamento utilizado foi um difratômetro marca Panalytical, modelo Empyrean, com radiação Cu K α , filtro de níquel, tensão de 40 KV e corrente de 35 mA, pertencente ao DEMAR/EEL/USP.

A varredura ocorreu no intervalo angular de 10° a 90°, passo angular de 0,05° e tempo de contagem de 3 s. A indexação dos picos foi obtida por comparação com microfichas do banco de dados do *Pearsons Crystal Data* ⁽⁵⁾ e por meio do programa da PANalytical (*X'Pert HighScore Plus*, versão 3.0d de 2011) ⁽¹⁴⁶⁾.

4.2.3.3 Análise microestrutural

As amostras retificadas foram lixadas e polidas em Politriz Jean Wirtz modelo PHOENIX 4000 com lixas de diamante de 70, 45, 30, 15 μ m e panos/suspensões de polimento de 15, 9, 6, 3, 1 μ m.

Para uma melhor revelação dos grãos das pastilhas polidas, o material foi atacado com tetraborato de sódio decahidratado na forma de cristais branco (B₄Na₂O₇.10H₂O) em cadinho de alumina por 5 minutos a 770°C, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 2°C/min, em forno tipo mufla marca Inti, pertencente ao DEMAR/EEL/USP.

As amostras foram metalizadas com ouro (corrente de 50 mA, 60 segundos) em metalizadora modelo MED 020, pertencente ao DEMAR/EEL/USP.

Para a análise da superfície de fratura das amostras manteve-se a característica da fratura.

As imagens capturadas da superfície atacada das pastilhas, superfície atacada das barras prismáticas e superfície de fratura ocorreu no modo de elétrons secundários, com uma tensão de aceleração de 20 KV e corrente de 3,2 mA no filamento, em microscópio da marca LEO, modelo 1450VP, com filamento de tungstênio pertencente ao DEMAR/EEL/USP.

Foram obtidas imagens da ponta do entalhe de cada barra entalhada em microscópio eletrônico de varredura de bancada HITACHI TM - 3000, a fim de se medir o raio de curvatura dos entalhes. Para minimizar o erro de medida, as imagens foram capturadas com ampliação de 2000 vezes.

4.2.4 Caracterização mecânica

4.2.4.1 Microdureza

Para a determinação dos valores de dureza Vickers das amostras através do ensaio de microdureza, foi utilizado um microdurômetro modelo MICROMET 2004, da marca Buehler. Foram realizados testes preliminares com cargas e tempos variáveis para determinar a carga crítica e a melhor condição em que as impressões apresentaram boa definição com as trincas partindo dos vértices e percorrendo a superfície das amostras. A carga determinada foi de 2 Kgf (19,6 N) e tempo de impressão de 30 segundos. A distância entre as impressões foi de cinco vezes o tamanho da trinca, evitando assim a interferência do campo de impressão da indentação anterior na nova indentação.

Foram realizadas 15 impressões nas amostras que tiveram o valor menor, o valor intermediário e o valor maior de tensão à ruptura, totalizando 45 medidas para um mesmo ciclo de sinterização. As diagonais de impressão foram medidas utilizando-se o analisador de imagens LEICA QWin acoplado ao microdurômetro.

4.2.4.2 Tenacidade à fratura (K_{IC})

O método SEVNB utilizando uma máquina especial para fazer o entalhe em “V” foi implantado no Brasil em 2011, no DEMAR/EEL/USP, e os diversos trabalhos prestados à atividade acadêmica têm contribuído para o seu aprimoramento.

O presente trabalho dá continuidade ao estudo que tem sido desenvolvido na instituição para determinar a tenacidade à fratura por este método, visto que sua precisão é maior em relação ao método da indentação e posterior medida da trinca.

Os ensaios obedeceram as diretrizes de execução do método que são estabelecidas pela norma ISO 23146:2008 ⁽¹⁰¹⁾. Para isso, foi introduzido um

entalhe afiado simulando o defeito crítico presente na amostra, utilizando-se a técnica da barra entalhada em "V".

A Figura 4.5 mostra as etapas do processo de entalhamento. A Figura 4.5 (a) mostra cada grupo de sete amostras retificadas e medindo aproximadamente cada uma $(4 \times 3 \times 50) \text{ mm}^3$ e que foram coladas lado a lado em uma pequena placa de aço e retificadas novamente com passo de 0,01 mm, a fim de nivelar a superfície das amostras. A seta da Figura 4.5 (b) mostra as amostras sendo entalhadas no centro da medida do comprimento (L) com a lâmina de barbear fixada em uma máquina especial pertencente ao DEMAR/EEL/USP, com movimento de vai e vem, com carregamento de 3N, utilizando pasta de diamante com granulometria de 6 μm da marca Arotec.

Figura 4.5 – Etapas do entalhamento: grupo de 7 amostras com $(4 \times 3 \times 50) \text{ mm}^3$ cada uma, coladas em placa de aço (a), amostras sendo entalhadas com o auxílio de lâmina de barbear acoplada em uma máquina especial (b) e grupo de amostras entalhadas no centro da medida do seu comprimento (c).

Fonte: Arquivo pessoal.

Em seguida, para promover o afinamento do entalhe em "V", o outro lado da mesma lâmina foi utilizado, porém com pasta de diamante de 1 μm . O uso destas granulometrias de diamante para desgastar a cerâmica produz um entalhe fino e perfeito com o perfil em "V" ⁽¹¹³⁾. A seta da Figura 4.5 (c) mostra as amostras com o entalhe final no centro do comprimento.

A norma ISO 23146:2008 determina que a profundidade final do entalhe deve estar entre 0,8 – 1,2 mm ⁽¹⁰¹⁾. Com base nisso, este trabalho foi dividido em duas partes a fim de avaliar a influência do tamanho das profundidades na tenacidade à fratura.

A primeira parte foi obter a tenacidade à fratura de cerâmicas com profundidade de entalhes que variaram entre 0,8 mm e 1,2 mm, como determina a norma ISO 23146:2008. Estas amostras com entalhe variável foram ensaiadas em ar que já é previsto pela norma e também em água.

A escolha em se avaliar a tenacidade à fratura de cerâmicas em água se deve ao fato de que cerâmicas de SiC tornam-se potenciais candidatas para aplicações em que são submetidas à estresses por longos períodos de tempo gerando microtrincas no seu corpo e que apresentam-se em ambientes úmidos, tais como implantes ortopédicos, selos mecânicos em sistemas hidráulicos e tubos aplicados em incineradores para a produção de energia.

A segunda parte foi avaliar mais especificamente se entalhes com tamanho específico de 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm de profundidade afetam a tenacidade à fratura em ar.

Para isso as amostras entalhadas foram separadas em três grupos, sendo o primeiro grupo composto de amostras com profundidade de entalhe de 0,8 mm, o segundo grupo com profundidade de entalhe de 1,0 mm e o terceiro grupo com profundidade de entalhe de 1,2 mm, os quais foram denominados de entalhes específicos.

O acompanhamento do processo para obter as profundidades desejadas ocorreu em lupa estereoscópica da marca Quimis, com câmara de modelo KC-512D&N, pertencente ao DEMAR/EEL/USP.

As amostras entalhadas foram então submetidas ao ensaio de flexão em ar em quatro pontos, utilizando dispositivos MTS 64205 A-01 *Bend Fixture* com distância entre roletes de 40 e 20 mm, adaptados em uma máquina de ensaios universal EMIC DL-3000 com célula de carga de 5 kN, pertencente ao DEMAR/EEL/USP.

O ensaio sob flexão também ocorreu em água potável em temperatura ambiente de 25°C, cuja análise físico-química apresentada na Tabela 4.7 foi gentilmente cedida pela UNIVAP.

Tabela 4.7 – Análise físico-química da água potável utilizada nos ensaios de flexão.

Parâmetros	Valor	Unidade	Método de referência
antimônio	0,001	mg/L	VIS
alumínio	<0,118	mg/L	VIS
amônia (como NH ₃)	0,3	mg/L	VIS
arsênio	<0,0002	mg/L	VIS
bário	0,02	mg/L	VIS
cádmio	<0,004	mg/L	VIS
chumbo	<0,009	mg/L	VIS
cianeto	<0,005	mg/L	VIS
cloreto	10	mg/L	Titulometria
cobre	<0,010	mg/L	VIS
cor aparente	115	uH	VIS
cromo	<0,023	mg/L	VIS
dureza total	20	mg/L	Titulometria
ferro	0,19	mg/L	VIS
fluoreto	<0,170	mg/L	VIS
manganês	0,03	mg/L	VIS
mercúrio	<0,0002	mg/L	VIS
níquel	<0,042	mg/L	VIS
nitrito (como N)	1	mg/L	VIS
nitrito (como N)	0,01	mg/L	VIS
pH (potável)	7,50	-	Potenciometria
selênio	<0,0002	mg/L	VIS
sódio	10,27	mg/L	VIS
sólidos dissolvidos totais	480	mg/L	Gravimetria
sulfato	15	mg/L	VIS
sulfeto de hidrogênio	<0,05	mg/L	VIS
turbidez	21,8	uT	Turbidimetria
urânio	<0,001	mg/L	Cromatografia de íons
zinco	0,06	mg/L	VIS

VIS = Espectrofotometria de Visível

Foram utilizados os mesmos dispositivos MTS e célula de carga utilizados no ensaio em ar, entretanto, os dispositivos foram inseridos em um recipiente usinado de aço contendo a água no seu interior e alinhados dentro do recipiente com auxílio de espuma rígida.

O recipiente de aço contendo os dispositivos submersos em água foi posicionado na direção da célula de carga de uma máquina EMIC pertencente à FEAU/UNIVAP.

Os corpos-de-prova foram centralizados com o entalhe voltado para o lado sob tração e os testes foram controlados pelo deslocamento da célula de carga com velocidade de 0,5 mm/min.

Um esquema para os ensaios realizados em ar atmosférico e água é mostrado na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos para a determinação da tenacidade à fratura pelo método SEVNB: em ar (a) e em água (b).

Fonte: (126), adaptado.

O cálculo de $K_{IC,SEVNB}$ foi realizado de acordo com as seguintes equações

(101).

$$K_{IC,SEVNB} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \frac{(S_1 - S_2)}{W} \frac{3\sqrt{a}}{2(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}} Y^* \quad (4.3)$$

$$\alpha = \frac{a}{W} \quad (4.4)$$

$$Y^* = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)^2} \quad (4.5)$$

sendo que: $K_{IC,SEVNB}$ é a tenacidade à fratura no modo I, F é a carga de fratura no instante da ruptura da barra entalhada e flexionada em 4 pontos, B é a espessura da amostra, W é a altura da amostra, S_1 é a distância dos dois roletes mais distantes, S_2 é distância dos dois roletes mais próximos, α é a relação entre o tamanho (profundidade) do entalhe da amostra pela dimensão da altura da amostra e Y é o fator de forma.

4.2.4.2 Módulo de ruptura e Estatística de Weibull

Para se determinar o módulo de ruptura, as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão utilizando dispositivos MTS 642.05 A-01 *Bend Fixture*, adaptados em uma máquina de ensaios universal EMIC DL-3000 com célula de carga de 5kN pertencente ao DEMAR/EEL/USP. Existem duas configurações para a realização deste ensaio: em três pontos e em quatro pontos. Foi adotada a configuração em três pontos para ensaiar as cerâmicas sinterizadas nos quatro ciclos adotados. Com o objetivo de comparação entre uma configuração e outra, também foi usada a configuração em quatro pontos para as amostras sinterizadas em maior temperatura.

Foram utilizadas 24 amostras de cada ciclo de sinterização. As amostras foram retificada nas quatro superfícies até atingir a dimensão de $(3 \times 4 \times 50) \text{ mm}^3$. As bordas das amostras foram chanfradas com lixas e suspensões de diamante de até $6 \mu\text{m}$ para remover os defeitos concentradores de tensão e possíveis defeitos causados pela secção de borda ⁽⁵⁶⁾.

Os testes foram realizados a uma velocidade de $0,5 \text{ mm/min}$ e as configurações utilizadas estão mostradas na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Esquema do ensaio de flexão para a determinação do módulo de ruptura (MOR) com as configurações: em três pontos (a) e em quatro pontos (b).

Fonte: (126), adaptado.

Os valores de tensão à ruptura em três e quatro pontos foram calculados de acordo com as seguintes equações, respectivamente ⁽¹²⁷⁾:

$$S_3 = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4.6)$$

$$S_4 = \frac{3}{4} \frac{PL}{bd^2} \quad (4.7)$$

em que: S_3 ou S_4 é a tensão de ruptura à três ou quatro pontos em MPa, P é a carga de fratura em MN no instante da ruptura da barra flexionada, L é a distância entre os dois roletes para a flexão em três pontos e a distância entre os dois roletes mais distantes entre si em quatro pontos, b é a largura da amostra em metros, d é a espessura da amostra em metros.

Uma vez que ocorre uma variação considerável dos valores de módulo de ruptura dos materiais cerâmicos, foi realizado o tratamento estatístico utilizando a estatística de Weibull. Para o tratamento dos dados foi considerado o conjunto de amostras com volume constante ($V/V_0=1$), o método de dois parâmetros e um estimador para expressar a probabilidade de falha, igual a $P = (i - 0,5)/N$, com ajuste linear dos pontos ^(136, 137).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados do trabalho em três etapas gerais. A primeira etapa apresenta o teste de molhabilidade com avaliação do ângulo de contato e temperatura de fusão das misturas candidatas a aditivos para sinterização via fase líquida do SiC. A segunda etapa apresenta a caracterização dos pós cerâmicos precursores e os preparados após a sinterização e também a caracterização das amostras de SiC na forma de pastilhas e de barras. A terceira etapa apresenta os dados de ensaios mecânicos sob flexão, discutindo a influência do raio de curvatura e profundidade dos entalhes na tenacidade à fratura, além de apresentar a distribuição de Weibull.

5.1 TESTE DE MOLHABILIDADE

Um dos primeiros problemas que surgem em considerar a sinterização na presença de uma fase líquida é a questão de quanto o líquido molha a fase sólida. Esta questão não é sempre facilmente respondida exceto por experimento. Desta forma, foi avaliado o ângulo de contato e a temperatura de fusão dos sistemas de aditivos citados na Tabela 4.4 conforme as imagens capturadas nos experimentos.

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram de forma representativa para os demais experimentos, a evolução do ângulo de contato com o aumento da temperatura até o máximo espalhamento do líquido da mistura candidata a aditivo para sinterização de SiC via fase líquida das misturas 2D e 2Y , respectivamente. Foram selecionadas seis imagens entre àquelas capturadas com a câmera.

As imagens (a) mostram os cilindros sem deformação sobre a placa de SiC, pois o ambiente encontrava-se em temperatura abaixo do ponto de fusão da mistura. Com o aquecimento gradual do forno, o cilindro começou a deformar (b - c) até atingir a forma de meia-esfera (d), o que segundo a norma DIN51730 é referente à temperatura de fusão das misturas. Em seguida ocorreu o

espalhamento do líquido da mistura sobre a placa de SiC (e – f), o que permitiu a medição do ângulo de contato através do software ImageJ ⁽²⁰⁾.

Figura 5.1 – Teste de molhabilidade do sistema Dy_2O_3 (2D) sobre a placa de SiC.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.2 – Teste de molhabilidade do sistema Yb_2O_3 (2Y) sobre a placa de SiC.

Fonte: Arquivo pessoal.

Na Tabela 5.1 estão os valores das temperaturas de fusão ($T_{\text{fusão}}$) das misturas estudadas. Os valores obtidos variaram de $\pm 15^\circ\text{C}$. Esta variação depende do instante de captura das imagens. As medidas dos ângulos de contato de forma prática tornam a técnica vantajosa, entretanto, deve-se levar em consideração o bom senso na escolha da imagem referente à formação de meia esfera, como determina a norma DIN 51730 ⁽¹⁶⁾.

As composições contendo óxido de disprósio fundiram em temperaturas menores do que as com óxido de itérbio. Estes resultados concordam com os estudos realizados com uma série de Re_2O_3 que mostra que a temperatura de fusão aumenta com o aumento do número atômico do elemento terra rara ⁽⁷⁾.

Para o mesmo grupo de óxido, a diferença de temperatura de fusão entre as misturas foi pequena, indicando que os dois sistemas estudados devem apresentar uma transformação eutética similar àquela observada na Figura 4.2.

