UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARCELA REGO DE OLIVEIRA

Processamento e avaliação das propriedades mecânicas de cerâmicas de SiC sinterizadas
via fase líquida com aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Lorena
2018

MARCELA REGO DE OLIVEIRA

Processamento e avaliação das propriedades mecânicas de cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida com aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para 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

Versão Corrigida

Lorena

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
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)

Oliveira, Marcela Rego de
Processamento e avaliação das propriedades
mecânicas de cerâmicas de SiC sinterizadas via fase
líquida com aditivos Al₂O₃/TiO₂ e Y₂O₃/TiO₂. /
Marcela Rego de Oliveira; orientador Sebastião
Ribeiro - Versão Corrigida. - Lorena, 2018.
143 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.
2018

1. Sic. 2. Sinterização. 3. Propriedade mecânica.
I. Título. II. Ribeiro, Sebastião, orient.

AGRADECIMENTOS

À Escola de Engenharia de Lorena (EEL) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de Produtividade em Pesquisa do Prof. Sebastião Ribeiro Processo 310237/2016-5

À CAPES, pela bolsa de doutorado.

À FAPESP, pelo suporte financeiro para aquisição de todos os materiais de consumo e alguns equipamentos utilizados nessa tese— Processo 2010/51925-6.

Ao professor Dr. Sebastião Ribeiro, meu orientador, pela amizade, paciência e ensinamentos aprendidos durante a graduação e pós-graduação.

À Divisão de Matérias (AMR) do Centro Técnico Aeroespacial (DCTA), especialmente ao Dr. Carlos Alberto Cairo por permitir a utilização de equipamentos, e ao técnico Hélio, pelo auxílio no uso da prensa isostática, e João, no MEV.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em Cachoeira Paulista, em especial ao Dr José Augusto Jorge Rodrigues e ao técnico Márcio Soares, e o aluno de mestrado Pedro Henrique, pela permissão e ajuda com algumas análises.

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, ao técnico Wilson e professor Valdir Guimarães, pela ajuda nos ensaios mecânicos de flexão.

Aos técnicos do DEMAR Sérgio, Otávio, José Carlos, e outros, pelo auxílio experimental dado a este trabalho.

Ao Rafael Dias e família, por todo apoio e carinho nesses últimos anos.

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

RESUMO

OLIVEIRA, M. R. **Processamento e avaliação das propriedades mecânicas de cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida com aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$** . 2018. 143 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Na produção de cerâmicas de SiC, a utilização de aditivos que promovam a formação de uma fase líquida, diminui a temperatura de sinterização das cerâmicas produzidas. Neste trabalho foi escolhida a sinterização via fase líquida das cerâmicas de SiC com novos aditivos, o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, com pouca informação na literatura. Foi avaliado a molhabilidade dos aditivos nas cerâmicas de SiC, medindo os ângulos de contato e pontos de fusão, obtendo-se a melhor composição de cada aditivo para sinterizar o SiC. Para a produção das cerâmicas de SiC, barras foram sinterizadas nas temperaturas de 1850 e 1950°C, com taxas de aquecimento de 5 e 20°C/min e tempos de 30 e 60 minutos. O estudo da molhabilidade mostrou que as composições eutética e 5% abaixo da eutética, para os sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, respectivamente, possuem menores temperaturas de fusão e ângulos de contatos, evitando assim reações de decomposições da titânia, e, portanto, essas composições foram utilizadas para sinterização do SiC. As cerâmicas de SiC+ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, apresentaram porosidades entre 32-42%, exceto a tratada à 1950°C, 20°C/min por 30 minutos, com porosidade de 7%, estas com K_{Ic} de 3,4 MPa.m^{1/2}, MOR de 122 MPa e E de 328 GPa. As cerâmicas de SiC+ $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, apresentaram porosidades entre 33-43%. Na condição de 1850°C, 5°C/min por 30 minutos, foi obtida a maior porosidade de 43%, e apresentou valores de K_{Ic} 0,85, MOR de 86 MPa, e E de 107 GPa, valores menores se comparados com as cerâmicas de SiC+ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, devido à maior probabilidade de falha pela alta concentração de poros nas amostras. Houve um aumento do tamanho dos grãos à 1950°C e foram identificadas placas hexagonais características da fase α -SiC. Os resultados mostraram que um maior tempo de residência no forno das amostras, com influência das reações de decomposição da titânia, influenciaram a densificação das cerâmicas de SiC. Com o aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi possível obter, em uma condição, cerâmicas densas. Para SiC+ $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram obtidas cerâmicas porosas.

Palavras-chave: SiC. Sinterização. Propriedade Mecânica.

ABSTRACT

OLIVEIRA, M. R. **Processing and evaluation of the mechanical properties of sintered ceramics using via liquid phase with additives of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$** . 2018. 143 p. Thesis (Doctoral of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

In the production of SiC- based ceramics, the use of additives that promote the formation of a liquid phase decreases the sintering temperature of the produced ceramics. In this work, liquid phase sintering of SiC ceramics was evaluated by introducing new additives, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. It was evaluated the wettability of the additives in the SiC ceramics, measuring the contact angles and melting points, obtaining the best composition of each additive to sintering the SiC- based ceramics. To produce the SiC ceramics, the bars were sintered at the temperatures of 1850 and 1950°C, with heating rates of 5 and 20°C/min and times of 30 and 60 minutes. The study of wettability showed that the eutectic and 5% below eutectic compositions for the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ systems, respectively, have lower contact angles and melting temperatures, avoiding decomposition reactions, and therefore, were used to sintering the SiC ceramics. The SiC+ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ceramics showed porosities between 32-42%, except for those treated at 1950°C, 20°C/min for 30 minutes, with porosity at 7%, with K_{IC} of 3,4 MPa.m^{1/2}, MOR of 122 MPa and E of 328 GPa. The SiC+ $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ceramics presented porosities between 33-43%. A higher porosity of 43% was obtained at 1850°C, 5°C/min for 30 minutes, and presented values of K_{IC} 0,85, MOR of 86 MPa, and E of 107 GPa, lower values when compared with the SiC+ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ceramics, due to the higher probability of failure due to the high pore concentration in the samples. There was an increase in grain size at 1950°C and hexagonal plates, characteristic of the α -SiC phase, were identified. The results showed that a longer residence time of the samples in the furnace, influenced by the decomposition reactions of TiO_2 , influenced its densification. With the additive $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ it was possible to obtain, in one condition, dense ceramics. Porous ceramics were obtained for SiC+ $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Keywords: SiC. Sintering. Mechanical Property.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Unidade primária básica do SiC.....	23
Figura 4.2 - Estruturas cristalinas do SiC:(a) Cúbica do β -SiC e (b) Hexagonal do α -SiC.	24
Figura 4.3 - Algumas estruturas de polítipos de SiC.....	24
Figura 4.4 - O carbeto de silício hexagonal (α -SiC); (a) 2H; (b) 4H; (c) 6H.....	25
Figura 4.5 - Formas alotrópicas do TiO ₂ : A) Rutilo, B) Anatásio e C) Bruquita.....	29
Figura 4.6 - Diferentes simetrias do íon Y ³⁺ na estrutura cúbica do Y ₂ O ₃	29
Figura 4.7 - Estrutura cristalina da α -Al ₂ O ₃	30
Figura 4.8 - Desenho esquemático da prensagem uniaxial com a) simples ação de pistão, b) dupla ação de pistão e c) prensagem isostática a frio.....	32
Figura 4.9 - Ilustração esquemática mostrando em a) sinterização via fase sólida e em b) sinterização via fase líquida.....	33
Figura 4.10 - Representação da molhabilidade (a) antes do contato sólido-líquido, b) depois do contato sólido-líquido.....	36
Figura 4.11 - Ângulo de contato entre sólido e líquido.....	37
Figura 4.12 - Ângulo diedral entre sólidos e líquidos.....	38
Figura 4.13 - Figura esquemática do efeito da solubilidade na densificação.....	39
Figura 4.14 - Parâmetros geométricos para um modelo idealizado de duas esferas separadas por uma “ponte” de líquido.....	41
Figura 4.15 - Variação da força atrativa com o ângulo de contato para vários ângulos de molhamento. (ADAPTADO).....	41
Figura 4.16 - Mecanismos da sinterização via fase líquida: a) estágio de rearranjo, b) solução-reprecipitação e em c) sinterização em estado sólido.....	42
Figura 4.17 - Curva esquemática dos três estágios que ocorrem durante a SFL	43
Figura 4.18 - Ilustração do modelo proposto para o engrossamento da microestrutura de SiC-SFL com pós de partida de β -SiC (a) e micrografia de SiC+Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ com pós de partida de β -SiC.....	46
Figura 4.19 - Diagrama de fases do sistema Al ₂ O ₃ /TiO ₂	52
Figura 4.20 - Diagrama de fases do sistema Y ₂ O ₃ /TiO ₂	52
Figura 4.21 - Tensões em frestas elípticas.....	53
Figura 4.22 - Sistema de coordenada e tensões na frente da ponta da trinca (a) que levam à sua propagação de acordo com o modo em que é carregada (b).....	54

Figura 4.23 - Amostras do método SEVNB: a) flexão em três pontos e b) flexão em quatro pontos.....	56
Figura 4.24 - Detalhes da amostra para a determinação da tenacidade à fratura pelos métodos SENB e SEVNB: (a) barra e suas respectivas dimensões, (b) geometria, dimensões e ângulos ideais para os entalhes quadrado e em V e (c) fotografia de uma amostra real entalhada com disco (entalhe quase quadrado) e com lâmina de barbear usada como carreador da pasta de diamante para produção do entalhe final na forma de “V”	58
Figura 4.25 - Superestimação do valor de K_{IC} com o aumento do raio do entalhe.....	59
Figura 4.26 - Mecanismos de tenacificação de cerâmicas de SiC, em a) deflexão da trinca dos grãos de SiC (Def/SiC), arrancamento dos grãos de SiC (Pull-out/SiC) e deflexão de partículas de TiB_2 (Def/ TiB_2) e em b) caminho da trinca na fratura do SiC.....	63
Figura 4.27 - Esforços atuantes no corpo-de-prova durante o ensaio de flexão em 3 pontos.....	63
Figura 4.28 - Modelo ilustrativo unidimensional do elo mais fraco.....	64
Figura 4.29 - Superfície de fratura com regiões distintas: <i>hackle</i> , <i>mist</i> e <i>mirror</i>	67
Figura 4.30 - Tipos de ensaios de dureza, por penetração: em a) Vickers e em b) Knoop.....	71
Figura 4.31 - Indentação Vickers para medição de microdureza em duas cerâmicas de SiC. Em a) SiC-AlN-C e em b) SiC.....	71
Figura 4.30 - Ângulos de contato resultantes da interação capilar-fluido.....	72
Figura 5.1 - Metodologia utilizada para os testes de molhabilidade dos aditivos.....	75
Figura 5.2 - Metodologia para a produção das cerâmicas de SiC e suas caracterizações....	76
Figura 5.3 - Desenho esquemático do sistema usado para captura de imagens durante o teste de molhabilidade.	78
Figura 5.4 - Máquina utilizada para entalhe com lâmina de barbear.....	79
Figura 5.5 - Porosímetro de mercúrio Poremaster, da QuantaChrome.....	82
Figura 6.1 - Difrátogramas de raios X dos pós precursores, de Al_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 e SiC.....	86
Figura 6.2 - Difrátogramas da mistura a verde e após a fusão do sistema Al_2O_3/TiO_2	87
Figura 6.3 - Difrátogramas da mistura a verde e após fusão do sistema Y_2O_3/TiO_2	88
Figura 6.4 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo Al_2O_3/TiO_2 na composição 10% abaixo da eutética, que corresponde a 70% de TiO_2 e 30% peso de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1657°C, b) 1760°C, c) 1763°C, d) 1766°C, e) 1777°C e f) 1791°C.....	89
Figura 6.5 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo Al_2O_3/TiO_2 na composição 5% abaixo da eutética, que corresponde a 75% de TiO_2 e 25% peso de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1714°C, b) 1715°C, c) 1731°C, d) 1734°C, e) 1873°C e f) 1745°C.....	89

Figura 6.6 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na composição eutética, que corresponde a 80% de TiO_2 e 20% peso de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1734°C, b) 1737°C, c) 1740°C, d) 1742°C, e) 1745°C e f) 1748°C.....	89
Figura 6.7 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na composição 5% acima da eutética, que corresponde a 85% de TiO_2 e 15% peso de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1428°C, b) 1728°C, c) 1734°C, d) 1740°C, e) 1754°C e f) 1774°C.....	90
Figura 6.8 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na composição 10% acima da eutética, que corresponde a 90% de TiO_2 e 10% peso de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1571°C, b) 1722°C, c) 1737°C, d) 1740°C, e) 1751°C e f) 1800°C.....	90
Figura 6.9 - Amostra dos sistema de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sobre a placa de SiC após o teste de molhabilidade: a) 10% abaixo da eutética, b) 5% abaixo da eutética, c) eutética, d) 5% acima da eutética e e) 10% acima da eutética.....	90
Figura 6.10 - Evolução do ângulo de contato com o aumento da temperatura do aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas composições estudadas.....	92
Figura 6.11 - Amostra dos sistema de aditivo $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sobre a placa de SiC após o teste de molhabilidade: a) 10% abaixo da eutética, b) 5% abaixo da eutética, c) eutética e d) 5% acima da eutética.....	93
Figura 6.12 - Micrografias obtidas por MEV do sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na composição eutética, sobre placa de SiC após teste de molhabilidade.....	95
Figura 6.13 - Micrografias obtidas por MEV da interface do sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na composição eutética, sobre placa de SiC após teste de molhabilidade.....	95
Figura 6.14 - Micrografias obtidas por MEV do sistema de aditivos $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na composição 5% abaixo da eutética, sobre placa de SiC após teste de molhabilidade.....	96
Figura 6.15 - Micrografias obtidas em MEV da interface do sistema de aditivos $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na composição 5 % abaixo da eutética, sobre placa de SiC após teste de molhabilidade.....	96
Figura 6.16 - Difrátogramas de raios X da mistura a verde de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiC}+\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	98
Figura 6.17 - Fluxograma ilustrando as condições de sinterização adotadas para a temperatura de 1850°C.....	99
Figura 6.18 - Gráficos com os resultados de porosimetria de mercúrio para as amostras de STA. Em a) as amostras sinterizadas a 1850°C, em b) a 1950°C e em c) 1950_20_30.....	103
Figura 6.19 - Gráficos com os resultados de porosimetria de mercúrio para as amostras de STY. Em a) as amostras sinterizadas a 1850°C e em b) a 1950°C.....	107