Tabela 5.1 – Temperatura de fusão ($T_{\text{fusão}}$) das composições estudadas.

misturas	AlN-Dy ₂ O ₃					AlN-Yb ₂ O ₃				
código	1D	2D	3D	4D	5D	1Y	2Y	3Y	4Y	5Y
T _{fusão} (°C)	1767	1765	1760	1765	1761	1818	1801	1820	1813	1827

A Figura 5.3 (a) e (b) mostra a dependência do ângulo de contato com a temperatura das misturas Dy₂O₃/AlN e Yb₂O₃/AlN, respectivamente.

Com o aumento da temperatura, ocorreu o espalhamento (molhamento) devido ao balanço das energias γ^{SL} , γ^{SV} , γ^{LV} produzir ΔG negativo conforme mostrado nas equações 3.5 e 3.7.

As misturas 3D e 3Y, referentes ao ponto da linha vertical 3 do diagrama de fases da Figura 4.2 e que foram tomadas como eutéticas, apresentaram ângulos de contato de aproximadamente 4° . Os menores ângulos de contato foram para as misturas um pouco mais ricas em óxido de terras raras, 4D e 5Y, de 1° e 3° , respectivamente.

Observa-se que todas as misturas estudadas atingiram ângulos de contato com valores menores do que 10° , indicando ótima molhabilidade sobre o SiC ($\theta \ll 90^\circ$) e são resultados muito próximos àquela obtido (6° a 1870°C) para

materiais do sistema $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁷⁾. Portanto, todas as misturas estudadas são boas candidatas para o uso como aditivos na sinterização via fase líquida do SiC.

Figura 5.3 – Variação do ângulo de contato com a temperatura das misturas $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ (a) e $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ (b).

Foi verificado o comportamento do ângulo de contato em função do tempo, Figura 5.4, para as misturas que apresentaram o menor θ , 4D e 5Y, ao se repetir o experimento em condições isotérmicas nas temperaturas indicadas na Tabela 5.1.

Figura 5.4 – Ângulo de contato em função do tempo de molhamento das misturas 4D e 5Y sobre placas de SiC em condições isotérmicas.

Fonte: Arquivo pessoal.

O decaimento de θ para a mistura 5Y é inicialmente mais rápido que para a mistura 4D, entretanto, no final do processo observa-se que o tempo necessário para o molhamento completo de 5Y foi de aproximadamente 4 minutos e para 4D, de 3 minutos.

A viscosidade dos líquidos formados pelas diferentes terras raras utilizadas pode ter contribuído para esse comportamento, pois essa propriedade é um dos fatores que influencia a velocidade de espalhamento, tendo-se levado em consideração que a qualidade das superfícies das placas de SiC foi a mesma. Portanto, pode-se afirmar que as misturas com disprósio possuíram menor viscosidade que com itérbio.

Uma vez que a viscosidade está intimamente relacionada com o coeficiente de difusão como foi mostrado na equação (3.12), é provável que o tipo de aditivo influenciará na cinética de crescimento de grãos das cerâmicas.

Com o propósito inicial de se realizar a sinterização do carbetto de silício com misturas que permitam baixo ângulo de contato com o SiC, foram escolhidos como aditivos de sinterização as misturas 1D e 1Y.

A temperatura de fusão e ângulo de contato das misturas 1D e 1Y foram de 1767°C / 4° e 1818°C / 8°, respectivamente. Além de atenderem ao propósito inicial, as misturas escolhidas possuíram menores valores em porcentagem mássica de óxido de terras raras.

Essa seleção garante que o ponto de fusão das misturas utilizadas como aditivos forme a fase líquida abaixo da temperatura de sinterização do SiC via fase sólida, e portanto, molhe o SiC durante a sinterização, contribuindo provavelmente para a velocidade de sinterização, densificação dos corpos e para um processo menos oneroso.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTOS E SINTERIZADOS

5.2.1 Microestrutura do compacto de SiC + aditivos

A Figura 5.5 (a) e (b) apresenta a superfície dos compactos prensados isostaticamente a 300 MPa antes da sinterização. Apesar da diferença entre as partículas iniciais de Dy_2O_3 (3,8 μm) e Yb_2O_3 (4,88 μm), acredita-se que o tempo de mistura de 6 horas permitiu tamanho próximo das partículas entre os dois compactos, pois a Figura 5.5 mostra que o tamanho das maiores é próximo de 2 μm para os dois aditivos. Nota-se ainda que as partículas são bastantes irregulares, o que proporcionam mais pontos de contatos durante a sinterização.

Figura 5.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura em modo de elétrons secundários da superfície dos compactos de SiC após prensagem isostática a 300 MPa, aditivado com $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ (a) e $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.2 Difração de raios X dos pós precursores

A técnica de difração de raios X é muito indicada na determinação das fases cristalinas de materiais cerâmicos e isso é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais) os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

Na Figura 5.6 está apresentada a identificação das fases cristalinas por difratometria de raios X presentes nos pós precursores, sendo que os picos característicos das fases iniciais permitem verificar se após a sinterização ocorre a mudança de fases através da posição e intensidade dos picos na região 2θ .

Figura 5.6 – Difratogramas de raios X dos pós precursores SiC, AlN, Yb₂O₃ e Dy₂O₃.

Fonte: Arquivo pessoal.

As amostras apresentaram perfil de difração típico de fases cristalinas. Por comparação com microfichas do banco de dados do *Pearson's Crystal Data* ⁽⁵⁾ foi possível identificar no pó de SiC, picos mais intensos característicos da estrutura cúbica de face centrada (3C – ficha nº 1701388) e picos menos intensos referentes à estrutura hexagonal (6H – ficha nº 1612582), ou β -SiC e α -SiC, respectivamente.

A Tabela 4.1 mostra a presença de 4,40% de α -SiC (95,60% de β -SiC) no pó precursor de SiC, o que permite a nucleação durante a sinterização contribuindo com a transformação β -SiC $\rightarrow$ α -SiC.

Os picos do pó de AlN são característicos de estrutura hexagonal (ficha nº 313886). Os difratogramas dos óxidos foram comparados com as fichas padrão de difração, ou *power diffraction files (PDF) do software X'pert HighScore Plus* da PANalytical e apresentaram estruturas cúbicas de corpo centrado (fichas ICOD nº 00-043-1006 para o Dy₂O₃ e nº 01-077-0454 para o Yb₂O₃) ⁽¹⁴⁶⁾.

5.2.3 Massa específica do SiC na forma de pastilhas

Preliminarmente foram avaliadas as massas específicas das cerâmicas na forma de pastilhas. Somente aquelas cerâmicas que forneceram a maior densidade foram então processadas na forma de barras para a posterior avaliação de suas resistências à flexão.

O uso de pastilhas otimizou algumas etapas do processamento, como a prensagem e a retificação, pois tais etapas exigiram a menor massa de pós em relação às barras e o menor tempo de desgaste com o disco diamantado.

As composições de aditivos adotadas D1 e Y1 (ver Tabela 4.4) foram misturadas com o SiC (ver Tabela 4.5) e sinterizadas a 1850°C (NDySiC1850 e NYbSiC1850), 1900°C (NDySiC1900 e NYbSiC1900), 1950°C (NDySiC1950 e NYbSiC1950) e 2000°C (NDySiC2000 e NYbSiC2000).

A Tabela 5.2 apresenta os valores médios de massa específica aparente antes (a verde) e depois da sinterização, obtidos pela técnica geométrica com auxílio do paquímetro; massa específica real, obtidos pela técnica de picnometria a gás; densidade relativa, obtidos pela relação entre a massa específica aparente

e massa específica real; e os valores de perda de massa e retração dos materiais após a sinterização. Entretanto, não foi possível obter as perdas de massas das cerâmicas NYbSiC1900, NYbSiC1950 e NYbSiC2000, pois verificou-se que a cama de proteção estava fortemente aderida nas amostras, o que poderia interferir de forma errônea no cálculo de perda de massa.

Nota-se que a massa específica aparente ($\bar{\rho}_{\text{aparente}}$) aumentou em função da temperatura de sinterização. A cerâmica NDySiC teve o menor valor de $3,38 \text{ g.cm}^{-3}$ na menor temperatura de sinterização de 1850°C . Ocorreu um crescimento significativo a 1900°C , passando a $3,47 \text{ g.cm}^{-3}$, valor similar encontrado quando as cerâmicas foram sinterizadas a 1950°C e 2000°C .

A massa específica aparente da cerâmica NYbSiC nas temperaturas de sinterização de 1850°C e 1900°C foram similares, de $3,27 \text{ g.cm}^{-3}$, com crescimento pronunciado a partir de 1950°C para $3,32 \text{ g.cm}^{-3}$. A 2000°C atingiu $3,39 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tabela 5.2 – Valores médios de massa específica, densidade relativa, retração volumétrica e perda de massa percentual do SiC sinterizado a diferentes temperaturas na forma de pastilhas.

Amostras	$\bar{\rho}_{\text{verde}}^{*1}$ (g.cm^{-3})	ρ^{*} (%)	$\bar{\rho}_{\text{aparente}}^{*1}$ (g.cm^{-3})	$\bar{\rho}_{\text{real}}^{*2}$ (g.cm^{-3})	ρ^{*3} (%)	retração (%)	perda de massa (%)
NDySiC ₁₈₅₀	1,97±0,01	56,30	3,38±0,01	3,5416±0,06	95,44	16,21±0,10	2,34±0,18
NDySiC ₁₉₀₀	1,98±0,03	56,60	3,48±0,10	3,6414±0,02	95,56	16,87±0,14	2,68±0,58
NDySiC ₁₉₅₀	1,97±0,01	56,30	3,47±0,09	3,5193±0,02	98,60	17,17±0,30	3,80±0,27
NDySiC ₂₀₀₀	1,99±0,05	56,85	3,50±0,12	3,5474±0,02	98,66	16,95±0,09	3,51±1,48
NYbSiC ₁₈₅₀	2,00±0,01	55,50	3,27±0,02	3,5704±0,01	91,60	14,54±0,10	2,15±0,18
NYbSiC ₁₉₀₀	2,01±0,01	55,80	3,26±0,05	3,4852±0,02	93,54	16,42±0,10	-
NYbSiC ₁₉₅₀	2,01±0,03	55,80	3,32±0,19	3,4474±0,01	96,30	18,80±0,16	-
NYbSiC ₂₀₀₀	2,00±0,02	55,50	3,39±0,21	3,4078±0,01	99,47	18,69±0,11	-

ρ^{*} relação entre a densidade a verde e a densidade teórica obtida pela regra da mistura; *1 massa específica aparente obtida pelo método geométrico; *2 massa específica real obtida pelo método de picnometria a gás; *3 densidade relativa obtida pela relação entre *1 e *2

Entre as cerâmicas estudadas, a massa específica real foi maior para NDySiC1900 e NYbSiC1850.

Verifica-se que a densidade relativa também cresceu com o aumento da temperatura de sinterização. O SiC aditivado com AlN/Dy₂O₃ teve aumento de 3,2% na sua densidade, tendo atingido bom valor de 98,6% em ambas as temperaturas de 1950°C e 2000°C.

Quando aditivado com AlN/Yb₂O₃ a densificação teve aumento de 7,9%, com crescimento de 91,6% na temperatura de 1850°C para 99,5% a 2000°C, demonstrando que a cerâmica NYbSiC2000 possuiu um grau de porosidade menor em relação às demais cerâmicas processadas.

A densificação das cerâmicas foi auxiliada pela formação da fase líquida obtida da reação entre o AlN/óxidos durante o aumento de temperatura que envolveu o SiC e que permitiu maior empacotamento microestrutural. A hipótese de que ocorreu a reação dos aditivos com o SiO₂ que sempre está presente na superfície do SiC, levando à formação de uma fase líquida ao formar um silicato fundido, também é válida para um dos motivos de densificação ^(3, 55). As cerâmicas NDySiC retraíram entre 16,2% e 17,2%, e tiveram perda de massa entre 2,3% e 3,8%. A perda de massa apresentada para a cerâmica NYbSiC na temperatura de sinterização de 1850°C foi de 2,15%. A retração das cerâmicas NYbSiC variou entre 14,5% e 18,8%.

As condições em que se obtiveram os maiores valores de massa específica real (NDySiC1900 e NYbSiC1850) e densidade relativa (NDySiC1950 e NYbSiC2000), foram as adotadas para a sinterização do SiC na forma de barras prismáticas e posterior avaliação de suas propriedades por flexão.

5.2.4 Fases cristalinas das cerâmicas de SiC sinterizadas na forma de pastilhas

A intensidade dos picos de difração de raios X dos pós precursores e o aparecimento de novos picos referentes à formação de novas fases cristalinas foram avaliadas por difratometria de raios X das cerâmicas NDySiC e NYbSiC, e estão apresentadas nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

O difratograma da Figura 5.7 mostra que o SiC aditivado com $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ apresenta nas quatro temperaturas de sinterização, picos característicos das fases secundárias $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ e $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

A 1900°C , na posição de 2θ igual a $29,29^\circ$ e $30,58^\circ$, os picos da fase $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ficam menos intensos sugerindo que ocorreu transformação desta fase, enquanto que em $27,93^\circ$ o pico característico da fase $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ se tornou mais intenso.

Ocorreu consumo das duas fases na temperatura de sinterização de 1950°C , deixando de existir os picos de $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ em $11,70^\circ$, e em $52,74^\circ$ referente aos picos sobrepostos das duas fases.

A 2000°C outros picos de $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ deixam de existir em $18,77^\circ$, $26,67^\circ$, $29,29^\circ$, $30,58^\circ$ e $49,51^\circ$.

Nota-se ainda para NDySiC2000 que em $34,64^\circ$, $43,06^\circ$ e $48,09^\circ$ os picos ficam mais intensos; esses três picos são característicos da fase DyAlO_3 .

Não foi detectado picos característicos de AlN, pois a fração mássica foi muito pequena, menor que 3% (ver Tabela 4.5). Entretanto, é provável que até 1900°C exista traço de AlN, uma vez que no diagrama de fases tomado como referência na Figura 4.2 mostra no ponto 1 de estudo deste trabalho (10% abaixo do ponto eutético) a formação de fase líquida e fase remanescente de AlN entre 1850°C e 1900°C e acima de 1900°C há a formação apenas de líquido e vapor.

Nos difratogramas da Figura 5.8 verifica-se que os picos do SiC aditivado com $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ possuem comportamento muito parecido com aqueles dos difratogramas do SiC aditivado com $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{AlN}$.

Quando sinterizado a 1850°C o material também apresentou picos característicos das fases $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ e $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

A 1900°C ocorreu a menor intensidade dos picos de $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ e surgem outros referentes a formação de $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ em $17,32^\circ$, $33,64^\circ$ e $40,51^\circ$.

Com o aumento da sinterização para 1950°C os picos da fase $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ tornam-se menos intensos e outros deixam de existir em $11,96^\circ$, $50,87^\circ$, $53,93^\circ$ e $61,41^\circ$, e para $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ deixa de existir em $40,45^\circ$ e também $53,93^\circ$.

O difratograma de NYbSiC2000 também apresentou picos característicos da fase YbAlO_3 na posição 2θ semelhante aos apresentados para o DyAlO_3 no difratograma de NDySiC2000 da Figura 5.7.

Figura 5.7 – Difrátogramas de raios X de pós de amostras de SiC sinterizado com $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ a diferentes temperaturas.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.8 – Difratomogramas de raios X de pós de amostras de SiC sinterizado com $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ a diferentes temperaturas.

Fonte: Arquivo pessoal.

As equações a seguir sugerem as possíveis reações de formação das fases $Re_4Al_2O_9$ (5.1 – 5.2), $Re_3Al_5O_{12}$ (5.3 – 5.5) e $ReAlO_3$ (5.6).

O óxido de terra rara (Re_2O_3) pode ter reagido com os produtos de decomposição do nitreto de alumínio (Al) e do próprio óxido e/ou da sílica presente na superfície do SiC (O) ⁽⁶¹⁾.

A fase $ReAlO_3$ provavelmente foi formada a partir da reação entre $Re_4Al_2O_9$ e $Re_3Al_5O_{12}$ ⁽⁶⁰⁾.

Observou-se que a intensidade dos picos característicos de α -SiC torna-se maior com o aumento da temperatura. A formação de um maior número de placas hexagonais de α -SiC com o aumento de temperatura é confirmado nas micrografias apresentadas a seguir. Esta formação costuma contribuir para o mecanismo de tenacificação do material.

A Figura 5.9 (a) e (b) apresenta ampliações do pico mais intenso, característico de SiC na região de 2θ entre 35,4 – 35,8, dos difratogramas de raios X sobrepostos de NDySiC e NYbSiC, respectivamente.

Observa-se que as reflexões de Bragg destes materiais deslocam discretamente para valores de 2θ menores com o aumento da temperatura de sinterização.