Figura 6.20 - Difractogramas de raios X das amostras de STA sinterizadas a 1850°C.....	109
Figura 6.21 - Difractogramas de raios X das amostras de STA sinterizadas a 1950°C.....	110
Figura 6.22 - Difractogramas de raios X das amostras de STY sinterizadas a 1850°C.....	111
Figura 6.23 - Difractogramas de raios X das amostras de STY sinterizadas a 1950°C.....	112
Figura 6.24 - Distribuição de Weibull da resistência das amostras de STA.....	117
Figura 6.25 - Distribuição de Weibull da resistência das amostras de STY.....	118
Figura 6.26 - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STA sinterizadas à 1850°C: a) STA_1850_20_30, b) STA_1850_20_60, c) STA_1850_5_30 e d) STA_1850_5_60.....	119
Figura 6.27 - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STA sinterizadas à 1950°C: a) STA_1950_20_30, b) STA_1950_20_60, c) STA_1950_5_30 e d) STA_1950_5_60.....	120
Figura 6.28 - Pontos analisados por espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) da amostra de STA, em a) pontos escuros e b) pontos claros.....	121
Figura 6.29 - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STY sinterizadas à 1850°C: a) STY_1850_20_30, b) STY_1850_20_60, c) STY_1850_5_30 e d) STY_1850_5_60....	123
Figura 6.30 - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STY sinterizadas à 1950°C: a) STY_1950_20_30, b) STY_1950_20_60, c) STY_1950_5_30 e d) STY_1950_5_60.....	124
Figura 6.31 - Micrografias obtida no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STY_1950_20_30.....	125
Figura 6.32 - Análise de espectrometria por energia dispersiva de raios X da amostra de STY.....	126
Figura 6.33 - Micrografias das superfícies de fraturas das amostras de STA e STY, flexionadas para obtenção de MOR, obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários nas condições: a) STY_1950_5_30 b) STA_1950_20_30...	127
Figura 6.34 - Micrografia da superfície de fratura obtidas no MEV para as cerâmicas de STA.....	128
Figura 6.35 - Micrografia da superfície de fratura obtidas no MEV para as cerâmicas de STY.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicação das cerâmicas de SiC e suas propriedades.....	27
Tabela 2 - Sinterização e propriedades mecânicas de cerâmicas de SiC.....	50
Tabela 3 - Características de algumas cerâmicas porosas de SiC	51
Tabela 4 - Métodos convencionais para avaliação da tenacidade à fratura.....	56
Tabela 5 - Tenacidade à fratura de cerâmicas de SiC.....	60
Tabela 6 - Resultados de módulo de elasticidade para cerâmicas de SiC.....	69
Tabela 7 - Resultados de dureza Vickers para cerâmicas de SiC, sinterizadas via fase líquida.....	70
Tabela 8 - Características do SiC BF12.....	74
Tabela 9 - Temperaturas de fusão e ângulos de contato para o sistema de aditivo Al_2O_3/TiO_2	91
Tabela 10 - Temperaturas de fusão e ângulos de contato para o sistema de aditivo Y_2O_3/TiO_2	94
Tabela 11 - Siglas utilizadas para as amostras de SiC com os sistemas de aditivos.....	99
Tabela 12 - Resultados obtidos de densidade percentual média das amostras a verde, massa específica sinterizada, retração e perda de massa para as amostras de STA.....	100
Tabela 13 - Resultados obtidos de densidade percentual média das amostras a verde, massa específica sinterizada, retração e perda de massa para as amostras de STY.....	101
Tabela 14 - Resultados obtidos da análise de porosimetria de mercúrio, de massa específica real e porosidade percentual, para as amostras de STA.....	102
Tabela 15 - Maiores valores de poros acumulados e seus respectivos tamanhos das cerâmicas de STA.....	104
Tabela 16 - Resultados obtidos da análise de porosimetria de mercúrio, de massa específica real e porosidade percentual, para as amostras de STY.....	106
Tabela 17 - Maiores valores de poros acumulados e tamanhos das cerâmicas de STA.....	106
Tabela 18 - Propriedades mecânicas de STA.....	114
Tabela 19 - Propriedades mecânicas de STY.....	115
Tabela 20 - Módulo de ruptura para as cerâmicas de STA e STY.....	116
Tabela 21 - Tamanho médio de grãos das cerâmicas de STA.....	120
Tabela 22 - Porcentagem atômica dos elementos químicos identificados por EDS.....	122
Tabela 23 - Tamanho médio de grãos das cerâmicas de STY.....	124
Tabela 24 - Porcentagem atômica dos elementos químicos identificados por EDS.....	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
AlB ₂	Diboreto de alumínio
AlN	Nitreto de alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
Al ₂ O	Monóxido de alumínio
Al ₂ TiO ₅	Titanato de alumínio
ANOVA	<i>Analysis of variance</i>
Ar	Argônio
B	Boro
B ₄ Na ₂ O ₇ ·10H ₂ O	Tetraborato de sódio decahidratado
C	Carbono
cc	Centímetros cúbicos
CNB	<i>Chevron Notch Beam</i>
C ₃ H ₈ O	Álcool Isopropílico
CO	Monóxido de carbono
Cu	Cobre
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DIN	<i>Deutsches institut für normung</i>
Dy ₂ O ₃	Óxido de disprósio
EDS	Espectrômetria de Energia Dispersiva
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
Gd ₂ O ₃	Óxido de gadolínio
HCST	Hermann C. Starck
HIP	<i>Hot isostatic pressing</i>
HK	Dureza Knoop
HV	Dureza Vickers
IF	<i>Indentation Fracture</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IS	<i>Indentation Strength</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K ₂ O	Óxido de potássio
La ₂ O ₃	Óxido de lantânio
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MgO	Óxido de magnésio
MOR	Módulo de ruptura
MPa	Mega Pascal
MPa.m ^{1/2}	Unidade de fator de intensidade de tensão
N ₂	Nitrogênio
N	Nitrogênio
Nd ₂ O ₃	Óxido de neodímio
P	Fósforo
RE ₂ O ₃	Óxido de terras raras
SEPB	<i>Single Edge Precracked Beam</i>

SENB	<i>Single Edged Notched Beam</i>
SEVNB	<i>Single Edge V-Notch Beam</i>
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
SCF	<i>Surface Crack in Flexure</i>
SiO	Monóxido de silício
SiO ₂	Óxido de silício
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
Sm ₂ O ₃	Óxido de samário
SPS	<i>Spark plasma sintering</i>
STA	Cerâmica de SiC+Al ₂ O ₃ /TiO ₂
STY	Cerâmica de SiC+Y ₂ O ₃ /TiO ₂
Ti	Titânio
TiC	Carbeto de titânio
Tifab	<i>Titanium Fabrication Corporation</i>
TiO ₂	Óxido de titânio
ZrO ₂	Óxido de zircônio
Y ₂ O ₃	Óxido de ítrio
YCl ₃	Cloreto de ítrio
Yb ₂ O ₃	Óxido de itérbio
α-SiC	Fase cristalográfica alfa do carbeto de silício
β-SiC	Fase cristalográfica beta do carbeto de silício
α-Al ₂ O ₃	Fase cristalográfica alfa do óxido de alumínio

LISTA DE SÍMBOLOS

K	Fator da intensidade da tensão
K_{Ic}	Tenacidade à fratura modo I
E	Módulo de elasticidade
C	Estrutura da rede de Bravais cúbica
H	Estrutura da rede de Bravais hexagonal
R	Estrutura da rede de Bravais romboédrica
HC	Estrutura da rede de Bravais hexagonal compacta
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
K	Temperatura na escala Kelvin
$\text{\AA}$	Angstrom
D_{gb}	Difusão pelo contorno de grão
D_L	Coeficiente de difusão dos átomos de soluto no líquido
δ_{gb}	Espessura do contorno de grão
δ_L	Espessura da camada de líquido
A^{SV}	Área de interface sólido-vapor
A^{LV}	Área de interface líquido-vapor
A^{SL}	Área de interface sólido-líquido
γ	Energia de superfície
γ^{SV}	Energia de superfície sólido-vapor
γ^{LV}	Energia de superfície líquido-vapor
γ^{SL}	Energia interfacial sólido-líquido
γ_{SS}	Energia de interfacial sólido/sólido ou a de contorno de grão
G	Energias livre de Gibbs
θ	Ângulo de molhamento
Ψ	Ângulo diedral
S_A	Solubilidade do líquido no sólido
S_B	Solubilidade do sólido no líquido
S	Solubilidade da partícula com raio “ a ” no líquido
S_0	Solubilidade de equilíbrio do sólido no líquido
Ω	Volume atômico
K	Constante de Boltzmann
T	Temperatura na escala absoluta
Δp	Variação de pressão
a	Dois esferas de mesmo raio
h	Distância de separação de duas esferas de mesmo raio
Y	Raios de curvatura principais do menisco
r	Raios de curvatura principais do menisco
U	Taxa de crescimento de grãos
R	Constante universal dos gases
ΔS	Variação de entropia do sistema
ΔH	Variação de entalpia do sistema
λ	Distância de cada salto do átomo
V	Volume molar
N	Número de núcleos durante a nucleação
h	Posição do átomo

K_m	Tenacidade a fratura da matriz de SiC
K_{eq}	Tenacidade a fratura dos grãos de SiC alongados
l/d	Razão entre o comprimento e a largura dos grãos alongados SiC.
σ_{crit}	Tensão crítica para a falha
c	Tamanho do defeito
Y	Parâmetro relacionado com o carregamento e formato da trinca
R_0	Raio crítico do entalhe
R, ρ	Raio do entalhe
K_b	Tenacidade à fratura medida experimentalmente
d	Tamanho de grão
Δa	Comprimento da trinca
K_m	Tenacidade à fratura com grãos equiaxiais
V_p	Fração de volume com partículas esféricas
Δdx	Elemento de deformação
γ_{LN}	Distância da superfície externa tracionada até a linha neutra
α	Ângulo de giro da flexão
M_f	Momento fletor
dN	Momento fletor resultante do elemento de força normal
σ_{fu}	Tensão de flexão do corpo-de-prova
I_z	Momento de inércia
P_{max}	Força máxima necessária para a ruptura do corpo-de-prova
L	Distância entre os pontos de apoio das amostras
F	Probabilidade de fratura
σ_o	Constante de normalização
m	Módulo ou parâmetro de Weibull.
k	Constante de proporcionalidade ou constante da mola
x	Deslocamento
P	Valor da fração volumétrica de poros
D	Diâmetro do capilar
N	Newton
g	grama
nm	Nanometro
μm	Micrometro
ρ_{verde}	Massa específica aparente das amostras a verde
ρ_{sint}	Massa específica aparente das amostras sinterizadas
$\rho_{mistura}$	Massa específica aparente da mistura de pós
ρ_{real}	Massa específica real, obtida por porosimetria de mercúrio
F	Carga de fratura no instante da ruptura da barra
B, b	Espessura da amostra
W, h	Altura da amostra
S_1	Distância dos dois roletes mais distantes
S_2	Distância dos dois roletes mais próximos
α	Relação entre o tamanho do entalhe pela altura da amostra
Y	Fator de forma da amostra no cálculo de K_{IC}
σ_f	Módulo de ruptura
P_f	Carga máxima de fratura
L	Distância entre o suporte e o ponto de carga mais próximo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO COM SÍNTESE DA LITERATURA	19
2 OBJETIVOS	21
3 JUSTIFICATIVAS	22
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
4.1 Estrutura Cristalina e Politipismo do SiC	23
4.2 Transformação de fase do SiC	25
4.3 Síntese de SiC: Processo Acheson	25
4.4 Aplicação de cerâmicas de SiC	26
4.5 Aditivos utilizados no processamento das cerâmicas de SiC	27
4.5.1 Dióxido de titânio (TiO ₂)	27
4.5.1.1 Propriedades estruturais	28
4.5.2 Óxido de ítrio (Y ₂ O ₃)	29
4.5.3 Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	30
4.6 Processamento de cerâmicas	30
4.6.1 Compactação	31
4.6.2 Sinterização	32
4.6.2.1 Sinterização via fase líquida	33
4.6.2.1.1 Vantagens e desvantagens da sinterização via fase líquida	34
4.6.2.1.2 Fase líquida	34
4.6.2.1.3 Termodinâmica e fatores cinéticos da SFL	35
4.6.2.1.4 Mecanismos da sinterização via fase líquida	41
4.7 Sinterização de cerâmicas de SiC	44
4.8 Sistema de aditivos – Y ₂ O ₃ /TiO ₂ e Al ₂ O ₃ /TiO ₂	50
4.9 Tenacidade à fratura	53
4.9.1 Método SEVNB	57
4.9.2 Tenacidade à fratura em cerâmicas de SiC	59
4.9.3 Mecanismos de tenacificação	61
4.10 Resistência à flexão	62
4.10.1 Distribuição de Weibull	64
4.10.2 Análise de variância	66
4.10.3 Superfície de fratura	66
4.11 Módulo de Elasticidade	67
4.12 Dureza	69
4.13 Porosimetria de mercúrio	72
5 METODOLOGIA	74
5.1 Materiais	74
5.2 Métodos	75
5.2.1 Testes de molhabilidade e medição dos ângulos de contato	77
5.2.2 Sinterização das amostras	77
5.2.3 Retificação	79
5.3 Caracterizações das amostras a verde e sinterizadas	80
5.3.1 Massas específicas e densidade	80
5.3.2 Análise microestrutural	80
5.3.3 Análise de fases cristalinas por difratometria de raios X	81
5.3.4 Porosidade	81
5.4 Propriedades mecânicas	81
5.4.1 Tenacidade à fratura - Método SEVNB	81
5.4.2 Dureza	83

5.4.3 Módulo de ruptura.....	83
5.4.4 Módulo de elasticidade	84
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
6.1 Caracterização dos aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	85
6.1.1 Análise de fases por difratometria de raios X nos pós precursores.....	85
6.1.2 Testes de molhabilidade.....	88
6.1.2.1 Sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	89
6.1.2.2 Sistema de aditivos $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	92
6.1.3 Análise microestrutural da interface dos sistemas de aditivos e o SiC	94
6.1.3.1 Sistema SiC e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	94
6.1.3.2 Sistema SiC e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	96
6.2 Avaliação dos corpos a verde e a sinterização das cerâmicas de SiC	97
6.2.1 Análise das fases cristalinas dos corpos a verde de SiC.....	97
6.2.2 Sinterização e avaliação das cerâmicas de SiC.....	97
6.2.2.1 Codificação das amostras sinterizadas de SiC	97
6.2.2.2 Avaliação da sinterização das cerâmicas de SiC	99
6.2.3 Porosimetria de mercúrio.....	101
6.2.3.1 Cerâmicas de SiC sinterizadas com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	101
6.2.3.2 Cerâmicas de SiC sinterizadas com $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	105
6.2.4 Análise de fases por difratometria de raios X das cerâmicas sinterizadas	108
6.2.5 Propriedades mecânicas das cerâmicas de SiC	113
6.2.5.1 Caracterização mecânica das cerâmicas de STA	113
6.2.5.2 Caracterização mecânica das cerâmicas de STY	115
6.2.5.3 Módulo de ruptura.....	116
6.2.6 Análise microestrutural das cerâmicas de SiC.....	118
6.2.6.1 Cerâmicas de STA.....	118
6.2.6.2 Cerâmicas de STY.....	122
6.2.6.3 Análise no MEV das superfícies de fratura das cerâmicas STA e STY..	126
7 CONCLUSÃO	130
8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	132
REFERÊNCIAS	133

1 INTRODUÇÃO COM SÍNTESE DA LITERATURA

Nas últimas décadas, muito esforço têm sido colocado para o desenvolvimento de cerâmicas estruturais, devido a sua demanda na indústria e sua utilidade em condições severas. Entre elas, o SiC têm sido muito estudado devido às suas ótimas propriedades mecânicas em altas e baixas temperaturas, baixa densidade, excelente resistência à corrosão e boa resistência ao choque térmico (RODRIGUEZ; MUNOZ; DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, 2006).

O SiC foi primeiramente produzido em 1890 por Edward G. Acheson. A obtenção de SiC denso só foi possível a partir de 1974, quando S. Prochazka (SOMIYA; INOMATA, 1991) mostrou que o uso de boro, juntamente com carbono, como aditivo de sinterização era eficiente para obter SiC denso, sendo possível produzir corpos densos de SiC por sinterização sem aplicação de pressão externa.

Pode-se destacar seu uso em semi-condutores industriais, componentes para motores, partes de foguetes, como abrasivos, refratários, como componentes de defesa (armaduras pessoais - cerca de 50% mais leves que as convencionais fabricadas de aço), em tanques de guerra, componentes de elevado desempenho para engenharia mecânica, componentes de mancais, etc (CERADYNE, 2012; STARCK, 2017).

Além do uso do SiC denso, citado acima, a cerâmica porosa tem sido foco de estudos em materiais porosos. Cerâmicas porosas de SiC são essenciais em diversas indústrias devido a sua combinação de propriedades, tais como, excelente resistência mecânica, boa resistência química, alta condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência ao choque térmico se comparadas com outras cerâmicas porosas. Essas propriedades por muitas vezes não são encontradas nas cerâmicas densas. Essas cerâmicas têm sido utilizadas como filtros, suportes catalíticos, membranas de separação, isoladores térmicos e acústicos, materiais estruturais de alta temperatura, fornos, conversores de energia termoelétrica e outros (EOM; KIM; RAJU, 2013).

Recentemente, as cerâmicas porosas de SiC têm atraído um crescente interesse em aplicações médicas como materiais com alta biocompatibilidade, para produção de implantes ortopédicos. Materiais cerâmicos possuem melhor biocompatibilidade em comparação com metais e polímeros, o que permite que eles sejam utilizados como implantes na medicina e como materiais funcionais em biotecnologia e na engenharia genética. Pesquisas têm mostrado que as cerâmicas de SiC podem ser utilizadas como materiais de revestimento de

“stents” para melhorar sua hemocompatibilidade, e como substituição aos implantes de titânio no quadril (KISELOV et al., 2010; ROSENBLOOM et al., 2004).

Esforços tem sido feito no processamento dessas cerâmicas para o controle do tamanho, quantidade, forma, posição, e conectividade dos poros, e isto tem resultado em melhoras e únicas propriedades em cerâmicas porosas de SiC. Poros abertos são muito importantes para separação-filtração e, poros fechados para materiais leves e isoladores térmicos. O tamanho do poro nessas cerâmicas é importante em filtros para permitir o fácil fluxo do fluido.

Um aumento na porosidade geralmente resulta na diminuição da resistência a flexão. Além disso, cerâmicas de SiC macroporosas com poros menores geralmente possuem melhores resultados de resistência a flexão que cerâmicas com poros maiores com uma porosidade equivalente. Além das propriedades mecânicas, outras propriedades como resistência ao choque térmico e permeabilidade gasosa são influenciadas pela porosidade (EOM; KIM; RAJU, 2013).

É necessário melhorar as propriedades mecânicas de cerâmicas porosas a fim de ampliar sua utilização. Um dos métodos para aumentar sua resistência é a preparação a partir de compósitos usando partículas, whiskers ou placas como reforços (RIF; SUEYOSHI, 2009).

Pesquisas mostram que a porosidade e resistência ao choque térmico de cerâmicas porosas de SiC podem ser melhoradas com adição de aditivos de sinterização como a Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , K_2O e SiO_2 (SHARIF; SUEYOSHI, 2009; ZHAO et al., 2011).

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi avaliar a densificação das cerâmicas de SiC, sinterizadas via fase líquida, com os aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, que possuem pouca informação na literatura. Foi avaliado o molhamento desses aditivos em cerâmicas de SiC, com a avaliação dos ângulos de contatos e dos pontos de fusão, bem como as propriedades mecânicas e caracterização microestrutural das cerâmicas de SiC produzidas com estes aditivos.

3 JUSTIFICATIVAS

O SiC é uma cerâmica de alto desempenho com ótimas propriedades mecânicas, baixa densidade, excelente resistência a corrosão e boa resistência ao choque térmico. Além disso, é utilizada em diversas aplicações, como cerâmicas densas em componentes automotivos, partes de foguetes, abrasivos e como cerâmicas porosas, utilizadas como filtros, suportes catalíticos e etc.

Porém, as cerâmicas a base de SiC são difíceis de serem sinterizadas sem o uso de substâncias que promovam a formação de uma fase líquida que, conseqüentemente, permite maior velocidade de sinterização. Para isso vários aditivos já foram estudados, inclusive por participantes do grupo de pesquisa em que o orientador atua, como os sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$, porém há poucas informações na literatura sobre os aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na sinterização do SiC via fase líquida, levando em conta as propriedades do SiC e dos aditivos, como por exemplo a questão da interação sólido-líquido, ou seja, SiC/aditivo.

Devido às propriedades singulares do SiC, é importante investir em estudos para melhorar as propriedades mecânicas dessas cerâmicas, para ampliar sua utilização. Isto pode ser alcançado a partir de tratamentos térmicos nas cerâmicas de SiC, produzindo diferentes microestruturas e conseqüentemente, modificando suas propriedades mecânicas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Estrutura Cristalina e Politipismo do SiC

A unidade estrutural fundamental do SiC é formada por um tetraedro de SiC, com um átomo de silício no centro e quatro átomos de carbono nos vértices (ou um átomo de carbono no centro e 4 átomos de silício nos vértices) (DAVIAU, K; LEE, K.K.M, 2018). A Figura 4.1 apresenta, esquematicamente, o tetraedro básico da estrutura primária do SiC.

Figura 4.1 - Unidade estrutural primária básica do SiC.

Fonte: (DAVIAU, K; LEE, K.K.M, 2018).

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

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

Ramsdell, são o 2H, 3C, 4H, 15R e 6H, alguns mostrados na Figura 4.3 (IZHEVSKYI et al., 2000).

Figura 4.2 - Estruturas cristalinas do SiC: (a) Cúbica do β -SiC e (b) Hexagonal do α -SiC.

Fonte: (DAVIAU, K; LEE, K.K.M, 2018).

Figura 4.3 - Algumas estruturas de politipos de SiC .

Fonte: (PEREIRA, 2010).

4.2 Transformação de fase do SiC

A transformação $\beta\text{-SiC} \longrightarrow \alpha\text{-SiC}$ ocorre em altas temperaturas, maiores que 2000°C, faixa de temperatura em que o $\alpha\text{-SiC}$ é mais estável. Esta transformação de fase se dá por mecanismo de maclagem com a formação de falhas de empilhamento. Algumas impurezas governam a transformação de fase e a formação de politipos, mostrados na Figura 4.4 (ZHAO et al., 2011). Aquelas que mostraram os efeitos mais pronunciados são os elementos dos grupos III e V da tabela periódica. Os elementos Al e B estabilizam o politipo 4H enquanto o N e o P, estabilizam o $\beta\text{-SiC}$ (CASADY; JOHNSON, 1996).

Figura 4.4 - O SiC hexagonal ($\alpha\text{-SiC}$); (a) 2H; (b) 4H; (c) 6H.

Fonte: (CARNEGIE MELLON, 2011).

4.3 Síntese de SiC: Processo Acheson

O primeiro SiC produzido, com o nome de carborundum, por Edward Goodrich Acheson em 1891, foi durante a sintetização de diamante (ACHESON, 1893). Hoje, milhares de toneladas de SiC por ano são produzidos pelo processo Acheson, onde uma pequena proporção (na ordem de 10000 - 20000 toneladas) é usada na produção de cerâmicas estruturais com grãos finos (RILEY, 2009).

O SiC pode ser produzido por reações diretas dos seus constituintes em altas temperaturas, usando carbono e silício líquido, ou silício vaporizado, indicado na Equação 1:

Entretanto, a base do processo Acheson, que ainda é utilizado hoje em larga escala industrial sem modificações para a produção de SiC, é a redução do dióxido de silício puro (como areia), pelo carbono (como coque ou carvão), mostrado na Equação 2:

A reação consiste na mistura de areia de quartzo de alta pureza e coque de petróleo ou carvão antracito, fornecendo os ingredientes químicos essenciais. A essa mistura é usualmente incorporado serragem (~1-2%) para manter uma estrutura porosa facilitando a saída de monóxido de carbono, e uma fonte de cloro, tal como cloreto de sódio (~1-10%) para volatilizar elementos como o ferro e o alumínio como cloretos. O aquecimento com resistência elétrica de grafite é utilizado para gerar temperaturas de aproximadamente 1800°C e devido as características de bom condutor elétrico do SiC, o aquecimento pode ser facilmente mantido durante o processo. A temperatura máxima no núcleo do forno pode chegar a 2400°C após 24 horas. Nesta temperatura, considerável recristalização do SiC pode ocorrer, e o produto final consiste de cristais grandes (com dimensões de centímetros) (RILEY, 2009).

Os blocos produzidos são cominuídos pelos processos convencionais de moagem. Entretanto, esta característica dificulta a obtenção de filmes e fibras de SiC, o que impulsiona a sua produção por outras rotas (RADOVANOVIC, 2000).

4.4 Aplicação de cerâmicas de SiC

As cerâmicas de SiC com baixa densidade, recristalizado ou ligado com nitreto de silício, são extensivamente utilizados em fornos e filtros de gases. As maiores áreas de aplicação e a propriedade requerida para seu uso, estão resumidos na Tabela 1. Recentes estudos têm mostrado o uso de SiC poroso para filtros de gás, com uma vasta aplicação na remoção de particulado de carbono em motores a diesel e gases residuais industriais (RILEY, 2009).

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

Área	Componentes	Propriedades
Indústria	Refratários para fornos	Estabilidade térmica, resistência ao choque térmico, inércia química, resistência ao desgaste.
	Elementos resistivos para fornos	Condutividade elétrica, condutividade térmica, resistência a corrosão e a altas temperaturas.
	Tubos protetores de termopares	Condutividade térmica, resistência a corrosão.
	Abrasivos para corte e polimento	Dureza, resistência ao desgaste.
Filtros	Exaustor de gases a máquinas a diesel	Resistência ao choque térmico e oxidação
	Resíduos de gases industriais	Resistência ao choque térmico e oxidação, inércia química, porosidade.
Automotiva	Componentes de turbina a gás	Resistência ao choque térmico e a altas temperaturas

Fonte: (RILEY, 2009).

4.5 Aditivos utilizados no processamento das cerâmicas de SiC

4.5.1 Dióxido de titânio (TiO₂)

O titânio, segundo Silva (2007), utilizado no mundo não é aplicado em forma metálica, mas sim na forma do óxido, TiO₂, inerte quimicamente e biologicamente. Na natureza, é encontrado principalmente nas formas alotrópicas anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico). O que diferencia os polimorfos de TiO₂, entre si são os comprimentos e os ângulos das ligações de Ti-O, assim como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO₆ na formação da rede cristalográfica.

De modo geral, o TiO_2 apresenta várias aplicações tais como o uso em pigmentos, em sensores químicos, produção de energia (células solares e de hidrogênio) e no tratamento de solo, ar e ambientes aquáticos contaminados por diversos tipos de contaminantes (COSTA, 2011).

4.5.1.1 Propriedades estruturais

O TiO_2 é encontrado no mercado sob três formas alotrópicas citadas anteriormente: anatásio, rutilo e bruquita. As formas anatásio e rutilo são as mais comumente encontradas no mercado (ALMEIDA, 2011).

A bruquita é uma fase que ocorre naturalmente, sendo extremamente difícil de sintetizar; anatásio e rutilo também ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas (ALEMANY et al., 2000).

A Figura 4.5 mostra as três formas estruturais mais comuns para o TiO_2 . Geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse. A fase rutilo é formada em altas temperaturas, maiores que 1000°C , já a fase anatásio é formada a partir de baixas temperaturas, de cerca de 450°C . O rutilo e o anatásio possuem células unitárias que podem ser descritas como um átomo de titânio coordenado a seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As diferenças apresentadas entre as estruturas dos dois cristais estão nas distorções de seus octaedros e na disposição dos mesmos (QOURZAL; TAMIMI; ASSABBANE; AIT-ICHOU, 2005) A estrutura da bruquita é ortorrômbica e apresenta cada átomo de titânio coordenado por seis átomos de oxigênio não exatamente equivalentes. A estrutura difere do rutilo e do anatásio pela disposição relativa dos octaedros de oxigênio, que se dispõem em zig-zag (EVANS, 1964, BRAGG, 1937).

A transformação do anatásio para rutilo é uma transição irreversível de uma fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável. Essa transformação ocorre via um mecanismo que envolve dois estágios: nucleação e crescimento. Em materiais nanocristalinos, uma grande fração de átomos está situada na superfície ou nos contornos de grão e a nucleação ocorre com maior probabilidade na superfície (ALMEIDA, 2011).

4.5.2 Óxido de ítrio (Y_2O_3)

O Y_2O_3 é o mais importante composto comercial do ítrio. Sua maior aplicação encontra-se na área de cerâmicas especiais, na estabilização da zircônia, bem como sensores de oxigênio. Podem-se citar outras aplicações significantes como o uso em fosfóros, tubos catódicos de televisões coloridas e monitores de computadores. Devido as suas aplicações, é cada vez mais crescente a demanda desse óxido com pureza elevada.

Figura 4.5 - Formas alotrópicas do TiO_2 : A) Rutilo, B) Anatásio e C) Bruquita.

Fonte: (CARP; HUISMAN; RELLER; 2004).

A Figura 4.6 mostra a estrutura cúbica do Y_2O_3 , cada íon Y^{3+} , representado por M^{3+} , é rodeado por seis átomos de oxigênios localizados nos vértices de um cubo. Dois dos vértices estão vazios e podem tanto se localizar em um mesmo plano do cubo ou em planos opostos formando em ambos os casos uma diagonal, resultando em dois sítios de simetria (C_2 e S_6) (PIRES; SERRA; DAVOLOS, 2005).

Figura 4.6 - Diferentes simetrias do íon Y^{3+} na estrutura cúbica do Y_2O_3 .

Fonte: (PIRES; SERRA; DAVOLOS, 2005).

4.5.3 Óxido de alumínio (Al_2O_3)

O Al_2O_3 é um composto químico de alumínio e oxigênio, cuja fórmula molecular é Al_2O_3 , sendo conhecido por alumina. A forma cristalina mais comum da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) é conhecida como corundum. Os íons oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta, onde os íons Al^{3+} estão ordenados simetricamente em dois terços dos interstícios octaedrais, como mostrado na Figura 4.7.

A alumina é aplicada em diversas áreas, desde energética a farmacêutica. Sua diversidade de aplicações está associada a sua vasta gama de propriedades, diretamente dependentes das suas diferentes fases cristalinas, ou seja, os polimorfos metaestáveis da alumina. Durante uma síntese, a alumina pode passar por diferentes fases na calcinação até atingir a fase α . Estas sequências de transformações de estruturas cristalinas podem variar em função do precursor utilizado, do tamanho de partícula do material original, da presença de impurezas, das condições de sinterização, e outros (BAGWELL; MESSING, 1996). As fases intermediárias anteriores à alumina alfa são denominadas aluminas de transição. São mais de 15 fases metaestáveis e podem ser sintetizadas por vários métodos (LEVIN; BRANDON, 1998).

Figura 4.7 - Estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: (KIRK-OTHMER, 2004).

4.6 Processamento de cerâmicas

Previamente ao processo da conformação de pós cerâmicos, são utilizados moinhos de alta eficiência, como os de bola e de atrição, com a diminuição do tamanho das partículas do material, ou ainda, homogeneizando a mistura a ser conformada. Diversas técnicas são

usadas para conformar o pó cerâmico, como a prensagem (uniaxial e isostática), colagem de barbotina, extrusão, entre outros.

4.6.1 Compactação

O objetivo da compactação de pós é a sua consolidação em um formato pré-determinado por uma matriz, por meio da aplicação de uma carga, para que haja resistência mecânica suficiente para o manuseio do corpo. Este material compactado é chamado de corpo a verde e a sua resistência mecânica é originada pelo amarramento mecânico entre as irregularidades das superfícies das partículas (GERMAN, 1996; OBERACKER; THUMMLER, 1993). A resistência mecânica a verde de um compacto pode aumentar pelo aumento da rugosidade superficial das partículas criando mais sítios de amarramento mecânico e gerando maior área de ligação entre essas partículas, assim como pelo aumento da pressão de compactação (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; OBERACKER; THUMMLER, 1993).

Um parâmetro muito importante avaliado na etapa de compactação, e que têm influências críticas durante a sinterização é a massa específica a verde do compacto. Corpos com alta densidade relativa a verde são requeridos para facilitar os mecanismos de sinterização, e a densidade a verde obtida está diretamente ligada ao tipo de técnica empregada na compactação do corpo cerâmico (OBERACKER; THUMMLER, 1993).

Durante a etapa de compactação ocorre a redução da porosidade entre as partículas, resultando, ao término, na microestrutura do compacto a verde. Esta redução de volume se dá pelos mecanismos listados abaixo (REED, 2000):

- a) deslocamento e reordenação das partículas;
- b) fragmentação das partículas;

A forma de aplicação de carga por prensagem sobre o pó define a técnica a ser utilizada no processo de compactação. Distinguem-se duas modalidades de prensagem: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Na primeira, a compactação do pó se realiza em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de punções rígidos. Se a espessura da peça que se deseja obter é pequena e sua geometria é simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido (ação simples), ilustrado na Figura 4.8 a). Por outro lado, para conseguir peças de grande espessura e geometria complexa, com uniformidade de

compactação, é indispensável que a prensagem seja feita nos dois sentidos (dupla ação), ilustrado na Figura 4.8 b) (ALBERO, 2000).

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

Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado, mostrado na Figura 4.8 c). Este procedimento assegura uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde. É empregado na fabricação de peças de formas complexas, que apresentem relevos em duas ou mais direções (ALBERO, 2000). No processamento das cerâmicas de SiC utilizado neste trabalho, foram utilizadas os dois tipos de prensagem dos pós, a uniaxial e a isostática.

Figura 4.8 - Desenho esquemático da prensagem uniaxial com: a) simples ação de pistão, b) dupla ação de pistão e c) prensagem isostática a frio.

Fonte: (ALBERO, 2000).

4.6.2 Sinterização

O processo de sinterização pode ser entendido como um processo térmico cujo objetivo principal é produzir uma forte união entre partículas. A sinterização pode ocorrer a temperaturas abaixo do ponto de fusão do material cerâmico por meio do transporte difusional de átomos, com a formação de uma fase líquida, formada a partir da utilização de aditivos que se fundem a menores temperaturas que a fusão do material (GERMAN, 1996, KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

A sinterização pode ocorrer na presença ou não de fase líquida, na sua ausência, é chamada de sinterização via fase sólida. Na sinterização via fase líquida, as composições e temperatura de sinterização são escolhidas para que haja formação de líquido durante o processo, como mostrado esquematicamente na Figura 4.9.

4.6.2.1 Sinterização via fase líquida.

A sinterização via fase líquida, ilustrada na Figura 4.9, é o processo de sinterização em que a composição dos sólidos iniciais devem resultar na formação de um líquido durante o aquecimento. Possui uma grande importância comercial já que muitos produtos cerâmicos são fabricados por esta rota, incluindo ferritas magnéticas, cerâmicas covalentes como o nitreto de silício, capacitores ferroelétricos e abrasivos, além de outros (RAHAMAN, 2003).

Figura 4.9 - Ilustração esquemática mostrando em: a) sinterização via fase sólida e em b) sinterização via fase líquida.

Fonte: (BARSOUM, 2002).

A sinterização via fase líquida (SFL) oferece duas significantes vantagens em relação à fase sólida. Primeiro, é muito mais rápida, e segundo, resulta numa densificação uniforme. A presença da fase líquida reduz o atrito entre as partículas e introduz forças capilares que auxiliam na dissolução e rearranjo de partículas sólidas (BARSOUM, 2002).