Esse deslocamento pode ser indicativo da formação de solução sólida entre o α -SiC e o AlN devido às estruturas de rede semelhantes ⁽¹⁴⁷⁾, o que provoca um aumento da distância interplanar (d) dos cristais e um aumento dos parâmetros de rede (a e c), justificando o deslocamento do pico de SiC na direção de baixo ângulo.

Figura 5.9 – Ampliação dos picos sobrepostos mais intensos de SiC presentes nos difratogramas de raios X do NDySiC (a) e do NYbSiC (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.5 Microestrutura do SiC sinterizado na forma de pastilhas

Após a sinterização e tratamento ceramográfico do SiC, foi avaliada a microestrutura das cerâmicas. As Figuras 4.10 - 4.13 apresentam as micrografias de NDySiC e 4.14 – 4.17 de NYbSiC, sinterizadas a 1850°C, 1900°C, 1950°C e 2000°C. Nota-se nas micrografias (a) que todas as cerâmicas apresentaram poros no seu corpo. Apesar de não ter sido realizado um trabalho estatístico para se avaliar a porcentagem e tamanho de poros nas cerâmicas, é possível se ter uma percepção dos mesmos através das micrografias (b). O ataque com

$B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$ acabou por dissolver a fase secundária da superfície dos mesmos, facilitando também algum arrancamento dos grãos de SiC - no entanto, o uso do tetraborato de sódio decahidratado permitiu uma visualização muito melhor do contorno dos grãos dos materiais do que somente com a superfície lixada e polida com suspensões de diamante. As micrografias (a) também mostram que as microestruturas apresentaram de modo geral, tamanho pequeno de grãos, enquanto que em (b) é possível verificar uma grande mudança na microestrutura formada em relação ao compacto da Figura 5.5, pois os menores grãos apresentam-se mais esféricos em decorrência da etapa de dissolução do processo de sinterização e os maiores grãos com forma um pouco alongada e também irregular, além de hexágonos que estão indicados pelas setas. As placas hexagonais são referentes aos grãos α -SiC, que foram originados a partir da dissolução do β -SiC no aditivo e sua posterior precipitação em forma de alfa. Estas placas hexagonais apresentaram razão de aspecto um pouco maior para NYbSiC em relação às placas hexagonais presentes no NDySiC sinterizado na mesma temperatura. Um número maior destas placas é observado nas micrografias em que a sinterização ocorreu em 2000°C. Observa-se ainda o crescimento de grão ativado, ou seja, com grande população de grãos exibindo uma mudança no seu crescimento à medida que se aumenta a temperatura de sinterização. Assim, os maiores grãos são notados para as cerâmicas sinterizadas a 2000°C e isto se deve à relação da taxa de crescimento do grão que aumenta exponencialmente com a temperatura de acordo com a equação (3.11). Assim, uma vez que as análises de difração de raios X mostraram que ocorreu a transformação de fase e as micrografias mostram que ocorreu o crescimento de grãos, pode-se afirmar que a quantidade de aditivos utilizada foi satisfatória ⁽⁵⁴⁾. As Figuras 5.10 (b) e 5.11 (b) mostram que estas regiões da microestrutura das cerâmicas NDySiC1850 e NDySiC1900, respectivamente, não apresentaram muita diferença na porosidade entre elas. O tamanho de grãos do NDySiC1900 também não teve crescimento tão significativo em relação aos grãos de NDySiC1850, apesar de que um hexágono ficou mais evidente na microestrutura de NDySiC1900. Essas sinterizações de até 1900°C foram as que forneceram microestruturas com o tamanho dos maiores grãos mais próximos às partículas do compacto da Figura 5.5 (a).

Figura 5.10 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NDySiC sinterizado a 1850°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.11 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NDySiC sinterizado a 1900°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Na micrografia da Figura 5.12 (b) observa-se que a cerâmica NDySiC1950 apresentou uma maior diferença na microestrutura. É possível notar a presença de maiores poros em relação à NDySiC1850 e NDySiC1900. Também ocorreu um aumento bem maior do tamanho dos grãos, inclusive com crescimento na orientação do núcleo de grãos hexágonos de α -SiC, como indicam as setas. A microestrutura obtida para NDySiC2000, Figura 5.13 (b), mostra que os poros são maiores e ocorre crescimento notável dos grãos, ocasião em que a redução da área do contorno do grão contribui para a força motora de crescimento do grão. Os cantos desses maiores grãos são mais bem definidos.

A cerâmica NYbSiC também apresentou semelhanças com NDySiC, com a formação de grãos menores com forma mais equiaxial nas temperaturas de 1850°C e 1900°C, com tamanhos mais próximos às partículas do compacto a verde. O NYbSiC1850, Figura 5.14 (b), apresentou nesta região do corpo, vários poros distribuídos e tamanho mais homogêneo de grãos. Para NYbSiC1900, Figura 5.15 (b), nota-se que o crescimento dos grãos não foi significativo; nota-se também a presença de uma placa hexagonal e vários poros nesta região da amostra. Verifica-se nas Figuras 5.12 (b) e 5.16 (b) que, assim como para o NDySiC, a temperatura de 1950°C para o NYbSiC foi a que permitiu o crescimento pronunciado dos grãos, embora em menor proporção. De acordo com a Figura 5.16 (b) o NYbSiC1950 também apresentou uma menor porosidade e vários pequenos hexágonos inclusive com o crescimento na orientação do seu núcleo, perpendicular ao plano basal como é mostrado no canto superior direito da micrografia. O NYbSiC2000 apresentou considerável crescimento de grãos, porém com tamanho menor que de NDySiC2000. Essa diferença deve-se à relação encontrada para a menor viscosidade das cerâmicas processadas com o disprósio, como foi mostrado a partir dos resultados da Figura 5.4, contribuindo com a maior taxa de crescimento de grão cuja cinética de crescimento é controlada por difusão (equação 3.12). O NYbSiC2000 em relação à NDySiC2000 teve maiores poros mas em menor número; além de placas hexagonais. Assim, as cerâmicas NDySiC e NYbSiC que apresentaram os maiores valores de massa específica real e densidade, e que apresentaram tamanho de grãos mais próximos às partículas da micrografia da Figura 5.5 quando produzidas na forma de pastilhas, foram tomadas como referência para a escolha das temperaturas de sinterização dos corpos na forma de barras prismáticas.

Figura 5.12 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NDySiC sinterizado a 1950°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.13 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NDySiC sinterizado a 2000°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.14 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NYbSiC sinterizado a 1850°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.15 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NYbSiC sinterizado a 1900°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).

Figura 5.16 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NYbSiC sinterizado a 1950°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.17 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície atacada do NYbSiC sinterizado a 2000°C por 2 horas.: 2000X (a) e 10000X (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.6 Microdureza do SiC sinterizado na forma de pastilhas

Os resultados da microdureza Vickers das cerâmicas em função da temperatura de sinterização estão apresentados na Figura 5.18 (a). Também são apresentadas micrografias em (b) e (c) mostrando a trinca formada durante o ensaio.

Percebe-se que ocorreu o aumento da dureza para todas as cerâmicas quando a temperatura de sinterização foi maior.

As cerâmicas NYbSiC1850 e NYbSiC2000 apresentaram o menor (11,57 GPa) e o maior valor de dureza (20,13 GPa), concordando com os menores e os maiores valores de $\rho\%$ destas cerâmicas, de 91,60% e 99,47% (ver Tabela 5.2).

Verifica-se que a temperatura de sinterização de 1950°C foi a que contribuiu efetivamente para o aumento da dureza das cerâmicas, pois a 2000°C o aumento não foi significativo, pois o NDySiC aumentou de 17,96 GPa para 18,45 GPa e o NYbSiC de 19,84 GPa para 20,13 GPa.

Esses maiores valores estão próximos de alguns valores encontrados na literatura atual, de $23,44 \pm 1,5$ GPa utilizando uma carga 19,62 N para o SiC sinterizado a 1900°C e tratado termicamente a 2000°C e de $19,2 \pm 2,7$ GPa para o SiC aditivado com 3% em massa de AlN/Y₂O₃ e densidade de 98%^(33, 47).

Confrontando os dois aditivos, os resultados indicam que o NDySiC resistiu mais à deformações permanentes em temperatura de sinterização de até 1900°C, enquanto que a partir de 1950°C, os valores se invertem para o NYbSiC.

A micrografia ilustrativa mostra uma região do encontro das diagonais impressas na superfície lixada e polida e também uma região da propagação da trinca de NYbSiC2000 (b).

Observa-se que ocorreu boa resistência à deformação, pois o encontro das diagonais da área impressa ficou nitidamente marcado na sua superfície. As setas das micrografias de mostram uma pequena deflexão do caminho da trinca nos contornos de grãos no início de sua propagação.

Figura 5.18 – Microdureza Vickers do SiC em função da temperatura de sinterização. A figura (b) refere-se à cerâmica NYbSiC2000.

5.2.7 Massa específica do SiC sinterizado na forma de barras prismáticas

Para se determinar a tenacidade à fratura pelo método SEVNB e o módulo de ruptura, as amostras devem ter $(4 \times 3 \times 50) \text{ mm}^3$, pois esta é a dimensão adequada para o ensaio de flexão em 4 pontos. Por este motivo as amostras foram também prensadas na forma de barras prismáticas.

As temperaturas adotadas para a sinterização de NDySiC na forma de barras foram de 1900°C e 1950°C. A escolha por 1900°C foi devido ao maior valor encontrado de massa específica real das pastilhas ($3,64 \text{ g.cm}^{-3}$).

Optou-se também pela sinterização a 1950°C porque nesta temperatura a densidade relativa correspondeu ao mesmo valor encontrado em 2000°C ($\sim 98,60\%$) e ainda apresentou microestrutura com tamanho de grão mais uniforme do que a cerâmica obtida a 2000°C.

Acreditou-se que esta condição seria a mais indicada, pois se conhece que o tamanho de grão muito maior poderia produzir um efeito negativo nas propriedades mecânicas da cerâmica ⁽⁵⁷⁾.

Para o NYbSiC na forma de barras a escolha da temperatura de sinterização foi semelhante, de 1850°C pelo fato de as pastilhas terem fornecido maior massa específica real ($3,57 \text{ g.cm}^{-3}$) e de 2000°C por terem fornecido maior densidade relativa (99,47%).

Na Tabela 5.3 estão apresentados os valores médios de massa específica aparente antes (a verde) e depois da sinterização, obtidos pela técnica geométrica com auxílio do paquímetro; massa específica real, obtidos pela técnica de picnometria a gás; densidade relativa, obtidos pelo quociente entre a massa específica aparente e massa específica real; e a retração volumétrica das cerâmicas na forma de barras prismáticas nas mesmas condições em que as pastilhas foram sinterizadas, sob argônio por 2 horas.

Observa-se que a massa específica aparente das cerâmicas na forma de barras teve uma diminuição na segunda casa decimal em relação aos valores encontrados para as pastilhas nas mesmas temperaturas de sinterização e que foram apresentados na Tabela 5.2, mostrando que a forma do corpo afeta a densificação das cerâmicas.

Tabela 5.3 – Valores médios de massa específica, densidade relativa, retração linear e perda de massa porcentual do SiC sinterizado a temperaturas diferentes na forma de barras prismáticas.

Amostras	$\bar{\rho}_{\text{verde}}$ (g.cm ⁻³)	ρ^* (%)	$\bar{\rho}_{\text{aparente}}$ (g.cm ⁻³)	$\bar{\rho}_{\text{real}}$ (g.cm ⁻³)	ρ (%)	retração (%)	perda de massa (%)
NDySiC ₁₉₀₀			3,43±0,02	3,5590±0,01	96,37	17,41±0,69	3,63±0,14
NDySiC ₁₉₅₀	2,01±0,01	57,43	3,45±0,01	3,5649±0,01	96,77	17,04±0,54	4,21±0,15
NYbSiC ₁₈₅₀	2,02±0,01	56,11	3,22±0,01	3,6055±0,01	89,30	13,45±0,06	3,20±0,03
NYbSiC ₂₀₀₀			3,32±0,03	3,3396±0,01	99,41	18,63±0,56	5,18±0,19

Uma vez que as condições de sinterização foram semelhantes, essa diferença foi devido à diferença de geometria das amostras.

Verificou-se que as pastilhas em relação às barras a verde apresentaram praticamente pela metade os valores de massa, volume e área total ($\pi r^2 + \pi dh$) em relação à massa, volume e área de todas as faces da barra ($2 ab + 2 ac + 2 bc$), bem como a menor relação área/volume.

A hipótese mais provável de explicar essa menor massa específica para as barras prismáticas, seria a ocorrência de forma diferenciada da taxa de evaporação devido a essa diferença de geometria. As Tabelas 4.2 e 4.3 mostram que a perda de massa das barras foi um pouco maior que a perda de massa das pastilhas para a mesma temperatura de sinterização, sugerindo que ocorreu a maior evaporação dos aditivos e do SiC nas barras prismáticas devido às maiores áreas de suas superfícies.

Quanto à retração nota-se que as cerâmicas NDySiC1900 e NDySiC1950 retraíram cerca de 17%, enquanto que para NYbSiC1850 e NYbSiC2000 foi de 13,4% e 18,6%, respectivamente. A densificação do NDySiC foi bem próxima nas duas temperaturas, de aproximadamente 97%.

Entretanto, para o NYbSiC a densificação cresceu de 89,3% para 99,4%. Esta maior densificação está intimamente relacionada ao controle do crescimento de grãos da cerâmica, exibindo melhor propriedade mecânica, como será apresentada a frente.

5.2.8 Fases cristalinas das cerâmicas de SiC sinterizadas na forma de barras

A Figura 5.19 apresenta os difratogramas de raios X do SiC sinterizado na forma de barras prismáticas. A finalidade de também se realizar esta análise para as cerâmicas na forma de barras foi verificar se os resultados são consistentes com aqueles obtidos para as cerâmicas na forma de pastilhas.

Tal como para as pastilhas também foram identificados picos característicos das fases α -SiC, β -SiC, $\text{Re}_4\text{Al}_2\text{O}$ e $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ para as quatro temperaturas de sinterização.

Observa-se na Figura 5.19 (a) e (b) do NDySiC que ao se elevar a temperatura de 1900°C para 1950°C, os picos característicos das fases $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}$, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e α -SiC se intensificam. Nota-se também o surgimento de outros picos da fase $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}$ na região 2θ igual a 58,58° e 61,38° e da fase $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ em 17,31° e 73,31°.

Nos difratogramas de raios X do NYbSiC nota-se pela Figura 5.19 (c) e (d) que o aumento da temperatura de sinterização de 1850°C para 2000°C contribuiu para a menor intensidade dos picos característicos das fases $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}$ e $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Os picos de $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}$ também deixam de existir em 2θ igual a 11,89°, 26,92°, 44,69°, 56,95° e 61,38°.

Este acontecimento é devido à reação entre estas duas fases para a formação de YbAlO_3 . No difratograma padrão o pico mais intenso da fase YbAlO_3 é em 2θ igual a 34,9°. Nota-se no difratograma da Figura 5.19 (d) para o NYbSiC2000 que existe um pico pouco intenso em 34,84°, sugerindo o início da formação de YbAlO_3 .

As possíveis formações das fases secundárias são sugeridas como anteriormente, de acordo com as equações 5.1 – 5.6. Assim, os resultados de difração de raios X das cerâmicas na forma de barras concordam com as fases obtidas na forma de pastilhas nas respectivas temperaturas de sinterização.

Figura 5.19 – Difração de raios X do SiC sinterizado com $\text{Re}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ em diferentes temperaturas.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.9 Microestrutura do SiC sinterizado na forma de barras

Da mesma forma que para a análise de raios X, verificou-se se as microestruturas das cerâmicas na forma de barras são consistentes com aquelas obtidas para as cerâmicas na forma de pastilhas.

As micrografias das superfícies das amostras na forma de barras estão apresentadas nas Figuras 5.20 e 5.21 para NDySiC e 5.22 e 5.23 para NYbSiC. As micrografias (a) referem-se às superfícies lixadas e polidas; (b) são referentes às superfícies lixadas, polidas e posteriormente atacadas com tetraborato de sódio e (c) referem-se às superfícies de fratura das cerâmicas processadas.

Em (a) é possível observar a existência e o tamanho de poros. Após o ataque da superfície das cerâmicas nota-se que o tetraborato de sódio acabou dissolvendo a fase secundária, mas as micrografias em (b) mostram que é possível visualizar o contorno dos grãos e ter uma ideia do tamanho deles, da mesma forma que ocorreu para as pastilhas. Em (c) nota-se que a superfície de fratura permitiu uma visualização ainda melhor dos contornos de grãos.