Baixo ângulo de contato e diedral, e alta solubilidade do sólido no líquido são essenciais para uma boa densificação. Normalmente são estudados três estágios, onde em cada estágio ocorre um mecanismo dominante. Os mecanismos são: rearranjo, solução-precipitação e sinterização via estado sólido (RAHAMAN, 2003).

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

A fase líquida contribui na diminuição do atrito entre as partículas, assim o rearranjo é mais fácil sobre tensão compressiva exercida pelo líquido.

Na sinterização via fase sólida, por exemplo, a difusão pelo contorno de grão, um parâmetro importante que controla a taxa de difusão é o produto da difusão pelo contorno de grão (D_{gb}) e a espessura do contorno de grão (δ_{gb}). Na sinterização via fase líquida, o parâmetro correspondente é produto do coeficiente de difusão dos átomos de soluto no líquido (D_L) e a espessura da camada de líquido (δ_L). Como δ_L é normalmente maior que δ_{gb} , a difusão através do líquido é muito mais rápida que a difusão no sólido (RAHAMAN, 2003).

4.6.2.1.1 Vantagens e desvantagens da sinterização via fase líquida.

As maiores vantagens da SFL, como dito anteriormente, são o aumento da densificação levando a um produto de alta densidade e a economia no processo devido a uma menor temperatura de sinterização. Entretanto, o uso do líquido durante a sinterização não trás apenas vantagens. A fase formada a partir do líquido normalmente se encontra no contorno de grão durante o resfriamento, logo, a fase no contorno de grão pode causar diminuição das propriedades do produto final. Um exemplo importante é a produção de cerâmicas estruturais para aplicações em altas temperaturas, em que a fase no contorno de grão pode amolecer prematuramente, causando redução da resistência a fluência da cerâmica (RAHAMAN, 2003).

4.6.1.1.2 Fase líquida.

O compacto utilizado na sinterização via fase líquida é normalmente produzido a partir da mistura de pós: um componente majoritário e o aditivo. No aquecimento, o aditivo funde ou reage com uma pequena parte da fase majoritária formando um líquido eutético. Para sistemas que dependem da formação do líquido eutético, os diagramas de fases possuem um papel importante na seleção do aditivo e a escolha das condições da sinterização (RAHAMAN, 2003).

4.6.1.1.3 Termodinâmica e fatores cinéticos da SFL.

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

A) Energia de superfície e ângulo de contato

A molhabilidade é uma propriedade que depende exclusivamente do balanço das energias interfaciais sólido-líquido e superficiais, sólido-gás e líquido-gás. A superfície de um sistema tem sempre um excesso de energia comparado a seu interior. A energia de superfície (γ) propriedade intrínseca de cada material, é definida como um aumento da energia livre no sistema por unidade de nova área superficial criada (BALESTRA, 2009, KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

A Figura 4.10 mostra duas interfaces: a área superficial sólido-vapor (A^{SV}) e da superficial líquido-vapor (A^{LV}), cada superfície possuem as energias superficiais γ^{SV} e γ^{LV} .

Quando um líquido é colocado em uma superfície sólida, ele irá se espalhar molhando a superfície ou ficará em forma de uma gota. Assumindo que o líquido molha e se espalha sobre a superfície sólida, ilustrado na Figura 4.10 b), a energia superficial sólido/vapor (γ^{SV}) do sistema será eliminada com formação de uma nova área sólido-líquido (A^{SL}) associada a uma energia de interface γ^{SL} . De acordo com a Figura 4.10, as equações de energia livre do sistema podem ser descritas, em que G_1 e G_2 são energias livre de Gibbs antes e depois do molhamento:

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

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

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

Figura 4.10 - Representação da molhabilidade: (a) antes do contato sólido-líquido, b) depois do contato sólido-líquido.

Fonte: (MOTTA et al, 2004).

As variáveis γ^{SL} e γ^{SV} são difíceis de serem determinadas, mas baseando-se na Figura 4.10 b), a variação da energia livre de Gibbs pode ser calculada em função de γ^{SV} . No equilíbrio, em que θ é o ângulo de contato do sistema, têm-se:

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

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

Da equação 4 e 6, têm-se:

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

A equação 7 mostra que quando θ possuir baixos valores, a variação da energia livre de Gibbs diminui, aumentando a molhabilidade do líquido (BALESTRA, 2009, KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). A Figura 4.11 ilustra o aumento da molhabilidade com a diminuição do ângulo de contato.

Uma condição necessária para a sinterização via fase líquida ocorrer é que o ângulo de contato deve estar entre 0 e 90°, onde o sistema está sendo molhado (BARSOUM, 2002). Nesta tese, foi estudado a interação entre o SiC e os aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, com a medição dos ângulos de contato, a fim de garantir que houve um bom molhamento durante a SFL.

Figura 4.11 - Ângulo de contato entre sólido e líquido.

Fonte: (RAHAMAN, 2003).

B) Ângulo diedral

A completa penetração do líquido nos contornos de grãos é importante para a densificação da cerâmica e para o desenvolvimento microestrutural final. Considere um líquido em contato com os cantos dos grãos, como mostrado na Figura 4.12, para uma situação bidimensional (RAHAMAN, 2003). O ângulo diedral (Ψ) é definido como o ângulo entre as tensões interfaciais sólido/líquido. A equação 8 é obtida aplicando o balanço de forças, em que γ_{ss} é a energia de superfície sólido/sólido ou a de contorno de grão.

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

Figura 4.12 - Ângulo diedral entre sólidos e líquidos.

Fonte: (RAHAMAN, 2003).

C) Efeito da solubilidade

Dois efeitos devem ser distinguidos: a solubilidade do líquido no sólido (S_A) e a solubilidade do sólido no líquido (S_B). Uma boa solubilidade do sólido no líquido leva a densificação e é essencial na sinterização via fase líquida. Já uma alta solubilidade do líquido no sólido deve ser evitada, pois leva a uma fase de líquido transiente e pode haver colapso do material. O efeito da solubilidade na densificação e na expansão do compacto é ilustrado na Figura 4.13.

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

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

Figura 4.13 - Figura esquemática do efeito da solubilidade na densificação.

Fonte: (RAHAMAN, 2003).

Em que S é a solubilidade da partícula com raio “ a ” no líquido, S_0 é a solubilidade de equilíbrio do sólido no líquido numa interface plana, γ_{sl} é a energia específica da interface sólido-líquido, Ω é o volume atômico, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura na escala absoluta. De acordo com a equação, a solubilidade aumenta com a diminuição do raio da partícula, então o transporte de massa irá ocorrer de partículas menores para as maiores. Além disso, partículas rugosas possuem baixo raio de curvatura e tendem a se dissolver (RAHAMAN, 2003).

D) Forças capilares

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

curvatura e a componente da energia superficial líquido/vapor normal a duas superfícies (BARSOUM, 2002).

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

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

Geralmente, a grandeza e a natureza da tensão irá depender de vários fatores como o ângulo de contato, o volume de líquido, a separação entre as partículas e seu tamanho. Para estimar como essas variáveis influenciam as forças capilares exercidas pelo líquido, considere um modelo idealizado de duas esferas de mesmo raio, a , separadas por uma distância h pelo líquido com um ângulo de contato θ , ilustrado na Figura 4.14. Em uma aproximação utilizada, assume-se o menisco como parte de uma circunferência, e a diferença de pressão através do menisco líquido-vapor é dado por:

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

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

A força compressiva F entre as duas partículas devido à presença do líquido é expressa como a soma das forças devido à diferença de pressão entre o líquido e a atmosfera externa, F_1 , e a tensão superficial do líquido, F_2 (RAHAMAN, 2003). Logo, no ponto A da Figura 4.14, a equação de forças é dada por:

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

Em que F é dado positivo quando a força é compressiva (RAHAMAN, 2003). A Figura 4.15 mostra o cálculo da variação da pressão compressiva entre duas partículas com ângulo diedral ψ , e ângulo de molhamento θ para um distanciamento entre partículas $h=0$. É mostrado que a pressão compressiva aumenta com a diminuição de ψ e θ .

Figura 4.14 - Parâmetros geométricos para um modelo idealizado de duas esferas separadas por uma “ponte” de líquido.

Fonte: (RAHAMAN, 2003).

Figura 4.15 - Variação da força atrativa com o ângulo de contato para vários ângulos de molhamento. (ADAPTADO).

Fonte: (KANG, 2005).

4.6.1.1.4 Mecanismos da sinterização via fase líquida

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

No estágio inicial, a densificação resulta do rearranjo de partículas sobre influência de forças de capilaridade e o preenchimento de poros pela fase líquida. Este processo é muito rápido, e durante os estágios iniciais de sinterização, o líquido escoar e preenche completamente os pequenos poros entre as partículas.

O segundo estágio, denominado solução-reprecipitação, depende da solubilidade do sólido no líquido, pois a taxa de densificação depende da taxa de transporte de matéria no líquido. É caracterizado por densificação, acomodação de forma de grãos, achatamento de contatos (*contact flattening*), eliminação de poros e coalescimento de pescoços. A Figura 4.16 ilustra os estágios da sinterização via fase líquida (GERMAN, 1996).

Figura 4.16 - Mecanismos da sinterização via fase líquida: a) estágio de rearranjo, b) solução- reprecipitação e em c) sinterização em estado sólido.

Fonte: (GERMAN, 1996).

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

ocorra, deve haver molhamento e solubilidade do sólido no líquido, não ao contrário (BARSOUM, 2002).

Uma vez que um corpo rígido é formado, a sinterização via fase líquida termina e a sinterização via estado sólido inicia, com taxas de retração e densificação significativamente reduzidas (BARSOUM, 2002).

Uma típica curva esquemática de retração para as três fases de sinterização é mostrada na Figura 4.17. Em relação aos outros dois processos, o rearranjo de partículas é mais rápido, nos primeiros minutos do processo. Os outros dois processos ocorrem em tempos mais longos, já que dependem dos processos difusionais entre o líquido e o sólido.

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

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

Figura 4.17 - Curva esquemática dos três estágios que ocorrem durante a SFL.

Fonte: (BARSOUM, 2002).

Durante o estágio de sinterização isotérmica ocorre o desenvolvimento microestrutural e a densificação das cerâmicas, havendo aumento do tamanho do grão, mudança do tamanho e morfologia dos poros, usualmente uma redução da porosidade.

O crescimento dos grãos ocorre em detrimento de grãos menores, durante o tratamento térmico, a fim de diminuir a área de contornos de grãos e da energia de contorno total. O processo total de crescimento de grãos associados com essa energia livre através de um contorno de grão curvado e a frequência de salto difusional dos átomos através do contorno de grão fornece a equação 13:

$$U = \left(\frac{RT}{Nh}\right) (\lambda) \left[\frac{\gamma V}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\right] \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (13)$$

Em que U é a taxa de crescimento de grãos, T é a temperatura desejada, R é a constante universal dos gases, ΔS é a variação de entropia do sistema, ΔH a variação de entalpia do sistema, λ é a distância de cada salto do átomo, γ é a energia do contorno do grão, 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. Na equação 13 é possível notar que a taxa de crescimento do grão aumenta exponencialmente com a temperatura.

Durante o crescimento dos grãos, pode ocorrer o processo denominado *Ostwald ripening*, e de acordo com a terminologia estabelecida pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), é um processo que se refere “ao crescimento de cristais maiores, a partir daqueles de pequenos tamanhos, os quais têm maior solubilidade do que um cristal maior” (ZENG, 2007).

Claramente, a sinterização via fase líquida em cerâmicas é mais favorável em termos de empacotamento, rapidez e conseqüentemente mais econômica do que a por fase sólida. De fato, muitas cerâmicas comerciais são sinterizadas via fase líquida. Se as propriedades necessárias não são negativamente afetadas pela presença da fase proveniente do líquido, é a rota preferencial (BARSOUM, 2002).

4.7 Sinterização de cerâmicas de SiC

A densificação de cerâmicas de SiC é difícil sem a presença de aditivos devido a forte ligação covalente entre Si-C e baixo coeficiente de difusão entre os dois elementos químicos. Dependendo do tipo de aditivo utilizado, SiC pode ser sinterizado via fase sólida ou líquida.

Na sinterização do SiC via fase sólida é utilizado aditivos como carbono e boro em temperaturas acima de 2000°C, para produção de componentes mecânicos em indústrias, porém o baixo valor de resistência a flexão e de tenacidade à fratura torna inadequado seu uso em muitas aplicações, porém possuem boas propriedades em altas temperaturas.

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

Na SFL de SiC, os aditivos de sinterização interagem com a superfície das partículas de pó de SiC, promovendo transporte de massa durante a densificação, e resultando em formação de fases secundárias nos contornos de grãos, podendo ser amorfa ou semi-cristalina. Para um material sinterizado via fase líquida, a fase intergranular pode afetar fortemente as suas propriedades mecânicas em altas temperaturas (ZHOU et al, 2002). Becher et al mostraram que a composição química da fase no contorno de grão em nitretos de silício podem influenciar significativamente suas propriedades mecânicas (BALDACIM et al, 2004; BECHER et al, 1996; SUN et al, 1998).

Durante a sinterização via fase líquida das cerâmicas, alguns parâmetros contribuem para que haja uma boa densificação do material. Um bom molhamento do líquido formado durante o aquecimento no sólido, sua penetração nos contornos de grão, além de uma boa solubilidade do sólido no líquido auxiliam nos processos difusionais que levam a densificação das cerâmicas.

Na SFL, utilizando pós de partida de β -SiC, o modelo de nucleação de α -SiC é proposto na Figura 4.18a). Nos estágios iniciais de engrossamento da microestrutura por coalescimento, o α -SiC nucleia dentro das partículas de pó de partida de β -SiC e cresce. Acredita-se que esta nucleação ocorre heterogeneamente nos contornos de maclas, em falhas de empilhamento e/ou pelos *microtwins* (planos atômicos existentes na região deformada) dentro do β -SiC. Estes defeitos já existem em regiões locais de α -SiC, facilitando a nucleação, resultando em grãos com natureza de compósito β/α . Com a progressão do engrossamento, os grãos menores, de β -SiC e do compósito β/α -SiC, dissolvem-se na fase líquida e reprecipitam nos grãos maiores do compósito β/α -SiC, resultando em grãos com alta razão de aspecto, apresentado na Figura 4.18b) (XU et al., 2001).

Figura 4.18 - Ilustração do modelo proposto para o engrossamento da microestrutura de SiC-SFL com pós de partida de β -SiC (a) e micrografia de SiC+Al₂O₃/Y₂O₃ com pós de partida de β -SiC.

Fonte: (XU et al., 2001).

Ribeiro et al estudaram o comportamento da retração em cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida, com aditivos de Al₂O₃/Dy₂O₃ e Al₂O₃/Yb₂O₃, utilizando diferentes taxas de aquecimento, de 10, 20 e 30 °C/min. Os resultados mostraram que considerando o ciclo completo de sinterização, as taxas de aquecimento não afetaram a retração ou a microestrutura da cerâmica. No entanto, ocorreram diferenças significativas durante o estágio de sinterização não isotérmico, onde ocorreram as maiores taxas de retração, indicando que boa parte da retração ocorre durante a fase de aquecimento, levando a resultados de retração muito diferentes em função da taxa de aquecimento. Taxas mais altas de aquecimento produziram menor retração, e o trabalho de retração final ocorreu durante o estágio isotérmico (RIBEIRO et al., 2016, 2017).

Em estudos recentes na SFL-SiC, têm-se utilizado principalmente misturas de Al₂O₃ e Y₂O₃ como aditivos de sinterização. Porém, já há estudos utilizando outros óxidos de terras raras, como La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃ (BALESTRA, 2009; HIRATA; MATSUNAGA; SAMESHIMA, 2001; ZHOU et al, 2002, 2008), Yb₂O₃ e Dy₂O₃ (OLIVEIRA, 2013), entre

outros. Esses estudos mostram que uma variedade de óxidos de terras raras (RE_2O_3) são tão eficientes quanto Y_2O_3 (CAN et al, 2006, SCITI; BELOSSI, 2000) como aditivos de sinterização, chegando próximos a densificação completa do material, porém com propriedades mecânicas diferentes devido a suas diferentes microestruturas.

Estudos utilizando o SiC nanocristalino aditivados com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, utilizando sinterização por plasma, mostraram a formação das fases TiC e mulita, utilizando 20% de aditivos, e mostrou-se que a condutividade elétrica da cerâmica não mostrou grandes variações com a adição de TiO_2 (SHINODA; SUZUKI; YOSHIDAL, 2013).