As Figuras 5.20 (a) e 5.21 (a) mostram para NDySiC1900 e NDySiC1950, respectivamente, a presença de poros nos seus corpos. O tamanho desses poros para as duas cerâmicas parece ser semelhante.

Observa-se que NDySiC1900 teve tamanho de grãos menor do que NDySiC1950. A Figura 5.20 (b) e (c) mostra que NDySiC1900 teve os menores grãos com forma mais equiaxial, enquanto que NDySiC1950, Figura 5.21 (b) e (c), apresentou crescimento do tamanho dos grãos em função da temperatura de sinterização. Os maiores grãos de NDySiC1950 exibiram cantos mais definidos que os maiores grãos de NDySiC1900. Os maiores grãos de NDySiC1900 são do tamanho próximo à barra de contagem de 2 μm , enquanto que os maiores grãos de NDySiC1950 são maiores que 2 μm .

Figura 5.20 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície lixada/polida (a), lixada/polida/atacada (b) e fraturada (c) do NDySiC1900.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.21 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície lixada/polida (a), lixada/polida/atacada (b) e fraturada (c) do NDySiC1950.

Fonte: Arquivo pessoal.

Para NYbSiC também é possível notar pelas micrografias das Figuras 5.22 (a) e 5.23 (a) a presença de poros no seu corpo. A região destas cerâmicas mostra que NYbSiC1850 apresentou mais poros que NYbSiC2000. Observa-se que a temperatura de sinterização de 2000°C para NYbSiC favoreceu o crescimento do tamanho dos grãos quando comparado a 1850°C. Tomando como referência o tamanho da barra de contagem das micrografias, o tamanho dos grãos de NYbSiC1850 é menor que 2 μm e de NYbSiC2000, maior que 2 μm . Pela Figura 5.22 (b) e (c) nota-se que NYbSiC1850 apresentou grãos de forma mais equiaxiais e sem grande diferença entre o tamanho entre eles e a Figura 5.23 (b) e (c) mostra que ocorreu uma maior diferença de tamanho entre os grãos de NYbSiC2000.

Isto leva a entender que o mecanismo de crescimento de grãos após a etapa solubilização-precipitação (solubilização das partículas β -SiC e posterior precipitação em partículas α -SiC) ocorreu, como já esperado, pela transferência de massa líquido-sólido, ou seja, em que os grãos pequenos de α -SiC dissolvem-se na fase líquida ainda existente e reprecipitam-se em cima de outras partículas α -SiC maiores e mais estáveis termodinamicamente nas duas cerâmicas NYbSiC e que na cerâmica NYbSiC2000 também ocorreu de forma mais pronunciada o mecanismo de coalescência, ou seja, o crescimento de grãos pela transferência de massa sólido-sólido em que os maiores grãos crescem em detrimento dos menores. A formação de placas hexagonais características da fase α -SiC ficaram mais evidentes para a cerâmica NYbSiC2000 como mostram as setas da Figura 5.23 (b) e (c), ocorrência também observada nas micrografias apresentadas na Figura 5.14 (b) e 5.17 (b) das pastilhas. O NYbSiC2000 apresentou o tamanho de grãos entre o tamanho dos grãos de NDySiC1900 e NDySiC1950. As micrografias apresentadas nas Figuras 20 - 22 (c) mostram que a superfície de fratura das cerâmicas é do tipo plana, e em NYbSiC2000 nota-se pela Figura 5.23 (c) que há um certo intertravamento dos grãos.

Observa-se que, assim como para as pastilhas, também ocorreu crescimento de grãos para as cerâmicas na forma de barras com o aumento da temperatura de sinterização, e que a forma geométrica das amostras não influenciou demasiadamente na morfologia e tamanho dos grãos.

Figura 5.22 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície lixada/polida (a), lixada/polida/atacada (b) e fraturada (c) do NYbSiC1850.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.23 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários da superfície lixada/polida (a), lixada/polida/atacada (b) e fraturada (c) do NYbSiC2000.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.3.1 Microdureza do SiC sinterizado na forma de barras

A microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização das barras prismáticas está apresentada na Figura 5.24.

Figura 5.24 – Microdureza Vickers do SiC em função da temperatura de sinterização.

Fonte: Arquivo pessoal.

O NDySiC apresentou microdureza de 18,4 GPa e 17,7 GPa nas temperaturas de sinterização de 1900°C e 1950°C, respectivamente. Essa diferença não tão significativa concordou com a pequena diferença também obtida nos valores de densidade das cerâmicas apresentados na Tabela 5.3.

O aumento de 150°C na temperatura de sinterização favoreceu o aumento considerável do tamanho de grãos e densidade relativa de NYbSiC, contribuindo com um aumento também considerável da microdureza, de aproximadamente 13 GPa para 21 GPa.

5.3.2 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura (K_{IC}) em meio atmosférico foi avaliada em função da profundidade do entalhe com o propósito de verificar se ocorre diferença nos valores de K_{IC} ao se trabalhar com profundidades específicas - 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm - dentro da faixa de profundidade exigida pela norma ISO 23146:2008, entre 0,8 – 1,2 mm ⁽¹⁰¹⁾.

Uma vez que o tamanho do raio do entalhe influencia nos valores de K_{IC} ^(88, 92, 103, 102, 109), a tenacidade à fratura também foi avaliada em função do tamanho do raio da ponta do entalhe para as composições estudadas em temperaturas diferentes.

A Figura 5.25 mostra micrografias ilustrativas obtidas em microscópio eletrônico de varredura, dos entalhes com profundidade de 0,8 mm (a), 1,0 mm (b) e 1,2 mm (c), produzidos com a lâmina de barbear e pastas diamantadas que foram produzidos nas cerâmicas NDySiC1900, NDySiC1950 e NYbSiC1850 e NYbSiC2000.

Figura 5.25 – Micrografias ilustrando as profundidades dos entalhes específicos com valores de (a) 0,8 mm (a), 1,0 mm (b) e 1,2 mm (c).

Fonte: Arquivo pessoal.

As micrografias representativas indicando o diâmetro da ponta do entalhe ampliado em 2000X estão apresentadas na Figura 5.26.

As micrografias de todos os entalhes foram impressas com um círculo desenhado capaz de se acomodar dentro dos entalhes para então se obter os valores do raio do entalhe.

Figura 5.26 - Micrografias da amostra NDySiC1950 mostrando os diferentes tamanhos de raios das pontas dos entalhes (S) obtidos com tempo de entalhamento de 11 minutos (a), 33 minutos (b) e 45 minutos (c).

Fonte: Arquivo pessoal.

Observou-se que, em geral ao se obter o entalhe fino com maior tempo, o diâmetro da ponta do entalhe tende a aumentar. Isso mostra que pequenas mudanças com relação ao tempo de entalhamento têm um efeito pronunciado sobre o diâmetro da ponta do entalhe.

Os entalhes finos apresentados na Figura 5.26 foram obtidos com o tempo de 11 minutos (a), 33 minutos (b) e 45 minutos (c) para o NDySiC1950, o que resultou em raios de curvatura de aproximadamente 8,17 μm , 13,91 μm e 48,14 μm .

As Figuras 5.27 e 5.28 apresentam o comportamento da tenacidade à fratura obtida pela metodologia convencional da norma ISO 23146:2008 em que os entalhes devem variar entre 0,8 – 1,2 mm, em função da raiz quadrada do raio de curvatura da ponta do entalhe ($K_{IC} \times r^{0,5}$) das cerâmicas NDySiC e NYbSiC, respectivamente.

Nota-se que a cerâmica NDySiC1900, Figura 5.27 (a), apresentou entalhes com tamanho de $r^{1/2}$ variando muito pouco, entre 3,71 e 3,78 $\mu\text{m}^{0,5}$ mas com alta dispersão nos valores de K_{IC} . Para NDySiC1950, Figura 5.27 (b), o comportamento foi o contrário, pois o tamanho de $r^{1/2}$ variou mais, entre 1,88 e 2,29 $\mu\text{m}^{0,5}$, embora com menor dispersão de K_{IC} em relação à NDySiC1900. Verifica-se que a dispersão dos resultados é função do raio de curvatura do entalhe. Portanto, os raios menores aumentam a probabilidade de a trinca iniciar exatamente na ponta do entalhe, levando à menor dispersão,

enquanto que raios maiores tendem a não direcionar o início da propagação da trinca para a ponta do entalhe, diminuindo a probabilidade para um ponto específico e aumentando então a dispersão dos valores.

Figura 5.27 – Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ para os entalhes variando entre 0,8 - 1,2 mm das amostras: NDySiC1900 (a) e NDySiC1950 (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.28 – Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ para os entalhes variando entre 0,8 - 1,2 mm das amostras: NYbSiC1850 (a) e NYbSiC2000 (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 5.28 (a) mostra que NYbSiC1850 apresentou variação de $r^{1/2}$ entre 4,66 e 4,77 μm^{0.5} com pouca dispersão de K_{IC} . O comportamento de NYbSiC2000, Figura 5.28 (b), frente à variação do tamanho de $r^{1/2}$ foi de pouca

dispersão de K_{IC} para $r^{1/2}$ variando de 3,64 a 3,97 $\mu\text{m}^{0,5}$, porém, quando a raiz quadrada do raio foi muito maior, de 4,97 $\mu\text{m}^{0,5}$, o valor de K_{IC} foi bem elevado levando à maior dispersão. Estes valores indicam que quando a cerâmica possui comportamento plano de tenacidade à fratura em função do tamanho do raio, pouca influência o raio exercerá até um valor crítico. Os valores médios de K_{IC} e suas respectivas dispersões serão apresentados mais adiante na Tabela 5.4.

Os gráficos das Figuras 5.29 e 5.30 apresentam a influência da raiz quadrada dos raios de curvatura ($r^{1/2}$) no K_{IC} para os entalhes específicos obtidos com 0,8 mm, 1,0 mm ou 1,2 mm de profundidade das cerâmicas NDySiC e NYbSiC, respectivamente.

A Figura 5.29 (a) mostra que o NDySiC1900 apresentou valores de K_{IC} linearmente comportados. É possível observar claramente que o material ao ser entalhado de forma a obter uma profundidade específica (0,8, 1,0 ou 1,2 mm) variou no tamanho da raiz quadrada do raio ($r^{1/2}$) de 2,25 a 3,83 $\mu\text{m}^{0,5}$, entretanto, permitiu valores de K_{IC} com dispersão muito pequena de $\pm 0,04$. Os menores valores da raiz quadrada dos raios foram obtidos com entalhe de 1,2 mm de profundidade, e isso se deve ao fato de que o entalhe grosso foi produzido até obter a profundidade de 1,05 mm e então se produziu o entalhe fino em tempo de apenas 7 minutos para logo atingir a profundidade de 1,2 mm.

Para o NDySiC1950 a curva teve comportamento diferente. Os entalhes de 0,8 mm de profundidade da Figura 5.29 (b) apresentaram os menores tamanhos de $r^{1/2}$ entre 2,63 e 3,04 $\mu\text{m}^{0,5}$, enquanto que os entalhes de 1,0 e 1,2 mm de profundidade, os quais foram obtidos com tempo demasiado de entalhamento, forneceram raiz quadrada dos raios muito maiores, entre 4,38 e 5,12 $\mu\text{m}^{0,5}$ e maiores valores de K_{IC} .

A Figura 5.30 (a) mostra que para o NYbSiC1850 K_{IC} é pouco afetado pela variação no tamanho da raiz quadrada do raio de até $\sim 5 \mu\text{m}^{0,5}$, satisfazendo a condição de deformação plana. Tal efeito é provavelmente determinado pela sensibilidade deste material para concentrações de tensão por causa da diferença da microestrutura. Como foi observado na Figura 5.22 (b), o SiC SFL a 1850°C apresentou uma microestrutura refinada com menor tamanho de grãos, mas baixa densidade de 89,30 % (ver Tabela 4.3) sugerindo a presença de alta porosidade, justificando os baixos valores de K_{IC} . A sinterização a 1850°C também resultou

em um material com baixa microdureza de 13 MPa (ver Figura 4.24), permitindo um desgaste maior do material à lâmina durante o entalhamento e consequentemente, maiores valores iniciais de $r^{0,5}$, variando entre 3,5 e 4,6 $\mu\text{m}^{0,5}$ para o entalhe de 1,2 mm de profundidade.

Figura 5.29 – Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ para os entalhes específicos de 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm das amostras: NDySiC1900 (a) e NDySiC1950 (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.30 – Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ para os entalhes específicos de 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm das amostras: NYbSiC1850 (a) e NYbSiC2000 (b).

Fonte: Arquivo pessoal.

A cerâmica SiCYb2000 foi a mais tenaz entre as demais cerâmicas processadas, com baixo desvio para os entalhes produzidos com 1,2 mm de profundidade. É possível que na temperatura de 2000°C tenha ocorrido a

formação de placas hexagonais em maior quantidade, pois nessa temperatura, de acordo com a Figura 5.23 (b), essas placas foram melhores visualizadas, podendo ter contribuído juntamente com o maior tamanho de grãos para o mecanismo de retardamento da propagação da trinca desta cerâmica. Nota-se ainda um caso particular, pois os maiores valores de K_{IC} foram para os menores tamanhos de $r^{1/2}$.

É nítido pelas Figuras 5.28 (b) e 5.29 (b) que quando o valor do raio de curvatura da ponta do entalhe é muito grande, o valor de K_{IC} tende a ser superestimado e, portanto, menos confiável ao se considerar a vida útil de SiC com defeitos afiados ou com defeitos em “V” introduzidos durante a fabricação desses componentes. Esta tendência também é observada desde os primeiros trabalhos com o método SEVNB^(88, 92, 98, 101) e isso se deve à inativação da base do entalhe⁽¹⁰³⁾.

A inativação da base do entalhe para maiores raios de curvatura é fundamentada na abordagem básica de mecânica da fratura para calcular a tensão na ponta da trinca considerando os fatores de geometria da trinca na amostra, cuja concentração de tensão é diretamente proporcional à tensão aplicada pela máquina de ensaio mecânico e à relação do tamanho da trinca pelo tamanho do raio na ponta da trinca ao quadrado, como foi apresentado na equação (3.14).

Esta equação prevê que ao se trabalhar com pequenos raios de curvatura, o valor da relação (a/ρ) será maior e consequentemente, maior a tensão na ponta da trinca. Isto implica em uma ponta de entalhe mais afiada que irá direcionar o início da propagação da trinca naquele ponto, exigindo menor carga aplicada.

Já para maiores raios de curvatura, o ângulo na ponta da trinca será menos agudo, exigindo maior força aplicada (σ_a) para a propagação da trinca e então levando aos maiores valores de tenacidade à fratura.

A Tabela 5.4 apresenta os valores médios de K_{IC} obtidos de entalhes específicos com 0,8 mm (E.E._{0,8}), 1,0 mm (E.E._{1,0}) e 1,2 mm (E.E._{1,2}) de profundidade; e os valores médios de K_{IC} obtidos de entalhe variável (E.V.), entre 0,8 – 1,2 mm de profundidade.

Verifica-se que a representatividade dos valores de K_{IC} de modo geral foi melhor para os entalhes com profundidade específica, pois forneceu desvios menores em relação aos entalhes variáveis.

Entretanto, a cerâmica SiCDy1950 foi a que forneceu valores de K_{IC} mais distintos, e essa maior diferença está associada ao tempo demorado de entalhamento de 45 e 50 minutos para se obter o entalhe fino até atingir as profundidades de 1,0 mm e 1,2 mm, respectivamente, o que permitiu valores muito maiores de K_{IC} em relação ao valor de K_{IC} obtido do entalhe com 0,8 mm de profundidade em 33 minutos.

Tabela 5.4 – Valores de K_{IC} obtidos dos entalhes específicos (E.E.) de 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm de profundidade e entalhes com profundidade variando entre 0,8 – 1,2 mm (E.V).

Material	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})			
	E.E.(0,8)	E.E.(1,0)	E.E.(1,2)	E.V.
NDySiC1900	3,04±0,11	2,97±0,05	2,98±0,04*	3,43±0,32
NDySiC1950	3,01±0,11	3,64±0,25	3,63±0,09	3,11±0,15*
NYbSiC1850	2,59±0,18	2,73±0,07	2,58±0,19*	2,73±0,19
NYbSiC2000	3,12±0,26	3,17±0,12	3,39±0,1*	3,55±0,47

Isto implica que o tempo utilizado para se obter o entalhe grosso utilizando-se pasta diamantada de 6 µm e o entalhe fino utilizando-se pasta diamantada de 1 µm, também é um parâmetro importante ao se considerar todo o processo de entalhamento.

Foi possível obter cerâmicas neste trabalho com entalhes mais finos quando se trabalhou na segunda etapa de entalhamento que é obter o entalhe fino com pasta diamantada de 1 µm, entre 7 - 20 minutos para as cerâmicas NDySiC1900 e NYbSiC1850 que tiveram menor tamanho de grãos e entre 13 – 30 minutos para as cerâmicas de maior tamanho de grãos, NDySiC1950 e NYbSiC2000.

De acordo com o que foi observado durante o processo de entalhamento, o valor de K_{IC} é mais influenciado pelo afinamento da ponta do entalhe do que pela sua forma, assim, é mais adequado que ao se realizar o entalhe grosso este tenha a máxima profundidade possível para então se obter o entalhe fino com a profundidade específica desejada em menos tempo.

Segundo a literatura, dois critérios podem ser considerados para a aceitabilidade da largura do entalhe: (1) os entalhes devem ter tamanho do raio menor que 30 μm , pois quando o raio na ponta do entalhe é maior que 30 μm ($> \sim 5,5 \mu\text{m}^{1/2}$) ocorre maior desvio nos valores de K_{IC} e menor desvio para raios menores que 20 μm ($< \sim 4,5 \mu\text{m}^{1/2}$); (2) os entalhes devem ter largura (duas vezes o raio), menor ou igual à duas vezes o tamanho característico da microestrutura como apresentado na equação (3.28) tendo sido considerado nesta tese, o tamanho do grão. Assim, o maior grão observado na micrografia, que é maior que o diâmetro médio dos grãos, é conhecido como o diâmetro de tamanho crítico ou característico da microestrutura^(88, 97, 98).

A Tabela 5.5 sintetiza os maiores valores dos raios da ponta dos entalhes e a dispersão dos valores de K_{IC} encontrados neste trabalho para a avaliação dos critérios.

Tabela 5.5 – Valores do maior tamanho de raios ($r^{0,5}$) dos entalhes em $\mu\text{m}^{0,5}$, e da dispersão (s) encontrada nos valores de K_{IC} .

entalhe material	0,8 mm		1,0 mm		1,2 mm		0,8 – 1,2 mm	
	$r^{0,5}$	s	$r^{0,5}$	s	$r^{0,5}$	s	$r^{0,5}$	s
NDySiC1900	3,44	$\pm 0,11$	3,83	$\pm 0,05$	2,84	$\pm 0,04$	3,78	$\pm 0,32$
NDySiC1950	3,04	$\pm 0,11$	5,12	$\pm 0,25$	4,59	$\pm 0,09$	2,29	$\pm 0,15$
NYbSiC1850	5,19	$\pm 0,18$	4,53	$\pm 0,07$	4,34	$\pm 0,19$	4,77	$\pm 0,19$
NYbSiC2000	3,01	$\pm 0,26$	2,86	$\pm 0,12$	2,40	$\pm 0,10$	4,97	$\pm 0,47$

Nota-se que os valores obtidos concordam em geral com o que preconiza a literatura sobre o primeiro critério. No entanto, ocorreu maior desvio para três raios menores que 4,5 $\mu\text{m}^{0,5}$, como pode ser notado no entalhe de 0,8 mm da amostra NYbSiC2000, de 1,2 mm da amostra NYbSiC1850 e no entalhe que variou de 0,8 – 1,2 mm da amostra NYbSiC1850.

Assim, o primeiro critério de validação do tamanho do raio do entalhe foi obedecido, pois todos os raios foram menores que 30 μm e confirma-se que os

obtidos com tamanho menores que 20 μm fornecem em sua maioria menor dispersão.

Entre as cerâmicas estudadas, avaliou-se o tamanho do raio de acordo com o segundo critério somente para aquela que forneceu maior valor de K_{IC} . A amostra NYbSiC2000 foi analisada em microscópio eletrônico de varredura a fim de se encontrar o diâmetro característico. A micrografia da Figura 5.31 mostra que a placa hexagonal de α -SiC possuiu o maior tamanho entre os demais grãos da microestrutura, característico de crescimento de grão anormal no qual alguns grãos grandes crescem a custo de grãos mais finos e livres de tensão.

Figura 5.31 – Micrografia do NYbSiC2000 apresentando a placa hexagonal tida como o maior tamanho característico da microestrutura e ampliada em 20000 X.

Fonte: Arquivo pessoal.

A placa hexagonal ampliada em 50.000X, Figura 5.32, apresenta diâmetro de 5,75 μm , sendo este o valor do tamanho característico ou crítico da microestrutura. Portanto, a largura do entalhe para esta cerâmica deve ser igual ou menor que duas vezes 5,75 μm , ou seja, de 11,5 μm ($3,391 \mu\text{m}^{0,5}$) ou raio do entalhe de 11,5 μm dividido por dois, ou seja, de 5,75 μm ($2,398 \mu\text{m}^{0,5}$). Assim, o raio do entalhe deve ser o próprio diâmetro característico.

A Figura 5.28 (b) mostra através dos dados plotados para a cerâmica NYbSiC2000, que os entalhes produzidos não atenderam à este critério, pois o menor tamanho da raiz quadrada do raio de curvatura do entalhe foi maior que $2,398 \mu\text{m}^{0,5}$ levando à maiores valores de K_{IC} , e portanto, menos confiáveis. O mesmo ocorreu para os entalhes específicos com profundidade de 0,8mm e 1,0 mm apresentados na Figura 4.30 (b), pois o maior $r^{1/2}$ desse grupo de amostras foi de 3,01 e $2,86 \mu\text{m}^{0,5}$. Entretanto, o entalhe de 1,2 mm atendeu ao segundo critério, visto que os tamanhos dos raios foram da mesma magnitude, variando entre 2,06 – 2,40. Assim, fica evidente que quanto menor o tamanho do raio na ponta do entalhe, o atendimento aos critérios de validação de K_{IC} torna-se mais provável.

Figura 5.32 – Micrografia do NYbSiC2000 apresentando a placa hexagonal tida como o maior tamanho característico da microestrutura e ampliada em 50000 X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Com o objetivo de se avaliar o tamanho da profundidade dos entalhes, foi verificada a diferença dos valores de K_{IC} de um entalhe específico para outro. A Tabela 5.6 apresenta a razão entre o maior e o menor valor de K_{IC} obtidos com as

profundidades de entalhes iguais a 0,8 mm, 1,0 mm e 1,2 mm, ou seja, $K_{IC(0,8)}/K_{IC(1,0)}$, $K_{IC(1,0)}/K_{IC(1,2)}$ e $K_{IC(0,8)}/K_{IC(1,2)}$. A razão mais próxima de 1,0 indica que as duas profundidades consideradas possuem valores de K_{IC} muito próximos entre si e que há pouca influência da profundidade do entalhe nos valores de K_{IC} .

Tabela 5.6 – Razão entre os valores médios de K_{IC} obtidos com profundidades diferentes de entalhes.

Material	$K_{IC(0,8)}/K_{IC(1,0)}$	$K_{IC(1,0)}/K_{IC(1,2)}$	$K_{IC(0,8)}/K_{IC(1,2)}$
SiCDy1900	1,02	1,00	1,02
SiCDy1950	0,83	1,00	1,20
SiCYb1850	1,05	1,06	1,00
SiCYb2000	1,01	1,07	1,08

Os dados obtidos mostram que a discrepância é insignificante com valores muito próximos de 1,0. A amostra SiCDy1950 foi a exceção nesse caso pois apresentou razões de 0,83 e 1,2, e isso se deve ao fato de que as barras foram entalhadas com maior tempo e produziu os maiores raios na ponta do entalhe, levando ao aumento dos valores de K_{IC} , como foi observado anteriormente. Diante dos resultados das Tabelas 5.5 e 5.6 é possível afirmar que a faixa de profundidade do entalhe de 0,8 – 1,2 mm, adotada pela norma ISO 23146:2008 para garantir uma influência mínima das diferentes profundidades do entalhe na tenacidade à fratura, condiz com valores confiáveis de K_{IC} . Além disso, os entalhes de 1,2 mm de profundidade obtidos neste trabalho permitiram a menor dispersão de valores de K_{IC} e os menores raios produzidos em três cerâmicas dentre as quatro que foram estudadas.

Levando em consideração que os valores reais de K_{IC} obtidos experimentalmente são aqueles que estão dentro de uma região com os menores valores de $r^{1/2}$, os resultados apresentados nas Figuras 5.27 e 5.29 e nas Tabelas 5.4 e 5.5 mostram que os valores mais confiáveis de tenacidade à fratura para nível de projeto obtidos neste trabalho das cerâmicas processadas são de $2,98 \pm 0,04 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (SiCDy1900), $3,11 \pm 0,15 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (SiCDy1950), $2,58 \pm 0,19 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (SiCYb1850) e $3,39 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (SiCYb2000), os quais estão assinalados com asterisco na Tabela 4.4. Estes valores são próximos aos

valores confiáveis de K_{IC} obtidos pelo método SEVNB encontrados na literatura. Por exemplo, uma avaliação realizada para cinco carbetos de silícios de armadura sem microestrutura fina apresentaram K_{IC} entre 2,70 – 5,80 MPa.m^{1/2} para raios pequenos de aproximadamente 10 µm⁽¹⁰⁸⁾.

5.3.2.1 Tenacidade à fratura em água

A tenacidade à fratura é comumente determinada em ar, mas sabe-se que muitas vezes a fabricação de instrumentos e peças de carbetos de silício necessita de períodos relativamente longos, e que em algumas situações acabam sendo submetidos a ambientes onde a umidade nem sempre pode ser evitada.

Pode-se citar as seguintes aplicações do SiC em condições que exijam tensão por longo tempo e em ambientes úmidos: aplicações biomédicas tais como implantes ortopédicos, selos mecânicos em sistemas hidráulicos e barras utilizadas em incineradores para a produção de energia. Além disso, não se tem encontrado estudos de determinação de K_{IC} pelo método SEVNB de SiC SFL em meio úmido, mas somente a influência da taxa de carregamento na velocidade de crescimento lento de trinca de SiC SFL em água⁽³⁴⁾.

Com base nisso, ensaios de tenacidade à fratura pelo método SEVNB foram realizados neste trabalho com as amostras submersas em água, com o objetivo de avaliar o comportamento da cerâmica de SiC que exija aplicação em meio úmido.

As Figuras 5.33 e 5.34 apresentam os valores de K_{IC} determinados a partir de entalhes variáveis (0,8 – 1,2 mm) em função da raiz quadrada do raio na ponta do entalhe para os grupos de amostras flexionadas em água das cerâmicas NDySiC e NYbSiC, respectivamente. Observa-se que os entalhes das amostras que foram ensaiadas sob água foram todos menores que 20µm (< 4,5 µm^{0,5}), atendendo ao primeiro critério de avaliação da largura do entalhe.

A Figura 5.33 (a) e (b) mostra para NDySiC que à medida que aumenta $r^{1/2}$, os valores de K_{IC} não são afetados, fornecendo comportamento planar dos dados. Este comportamento também é observado na Figura 5.34 (a) para NYbSiC1850,

no entanto, ocorreu uma dispersão um pouco maior para o NYbSiC2000, como mostra a Figura 5.34 (b).

Figura 5.33 – Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ em água de SiCDy1900 (a) e SiCDy1950 (b), respectivamente.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.34 – Dependência de K_{IC} com $r^{1/2}$ em água de SiCYb1850 (a) e SiCYb2000 (b), respectivamente.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os valores médios de K_{IC} obtidos em água estão apresentados na Tabela 5.7, juntamente com os dados obtidos em ar compilados da Tabela 5.4 para comparação.

Tabela 5.7 – Valores médios de K_{IC} obtidos em ar e em água.

Material	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})		
	ar	água	queda (%)
NDySiC1900	3,43 ± 0,32	3,19 ± 0,04	7
NDySiC1950	3,11 ± 0,15	2,91 ± 0,10	6,43
NYbSiC1850	2,73 ± 0,19	2,66 ± 0,10	2,56
NYbSiC2000	3,55 ± 0,47	3,15 ± 0,16	11,26

Em meio aquoso ocorreu uma pequena diminuição da tenacidade à fratura para todas as cerâmicas. A justificativa para este fato está nos argumentos de que as cerâmicas de óxido são propensas ao crescimento lento de trincas por causa da corrosão sob tensão assistida por moléculas de água^(34, 120).

Isto tem sido facilmente inferido para os materiais que apresentam superfície polar, isto é, alguns planos dos materiais com ligações principalmente iônicas são mais sensíveis à água do que os materiais covalentes⁽¹²⁴⁾.

Considerando a porcentagem do caráter iônico (%CI) dos materiais produzidos neste trabalho, o valor encontrado utilizando a escala de Pauling para o Si – C é baixo, de 12%CI, indicando assim que os materiais sinterizados têm caráter covalente polar ou também dita de caráter predominantemente covalente. As ligações dos elementos Dy – O; Yb – O e Al – O referentes às fases formadas com os elementos ReAlO (Re = Dy, Yb) fornecem aproximadamente valores de 71%, 74% e 57% de caráter iônico, respectivamente. Com base nisso, é provável que a água tenha exercido alguma influência nas ligações com caráter iônico.

Durante o experimento a água difundiu na estrutura da cerâmica ao penetrar a partir da ponta da trinca durante o crescimento da trinca. Neste caso ocorre a difusão da água devido às elevadas tensões de tração na ponta da trinca que aumentam significativamente a velocidade de difusão⁽¹²³⁾.

Caso a molécula de água tenha hidrolisado as ligações mais fracas na ponta da trinca, as reações dissociativas que podem ter ocorrido na ponta da trinca, por analogia à reação apresentada na equação (3.31), foram as seguintes:

É possível que tenha ocorrido então os três estágios previstos na interação dissociativa na ponta da trinca, que são a adsorção de água pelas ligações Al–O, Dy–O e Yb–O, a reação com a água em que após a alta carga aplicada e estiramento das ligações ocorre transferência de prótons e elétrons, e finalmente o processo final de separação, em que as ligações terminais polares se repelem e completam o processo de ruptura das ligações.

Assim, a variação de energia livre de Gibbs ($-\Delta G$) atrelada às reações dissociativas que ocorrem entre a interface sólido-líquido na ponta da trinca devido ao ambiente úmido acaba por ser uma parcela contribuinte nas transformações do sistema de fratura, favorecendo a abertura da trinca. Esta condição exige menores cargas da máquina para a abertura da trinca, o que leva aos menores valores de K_{IC} , relação encontrada na equação (3.24) para o método SEVNB.

Tem-se afirmado ainda que as cerâmicas sinterizadas por fase líquida possuem uma transição complexa no contorno de grão, pois o estado interfacial de equilíbrio, que não satisfaz a definição de Gibbs de uma fase, permite no contorno de grão uma interface heterogênea, com diferenças em termos de estrutura, composição e propriedades. Um exemplo é a formação no seu contorno de grão de filmes intergranulares, que são filmes desordenados com escala nanométrica e que comparados aos grãos que estão em contato, são enriquecidos com impurezas⁽⁷⁰⁾.

Portanto, uma vez que as cerâmicas deste trabalho possuem caráter predominantemente covalente e que estas ligações são mais resistentes ao ataque corrosivo pela água, é muito provável que as cerâmicas tenham falhado na fronteira dos grãos de SiC, pois é a química de limite do grão que domina a sensibilidade à água⁽³⁴⁾.

Essa difusão da água pode ter causado a hidratação e enfraquecimento das forças de coesão entre os grãos, diminuindo a coesão nos contornos de grãos do SiC e então reduzindo a sua tenacidade à fratura. Além disso, as tensões de hidratação podem ter causado o aumento da tensão normal na superfície da trinca, levando ao aumento de K e resultando na propagação da trinca⁽¹⁴⁷⁾.

A Tabela 5.7 também apresenta a queda dos valores de K_{IC} obtidos em água em relação àqueles obtidos em ar. Nota-se que quanto maior foi o K_{IC} da

cerâmica, ou seja, a cerâmica suportou a maior carga exigida no início de ruptura em ar, maior também foi a influência da água, causando a maior perda de resistência no material.

Portanto, quanto mais as cerâmicas foram tenazes, a influência da água foi decisiva em promover a energia livre de Gibbs e favorecer a abertura da trinca, levando à maior queda nos valores de K_{IC} . A queda dos valores de K_{IC} mostra a necessidade de avaliar materiais cerâmicos nos meios em que serão submetidos a trabalho.

5.3.3 Módulo de ruptura e módulo de Weibull

Os valores médios dos módulos de ruptura obtidos por ensaio de flexão estão apresentados na Tabela 5.8 para as cerâmicas produzidas neste trabalho. A configuração de três pontos foi utilizada para as quatro cerâmicas, e a configuração de quatro pontos foi adotada também para as cerâmicas sinterizadas na maior temperatura para efeito de comparação.