A sinterização de SiC com tamanho médio de partículas de $0,5 \mu\text{m}$ aditivados com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi estudado por Vlajic et al, utilizando a proporção fixa de 15 % de aditivos, variando entre os dois óxidos, Al_2O_3 e TiO_2 . Os resultados mostraram uma densificação de aproximadamente 95%, utilizando 4% de TiO_2 e o restante de Al_2O_3 , sinterizados à 2020°C . Foi observado que a reação entre o SiC e o sistema de aditivos ocorrem simultaneamente com a sinterização, e com menores concentrações de TiO_2 , menores que 4%, a quantidade de gases liberados pelas reações de decomposição são menores, e a densificação é otimizada, porém com menores valores de TiC formados, mostrados nas reações 14, 15 e 16. O maior valor de tenacidade à fratura obtido, de $7 \text{ MPa.m}^{1/2}$, nas amostras sinterizadas à 2020°C e composição de 8% de TiO_2 , foi justificado pela fase formada, TiC (VLAJIC; KRSTIC, 1992). Estes resultados mostram a necessidade da investigação desses aditivos em menores quantidades, mais viáveis economicamente, mas ainda sim, com formação de TiC, otimizando os resultados de tenacidade à fratura.

Também foi observada a perda de massa das cerâmicas durante a sinterização, podendo ser devido às seguintes equações (VLAJIC; KRSTIC, 1992):

Nas equações 14, 15 e 16 (VLAJIC; KRSTIC, 1992) não foram encontrados na literatura os valores de variação de energia livre de Gibbs (ΔG°), que nos prediz a espontaneidade de uma reação, a uma temperatura e pressão constantes. Logo, foram

calculados neste trabalho, como mostrado nas equações 14, 15 e 16, a equação da energia livre de Gibbs, em kcal/mol, utilizando as tabelas de entalpia e entropia de formações dos compostos químicos, de Kubaschewski (KUBASCHEWSKI, 1967). Foram calculadas as temperaturas, onde a reação com a formação de $\text{TiC}_{(s)}$, $\text{CO}_{(g)}$, $\text{Si}_{(s)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ e $\text{SiO}_{(g)}$ se tornam espontâneas. Nas equações 14, 15 e 16 para valores de temperatura acima de aproximadamente 1753°C, 2375°C e 2075°C, respectivamente, a reação com a formação de $\text{TiC}_{(s)}$ e a produção de $\text{CO}_{(g)}$ se tornam espontâneas. Nesta tese, foram utilizadas temperaturas de sinterizações menores que 2000°C, em que a equação 14 torna-se importante, mostrando possíveis reações de decomposição e formação da fase TiC.

Em estudo recente, Liang et al estudaram a influencia do formação de TiC, como reforço da matriz das cerâmicas de SiC, melhorando suas propriedades mecânicas. Foi utilizada SFL com aditivos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ como formadores da fase líquida, e TiO_2 para a formação de TiC, in situ, como mostrado na equação 14. Foram encontrados valores de K_{IC} de 4,6 $\text{MPa.m}^{1/2}$, medidos pelo método IF, indicando bons resultados nos valores de tenacidade à fratura. Segundo o autor, o aumento dos valores de K_{IC} foi devido a uma microestrutura de grãos de SiC mais alongados ao redor dos grãos de TiC, supondo que o maior coeficiente de expansão térmica do TiC faz com que esses grãos diminuam a área de crescimentos dos grãos de SiC, tornando-os de forma alongada, aumentando o caminho de propagação da trinca intergranular durante a fratura (LIANG et al., 2014). De acordo com Faber e Evans, grãos alongados podem contribuir com o aumento da tenacidade a fratura, relacionados com a equação (WEI; BECHER, 1984):

$$K_m = K_{eq} (1 + 0,28V) \frac{1}{d} \quad (17)$$

Em que K_m é a tenacidade a fratura da matriz de SiC, K_{eq} a dos grãos de SiC alongados, V é a fração de volume de grãos alongados na matriz de SiC e, $1/d$ é a razão de aspecto entre o comprimento e a largura dos grãos alongados de SiC.

A tensão térmica residual criada ao redor dos grãos de TiC, devido a diferença de expansão térmica entre o SiC e TiC, que variam, respectivamente, de 5,77 a $8,81 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (SHACKELFORD; ALEXANDER, 2001) também teria causado a deflexão da trinca resultando no aumento do K_{IC} (LIANG et al., 2014).

A decomposição do SiC com adições de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ durante a sinterização foram estudados por diversos autores. A maior perda de massa no sistema SiC- Al_2O_3 - Y_2O_3

(BAUD et al., 2003, IHLE; HERRMANN; ADLER, 2005) durante a sinterização é resultado da formação de gases como o CO, SiO, Al₂O e Al, assim como as equações 14, 15 e 16. É comum o uso de cama protetora para minimizar a perda de massa resultante da reação entre o SiC e os aditivos, com formação de gases, durante a SFL (IHLE; HERRMANN; ADLER, 2005).

As propriedades mecânicas do SiC sinterizado via fase líquida dependem fortemente da sua microestrutura, e este por sua vez do tipo de líquido, fases, pós iniciais, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização. O conhecimento da relação entre os parâmetros dos processos de sinterização é fundamental para obter cerâmicas de SiC com as propriedades desejadas (RODRIGUEZ; MUNOZ; DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, 2006).

Para promover modificações nas propriedades dos materiais são feitos tratamentos térmicos, com a alteração das fases presentes, da morfologia dos microconstituintes ou variando a concentração e distribuição dos defeitos cristalinos. Durante o tratamento térmico, há um aumento do tamanho do grão do material, podendo haver a formação de grãos anormais e uma mudança na forma dos poros. Em algumas cerâmicas pode haver reações em estado sólido formando novas fases, transformações polimórficas, decomposição de compostos cristalinos formando novas fases ou gases (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Muitos estudos têm sido feito na mudança da microestrutura de cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida. Estudos visam principalmente o melhoramento da tenacidade à fratura a partir da transformação de fase do SiC em altas temperaturas. Porém, tratamentos em altas temperaturas podem levar a degradação de algumas cerâmicas, como as cerâmicas de SiC reforçadas com fibras (PARKA; KATOH, 2004).

A Tabela 2 mostra outros resultados, obtidos na literatura, da sinterização e propriedades mecânicas de cerâmicas de SiC obtidas com diferentes sistemas de aditivos, com a formação de cerâmicas densas.

O uso de cerâmicas de SiC porosas são primordiais nas indústrias devido à suas propriedades, como excelente resistência mecânica, boa resistência química, alta condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência ao choque térmico, com uma ampla aplicação na remoção de particulado de carbono em máquinas a diesel e gases residuais industriais. Cada vez mais há o interesse no estudo de novas rotas para produção dessas cerâmicas, com as propriedades desejadas. Foram propostas para a produção das cerâmicas o uso matérias-primas naturais ou de materiais artificiais, levando a uma variedade de microestruturas e morfologias dos poros. Cada método de fabricação é

mais adequado para produzir uma faixa específica de tamanhos de poros, distribuição de tamanho de poros e quantidade total de porosidade.

Os processos de mais utilizados são a sinterização parcial, método de réplica, molde de sacrifício, formação de espuma direta e técnica de colagem (EOM, 2013). Na Tabela 3 é descrito algumas características de cerâmicas porosas de SiC, utilizando a sinterização parcial. A caracterização mecânica, da resistência a flexão, não foi estudado por Fukushima et. al.

Tabela 2 - Sinterização e propriedades mecânicas de cerâmicas de SiC.

Autor	Aditivo (10% wt)	Condições de sinterização T(°C); t(h);atm	Densificação (%)	MOR (MPa) 3 PONTOS	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
She e Ueno*	Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	Sem pressão, 1950; 1; Ar	97	550	6,5 SEVNB
Omori e Takai*	Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	Sem pressão, 2100; 0,5; N ₂	99	470	-
Chen, Z.	Al ₂ O ₃ /Sm ₂ O ₃	Sem pressão, 2000; 0,5; Ar	93	344	4,6 IF
Santos e Ribeiro	Dy ₂ O ₃ /AlN Yb ₂ O ₃ /AlN	Sem pressão, 2000; 2; Ar	99 99,5	611±10 638±97	3,10±0,15 _{SEVB} 3,6±0,47 _{SEVNB}
Oliveira, M.R.	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃	Sem pressão, 1950; 1; Ar	98 97	- -	5 ±0,63 _{SEVNB} 4,6±1,65 _{SEVNB}

Fonte: Própria.

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

4.8 Sistema de aditivos – Y₂O₃/TiO₂ e Al₂O₃/TiO₂.

Como aditivos de sinterização via fase líquida muitos óxidos já foram estudados, como mostrado anteriormente. Neste trabalho, foram estudados os sistemas Y₂O₃/TiO₂ e Al₂O₃/TiO₂, estes sistemas foram escolhidos devido a sua falta de informação na literatura, na sinterização via fase líquida do SiC.

Tabela 3 - Características de algumas cerâmicas porosas de SiC .

Autor	Aditivo	Porosidade (%)	Condições de sinterização T(°C); t(h)	Resistência à flexão (MPa) 3 PONTOS
Zhao et al.	-	36	SPS, 1800	103± 5
Fukushima et al.*	Al ₂ O ₃	34	Sem pressão, 1800; 2	-
Eom et al.*	Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	40	Sem pressão, 1950; 1	100
Tanaka et al.	AlB ₂	40	Sem pressão, 2200; 0,5	70± 10 a 83±13
Hotta et al.*	Al ₂ O ₃	42	SPS, 1950	95
	AlN/ Y ₂ O ₃	32		110
	AlN/ Al ₂ O ₃	39		167

Fonte: Própria.

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

Nas Figuras 4.19 e 4.20 é mostrado nos diagramas de fases dos sistemas de aditivos, Al₂O₃/TiO₂ e Y₂O₃/TiO₂, o ponto eutético de menor temperatura, o de fração mássica e molar de aproximadamente 0,8 e 0,9, respectivamente, indicado pela reta vertical tracejada. O uso da composição eutética de menor temperatura, ou próxima desta, garante que com o aquecimento haja a formação de uma fase líquida durante a sinterização, facilitando os processos difusionais, assim como, uma menor temperatura de sinterização reduz o custo para a produção da cerâmica. As frações foram utilizadas para os cálculos de massa das amostras a serem sinterizadas neste trabalho, assim como as frações nos pontos 5 e 10 % acima e abaixo do eutético de menor temperatura. Foi investigada a temperatura de fusão do sistema de aditivos, nas composições citadas anteriormente utilizando a norma DIN 51730 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NOMUNG, 2007).

Fases como o titanato de alumínio, Al₂TiO₅, que pode ser formado através da reação equimolar de alumina e titânia, identificadas na Figura 4.19, possuem propriedades como alta resistência ao choque térmico, baixo coeficiente de expansão térmica e excelente estabilidade química (ITO; NISHIGAKI; GOTO, 2015). Têm sido aplicados desde usos

catalíticos (como suporte catalítico), filtros de gás de altas temperaturas (SARKAR et al., 2015), e também como um biomaterial (KALITA; SOMANI, 2010).

Óxidos com a estequiometria do pirocloro (P), como o $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_5$, mostrado na Figura 4.20, possuem alta condutividade iônica e detêm uma grande importância tecnológica, como aplicações de células combustíveis. Nanopartículas de $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ foram recentemente identificadas como reforços de matrizes de aços inox. Também tem sido investigado seu uso em reatores nucleares devido a sua estabilidade estrutural (SELLAMI et al., 2015).

Figura 4.19 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1974).

Figura 4.20 - Diagrama de fases do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Fonte: (MIZUTANI; TAJIMA; KATO, 1976).

4.9 Tenacidade à fratura

Tenacidade à fratura é a medida da resistência de um material à fratura frágil quando uma trinca está presente (RAJNOVIC et al., 2007). Métodos que determinam a tenacidade à fratura dos materiais são necessários para a segurança de projetos e análise de falhas.

A resistência de um material frágil é controlada por sua microestrutura, presença de defeitos, incluindo trincas ou defeitos na superfície da amostra a ser ensaiada. O SiC, possui excelentes propriedades como baixa expansão térmica, alta condutividade térmica e outros. Entretanto, sua fragilidade limita sua aplicação quando há presença de trincas.

A baixa fragilidade é explicada em quando o material é submetido a um esforço, a fratura ocorre devido a tensão a nível atômico exceder a resistência coesiva do material, havendo o aumento da tensão local devido a presença de defeitos, diminuindo sua resistência.

Inglis, em 1913, forneceu a primeira evidência que os defeitos atuam como concentradores de tensão, quando analisou frestas elípticas em placas de vidro ilustrada na Figura 4.21.

Figura 4.21 - Tensões em frestas elípticas.

Fonte: (KIRCHNER, 1979).

Em que a tensão na ponta do eixo maior é dada por:

$$\sigma_y \cong 2 \cdot \sigma_a \cdot \left(\frac{a}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Onde: σ_y e σ_a são as tensões na ponta da trinca e a aplicada, a é o comprimento da trinca e ρ ou r o raio de curvatura na ponta da trinca. A relação σ_y/σ é conhecida como fator intensidade de tensão. A Figura 4.22 mostra o eixo da coordenada onde estão presentes as tensões na frente da trinca e o modo de carregamento submetido pelo corpo.

Figura 4.22 - Sistema de coordenada e tensões na frente da ponta da trinca (a) que levam à sua propagação de acordo com o modo em que é carregada (b).

Fonte: (ANDERSON, 2005).

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

$$\sigma = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad (19)$$

Onde K_I é o fator intensidade de tensão no modo de carregamento I. A máxima tensão aplicada que causa a fratura do corpo para um valor crítico do fator de tensão (K_{IC}), é conhecida como a tenacidade à fratura do material.

Em 1920, Griffith, baseado na termodinâmica assumiu que a energia mínima para fraturar um corpo é a energia necessária para criar duas novas superfícies:

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Onde σ_f é a tensão de fratura, E o módulo de elasticidade, a o tamanho do defeito, e γ_s a energia da superfície (GRIFFITH, 1920).

Na prática, os valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) são considerados como uma propriedade do material, e são usados como uma medida da capacidade do material de suportar falhas, e outros danos. Quanto maior o K_{IC} , uma maior tensão é necessária para causar falhas para um defeito de tamanho específico. A maioria das cerâmicas policristalinas em temperatura ambiente possuem K_{IC} na ordem de 2-5 MPa.m^{1/2}, com algumas exceções, como a transformação da zircônia que pode chegar a valores de 12 MPa.m^{1/2} ou mais. Entretanto, até mesmo esses materiais com altos valores de tenacidade ainda são muito pequenos quando comparados com os metais, como os aços e ligas de titânio, que em temperatura ambiente possuem valores entre 40-60 MPa.m^{1/2} (ZHOU et al., 2002).

Os principais métodos para a determinação da tenacidade à fratura são listados a seguir: **IF** (Indentation Fracture) (STRECKER et al., 2005, DAMANI et al, 1996, QUINN, 2002), **IS** (Indentation Strength) (KÜBLER, 2002; GOGOTSI, 1998), **CNB** (Chevron Notch Beam) (KÜBLER, 2002, GOGOTSI, 1998, TORRES et al., 2001), **SCF** (Surface Crack in Flexure) (KÜBLER, 2002, GOGOTSI, 1998, 2003, TORRES et al., 2001), **SEPB** (Single Edge Precracked Beam) (CHOI, 2005, AWAJI et al, 1992, QUINN et al., 2003), **SENB** (Single Edged Notched Beam) (QUINN, 2002, 2003, GOGOTSI, 2003), **SEVNB** (Single Edge V-Notch Beam) (OLIVEIRA, 2013, SANTOS et al, 2018, STRECKER et al, 2005, BALESTRA, 2009, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 23146, 2008, FISCHER et al., 2008, ÖZCOBAN et al., 2010).

Os métodos IF e IS são baseados em constantes empíricas para determinar K_{IC} e são menos rigorosos sob o ponto de vista teórico da mecânica da fratura que os outros métodos (CHOI et al., 2005, TORRES et al., 2001, QUINN et al., 2007). Já o método CN (Chevron Notch) é também uma técnica com resultados confiáveis. A vantagem mais importante deste método é que não é necessária a medição do comprimento da trinca, porém, é difícil promover o entalhe nas amostras. Também, este método não é sempre bem sucedido em obter trincas estáveis. O método CVN (Chevron V Notch) é um aperfeiçoamento do método CN, que é preciso um entalhe em V com um pequeno raio (AWAJI et al., 2002).

O método SEPB (Single Edge Precracked Beam) é uma técnica confiável para avaliação de K_{IC} . Tem como vantagem a reprodutibilidade dos resultados em cerâmicas estruturais. Este método requer uma pré-trinca decorrentes de um indentador Vickers ou a partir de um entalhe (QUINN et al., 2003). Entretanto, este método tem como desvantagens:

a necessidade de visualização da frente da trinca, uma pré-trinca pode ser difícil de ser induzida em algumas cerâmicas e o valor de K_{IC} pode ser super-estimado se o material possuir uma curva-R ascendente (QUINN et al., 2003).

O método SENB (Single Edge Notch Beam) é largamente utilizado para determinação da tenacidade à fratura devido ao seu simples conceito, procedimento e aplicabilidade em vários materiais. Entretanto, a avaliação da tenacidade à fratura por este método depende do raio do entalhe das amostras (GOGOTSI, 2003).