Tabela 5.8 – Módulo de ruptura obtido por flexão em 3 pontos e 4 pontos de cerâmicas de SiC aditivadas com Re_2O_3 (Re = Dy, Yb) e sinterizadas por 2 horas.

Material	Módulo de Ruptura (MPa)		
	3 pontos	4 pontos	queda (%)
NDySiC1900	552± 125		
NDySiC1950	611± 103	482 ± 90	21,11
NYbSiC1850	317 ± 35		
NYbSiC2000	638± 97	431± 71	32,44

O módulo de ruptura obtido em 3 pontos variou entre 317 – 638 MPa, enquanto que em 4 pontos foi de 431 e 482 MPa. É mais comum encontrar na literatura resultados para ensaio realizado em 4 pontos. Em dois estudos o

módulo de ruptura variou entre 142 – 424 MPa para o SiC sinterizado via fase líquida, com os maiores valores próximos ao encontrado neste trabalho ^(86, 64).

A cerâmica NDySiC ensaiada sob flexão em 3 pontos apresentou resistência à flexão de 552 MPa quando sinterizada a 1900°C, e teve um aumento para 611 MPa quando a sinterização ocorreu a 1950°C.

A cerâmica NYbSiC foi a que teve a menor resistência quando sinterizada a 1850°C, de 317 MPa, mas quando sinterizada a 2000°C, foi possível obter a maior resistência entre todas as demais cerâmicas, de 638 MPa.

Os valores confiáveis de tenacidade à fratura, marcados com asteriscos na Tabela 5.4, mostram que a cerâmica mais tenaz aditivada com disprósio foi aquela sinterizada a 1950°C, e com itérbio, a 2000°C.

Esses valores de K_{IC} mostram uma relação direta com os valores de resistência à flexão, relação também encontrada na literatura para SiC sinterizado com Al_2O_3/Y_2O_3 em que grãos bem pequenos foram responsáveis para a menor resistência e menor K_{IC} ; e para as cerâmicas de AlN sinterizadas com Re_2O_3 (Re = Y, La, Sm) sugerindo fortalecimento da cerâmica devido ao melhoramento da tenacidade ^(148, 150).

Verificou-se grande diferença nos valores de carga de ruptura quando se aplicou flexão em 3 e 4 pontos. Para NDySiC1950 ocorreu queda da resistência à flexão de 21,12% e para NYbSiC2000 a queda foi maior, de 32,45%.

O motivo relacionado a tal fenômeno está relacionado à heterogeneidade intrínseca da cerâmica e ao modo da carga aplicada.

A carga aplicada no ensaio de flexão em 3 pontos é pontual, ou seja, a aplicação da carga máxima ocorre no centro da distância entre os apoios, enquanto que a carga aplicada no ensaio de flexão em 4 pontos ocorre em dois pontos equidistantes dos apoios, o que considera um volume maior da amostra em relação à 3 pontos, como foi apresentado na Figura 3.23.

Há maior probabilidade de se encontrar mais defeitos e, portanto, menor resistência, devido ao maior volume submetido ao carregamento em 4 pontos do que em 3 pontos.

Os valores dos módulos de ruptura obtidos no ensaio de resistência à flexão das amostras foram tratados matematicamente a fim de se determinar a função correspondente à reta de regressão linear dos ensaios realizados sendo

que $\ln(\sigma_r)$ é o eixo das abscissas e $\ln[\ln 1/(1-F)]$ o eixo das ordenadas e obter a inclinação da curva que é o módulo de Weibull (m).

As curvas de distribuição de Weibull estão apresentadas nas Figuras 5.35 – 5.38 para NDySiC1900, NDySiC1950, NYbSiC1850 e NYbSiC2000 flexionadas em 3 pontos e na Figura 5.39 para as amostras NDySiC1950 (a) e NYbSiC2000 (b) flexionadas em 4 pontos.

Com as curvas de Weibull também estão apresentados os valores de σ_0 que é a tensão de ruptura característica ou intrínseca onde a probabilidade de falha é igual a 63,2%; σ_{max} que é a maior tensão de ruptura que o material suportou e R que é coeficiente de correlação linear de Pearson. Os valores de m e de σ_0 foram obtidos a partir da inclinação e interceptação do eixo y.

Os gráficos mostram que quanto mais as retas linearizadas se deslocam para direita, maior deve ser a resistência do material, confirmando os maiores valores de resistência para NDySiC1950 e NYbSiC2000.

Os valores encontrados para os coeficientes angulares das retas representam os módulos de Weibull (m), e quanto maior m , mais homogêneos são os resultados, pois há uma menor dispersão entre os resultados dos ensaios e, portanto, maior a reprodutividade de produção.

O valor de m variou entre 5,07 a 10,97, que estão de acordo com a faixa de valores típicos, de 3 a 12, encontrados para materiais cerâmicos ^(149, 120). A diferença dos valores de m para o SiC sinterizado com o mesmo aditivo também apresentou uma diferença significativa.

O NDySiC teve m igual a 5,07 e 6,93 quando sinterizado a 1950°C e 1900°C, respectivamente.

Essa dispersão na resistência do material, com baixos valores de m , resulta em menor confiabilidade e maior inconsistência de dados de projeto, e isto se devem principalmente à não homogeneidade do material, como: variação no tamanho dos defeitos e às possíveis tensões residuais decorrentes da retração anisotrópica durante o resfriamento ⁽¹³⁶⁾.

Figura 5.35 – Distribuição de Weibull da resistência de NDySiC1900 flexionada em 3 pontos.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.36 – Distribuição de Weibull da resistência de NDySiC1950 flexionada em 3 pontos.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.37 – Distribuição de Weibull da resistência de NYbSiC1850 flexionada em 3 pontos.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5.38 – Distribuição de Weibull da resistência de NYbSiC2000 flexionada em 3 pontos.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os maiores valores de m para o NYbSiC indicaram a maior reprodutividade de produção desta cerâmica.

O NYbSiC1850 teve maior valor de m , igual a 10,97. Este resultado mostra que estatisticamente os valores de módulo de ruptura são bem confiáveis para esta cerâmica e que a relação de m não é necessariamente direta com o valor de resistência, mas sim com a homogeneidade de defeitos presentes no corpo. Provavelmente os defeitos presentes no NYbSiC1850, como por exemplo os poros, estavam mais bem distribuídos no corpo cerâmico em relação às demais cerâmicas. O NYbSiC2000 além de apresentar a maior resistência, também apresentou um bom valor do módulo de Weibull, de 7,92.

Uma vez que o material submetido ao ensaio de flexão não possui defeito produzido (entalhe), a origem da fratura se deu na região existente no material que continha o defeito crítico levando à formação de regiões características de fratura. As Figuras 5.39 e 5.40 apresentam uma micrografia da superfície de fratura obtida para uma das amostras de NDySiC1900 e NYbSiC2000, respectivamente.

Observou-se que existem três regiões distintas e que estiveram presentes também nas demais cerâmicas. A primeira (1) refere-se à uma região com textura heterogênea mais pronunciada e localizada no centro da amostra, nas linhas de ramificação das trincas conhecida como *hackle*. A segunda (2) refere-se à região em que ocorreu a formação de uma curva ou linha característica de ensaio de flexão dos materiais, conhecida como *compression curl*. A terceira (3) é referente à uma região no lado de compressão da amostra, após a *compression curl*.

Verificou-se que o modo de fratura ocorreu de modo semelhante, com origem da trinca no lado de tração da amostra e propagação de maneira catastrófica através do corpo-de-prova. Com uma ampliação de 50X, foi possível observar nas amostras NDySiC1900, NDySiC1950 e NYbSiC2000, a ramificação das trincas e a presença de *cone cracks*. Devido à maior fragilidade do NYbSiC1850, a superfície de fratura apresentou-se menos irregular, sem a presença de *cone crack*, enquanto que ocorreu efeito pronunciado de *cone cracks* para o NYbSiC2000 formando uma superfície mais rugosa. Além disso, ocorreu que muitas amostras do NYbSiC2000 quebraram em 3-5 partes devido à maior resistência à flexão desta cerâmica, sugerindo maior energia de fratura devido ao mecanismo de deflexão de trinca ⁽¹³⁷⁾.

Figura 5.39 – Superfície de fratura ilustrativa para as demais cerâmicas NDySiC processadas neste trabalho.

Figura 5.40 – Superfície de fratura ilustrativa para as demais cerâmicas NYbSiC processadas neste trabalho.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 5.41 apresenta as curvas de distribuição de Weibull das cerâmicas flexionadas em quatro pontos de NDySiC1950 (a) e NYbSiC2000 (b).

Figura 5.41 – Distribuição de Weibull da resistência das amostras NDySiC1950 (a) e NYbSiC2000 (b) flexionadas em 4 pontos.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados mostram que as amostras quando foram flexionadas em 4 pontos, forneceram o módulo de Weibull um pouco menor de quando flexionadas em 3 pontos.

O valor de m caiu de 6,93 para 6,48 para NDySiC1950 e de 7,92 para 7,04 para NYbSiC2000. Isto confirma o que foi abordado sobre a influência do tipo de distribuição das cargas de flexão, de que o volume de distribuição de tensão no

ensaio em 4 pontos por ser maior em relação ao ensaio em 3 pontos, favorece a probabilidade de encontrar o maior número de defeitos e maior heterogeneidade ao sofrer esforço, levando aos menores valores de m .

Uma vez que as cerâmicas de carbeto de silício possuem o fator peso como relevante em muitas aplicações que exijam materiais leves, uma característica importante para a avaliação do uso do material é a resistência específica, que pode ser obtida pela razão entre a resistência mecânica do material e a sua massa específica e confrontada com os valores de m . A Tabela 5.9 apresenta os valores de resistência específica dos materiais avaliados neste trabalho.

Tabela 5.9 – Valores da resistência específica dos materiais estudados.

Material	ρ (g/cm ³)	Módulo de Weibull (m)		Resistência característica (MPa)		Resistência específica (MPa/g.cm ⁻³)		Resistência específica x10 ⁵ (N.m/kg)	
		3 ptos	4ptos	3 ptos	4ptos	3ptos	4ptos	3ptos	4ptos
NDySiC ₁₉₀₀	3,43	5,07		598		174,3		1,7	
NDySiC ₁₉₅₀	3,45	6,93	6,48	663	501	192,1	145,2	1,9	1,4
NYbSiC ₁₈₅₀	3,22	10,97		325		101		1,0	
NYbSiC ₂₀₀₀	3,32	7,92	7,04	684	454	206	136,7	2,0	1,3

Dentre as cerâmicas ensaiadas em três pontos, verifica-se que o crescimento de grãos de NDySiC1950 e NYbSiC2000 foram determinantes para as maiores resistências específicas. Essas duas cerâmicas apresentaram valores próximos entre si, de 1,9 e 2,0 x 10⁵ N.m/kg, respectivamente.

Ocorre que, ao se avaliar o carregamento em 4 pontos, o NDySiC1950 passa a ter o maior valor, de 1,4 x 10⁵ N.m/kg e o NYbSiC2000, de 1,3 x 10⁵ N.m/kg. No entanto, tem-se reconhecido que, para uma boa concepção mecânica, uma redução da dispersão dos dados de resistência, ou seja, o aumento de m pode ser mais relevante do que um pequeno aumento da resistência característica⁽¹⁴⁹⁾. Assim, a cerâmica NYbSiC2000 por ter maior valor de m entre as processadas neste trabalho, torna-se mais confiável e interessante para aplicações em que essa característica possa ser explorada.

As propriedades mecânicas dureza, tenacidade à fratura pelo método da barra entalhada e módulo de ruptura das cerâmicas NDySiC1950 e NYbSiC2000

foram muito próximas ao carbetto de silício EKasic®, material técnico sinterizado e produzido pela ESK Ceramics GmbH & Co. KG, uma companhia 3M. As aplicações individuais para esses tipos de SiC incluem hidrociclones, trocadores de calor, bombas e selos mecânicos, bicos, protetores de termopar, anéis e válvulas. Os tipos EKasic® C, P e G, que têm propriedades mecânicas que permitem serem aplicados em ambientes corrosivos e sistemas de fricção e lubrificação, são os que mais se assemelham com as cerâmicas processadas e avaliadas neste trabalho ^(151, 152).

6 CONCLUSÕES

Nesta tese, a sinterização via fase líquida de SiC aditivado com AlN/Dy₂O₃ e AlN/Yb₂O₃ possibilitou obter cerâmicas com propriedades mecânicas que dependeram do tipo de aditivo utilizado, da temperatura de sinterização e do ambiente de trabalho.

O uso de placa de SiC como substrato para o teste de molhabilidade mostrou ser adequado para ser usado como referência ao molhamento do SiC pelos aditivos líquidos formadores de fase líquida durante a sinterização.

As composições mássicas de 5% e 10% acima e abaixo do suposto ponto eutético do diagrama de fases do sistema AlN-Re₂O₃ como candidatos a aditivos proporcionaram um espalhamento excelente sobre a placa de SiC, tendo sido obtidos ângulos de contato menores que 10°.

A fusão dos sistemas de aditivos foi em função da composição mássica, tendo ocorrido em menores temperaturas para AlN/Dy₂O₃ e em maiores temperaturas para AlN/Yb₂O₃.

Com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu o crescimento dos grãos e o aumento da densidade relativa. As amostras na forma de pastilhas densificaram mais em relação às barras prismáticas devido à taxa de evaporação diferenciada por causa da diferença de geometria das amostras.

Os sistemas de aditivos mostraram que as terras raras assemelham-se quanto à morfologia dos grãos, com forma mais equiaxial para os menores grãos e a presença de placas hexagonais características de α -SiC mais desenvolvidas a partir de 1900°C.

O método SEVNB mostrou ser adequado para a obtenção de valores confiáveis de K_{IC} se os tamanhos dos raios da ponta dos entalhes para um grupo de amostras sejam de até 20 μ m e estejam dentro de uma região *plateau*.

Verificou-se que para uma pequena faixa de tamanho de raios ainda assim pode ocorrer certa dispersão nos valores de K_{IC} e que foi possível diminuí-la quando os entalhes foram realizados com profundidade específica de 1,2 mm.

Os valores confiáveis de K_{IC} das cerâmicas processadas nesta tese apresentaram o entalhe produzido com o menor tamanho de raio, garantindo a maior tensão concentrada na ponta da trinca.

As cerâmicas com o maior tamanho de grão associado à alta dureza foram determinantes para retardar a propagação da trinca por deflexão pelo contorno de grão, justificando a sua maior tenacidade à fratura.

As maiores resistências à flexão podem ser atribuídas aos maiores valores do fator de intensidade de tensão crítica e à menor porosidade no corpo cerâmico. Ocorreu a presença de *cone cracks* de forma pronunciada para as cerâmicas com as maiores resistências características.

Quando as cerâmicas foram ensaiadas em ambiente úmido, apresentaram queda na tenacidade à fratura devido à interação dissociativa na ponta da trinca entre a água e as ligações com caráter iônico das fases secundárias e a provável falha na fronteira dos grãos.

O estudo realizado nesta tese contribuiu com dados para os próximos trabalhos a serem realizados com o método SEVNB, entretanto, mais esforços são necessários para o aprimoramento desta técnica de avaliação da tenacidade de cerâmicas finas.

REFERÊNCIAS

1. RASHED, A. H. **Properties and characteristics of silicon carbide**. Texas: POCO Graphite Inc., 2002. 19 p.
2. ABDERRAZAK, H.; HMIDA, E. S. B. H. Silicon carbide: synthesis and properties. In: GERHARDT, Rosario. **Properties and applications of silicon carbide**. Croatia: InTech, 2011. p. 361 – 388.
3. IZHEVSKYI, V. A. ; GENOVA, L. A. ; BRESSIANI, J. C. ; BRESSIANI, A. H. A. Review article: Silicon carbide. Structure, properties and processing. **Cerâmica**, v. 46, p. 1 – 28, 2000.
4. Disponível em: <http://www.surface-structure-growth.unimo.it/politipi.htm>. Acesso em: 5 nov. 2011.
5. PEARSON's Crystal Data (PCD). Bonn: Crystal Impact. Disponível em: www.crystalimpact.de/pcd. Acesso em: 31 jul. 2013.
6. DRESSLER, W., RIEDEL, R. Progress in silicon-carbide non-oxide structural ceramics. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.15, n. 1 – 3, p. 13 – 47, 1997.
7. WU, L.; CHEN, Y.; JIANG, Y.; LU, Y.; HUANG, Z. Liquid Phase Sintering of silicon carbide with AlN-Re₂O₃ additives. In: GERHARDT, Rosario. **Properties and applications of silicon carbide**. Croatia: InTech, 2011. p. 457 – 468.
8. RICHERRSON, D.; RICHERRSON, D. W.; LEE, W. E. **Modern ceramic engineering**. Flórida: CRC Press, 2005. 728 p.
9. JONGHE, L. C; RAHAMAN, M. N. Sintering of ceramics. In: SOMIYA, S. (Ed.). **Handbook of advanced ceramics**. Amsterdam: Elsevier, 2003, cap. 4, p. 187 – 264.
10. GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1 – 39, 2009.
11. BARSOUM, M. **Fundamentals of ceramics**. New York: McGraw-Hill, 1997. 668 p.
12. KINGERY, W. D. Sintering in the presence of a liquid phase. In: _____. **Ceramic fabrication process**. New York: John Wiley & Sons, 1958. p. 131 – 146.
13. MOTTA, F. V; BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P. Wetting behaviour of SiC ceramics Part I. E₂O₃/Al₂O₃ additive system. **Materials Letters**, v. 58, p. 2805 – 2809, 2004.