A Figura 4.23 e a Tabela 4 mostram os métodos convencionais para a medição da tenacidade à fratura.

Figura 4.23 - Amostras utilizadas para medida de K_{IC} pelo método SEVNB: a) flexão em três pontos e b) flexão em quatro pontos.

Fonte: (GOGOTSI, 2003).

Tabela 4 - Métodos convencionais para avaliação da tenacidade à fratura.

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

Fonte: (GOGOTSI, 2003).

4.9.1 Método SEVNB

O método SEVNB é uma versão mais elaborada do método SENB que possui grande aceitabilidade (CALDERON-MORENO et al, 2001, GOGOTSI, 1998). Grandes esforços foram envidados no sentido de aprimorar o método SEVNB, mas só em 2008 foi editada uma norma que estabelece as diretrizes de execução do método, a norma ISO 23146:2008 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2008). Mesmo assim, ainda continua a discussão da aceitabilidade dessa norma para cerâmicas tenacificadas, como é o caso das cerâmicas a base de zircônia, como a ZrO_2 tetragonal estabilizada com ítria e materiais muito macios, na qual a trinca não se forma no entalhe em V. A própria norma não aconselha sua utilização para tais cerâmicas (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2008).

Com base na literatura, percebe-se que o método SEVNB é o que menos apresenta problemas tanto na medição quanto no cálculo de K_{IC} . A não utilização dessa técnica é a dificuldade em fazer o entalhe afinado, na forma de V, pois necessita de discos muito finos. A Figura 4.24 mostra a geometria da barra a ser entalhada, a geometria dos entalhes grosso e fino com seus respectivos ângulos, bem como uma amostra real entalhada para submissão ao teste SEVNB. Após o entalhamento das amostras, estas devem ser flexionadas a quatro pontos. Segundo a norma, também é possível a flexão em três pontos, porém há a dificuldade de alinhamento da barra nos roletes do dispositivo.

Na realidade a técnica SEVNB é a que apresenta mais vantagens do que desvantagens, podendo ser aplicada com muito sucesso, principalmente quando se dispõe de uma máquina para promover o entalhe fino usando uma lâmina de barbear (OLIVEIRA, 2013, SANTOS; RIBEIRO, 2018). Uma de suas vantagens é o pequeno número de amostras que são necessárias para uma boa estatística e os resultados de tenacidade à fratura se assemelham aos obtidos pelo método SEP, onde se obtêm valores próximos dos reais, porém há a dificuldade de induzir uma pré trinca no material (DAMANI et al, 1996).

Damani et al avaliaram a tenacidade à fratura de vários materiais com diferentes raios de entalhe e concluiu que a influência do efeito do entalhe é inevitável, e a fim de se obter resultados consistentes, o raio do entalhe deve ser abaixo de um valor crítico (DAMANI et al., 1996). Kubler provou empiricamente que o valor de tenacidade pode ser considerado verdadeiro se o raio de curvatura do entalhe é menor que duas vezes o tamanho médio de grãos do material, confirmando as mesmas conclusões que Atzori e Lazarrin (KUBLER,

1997, 2002, ATZORI et al., 2000, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2008).

Figura 4.24 - Detalhes da amostra para a determinação de K_{IC} pelo método SEVNB: (a) barra e suas respectivas dimensões, (b) geometria, dimensões e ângulos ideais para os entalhes quadrado e em V e (c) fotografia de uma amostra real entalhada com disco (entalhe quase quadrado) e com lâmina de barbear usada como carreador da pasta de diamante para produção do entalhe final na forma de “V”.

Fonte: (STRECKER et al., 2005).

SANTOS et al estudaram a influência dos raios dos entalhes em cerâmicas de SiC com aditivos de Dy_2O_3/AlN e Yb_2O_3/AlN , onde em uma pequena faixa de tamanhos de raios, algumas dispersões ainda podem ocorrer nos valores de K_{IC} , embora isso tenha sido reduzido quando os entalhes foram criados com uma profundidade específica de 1,2 mm (SANTOS et al, 2018).

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

$$K_b = K_{IC} \quad R \leq 2d \quad (21)$$

$$K_b = K_{IC} + m(R - 2d)^{1/2} \quad R > 2d \quad (22)$$

Em que K_b é a medida de tenacidade à fratura medida experimentalmente, K_{IC} é o seu valor real, R é o raio do entalhe e d o tamanho de grão. A inclinação, m , pode ser interpretada como a sensibilidade do material a superestimação da tenacidade à fratura (CAROLAN et al., 2001). A Figura 4.25, ilustra a superestimação dos resultados de K_{IC} , em que ρ é o raio do entalhe.

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

Figura 4.25 - Superestimação do valor de K_{IC} com o aumento do raio do entalhe.

Fonte: (CAROLAN et. al., 2001).

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

4.9.2 Tenacidade à fratura em cerâmicas de SiC

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

Tabela 5 - Tenacidade à fratura de cerâmicas de SiC utilizando diferentes métodos.

Autor	Aditivo	Condições de sinterização T(°C); t(h); atm	Técnica	Tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2})
Strecker et al.	10 wt% AlN/Y ₂ O ₃	Sem pressão 2080; 1; N ₂	SEVNB	4,20
			IF	6,60
Hirata et al.	1-3 wt% Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /Gd ₂ O ₃	HIP 39 MPa 1950; 2; Ar	SEVNB	5,10
			SEVNB	4,50
Balestra	10wt% Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃	Sem pressão 1950; 1; Ar	SEVNB	5,98 ± 0,54
			IF	6,04 ± 0,62
Zhou et al.	5 wt% Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /Nd ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	HIP 40 MPa 1800; 1; Ar	IF	4,2±0,2
			IF	3,9±0,1
			IF	3,7±0,1
			IF	3,4±0,1
			IF	3,4±0,1

Fonte: Própria.

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

Zhou et al. relacionou o raio catiônico do óxido de terras raras dopantes no SiC e suas propriedades mecânicas (ZHOU et al., 2008). O raio iônico dos íons La³⁺, Dy³⁺, Nd³⁺, Y³⁺ e Yb³⁺ são, respectivamente, 0,1061; 0,104; 0,0995; 0,0892 e 0,0858 nm. Como mostrado na Tabela 5, K_{IC} diminui com a decréscimo do raio iônico das terras raras, e ainda, há o aumento do módulo de elasticidade e dureza. Isso acontece devido a diferentes composições químicas e físicas da fase intergranular composta por Re-Si-Al-O-C. Shelby e Kohli relataram que as propriedades físicas dos vidros compostos por aluminosilicatos, como a temperatura de transição vítrea e coeficiente de expansão térmica, variam linearmente com o raio iônico dos íons das terras raras. Similarmente, os íons de terras raras possuem uma função estrutural nesses vidros que constituem a fase intergranular nas cerâmicas de SiC. Como os íons RE³⁺ são trivalentes, seu campo de tensão varia de acordo com o raio iônico. Logo, quanto menor o raio a estrutura vítrea se torna mais compacta e

“rígida”, consequentemente, produzindo uma fase intergranular mais forte, resultando em maiores módulos de elasticidade e dureza (SHELBY; KOHLI, 1990).

4.9.3 Mecanismos de tenacificação

Muitos estudos têm sido conduzidos para melhorar as propriedades mecânicas do SiC, como a tenacidade à fratura e o entendimento dos seus mecanismos de tenacificação. Essas propriedades dependem da microestrutura da cerâmica, como as características dos poros, tamanho de grão e sua morfologia, podendo ser controlados por diferentes modos de sinterização, aditivos de sinterização e tratamentos térmicos.

A temperatura de sinterização do SiC é normalmente superiores às transformações de β -SiC para α -SiC, que possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), na qual há apenas três sistemas de escorregamento (CALLISTER, 2003). Consequentemente, o movimento de escorregamentos é impedido e a tenacidade à fratura é muito menor do que o observado em metais, que normalmente têm pelo menos cinco sistemas independentes e uma estrutura cúbica. Apesar de sua alta dureza, resistência ao desgaste e módulo de elasticidade, a aplicação estrutural de cerâmicas de SiC é limitada pela sua tenacidade à fratura relativamente baixa. Estudos têm sido feitos para melhor compreender os mecanismos de tenacificação para o SiC.

Os mecanismos mais importantes de tenacificação do SiC são a deflexão de trinca (*crack deflection*), ponteamento de trinca (*crack bridging*) e destacamento do grão (*pull out*). Se um desses mecanismos será ou não operacional depende das relações entre inclusões de segunda fase, grãos de SiC e a fase intergranular circundante.

Em cerâmicas de SiC sinterizada por fase líquida, uma interface amorfa, de alguns nanômetros de espessura, envolve todas as partículas. A resistência desta interface é fundamental para a ativação dos mecanismos de tenacificação. Quando um material é submetido a um esforço de tração externo, sabe-se que a intensidade da tensão na ponta da trinca aumenta. Se a interface da fase amorfa e os grãos de SiC é mais fraco do que os próprios grãos de SiC, a trinca é capaz de desviar ao longo do contorno de grão. Para uma condição crítica de propagação de trincas, é provável que a trinca fracture a interface do SiC mais fraca e propagar ao longo do contorno de grão. A tenacificação por defelexão da trinca de cerâmicas de SiC depende da resistência da interface; que deve ser forte o suficiente para

resistir à propagação da trinca, mas mais fraco que o SiC para permitir a deflexão (KIM, 1999).

Além da resistência interfacial entre o SiC e fase secundária, a morfologia do grão, como a forma e a razão de aspecto, interferem na tenacidade à fratura. Faber e Evans desenvolveram expressões para a contribuição da tenacificação, por deflexão de trincas, em materiais cerâmicos devido à presença de grãos de segunda fase esféricos, em forma de bastonete e disco (FABER; EVANS, 1983). Para grãos esféricos, é dado por:

$$(K_{Ic})_{esférico} = K_m \cdot (1 + 0,87V_p) \quad (23)$$

onde K_m é a tenacidade à fratura com grãos equiaxiais e V_p é o fração de volume com grãos esféricos. Analisando as equações para grãos esféricos e as equações equivalentes para grãos em forma de barra e disco, estudadas por Faber e Evans, foi mostrado que a tenacificação é favorecida quando a fase secundária são partículas são alongadas e têm uma alta razão de aspecto (FABER; EVANS, 1983).

No mecanismo de ponteamento da trinca, o aumento da tenacidade resulta geralmente de uma fase adicional no material que faz a união entre as duas superfícies da trinca. Esses ligamentos presentes na trinca suportam parcialmente a carga aplicada, reduzindo o fator de intensidade da tensão na ponta da trinca. Tais ligamentos podem ser grãos alongados ou fibras contínuas (ANDERSON, 2005). No mecanismo “pull out”, os grãos de elevada razão de aspecto, podendo ser obtidos na transformação do SiC, são puxados da matriz, provocando atrito e gerando uma nova superfície, que consome energia (SANTOS, 2001). A Figura 4.26 mostra micrografias de SiC, com alguns destes mecanismos.

4.10 Resistência à flexão

No ensaio de flexão é aplicada uma carga crescente em pontos de uma barra de geometria padronizada, a qual pode estar na condição biapoada ou engastada em uma das extremidades, até que ocorra uma falha catastrófica.

Este ensaio impõe sobre a seção transversal níveis de tensões trativas, compressivas e cisalhantes. Os níveis máximos de tensão trativa e compressiva assim como a tensão cisalhante sobre a superfície dependem da configuração geométrica da seção, e um corpo-

de-prova poderá apresentar maiores ou menores níveis de rigidez, dependendo fundamentalmente da forma geométrica da seção transversal.

Figura 4.26 - Mecanismos de tenacificação de cerâmicas de SiC, em: a) deflexão da trinca dos grãos de SiC (Def/SiC), arrancamento dos grãos de SiC (Pull-out/SiC) e deflexão de partículas de TiB₂ (Def/ TiB₂) e em b) caminho da trinca na fratura do SiC.

Fonte: (LIANG et. al, 2014; BUCEVAC et. al., 2012).

A Figura 4.27 ilustra os esforços que atuam no corpo-de-prova durante a flexão, observa-se que as fibras superiores à linha neutra são comprimidas e as inferiores, tracionadas.

Figura 4.27 - Distribuição da tensão em um corpo-de-prova submetido ao ensaio de flexão em 3 pontos.

Fonte: (GARCIA, 2012).

O módulo de ruptura para o ensaio de 3 pontos é dado pela equação 24:

$$\sigma_{fu} = \frac{3.P_{max}.L}{2.w.h^2} \quad (24)$$

Em que P_{max} é a força máxima necessária para a ruptura do corpo-de-prova, L é a distância entre os pontos de apoio das amostras, w é a largura e h a altura do corpo de prova (GARCIA, 2012).

4.10.1 Distribuição de Weibull

Os materiais cerâmicos apresentam defeitos que atuam como concentradores de tensões onde se inicia a fratura do material. A resistência mecânica de um material depende de sua microestrutura e, principalmente, da distribuição e tamanho dos defeitos presentes. Como esta distribuição é aleatória, a resistência avaliada experimentalmente apresenta uma dispersão de resultados, onde é necessário avaliá-los. Quantitativamente esta dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser obtida através das distribuições normal, log-normal e exponencial, gama, ou a de Weibull, que se tem mostrada como a que melhor descreve a probabilidade de fratura de uma cerâmica (MENEGAZZO, 2002, SANTOS, 2017).

O modelo estatístico do elo mais fraco, desenvolvido por Peirce, pode ser descrito da seguinte forma: “o esforço máximo a que resiste uma corrente correspondente à carga de rompimento do elo mais fraco desta corrente”, ilustrado na Figura 4.28 (PEIRCE, 1926, FERREIRA, 2004).

Figura 4.28 - Modelo ilustrativo unidimensional do elo mais fraco.

Fonte: (FERREIRA, 2004).

Weibull, em 1939, fez uma analogia com o modelo de Pierce, entre uma estrutura frágil tracionada e uma corrente que se rompe quando a resistência de seu elo mais fraco é excedida (MENEGAZZO, 2002).

Foi proposto uma função empírica de distribuição de probabilidade de falhas, e a expressão para a probabilidade de fratura acumulada, conhecida como Distribuição de Weibull:

$$F = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^m\right] \quad (25)$$

Onde F é a probabilidade de fratura, σ é a tensão de ruptura, σ_o é a constante de normalização correspondente à tensão cuja probabilidade de falha é 63,2%, e m, o módulo ou parâmetro de Weibull.

O coeficiente m é adimensional e fornece uma avaliação da homogeneidade do material e, conseqüentemente, da dispersão de seus valores de resistência e de sua confiabilidade. Quanto menor esta constante, mais próxima da unidade estará a probabilidade F, tornando o material susceptível a falhas em uma vasta faixa de tensões. Já para valores elevados do parâmetro, a probabilidade de falha torna-se unitária apenas em um estreito intervalo em torno de σ_o . Assim, quanto maior o m, maior é a confiabilidade da cerâmica, pois a dispersão das tensões de ruptura medidas é menor.

Para a determinação das constantes m e σ_o , lineariza-se a expressão e a equação 26 é obtida.

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F_j}\right)\right] = m \cdot \ln\sigma_j - m \cdot \ln\sigma_o \quad (26)$$

No qual o índice j, variando de 1 a N, representa a localização da j-ésima tensão quando estas estão em ordenadas em ordem crescente.

Após o ensaio experimental das amostras, tornam-se conhecidas as tensões de ruptura de cada um dos N corpos-de-prova da amostra, isto é, σ_j . (BEREZOWSKI, 2014).

São usados estimadores para se obter a probabilidade de falha, entre os mais utilizados estão os usados por (TRUSTRUM, 1979):

$$F = \frac{i}{N+1} \quad (27)$$

$$F = \frac{i-0,5}{N} \quad (28)$$

Onde i é a posição em ordem crescente da falha e N é o número total de amostras ensaiadas.

A equação 28 é mais utilizada em ciência dos materiais para acima de 20 amostras ensaiadas, mostrando valores de m menos tendenciosos (ASLOUN, 1989; PAPARGYRIS, 1998).

4.10.2 Análise de variância

O método de análise de variância, ANOVA, visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente, comparando as variações existentes dentro dos grupos de participantes (variação intragrupos) com as variações existentes entre os grupos (variação intergrupos), verificando se há uma diferença significativa entre eles ou não (MARTINS, 2015). Dessa forma, permitem que vários grupos sejam comparados a um só tempo, esses fatores podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente deverá necessariamente ser contínua. O teste é paramétrico (a variável de interesse deve ter distribuição normal) e os grupos devem ser independentes (SPERHACKE, 2012). Nos resultados de MOR obtidos foram aplicados a análise de variância simples ou em uma direção, One-Way ANOVA, com nível de significância $p \leq 0,05$.

4.10.3 Superfície de fratura

As superfícies de fratura possuem informações que podem auxiliar a determinar a causa de fratura e até mesmo a sua origem. A sucessão dos eventos que promovem a fratura de um material leva a formação a regiões distintas em sua superfície, ilustrado na Figura 4.29.

A primeira região é a denominada *mirror*, com característica lisa e espelhada, e centradas na origem da fratura. Ocorre quando a velocidade aumenta rapidamente e a trinca cresce de uma forma quase plana.

A região *mist*, possui característica rugosa ou fibrosa. Com a aceleração da trinca, partes pequenas da ponta da trinca desviam da direção principal de fratura, criando perturbações com formação de novas superfícies de fratura, o que caracteriza a superfície mais áspera, mas usualmente não são identificadas em cerâmicas policristalinas.

Figura 4.29 - Superfície de fratura com regiões distintas: *hackle*, *mist* e *mirror*.

Fonte: (DANZER et al., 2008).

A terceira região de fratura, a *hackle* ou “penas”, é formada devido às irregularidades próprias das trincas com velocidade terminal, em que ocorre a propagação e bifurcação das trincas. Essa região nos permite prever a direção da propagação da trinca de volta para a origem.

No ensaio de flexão, a tensão de tração presente no lado inferior do carregamento, diminui para o interior do corpo-de-prova até atingir seu “eixo neutro”, formando uma curva de compressão denominada *compression curl*. A trinca propaga-se da região trativa do material para a compressiva, perdendo velocidade e alterando sua direção. A identificação da *compression curl* indica que o material foi carregado sob flexão, e ainda, oposta a origem da fratura na superfície da amostra (QUINN, 2007).

4.11 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade (E), conhecido também como módulo de Young, é a constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação elástica e, pode ser também definido, como a quantidade de tensão necessária para produzir uma determinada unidade de deformação.

Este comportamento foi estudado por Robert Hooke, que em 1676 expressou “a tensão resultante da aplicação de uma força em um material é diretamente proporcional a sua deformação”, que ficou conhecida como lei de Hooke. Foi descrita matematicamente pela equação da elasticidade de uma mola, em que a carga aplicada é diretamente proporcional ao deslocamento, podendo ser descrita como:

$$P = k \cdot x \quad (29)$$

Em que P é a carga aplicada (N), k a constante de proporcionalidade ou constante da mola (N/m) e x o deslocamento (m).

De modo semelhante, a deformação elástica de um corpo-de-prova é descrita por uma relação linear entre tensão (σ) e a deformação (ϵ), em que a constante de proporcionalidade é dada pelo módulo de elasticidade (E), apresentado na equação 30 (GARCIA, 2012):

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (30)$$

O valor do módulo de elasticidade é determinado pela força de ligação química do material, assim, materiais que possuem maior força de ligação química necessitam de maior tensão para aumentar os espaçamentos interatômico.

Outra característica importante dos materiais que afeta o módulo de elasticidade é a porosidade. A presença de poros causa um decréscimo dos valores de E , isto porque os poros não apresentam forças que impeçam a deformação causada pela aplicação de tensões. Os valores de E para um material poroso podem ser corrigidos pela equação 31:

$$E = E_0 \cdot (1 - 1,9 \cdot P + 0,9 \cdot P^2) \quad (31)$$

Sendo E_0 o módulo de elasticidade do material não poroso e P o valor da fração volumétrica de poros. Esta relação é válida para materiais contendo até aproximadamente 50 % de porosidade e razão de Poisson em torno de 0,3 (RUIZ et. al, 2000; KINGERY et al., 1976).

Diversas técnicas são utilizadas para medir o módulo de elasticidade de um material. O ensaio de excitação por impulso, um ensaio não destrutivo para a determinação dos módulos de elasticidade dinâmicos e do amortecimento de materiais através das frequências naturais de vibração, consiste em excitar o corpo-de-prova com um leve impulso mecânico (uma pancada ou batida leve) e em calcular os módulos de elasticidade e o amortecimento a partir das frequências e da atenuação da resposta acústica (MORAES, 2012). A Tabela 6 apresenta resultados de módulo de elasticidade, para cerâmicas de SiC, pelo ensaio de excitação por impulso. Os valores do módulo de elasticidade para o SiC denso, é descrito na literatura, em artigos e *handbooks*, com valores próximos de 400 GPa (SHACKELFORD; ALEXANDER, 2001; ZHAN et. al., 2001; SUZUKI et. al., 2001).

Tabela 6 - Resultados de módulo de elasticidade para cerâmicas de SiC.

Autor	Aditivos, % wt	Densificação (%)	Condições de sinterização T(°C); t(h); atm	Módulo de elasticidade (GPa)
Chen*	Al ₂ O ₃ /Sm ₂ O ₃ , 6	93	2000; 0,5; Ar	373,5
Bressiani et al.	Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ , 10	96	1850; 1; Ar	351± 12
Oliveira	Al ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃ , 10	98	Sem pressão,	395±10
	Al ₂ O ₃ /Dy ₂ O ₃ , 10	97	1950; 1; Ar	389±11
Dey et al.	SiO ₂ , 10	74	Sem pressão, 1300; 4; Ar	41,5± 4,70
Ordás et al.*	Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /C, 7,5-17,5	75	Sem pressão, 1950; 0,5; He	107

Fonte: Própria.

* No referido artigo, não foram apresentados valores numéricos dos desvios dos resultados de módulo de elasticidade.

4.12 Dureza

Dureza é uma propriedade mecânica que mede à resistência que um material, quando pressionado por outro ou por marcadores padronizados, apresenta ao risco ou à formação de uma marca permanente. Utilizam-se penetradores com formato padronizado e que são pressionados na superfície do material sob condições específicas de pré-carga e/ou carga, causando inicialmente deformação elástica e em seguida deformação plástica. A área da marca superficial formada ou a sua profundidade são medidas e correlacionadas a um valor numérico que representa a dureza do material. Essa correlação é baseada na tensão que o penetrador necessita para vencer a resistência da superfície do material (GARCIA, 2012).

A dureza de um material depende diretamente das forças de ligação entre átomos, íons ou moléculas, do escorregamento de planos atômicos, assim como da resistência mecânica. Nos sólidos moleculares, como os plásticos, as forças atuantes entre as moléculas (forças de Van der Waals) são baixas, e eles são relativamente macios. Os sólidos metálicos e iônicos, devido à natureza mais intensa das forças de ligação, são mais duros, enquanto os sólidos de ligação covalente são os materiais conhecidos de maior dureza. A dureza dos metais pode também ser aumentada por tratamentos especiais, como adição de soluto, trabalho a frio, refino de grão, endurecimento por precipitação, tratamentos térmicos ou

termoquímicos específicos. Os principais métodos para determinação da dureza podem ser divididos em três grupos principais: risco, rebote e penetração, deste este último destacam-se os ensaios de dureza Vickers (HV) e Knoop (HK), ilustrados na Figura 4.28 (GARCIA, 2012).

Na microdureza Vickers, o penetrador padronizado é uma pirâmide de diamante, de base quadrada e com um ângulo de 136° entre faces opostas. A forma da impressão depois de retirada da carga é a de um losango regular, cujas diagonais devem ser medidas, e a média dessas duas medidas utilizada para a determinação da dureza Vickers, equação expressa na Fig 4.30 a).

A microdureza Knoop, proposta em 1939, utiliza um penetrador de diamante na forma de uma pirâmide alongada, com ângulos de $172^\circ 30'$ e 130° entre faces opostas, que provoca uma impressão no local onde a diagonal maior e a diagonal menor apresentam uma relação de 7:1. A microdureza Knoop é calculada dividindo a força aplicada pela área projetada da impressão, apresentada na Figura 4.30 b).

Para o caso de materiais cerâmicos, os ensaios de microdureza Vickers e Knoop são realizados no intuito de associar os seus resultados às características como resistência ao desgaste, abrasão, corte e principalmente a porosidade e densificação (GARCIA, 2012). Cargas altas nesses ensaios podem levar a fratura do material, formação de trincas nos vértices das impressões ou quebra de regiões próximas à impressão, fornecendo resultados tendenciosos. Por conta disto, é necessário fazer uma avaliação para se determinar a carga crítica, ou seja, aquela que a partir da qual se torna constante para o material a ser ensaiado.

A Tabela 7 apresenta valores de dureza Vickers para cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida, e a Figura 4.31, a indentação Vickers em cerâmicas de SiC.

Tabela 7 - Resultados de dureza Vickers para cerâmicas de SiC, sinterizadas via fase líquida.

Autor	Aditivos	Densificação (%)	Condições de sinterização T(°C); t(h); atm	Dureza (GPa)
Chen	Al ₂ O ₃ /Sm ₂ O ₃	93	2000; 0,5; Ar	17,1
Ueno e She	Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	95-98	1900-2000; 1; Ar	15,5-20
Strecker et al.	AlN/Y ₂ O ₃	99	2080; 1; N ₂	17,6

Fonte: Própria.

Figura 4.30 - Tipos de ensaios de dureza, por penetração: em a) Vickers e em b) Knoop.

Fonte: (GARCIA, 2012).

Figura 4.31 - Indentação Vickers para medição de microdureza em duas cerâmicas de SiC: em a) SiC-AlN-C com carga de 19,62 N e em b) SiC com carga de 29,42 N.

Fonte: (HALLAN et. al, 2015; NASTIC et. al, 2015).

4.13 Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio baseia-se nas reações hidrostáticas existentes num capilar envolvendo as características do material que o compõe e o fluido em contato. Em um fluido com tensão superficial menor do que aquela do material do capilar, é mantido um ângulo de contato na superfície fluido-material menor que 90° . Assim, o equilíbrio entre as tensões superficiais do fluido e do material e as tensões na superfície de contato entre eles resulta em uma força que favorece a penetração do fluido no capilar, como mostrado na Figura 4.32a). Da mesma forma, se o fluido possui tensão superficial maior que aquela do material do capilar, o ângulo de contato será maior que 90° e, neste caso, o equilíbrio de forças no capilar é contrário a entrada do fluido no capilar, Figura 4.32b). Assim, a entrada do fluido se dá através da aplicação de uma força externa. O mercúrio é um líquido cuja tensão superficial é maior que a maioria dos materiais, sendo por isso empregado como líquido de intrusão nos ensaios de porosimetria (WEBB, 1997).

No equilíbrio entre as forças no capilar, é obtida a equação 32 que relaciona a força externa com as dimensões do capilar. Washburn relacionou a equação fundamental do método de intrusão do mercúrio, admitindo o capilar com forma cilíndrica com seção transversal circular:

Figura 4.32 - Ângulos de contato resultantes da interação capilar-fluido.

Fonte: (WEBB, 1997).

$$D = -\frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (32)$$

A equação fornece o valor do diâmetro do capilar D , em função da pressão externa aplicada, P , uma vez conhecidos a tensão superficial do mercúrio, γ , e o ângulo de contato entre o mercúrio e o material do capilar, θ .

O teste de intrusão é realizado colocando-se a amostra, que pode ser composta por um ou mais fragmentos do material analisado, num recipiente de volume pré-determinado que, por sua vez, é conectado a um tubo capilar cilíndrico. O conjunto recipiente-capilar, conhecido como penetrômetro, é acoplado ao equipamento responsável pela aplicação de tensão. Antes da intrusão, o penetrômetro é evacuado e, após atingido o nível de vácuo necessário, é cheio com mercúrio. O tubo do penetrômetro cheio de mercúrio funciona como um capacitor e os níveis de mercúrio que penetram na amostra durante o ensaio são determinados através da variação em sua capacitância.

Após a etapa preliminar, inicia-se a aplicação da pressão. O incremento de pressão se dá paulatinamente, sendo que em cada estágio do carregamento é obedecido um período de equilíbrio antes da tomada dos pontos pressão-volume intrudado (WEBB, 1997).

5 METODOLOGIA

5.1 Materiais

Para realização desse trabalho, foram usadas matérias-primas de alta pureza. A Tabela 8 mostra as características do SiC utilizado. Dentre estes materiais podem-se destacar os comercialmente disponíveis:

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

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

5.1.3. Óxido de titânio - TiO_2 da Tifab, 99,9% de pureza.

5.1.4. Óxido de ítrio - Y_2O_3 da Hermann C. Starck (HCST), 99,9% de pureza.

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

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

Tabela 8 - Características do SiC BF12.

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

Fonte: (STARCK, 2013).

5.2 Métodos

Foram estudadas duas composições em termos de SiC e mistura de aditivos: uma com SiC + (Al_2O_3 + TiO_2) e outra com SiC + (Y_2O_3 + TiO_2). A mistura consta de 90%, em volume, de SiC, e 10% em volume, da mistura de aditivos. Inicialmente, foram feitos os testes de molhabilidade dos aditivos com o SiC, nas composições eutéticas de menor temperatura, os de fração mássica e molar de aproximadamente 0,8 e 0,9 indicados pela reta vertical tracejada nas Figuras 4.19 e 4.20, assim como as composições com frações nos pontos 5 e 10 % acima e abaixo do eutético de menor temperatura, a metodologia é mostrada no fluxograma da Figura 5.1. Foi feita a investigação da temperatura de fusão dos sistemas de aditivos utilizando a norma DIN 51730 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2007), com a finalidade de verificar as informações obtidas pelos diagramas de fases, já que estes são diagramas calculados, assim como a medição da variação do ângulo de contato com a temperatura.

Figura 5.1 - Metodologia utilizada para os testes de molhabilidade dos aditivos.

Fonte: Própria.

Para a produção das cerâmicas de SiC, metodologia ilustrada na Figura 5.2, foram feitas misturas de SiC com as respectivas misturas de aditivos, tomando como ponto de partida composições eutéticas ou próximas destas, de acordo com os resultados obtidos nos testes de molhabilidade, após as medidas dos ângulos de contato e dos pontos de fusão, com

o propósito de sinterizar em temperaturas mais baixas para evitar uma série de reações de degradação do SiC, conforme observado na reação 14.

Figura 5.2 - Metodologia para a produção das cerâmicas de SiC e suas caracterizações.

Fonte: Própria.

Os pós das matérias-primas foram pesados e misturados em moinho de atrição por 6 horas, utilizando álcool isopropílico como veículo e bolas de SiC como meio de moagem. Após a moagem, foi realizada a secagem dessas misturas, utilizando evaporador rotativo com recuperação do álcool, à 90°C. Após elaboração das misturas, as mesmas foram compactadas em prensa uniaxial com dupla ação de pistões em matriz de aço especial,

produzindo amostras com as seguintes dimensões: 65 mm de comprimento, 6 mm de largura e 7 mm de altura, com pressão de 30 MPa. Após a prensagem uniaxial as amostras foram prensadas isostaticamente a 300 MPa, sinterizadas e avaliadas microestruturalmente e mecanicamente. A prensagem uniaxial foi realizada no DEMAR/EEL/USP e a isostática no DCTA/AMR-São José dos Campos.

5.2.1 Testes de molhabilidade e medição dos ângulos de contato.

Para a determinação do ciclo de sinterização das amostras, primeiramente foi realizada experimentalmente, segundo a norma DIN 57130, a determinação do ponto de fusão dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e também, o acompanhamento da variação do ângulo de contato com a mudança da temperatura, para a mistura eutética de menor temperatura dos aditivos, assim como 5 e 10% abaixo e acima desta.

Amostras dos dois sistemas de aditivos, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, com diferentes composições, foram prensadas em matriz cilíndrica, com dimensões de 4x4 mm, colocadas sobre uma placa de SiC e levadas ao forno de resistência de grafite, Thermal Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20 com atmosfera de argônio, até sua fusão, tomando a forma de meia esfera, como descrito pela norma citada anteriormente. A evolução da forma da amostra foi acompanhada com uma câmera acoplada ao forno JVC TK-C1480U com lente objetiva 4/50 mm com anel adaptador e a um computador com placa de captura de imagem YC+ Mono, Matrox II, com captura das imagens quando havia mudança na morfologia das amostras. O desenho esquemático do sistema usado é ilustrado na Figura 5.3. As imagens obtidas foram analisadas utilizando o software ImageJ para medição do ângulo de contato, com seis medidas para cada condição de composição de aditivos. A composição de aditivos, para os dois sistemas, com menores ângulo de contato e ponto de fusão foi utilizado para sinterizar as cerâmicas de SiC.

5.2.2 Sinterização das amostras

As amostras de SiC e aditivos prensadas isostaticamente foram colocadas em cadinho de grafite e envolvidas em uma cama protetora constituída de mistura de mesma composição das amostras, com pequena adição de grafite para evitar a sinterização dessa cama. O conjunto cadinho/amostras foi colocado no forno de resistência de grafite, Thermal

Technology Inc., tipo 1000-4560-FP20 com atmosfera de argônio, com taxas de 5 e 20°C/min, tempos de 30 e 60 minutos, e as temperaturas foram escolhidas após os resultados obtidos nos testes de molhamento dos sistemas de aditivos, a fim de garantir que haja a formação de fase líquida durante a sinterização. As porosidades das cerâmicas de SiC aditivadas com os dois sistemas de aditivos foram avaliadas, pois influenciará na sua aplicação (EOM; KIM; RAJU, 2013, RILEY, 2009). Este forno está instalado no DEMAR/EEL/USP e foi adquirido com recursos da FAPESP. A atmosfera usada durante a sinterização foi de argônio (Ar), pois em trabalhos anteriores a mesma já foi testada, mostrando-se satisfatória, com menores perdas de massas. A cama protetora também foi escolhida em função da experiência anterior em sinterização de SiC e Si₃N₄ via fase líquida (BALESTRA, 2009).