14. LEE, H., NAM, S., HAHN, B. Joining of silicon carbide using MgO-Al₂O₃-SiO₂ filler. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 5007 – 5014, 1998.
15. LI, J.; HAUSNER, H. Wetting and adhesion in liquid silicon ceramic system. **Materials Letters**, v. 14, p. 329 – 332, 1992.
16. DEUSTCHES INSTITUT FÜR NURMING. DIN 51730: Testing of solid fuels – determination of fusibility of fuel ash. German, 1984.
17. BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P.; MOTTA, F. V.; BORMIO-NUNES, C. Wetting behaviour of Y₂O₃/AlN additive on SiC ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3881 – 3886, 2006.
18. TAGUCHI, S. P.; MOTTA, F. V.; BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S. Wetting behaviour of SiC ceramics Part II — Y₂O₃/Al₂O₃ and Sm₂O₃/Al₂O₃. **Materials Letters**, v. 58, p. 2810 – 2814, 2004.
19. RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P.; MOTTA, F. V.; BALESTRA, R. M. The wettability of SiC ceramics by molten E₂O₃(ss)/AlN (E₂O₃(ss) = solid solution of rare earth oxides). **Ceramics International**, v. 33, p. 527 – 530, 2007.
20. IMAGEJ. Image processing and analysis in Java. Version 1.45s. Disponível em <<http://rsbweb.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 23 de ago. 2012.
21. DA SILVA, J. A.; MORESCHI, B.; GARCIA, G.; RIBEIRO, S. Wettability of silicon carbide ceramic by Al₂O₃/Dy₂O₃ and Al₂O₃/Yb₂O₃ systems. **Journal of rare earths**, v. 31, n. 6, p. 634, jun., 2003.
22. TAGUCHI, S.; BALESTRA, R.; GARCIA, G.; RIBEIRO, S. Spontaneous infiltrations of compound systems of Y₂O₃, Sm₂O₃, RE₂O₃, Al₂O₃ and AlN in SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 36, p. 9 – 14, 2010.
23. GARCIA, G.; RIBEIRO, S. Estudo da viabilidade de obtenção de cerâmicas de SiC por infiltração espontânea de misturas eutéticas de Y₂O₃-AlN, Y₂O₃-Al₂O₃, R₂O₃-AlN. **Cerâmica**, v.54, n. 330, 2008.
24. TAGUCHI, S.; RIBEIRO, S.; BALESTRA, R.; RODRIGUES, D. Infiltration of Al₂O₃/Y₂O₃ and AlN/Y₂O₃ mixes into SiC preforms. **Materials Science and Engineering A**, v. 454 – 455, p. 24 – 29, 2007.
25. LIU, J.; GERMAN, R. M. Microstructure effect on dihedral angle in liquid-phase sintering. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32 A, p. 165 – 169, 2001.
26. WOLSKI, K.; LAPORTE, V. Grain boundary diffusion and wetting in the analysis of intergranular penetration. **Materials Science and Engineering A**, v. 495, n. 1 – 2, p. 138 – 146, 2008.

27. GERMAN, R. M. **Liquid phase sintering**. New York: Springer Science, 2013, 244 p.
28. GERMAN, R. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley, 1996. 550 p.
29. ZAPATA-SOLVAS, E.; BONILLA, S.; WILSHAW, P.; TODD, R. Preliminary investigation of flash sintering of SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 2811 – 2816, 2013.
30. KINGERY, W. D.; BOWEN, D. R. **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley, 1976. 1032 p.
31. NISHINAGA, T. **Handbook of crystal growth: fundamentals**. Tokyo: Elsevier, 2014, 1214 p.
32. DESHPANDE, S. A; BHATIA, T.; XU, H.; PADTURE, N. P.; ORTIZ, A. L.; CUMBRERA, F. L. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC : Part II, effects of planar defects and seeds in the starting powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1585 – 1590, 2001.
33. WADE, J.; GHOSH, S.; CLAYDON, P.; WU, H. Contact damage of silicon carbide ceramics with different grain structures measured by Hertzian and Vickers indentation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 1725 – 1736, 2015.
34. NASIRI, N. AL; NI, N.; SAIZ, E.; CHEVALIER, J.; GIULIANI, F.; VANDEPERRE, L. J. Effect of microstructure and grain boundary chemistry on slow crack growth in silicon carbide at ambient conditions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 2253 – 2260, 2015.
35. OMORI M., TAKEI H. Preparation of pressureless-sintered SiC-Y₂O₃-Al₂O₃. **Journal of Materials Science**, v. 23, p. 3744 – 3749, 1988.
36. GUANMING , Q.; XIKUN, L.; TAI, Q.; HAITAO, Z.; HONGHAO, Y.; RUITING, M. Application of rare earths in advanced ceramic materials. **Journal of Rare Earths**, v. 25, p. 281 – 286, 2007.
37. DEFESANET. **Minerais:** terras raras. Brasil, 2014. Disponível em: <<http://www.defesanet.com.br/tecnologia/noticia/17223/Minerais---Terras-Raras>>. Acesso em: 01 jul. 2015.
38. TECNICO E MINERAÇÃO. **Terras raras:** mercado e suas aplicações. Brasil, 2014. Disponível em: <<http://tecnicoemineracao.com.br/o-mercado-dos-elementos-terras-raras-e-suas-aplicacoes>>. Acesso em: 01 jul. 2015.
39. VALOR ECONOMICO. **Mercado de terras-raras atinge equilíbrio e preços se acomodam**. Brasil, 2012. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/2780082/mercado-de-terras-raras-atinge-equilibrio-e-precos-se-acomodam>>. Acesso em: 01 jul. 2015.

40. NOVIYANTO, A., HAN, S-W., YU, H-W., YOON, D-H. Rare-earth nitrate additives for the sintering of silicon carbide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15–16, p. 2915 – 2923, 2013.
41. IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Liquid Phase Sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 131 – 138, 2000.
42. NEGITA, K. Ionic radii and electronegativities of effective sintering aids for Si₃N₄ ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, v. 4, p. 417 – 418, 1985.
43. 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.
44. NOVIYANTO, A., YOON, D-H. Metal oxide additives for the sintering of silicon carbide: reactivity and densification. **Current Applied Physics**, v. 13, p. 287 – 292, 2013.
45. NEHER, R., HERRMANN, M., FABRICHNAYA, O., PAVLYUCHKOV, D., SEIFERT, H. Liquid phase formation in the system AlN–Al₂O₃–Y₂O₃. Part I: experimental investigations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 2447 – 2455, 2013.
46. 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.
47. MANOJ KUMAR, B. V., KIM, Y.-W., LIM, D.-S., SEO, W.S. Influence of small amount of sintering additives on unlubricated sliding wear properties of SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3599 – 3608, 2011.
48. WU LANER, CHEN YUHONG, JIANG YONG, HUANG ZHENKUN. Liquid sintering of SiC with AlN– Re₂O₃ Additives. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, v. 36, p. 593-596, 2008.
49. YE, H.; RIXECKER, G.; HAUG, S.; ALDINGER, F. Compositional identification of the intergranular phase in liquid phase sintered SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2379–2387, 2002.
50. KIM, Y-W. High-Temperature Strength of Liquid-Phase-Sintered SiC with AlN and Re₂O₃ (RE = Y, Yb). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p. 1007–1009, 2002.
51. CHOI, H-J.; LEE, J-G. Oxidation Behavior of Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide with Aluminum Nitride and Rare-Earth Oxides (Re₂O₃, where Re = Y, Er, Yb). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p. 2281–86, 2002.

52. MAGNANI, G.; ANTOLINI, F.; BEAULARDI, L.; BURRESI, E.; COGLITORE, A.; MINGAZZINI, C. Sintering, high temperature strength and oxidation resistance of liquid-phase-pressureless-sintered SiC–AlN ceramics with addition of rare-earth oxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2411 – 2417, 2009.
53. LIM, K-Y.; KIM, Y-W.; KIM, K. J. Electrical properties of SiC ceramics sintered with 0.5 wt% AlN–RE₂O₃ (RE = Y, Nd, Lu). **Ceramics International**, v. 40, p. 8885 – 8890, 2014.
54. STRECKER, K.; HOFFMANN, M. J. Effect of AlN-content on the microstructure and fracture toughness of hot-pressed and heat-treated LPS-SiC ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 6, p. 801 – 807, 2005.
55. JEUTTER, A. **Untersuchung der Phasenbeziehungenim System Aluminiumoxid-Yttriumoxid**. Thesis (MSc). University of Stuttgart, Germany, 1993.
56. MEDRAJ, M.; HAMMOND, R.; PARVEZ, M. A.; DREW, R. A. L.; THOMPSON, W. T. High temperature neutron diffraction study of the Al₂O₃–Y₂O₃ system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3515 – 3524, 2006.
57. KIM, Y-W. Heat-Resistant Silicon Carbide with Aluminum Nitride and Erbium Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 2060 – 2064, 2001.
58. STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; OBERACKER, R.; HOFFMANN, M. J. Influence of microestructural variation on fracture toughnees of LPS-SiC ceramics. **International Journal Refractory Metals & Hard Materials**, v. 22, p. 169-175, 2004.
59. HU, J., XIAO, H., GUO, W., LI, Q., XIE, W., ZHU, B. Effect of AlN–Y₂O₃ addition on the properties and microstructure of in-situ strengthened SiC–TiB₂ composites prepared by hot pressing. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 1065 – 1071, 2014.
60. LIANG, H.; YAO, X.; LIU, X.; HUANG, Z. The effect of powder bed on the liquid phase sintering of α -SiC. **Materials and Design**, v. 56, p. 1009 – 1013, 2014.
61. KWANG-YOUNG, L., YOUNG-WOOK, K., TOSHIYUKI, N., WON-SEON, S. High temperature strength of silicon carbide sintered with 1 wt.% aluminum nitride and lutetium oxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 345 – 350, 2013.
62. RIBEIRO, S.; RIBEIRO, G. C.; OLIVEIRA, M. Properties of SiC ceramics sintered via liquid phase using Al₂O₃-Y₂O₃, Al₂O₃-Yb₂O₃ and Al₂O₃-Dy₂O₃ as additives: comparative study. **Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 525 – 529, 2015.
63. LIU, C-Y., TUAN, W-H., CHEN, S-C. Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide. **Ceramics International**, v. 39, p. 8253 – 8259, 2013.
64. KOVALČÍKOVÁ, A., DUSZA, J., ŠAJGALÍK, P. Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 11, p. 2387 – 2394, 2009.

65. ZHANG, Y., HU, M., QIN, X., SONG, X. The influence of additive content on microstructure and mechanical properties on the Csf/SiC composites after annealed treatment. **Applied Surface Science**, v. 279, p. 71 – 75, 2013.
66. NOVIYANTO, A., YOON, D-H. Rare-earth oxide additives for the sintering of silicon carbide. **Diamond & Related Materials**, v. 38, p. 124 – 130, 2013.
67. JULY, P. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas : uma revisão. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, jul/set, 2014.
68. KIRCHNER, H. P. **Strengthening of ceramics**: treatments, tests, and design applications. New York: Marcel Dekker, 1979. 242 p.
69. ANDERSON, T. L. **Fracture mechanics**: fundamentals and applications. New York: Taylor & Francis, 2005. 621 p.
70. CANTWELL, P. R.; TANG, M.; DILLON, S. J.; LUO, J.; ROHRER, G. S.; HARMER, M. P. Grain boundary complexions. **Acta Materialia**, v. 62, p. 1 – 48, 2014.
71. GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. Ensaio de tenacidade à fratura. In:____. **Ensaaios dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000, p. 165-178.
72. STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; HOFFMANN, M. J. Fracture toughness measurements of LPS-SiC: A comparison of the indentation technique and the SEVNB method. **Materials Research**, v. 8, n. 2, p. 121 – 124, 2005.
73. QUINN, G. D. **The fracture toughness round robins in VAMAS**: What we have learned – Fracture resistance testing monolithic and composite brittle materials, ASTM 1409. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2002.
74. SCHERRER, S. S.; DENRY, I. L.; WISKOTT, H. W. A. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. **Dental Materials**, v. 14, p. 246 – 255, 1998.
75. CALDERON-MORENO, J. M.; POPA, M. Fracture toughness anisotropy by indentation and SEVNB on tetragonal PZT polycrystals. **Materials Science and Engineering A**, v. 319-321, p. 692 – 696, 2001.
76. ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 64, p. 533 – 538, 1981.
77. CHANTIKUL, P.; ANSTIS, G. R.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 64, p. 539 – 543, 1981.

78. KÜBLER, J. J., **Fracture toughness of ceramics using the SEVNB method**: From preliminary study to a Standard Test Method, Fracture testing of monolithic and composite brittle materials, ASTM STP 1409. West Conshohocken : American Society for Testing and Materials, 2002.
79. GOGOTSI, G. A. Crack resistance of ceramics and composites with ceramic matrix (SEVNB method). **Ogneupory I Technicheskaya Keramika**, v. 11, p. 7 – 13, nov., 1998.
80. SÁ, M. C. C.; MORAES, B.; ELIAS, C. N.; FILHO, J. D.; OLIVEIRA, L. G. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 643 – 649, 2004.
81. SANTOS, L. A.; SOUZA, R. C.; SANTOS, C.; STRECKER, K.; SANTOS, F. A.; RIBEIRO, S.; OBERACKER, R. Tenacidade à fratura de cerâmicas óxidas – avaliação de diferentes métodos de determinação. In: CONGRESSO DA ABM, 64, 2009, Belo Horizonte - Brasil. **Anais...São Paulo: ABM**, 2009. 1 CD-ROM.
82. DIAS, A. M. S. ; MIRANDA, J. S.; GODOY, G. C. Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro. **Revista Matéria**, v.14, n. 2, p. 869 – 877, 2009.
83. CHOI, S. R.; GYEKENYESI, J. P. Assessments of fracture toughness of monolithic ceramics – SEPB versus SEVNB methods. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRACTURE COSPONSORED BY ICF, ESIS, and ASTM, 11, 2005, Turin – Italy. **Anais...EUA: NASA – National Aeronautics and Space Administration**, 2006.
84. TORRES, Y.; CASELLAS, D.; ANGLADA, M.; LLANES, L. Fracture toughness evaluation of hardmetals: influence of testing procedure. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 19, p. 27 – 34, 2001.
85. QUINN, G. D.; BRADT, R. C. On the Vickers indentation fracture toughness test. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 3, p. 673 – 680, 2007.
86. GOGOTSI, G., MUDRIK, S., GALENKO, V. Evaluation of fracture resistance of ceramics: Edge fracture tests. **Ceramics International**, v. 33, n. 3, p. 315 – 320, 2007.
87. WANG, H.; PALLAV, P.; ISGO, G.; FEIZER, A. Fracture toughness comparison of three test methods with four dental porcelains. **Dental Materials**, v. 23, p. 905 – 910, 2007.
88. GOGOTSI, G. A. Fracture of ceramics and ceramic composites. **Ceramics International**, v. 29, p. 777 – 784, 2003.
89. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 1421-09**. Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature, 2009. 32 p.

90. AWAJI, H.; WATANABE, T.; SAKAID, Y.; NAKAGAWA, H. Fracture toughness measurements of ceramics by V notch technique. **Ceramics International**, v. 18, p. 11 – 17, 1992.
91. ROCHA, C. V. ; COSTA, C. A. Fracture toughness of Si_3N_4 processed by gas pressure sintering and hot pressing. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 143 – 146, 2006.
92. DAMANI, R.; GSTREIN, R.; DANZER, R. Critical notch-root radius effect in SENB-S fracture toughness testing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p. 695 – 702, 1996.
93. YAN, J.; DAGA, A.; KUMAR, R.; MECHOLSKY, J.J. Fracture toughness and work of fracture of hydrated, dehydrated, an dashed bovine bone. **Journal Biomechanics**, v. 41, p. 1929 – 1936, 2008.
94. QUINN, J. B.; SUNDAR, V.; LLOYD, I. K. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. **Dental Ceramics**, v. 19, p. 603 – 611, 2003.
95. DAMANI, R. J.; SCHSTER, C.; DANZER, R. Polished notch modification of SENB-S fracture toughness testing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 7, p. 1685 – 1689, 1997.
96. GOGOTSI, G. A. Criteria of ceramics fracture (edge chipping and fracture toughness tests). **Ceramics International**, v. 39, p. 3293 – 3300, 2013.
97. MIZUNO, M.; KON, J-i. **Fracture toughness measurement of ceramic matrix composite**. Japan: 1997. VAMAS Report, n. 32,
98. KUEBLER, J. **Fracture toughness of ceramics using the SEVNB method; Round robin**. Switzerland: 1999. VAMAS Report, n. 37, TWA3, ESIS Report D2-99, EMPA, CH-8600 Duebendorf.
99. AWAJI, H., WATANABE, T., SAKAIDA, Y., NAKAGAWA, H. Fracture toughness measurements of ceramics by V notch technique. **Ceramics International**, v. 18, n. 1, p. 11 – 17, 1992.
100. GOGOTSI, G. A. Fracture toughness studies on V-notched ceramic specimens. **Strength of Materials**, v. 32, n. 1, p. 81 – 85, 2000.
101. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 23146**: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics – Single-edge V-notch beam (SEVNB) method, 2008.
102. FETT, T. Influence of a finite notch root radius on fracture toughness. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 543 – 547, 2005.

103. ZHAO, W.; PENG, C.; LV, M.; BAI, M.; RAON, P. Effect of notch depth on fracture toughness of Y-TZP and determination of its actual value. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 869 – 872, 2015.
104. FISCHER, H.; WAINDICH, A.; TELLE, R. Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens on fracture toughness testing results. **Dental Materials**, v. 24, p. 618 – 622, 2008.
105. MIRANDA, C. A. J.; ANDRADE, A. H. P. Sobre o método das funções de ponderação na determinação de K. In: CONFERENCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 1996, Rio de Janeiro - Brasil. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/1996/03863.pdf>. Acesso em: 02 ago. 2015.
106. FETT, T. Notch effects in determination of fracture toughness and compliance. **International Journal of Fracture**, v. 72, p. R27 – R30, 1995.
107. ZHAO, W.; RAO, P.; LING, Z. A new method for the preparation of ultra-sharp V-notches to measure fracture toughness in ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 4059 – 4062, 2014.
108. MORRELL, R. Fractography and fracture toughness measurement. **Key Engineering Materials**, v. 409, p. 17 – 27, 2009.
109. ÖZCOBAN, H.; JELITTO, H.; SCHNEIDER, G. Influence of finite notch root radius and optically determined crack length on the measured fracture toughness of brittle materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 1579 – 1583, 2010.
110. CAROLAN, D., ALVEEN, P., IVANKOVIĆ, A., MURPHY, N. Effect of notch root radius on fracture toughness of polycrystalline cubic boron nitride. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 78, n. 17, p. 2885 – 2895, 2011.
111. YOSHIMURA, H., MOLISANI, A., SIQUEIRA, G., DE CAMARGO, A., NARITA, N., CESAR, P., GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, v. 51, p. 239 – 251, 2005.
112. SANTOS, C., KOIZUMI, M., DAGUANO, J., SANTOS, F., ELIAS, C., RAMOS, A. Properties of Y-TZP/Al₂O₃ ceramic nanocomposites obtained by high-energy ball milling. **Materials Science and Engineering A**, v. 502, p. 6 – 12, 2009.
113. RIBEIRO, S., ATÍLIO, I., OLIVEIRA, M., GARCIA, G., RODRIGUES, J. **Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB**. **Cerâmica**, v. 59, p. 285 – 292, 2013.
114. KUMAR, S., CURTIN, W. A. Crack interaction with microstructure designing microstructure for damage tolerance requires a detailed. **Materials today**, v. 10, n. 9, p. 34 – 44, 2007.
115. GUO, X., YANG, H., ZHU, X., ZHANG, L. Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN. **Scripta Materialia**, v. 68, p. 281 – 284, 2013.

116. OSTERTAG, C. P. Influence of fiber and grain bridging on crack profiles in SiC fiber-reinforced alumina-matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 260, n. 1 – 2, p. 124 – 131, 1999.
117. KIM, S., KRIVEN, W. M. Preparation, Microstructure, and Mechanical Properties of Silicon Carbide – Dysprosia Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 12, p. 2997 – 3008, 1997.
118. PAN, Y., TAN, S., JIANG, D., QIU, J., KAWAGOE, M. In-Situ Characterization of SiC – AlN multiphase ceramics. **Journal of Materials**, v. 4, p. 5357 – 5360, 1999.
119. EVANS, A. G., LANGE, F. F. Crack propagation and fracture in silicon carbide. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 10, p. 1659 – 1664, 1975.
120. NASIRI, N. AL.; SAIZ, E.; GIULIANI, F.; VANDEPERRE, L. J. Effect of microstructure and slow crack growth on lifetime prediction of monolithic silicone carbide. **Materials Science & Engineering A**, v. 627, p. 290 – 295, 2015.
121. NAKAO, W. Effect of self-healing on fatigue behaviour of structural ceramics and influence factors on fatigue strength of healed ceramics. In: GERHARDT, Rosario. **Properties and Applications of Silicon Carbide**. Croatia: InTech, 2011. p. 251 – 258.
122. LAWN, B. **Fracture of brittle solids**. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 378 p.
123. WIEDERHORN, S. M.; FETT, T.; RIZZI, G.; HOFFMANN, M. J.; GUIN, J. P. The effect of water penetration on crack growth in silica glass. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 100, p. 3 – 16, 2013.
124. OLAGNON, C.; CHEVALIER, J.; PAUCHARD, V. Global description of crack propagation in ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3051 – 3059, 2006.
125. GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LCT, 2000. 247 p.
126. Series 642 Bend Fixtures Product Information. Minnesota: MTS Systems Corporation. Disponível em: http://www.mts.com/ucm/groups/public/documents/library/mts_004877.pdf. Acesso em: 16 jun. 2015.
127. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 1161-02c**. Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature, 2008.
128. QUINN, G. D. **Fractography of ceramics and glasses**. Washington: National Institute of Standards and Technology, 2007. 526 p.

129. WANG, F. **Treatise on materials science and technology**. New York: Academic press, 1976, p. 251.
130. MIGLIORE JUNIOR, A. R.; ZANOTTO, E. D. Sobre a determinação dos parâmetros de Weibull. **Cerâmica**, v. 38, n. 253, jan/fev, 1992.
131. ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE JUNIOR, A. R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução. **Cerâmica**, v. 37, n. 247, jan/fev, 1991.
132. LU, C., DANZER, R., FISCHER, F. D. Fracture statistics of brittle materials: Weibull or normal distribution. **Physical Review E – Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 65, n. 6, p. 1 – 4, 2002.
133. WEIBULL, W. A Statistical distribution functions of wide applicability. **Journal of Applied Mechanics**, set, p. 293 – 297, 1951.
134. WEIBULL, W. A Statistical distribution functions of wide applicability. **Journal of Applied Mechanics**, jun, p. 233 – 234, 1952.
135. NOHUT, S. Influence of sample size on strength distribution of advanced ceramics. **Ceramics International**, v. 40, p. 1 – 11, 2013.
136. PAPARGYRIS, A. D. Estimator type and population size for estimating the weibull modulus in ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 5, p. 451 – 455, 1998.
137. BRADT, R. C.; HASSELMAN, D. P. H.; MUNZ, D.; SAKAI, M.; SHEVCHENKO, V. **Fracture mechanics of ceramic**. New York: Ya. Plenem Press, 1996. p. 338.
138. MENCIK, J. A. **Strength and fracture of glass and ceramics**. New York: Elsevier, 1992. 357 p.
139. MECHOLSKY, J.; POWELL, S. R. **Fractography of ceramic and metal failures**. Pennsylvania: ASTM International, 1984. 416 p.
140. GOPALAKRISHNAN, K.; MECHOLSKY, J. J. Quantitative fractography of mixed mode fracture in glass and ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 14, p. 3247 – 3254, 2014.
141. NASTIC, A.; MERATI, A.; BIELAWSKI, M.; BOLDUC, M.; FAKOLUJO, O.; NGANBE, M. Instrumented and vickers indentation for the characterization of stiffness, hardness and toughness of zirconia toughened Al_2O_3 and SiC armor. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, p. 773 – 783, 2015.
142. SILICON Carbide. Berlin: Hermann C. Starck (HCST), 2011. Certificate of Analysis.
143. ALUMINUM NITRIDE. Berlin: Hermann C. Starck (HCST), 2000. Certificate of Analysis.

144. DYSPROSIUM Oxide. Berlin: ABCR GmbH & Co. KG, 2015. Certificate of Analysis.
145. YTTERBIUM (III) Oxide. Berlin: ABCR GmbH & Co. KG, 2015. Certificate of Analysis.
146. The Highscore Suite. **Powder Diffraction**, v. 29, suppl. S2, p. S13 – S18, Dec. 2014.
147. LIANG, L.; XIONG, J.; LIU, X. Experimental study on crack propagation in shale formations considering hydration and wettability. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 23, p. 492 – 499, 2015.
148. HIRATA, Y., SUZUE, N., MATSUNAGA, N., SAMESHIMA, S. Particle size effect of starting SiC on processing, microstructures and mechanical properties of liquid phase-sintered SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 9, p. 1945 – 1954, 2010.
149. TERAOKA, R., TATAMI, J., MEGURO, T., KOMEYA, K. Fracture behavior of AlN ceramics with rare earth oxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 7, p. 1051 – 1059, 2002.
150. DANZER, R. On the relationship between ceramic strength and the requirements for mechanical design. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 3435 – 3460, 2014.
151. EKASIC® Silicon Carbide. Kempten: ESK Ceramics GmbH Co. KG, 2015. Technical data.
152. CARBETO de Silício para cada aplicação, um material. Valentim Gentil: Sealine Cerâmicas Especiais Ltda, 2013. Dados Técnicos.

APÊNDICE A

CÁLCULO DE MASSA PARA O PREPARO DE MISTURA CERÂMICA: SiC+ 10% (Dy₂O₃+AlN)

$$\text{dados: } d_{\text{SiC}} = 3,16 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}, d_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 7,81 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}, d_{\text{AlN}} = 3,255 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$MM_{\text{AlN}} = 40,989 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \quad MM_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 372,998 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

CÁLCULO DE FRAÇÃO MOLAR PARA FRAÇÃO MÁSSICA DOS ADITIVOS

Base de cálculo: 120 g de SiC (massa de interesse para o volume do jarro do moinho de atrição)

$$d_{\text{SiC}} = \frac{m}{V} \therefore V_{\text{SiC}} = \frac{120}{3,16} \therefore V_{\text{SiC}} = 37,97 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{SiC}} - - - - - 90\%$$

$$V_{\text{mistura}} - - - - - 10\% \therefore V_{\text{mistura de aditivos}} = 4,218 \text{ cm}^3$$

$$\text{Diagrama de Fases: 10\% abaixo do eutético} \left\{ \begin{array}{l} 53,0435 \% \text{ at. AlN} \\ 46,9565 \% \text{ at. Dy}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$$

Base de cálculo: 100 mols de mistura

$$\begin{array}{llll} 53,0435 \% \text{ at. AlN} & \therefore & 53,0435 * 40,989 = 2174,2 & \therefore X_{\text{AlN}} = ? \%m \\ 46,9565 \% \text{ at. Dy}_2\text{O}_3 & \therefore & 46,9565 * 372,998 = 17514,68 & \therefore X_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = ? \%m \end{array}$$

$$\begin{array}{l} X_{\text{AlN}} = 11,04\%m \\ X_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 88,96\%m \end{array}$$

19688,88	-----	100%
----------	-------	------

CÁLCULO DA DENSIDADE DA MISTURA DE ADITIVOS

Base de cálculo: 100 g de mistura de aditivos

$$d_{\text{AlN}} = \frac{m}{V} \therefore V_{\text{AlN}} = \frac{11,04}{3,255} \therefore V_{\text{AlN}} = 3,3917 \text{ cm}^3$$

$$d_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = \frac{m}{V} \therefore V_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = \frac{88,96}{7,81} \therefore V_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 11,39 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{mistura de aditivos}} = 14,7817 \text{ cm}^3$$

$$d_{\text{mistura de aditivos}} = 100 \text{ g} / 14,7817 \therefore d_{\text{mistura de aditivos}} = 6,76 \text{ g/cm}^3$$

CÁLCULO DA MASSA DE AlN e Dy₂O₃

Massa para mistura com 120g de SiC (massa comportada pelo jarro do moinho)

$$d = \frac{m}{V}$$

$$m_{\text{mistura de aditivos}} = V * d = 4,218 * 6,76 \therefore m_{\text{mistura de aditivos}} = 28,51 \text{ g (massa dos aditivos)}$$

Onde:

$$28,51 \text{ g} - - - - - 100\%$$

$$m_{\text{AlN}} - - - - - 11,04\% \therefore m_{\text{AlN}} = 3,15 \text{ g}$$

$$m_{\text{Dy}_2\text{O}_3} - - - - - 88,96\% \therefore m_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 25,36 \text{ g}$$

APÊNDICE B

CÁLCULO DE MASSA PARA O PREPARO DE MISTURA CERÂMICA: SiC+ 10% (Yb₂O₃+AlN)

$$\text{dados: } d_{\text{SiC}} = 3,16 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}, d_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 9,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}, d_{\text{AlN}} = 3,255 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$MM_{\text{AlN}} = 40,989 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \quad MM_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 394,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

CÁLCULO DE FRAÇÃO MOLAR PARA FRAÇÃO MÁSSICA DOS ADITIVOS

Base de cálculo: 120 g de SiC (massa de interesse para que caiba no jarro do moinho de atrição)

$$d_{\text{SiC}} = \frac{m}{V} \therefore V_{\text{SiC}} = \frac{120}{3,16} \therefore V_{\text{SiC}} = 37,97 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{SiC}} \text{ --- } 90\%$$

$$V_{\text{mistura}} \text{ --- } 10\% \therefore V_{\text{mistura de aditivos}} = 4,218 \text{ cm}^3$$

$$\text{Diagrama de Fases: 10\% abaixo do eutético} \left\{ \begin{array}{l} 53,0435 \% \text{ at. AlN} \\ 46,9565 \% \text{ at. Dy}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$$

Base de cálculo: 100 mols de mistura

$$53,0435 \% \text{ at. AlN} \therefore 53,0435 * 40,989 = 2174,2 \therefore X_{\text{AlN}} = ? \%m$$

$$46,9565 \% \text{ at. Yb}_2\text{O}_3 \therefore 46,9565 * 394,08 = 18504,61 \therefore X_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = ? \%m$$

$$X_{\text{AlN}} = 10,51\%m$$

$$X_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 89,49\%m$$

20678,8	-----	100%
---------	-------	------

CÁLCULO DA DENSIDADE DA MISTURA DE ADITIVOS

Base de cálculo: 100 g de mistura de aditivos

$$d_{\text{AlN}} = \frac{m}{V} \therefore V_{\text{AlN}} = \frac{10,51}{3,255} \therefore V_{\text{AlN}} = 3,2288 \text{ cm}^3$$

$$d_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = \frac{m}{V} \therefore V_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = \frac{89,49}{9,2} \therefore V_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 9,727 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{mistura de aditivos}} = 12,9558 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{mistura de aditivos}} = 100 \text{ g} / 12,9558 \therefore \rho_{\text{mistura de aditivos}} = 7,72 \text{ g/cm}^3$$

CÁLCULO DA MASSA DE AlN e Yb₂O₃

Massa para mistura com 120g de SiC (massa comportada pelo jarro do moinho)

$$d = \frac{m}{V}$$

$$m_{\text{mistura de aditivos}} = V * d = 4,218 * 7,72 \therefore m_{\text{mistura de aditivos}} = 32,56 \text{ g (massa dos aditivos)}$$

Onde:

$$32,56 \text{ g} \text{ ----- } 100\%$$

$$m_{\text{AlN}} \text{ ----- } 10,51\% \therefore m_{\text{AlN}} = 3,42 \text{ g}$$

$$m_{\text{Yb}_2\text{O}_3} \text{ ----- } 89,48\% \therefore m_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 29,14 \text{ g}$$