Figura 5.3 - Desenho esquemático do sistema usado para captura de imagens durante o teste de molhabilidade.

Fonte: (MOTTA et al., 2004).

As temperaturas e tempos de sinterizações foram determinados a partir dos resultados dos testes de molhamento. O objetivo foi obter cerâmicas com diferentes microestruturas para a avaliação das propriedades mecânicas.

5.2.3 Retificação

Após a sinterização, as amostras foram coladas paralelamente, com cola termoplástica, em uma placa de aço e retificadas com rebolo diamantado D91, produzido pela “Winter”, em retificadora modelo Ferdimat TA42, obtida com recursos FAPESP projeto 2007/55964-3, nas dimensões de aproximadamente 50 mm de comprimento, 3 mm de largura e 4 mm de altura para determinação do módulo de ruptura e tenacidade à fratura pelos método SEVNB, de acordo com a norma ISO 23146:2008.

Após a retificação, para a determinação de K_{IC} pelo método SEVNB, as amostras foram coladas em uma placa metálica e entalhadas (entalhe grosso e fino) a partir de uma lâmina de barbear e pasta diamantada, em máquina feita em conjunto com a empresa Equitecs/São Carlos e o Dr. Sebastião Ribeiro, mostrada na Figura 5.4. Segundo a norma, um conjunto de sete amostras foram coladas paralelamente em uma placa de aço para serem entalhadas com profundidade entre 0,8 e 1,2 mm, utilizando pastas diamantadas de 6 e 0,25 μm , pastas que se mostraram eficientes para entalhamento de SiC (RIBEIRO et al., 2013). As amostras das extremidades tiveram seus entalhes avaliados, pois podem apresentar alguns defeitos no entalhamento. O entalhamento foi feito com velocidade da mesa de 130 deslocamentos por minuto com carga de 3 N. Para cada condição de sinterização, foram entalhadas 14 amostras para o ensaio de flexão em 3 pontos.

Figura 5.4 - Máquina utilizada para entalhe com lâmina de barbear.

Fonte: Própria.

5.3 Caracterizações das amostras a verde e sinterizadas

5.3.1 Massas específicas e densidade

Os valores de massa específica aparente das amostras a verde, ρ_{verde} , e após sinterização, ρ_{sint} , foram calculados com a equação:

$$\rho = \frac{\text{massa}_{\text{amostra}}}{\text{volume}_{\text{amostra}}} \quad (33)$$

A massa específica foi obtida à partir do método geométrico, que considera os poros dos materiais (CALLISTER, 2003). Para cada condição de sinterização, foram medidas 14 amostras.

A massa específica teórica dos corpos-de-prova à verde foi obtida pela regra da mistura, ilustrado para o sistema SiC+ Al₂O₃/TiO₂, na Equação 34.

$$\rho_{\text{mistura}} = \frac{\rho_{\text{SiC}} \cdot \text{Volume}_{\text{SiC}} + \rho_{\text{TiO}_2} \cdot \text{Volume}_{\text{TiO}_2} + \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \text{Volume}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\text{Volume}_{\text{total}}} \quad (34)$$

As massas específicas teóricas das matérias-primas TiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃ e SiC, são respectivamente, 4,17, 3,98, 5,03 e 3,16 g/cm³ (SHACKELFORD, 1928). Foram obtidas, com as Equações 33 e 34, a densidade percentual média das amostras a verde, relacionando ρ_{verde} e ρ_{mistura} .

A massa específica real (ρ_{real}), que considera a massa da amostra sem os poros, foi realizada pelo método de porosimetria de mercúrio, utilizando o equipamento Poremaster, da QuantaChrome, no INPE, em Cachoeira Paulista/SP. A densidade percentual média das amostras após sinterização foi calculada relacionando ρ_{sint} e ρ_{verde} .

5.3.2 Análise microestrutural

Os aspectos microestruturais dos materiais desenvolvidos nesse trabalho foram avaliados utilizando microscopia eletrônica de varredura (LEO 435VPi com WDS acoplado) – DCTA/IAE/AMR e a composição química por mapeamento por espectrometria de energia dispersiva (EDS), no microscópio HITACHI TM 3000. A análise por EDS de elementos

leves, como o carbono (de berílio ao flúor) representa um desafio na análise. Alguns problemas ocorrem devido aos efeitos físicos inerentes, enquanto outros são devido a razões técnicas. Logo, as análises em relação aos elementos oxigênio e carbono neste trabalho podem conter erros devido à técnica.

Para observação da microestrutura, as amostras foram lixadas e polidas com suspensões de diamante de até 0,25 μm , atacadas com tetraborato de sódio decahidratado (Bórax- $\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a 770°C por 5 minutos e metalizadas com ouro. Na avaliação do tamanho médio dos grãos, foi utilizado o método dos interceptos nas micrografias obtidas no MEV. Para análise de MEV da fratura, as amostras após serem flexionadas não foram atacadas, mantendo-se sua característica de fratura.

5.3.3 Análise de fases cristalinas por difratometria de raios X

As fases cristalinas foram identificadas por difratometria de raios X, utilizando-se radiação Cu- K_α com varredura entre 10° e 90°, aplicando-se passo de 0,05° e 2s de contagem em um difratômetro de raios X, Panalytical modelo Empyrean, instalado no DEMAR/EEL/USP, e o programa *Pearsons Crystal Data* para a identificação das fases presentes.

5.3.4 Porosidade

Após a sinterização, as amostras foram analisadas em relação a sua porosidade, no INPE, em Cachoeira Paulista, utilizando o porosímetro de mercúrio Poremaster, da QuantaChrome, Figura 5.5.

5.4 Propriedades mecânicas

5.4.1 Tenacidade à fratura - Método SEVNB

Para a medição da tenacidade à fratura, grupos de sete amostras medindo 50 mm x 4 mm x 3 mm com superfícies retificadas foram coladas paralelamente em uma placa de aço, e entalhadas em “V” usando-se uma lâmina de barbear fixada em uma máquina especial,

Figura 5.4, com movimento de vai e vem. Para promover o escavamento do entalhe com a lâmina de barbear foi usada pasta de diamante de 6 e 0,25 μm , pois é o abrasivo que na realidade desgastará a cerâmica e produzirá um entalhe fino, com o perfil em "V". Após o entalhe, estes foram verificados em uma lupa estereoscópica com uma régua graduada de precisão, para acompanhar a evolução do tamanho do entalhe, de acordo com a norma ISO 23146:2008.

Figura 5.5 - Porosímetro de mercúrio Poremaster, da QuantaChrome.

Fonte: Própria.

Após o entalhamento as amostras foram submetidas à flexão em três pontos, utilizando uma máquina de ensaios da marca Shimadzu, na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP), com uma célula de carga de 5 kN, com taxa de 0,5 mm/min. Após quebra das amostras, os entalhes foram medidos utilizando uma lupa estereoscópica. O cálculo de K_{IC} foi realizado utilizando as seguintes equações:

$$K_{IC,SEVNB} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \frac{(S_1 - S_2)}{W} \frac{3\sqrt{a}}{2(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}} Y^* \quad (35)$$

$$\alpha = \frac{a}{W} \quad (36)$$

$$Y^* = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \quad (37)$$

Em que: K_{IC} é a tenacidade à fratura no modo I, F é a carga de fratura no instante da ruptura da barra entalhada e flexionada em 3 pontos, B é a espessura da amostra, W é a altura da amostra, ilustrados na Figura 4.23, 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 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2008)]. Para a medição do parâmetro a , foi utilizado o software AxioVision 4.8.2, localizado no DEMAR/EEL/USP.

5.4.2 Dureza

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

A carga aplicada no ensaio de dureza (durômetro Buehler, no DEMAR/EEL/USP) foi de 10 N, por trinta segundos. As impressões foram feitas de modo que uma indentação será distante o suficiente para não sofrer influência da indentação anterior, afastadas uma das outras numa distância maior ou igual a três vezes o comprimento da trinca.

Após a medição das diagonais de impressão, foi calculada a dureza Vickers, a partir da equação 38:

$$HV = 0,1891488 * \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (38)$$

Em que:

HV = Dureza Vickers (GPa);

P = Carga aplicada (N);

d = Média aritmética dos comprimentos das duas diagonais (mm);

5.4.3 Módulo de ruptura

Após a sinterização das amostras, as cerâmicas de SiC foram avaliadas, e a partir dos melhores resultados de densificação, foi adotado um único ciclo de sinterização para a medição do módulo de ruptura, para cada sistema de aditivo. Para a medição do módulo de ruptura, amostras retificadas com dimensões de 50 mm de comprimento, 3 mm de largura e 4 mm de altura foram submetidas à flexão em 3 pontos usando a norma MTS 64205A-01,

com espaço entre os roletes de 21 mm. Foi utilizada uma máquina de ensaios da marca Shimadzu, na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP), com uma célula de carga de 5 kN, com taxa de deslocamento de 0,5 mm/min. O módulo de ruptura foi calculado com a equação 39:

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{2bh^2} \quad (39)$$

Onde σ_f é o módulo de ruptura (MPa); P_f é a carga máxima (N), L é a distância entre o suporte e o ponto de carga mais próximo (mm), b é a largura da amostra (mm), e h a altura da amostra (mm) (BAUD et al., 2003).

Foi aplicado o tratamento estatístico de Weibull nos resultados obtidos de módulo de ruptura, uma vez que as dispersões dos resultados em materiais frágeis precisam ser avaliadas. Foi utilizado o método de dois parâmetros, e o estimador $F = \frac{i-0,5}{N}$ para expressar a probabilidade de falha do material.

Foram feitas as análises de variância, *One-Way* ANOVA, que testa a variância para uma variável dependente quantitativa (MOR), considerando-se um único fator variável (grupos: cerâmica STA e STY). Essa análise testa, através de um valor P , se há diferença entre os fatores (grupos). O valor P é uma probabilidade e, portanto, varia entre zero e um. Se P é menor que 0,05, rejeita-se a hipótese de igualdade entre os grupos. Os dados foram analisados com o auxílio do software Minitab® 18.

5.4.4 Módulo de elasticidade

O Módulo de Elasticidade foi determinado utilizando-se um método dinâmico não destrutivo de medição, baseado na vibração gerada por excitação por impulso, baseia-se na medição das frequências fundamentais de ressonância do material para determinar as suas propriedades elásticas. Foi feita no DEMAR-EEL-USP, utilizando o equipamento Sonelastic 3.0, com amostras retificadas com dimensões aproximadas de 50 mm de comprimento, 3 mm de largura e 4 mm de altura.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Inicialmente, os aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram estudados quanto à sua capacidade para sinterizar cerâmicas de SiC via fase líquida. Foram avaliados a temperatura de fusão dos aditivos, os ângulos de contato entre o líquido e o SiC, assim como a formação das fases cristalinas após sua fusão.

6.1.1 Análise de fases por difratometria de raios X nos pós precursores

Foram feitas as identificações das fases cristalinas, por difratometria de raios X, nos pós precursores, com o auxílio do software *Pearson's Crystal Data*, mostrado na Figura 6.1 juntamente com os números de referências das fichas cristalográficas. As análises de difratometria de raios X permite verificar se após a sinterização ocorrem mudanças de fases das amostras, em relação aos pós precursores.

Na Figura 6.1 foram identificados os pós de Al_2O_3 , na estrutura romboédrica (ficha n° 1520596), Y_2O_3 com estrutura cúbica de corpo centrado (ficha n° 457131) e TiO_2 , na fase anatásio, com estrutura tetragonal (ficha n° 1003622). Na análise do pó precursor de SiC, foram identificados picos mais intensos característicos da estrutura cúbica de face centrada (3C ou β -SiC, ficha n° 1612583) e picos menos intensos referentes a estrutura hexagonal (6H ou α -SiC, ficha n° 1612582). A tabela 8 mostra a presença predominante de β -SiC, de 95,7% no pó precursor de SiC.

Na Figura 6.2 são mostrados os difratogramas de raios X do corpo a verde e após a fusão do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, de acordo com a norma DIN 51730. Foram identificados os pós precursores já citados na Figura 6.1. Após a fusão do sistema de aditivos, houve a formação da fase Al_2TiO_5 , (ficha n° 313714), devido à reação entre os óxidos, e à mudança da fase do óxido TiO_2 , de anatásio para a fase polimórfica, rutilo, ficha JCPDS 1612479. As duas fases são previstas no diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, mostrado na Figura 4.19.

Figura 6.1 - Difratogramas de raios X dos pós precursores, de Al_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 e SiC .

Fonte: Própria.

Os difratogramas de raios X do corpo a verde e após a fusão do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, de acordo com a norma DIN 51730, são mostrados na Figura 6.3. Foram identificados os pós precursores já citados na Figura 6.1. Após a fusão do sistema de aditivos, houve a reação entre os óxidos com a formação da fase $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$, ficha JCPDS 1701986, e assim como na Figura 6.2, a mudança da fase de TiO_2 de anatásio para a fase polimórfica, rutilo. As duas

fases são previstas no diagrama de fases do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, mostrado na Figura 4.20. A formação das fases Al_2TiO_5 e $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ indica que houve a fusão dos óxidos dos pós precursores em composições muito próximas dos pontos eutéticos, com formação de uma fase líquida, importante durante a sinterização das cerâmicas de SiC.

Figura 6.2 - Difratomogramas do corpo a verde e após a fusão do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Fonte: Própria.

Figura 6.3 - Difratomogramas do corpo a verde e após fusão do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Fonte: Própria.

6.1.2 Testes de molhabilidade

Os resultados dos testes de molhabilidade, para os dois sistemas de aditivos, com o substrato de SiC, são mostrados a seguir.

6.1.2.1 Sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

A progressão da mudança da morfologia dos compactos de aditivos nas suas respectivas temperaturas, nas cinco composições estudadas, foi acompanhada durante o aquecimento no forno. As fotografias das Figuras 6.4 a 6.8 mostram a mudança de forma das composições de aditivos de 10% e 5% abaixo da composição eutética, eutética e 5 e 10 % acima da eutética, respectivamente.

Figura 6.4 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na composição 10% abaixo da eutética, que corresponde a 70% de TiO_2 e 30% mássico de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1657°C, b) 1760°C, c) 1763°C, d) 1766°C, e) 1777°C e f) 1791°C.

Fonte: Própria.

Figura 6.5 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na composição 5% abaixo da eutética, que corresponde a 75% de TiO_2 e 25% mássico de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1714°C, b) 1715°C, c) 1731°C, d) 1734°C, e) 1743°C e f) 1745°C.

Fonte: Própria.

Figura 6.6 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na composição eutética, que corresponde a 80% de TiO_2 e 20% mássico de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1734°C, b) 1737°C, c) 1740°C, d) 1742°C, e) 1745°C e f) 1748°C.

Fonte: Própria.

Figura 6.7 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na composição 5% acima da eutética, que corresponde a 85% de TiO_2 e 15% mássico de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1428°C, b) 1728°C, c) 1734°C, d) 1740°C, e) 1754°C e f) 1774°C.

Fonte: Própria.

Figura 6.8 - Progressão da mudança da forma do compacto de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na composição 10% acima da eutética, que corresponde a 90% de TiO_2 e 10% mássico de Al_2O_3 nas temperaturas: a) 1571°C, b) 1722°C, c) 1737°C, d) 1740°C, e) 1751°C e f) 1800°C.

Fonte: Própria.

Nas amostras com maiores teores de TiO_2 houve formação de bolhas durante o teste de molhabilidade, como mostrado na figura 6.8 e), resultante de reações de decomposição do sistema de aditivos, com produção de $\text{CO}_{(g)}$, reação que se torna espontânea em temperaturas acima de aproximadamente 1753°C, como mostrado na equação 14. Essas amostras também mostraram pouca aderência na placa de SiC, ilustradas na Figura 6.9 (d) e (e), com as amostras após o teste de molhabilidade.

Figura 6.9 - Amostra do sistema de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sobre a placa de SiC após o teste de molhabilidade: a) 10% abaixo da eutética, b) 5% abaixo da eutética, c) eutética, d) 5% acima da eutética e e) 10% acima da eutética.

Fonte: Própria.

De acordo com a norma DIN 51730, a temperatura de fusão da mistura de aditivos é onde a mudança de forma se dá para o formato de meia esfera, temperatura importante durante a sinterização via fase líquida para que seja garantida a formação de líquido, auxiliando os processos difusionas. Em todas as figuras mostradas anteriormente, essa mudança ocorreu nas fotografias identificadas pela letra d), também descritas na Tabela 9, juntamente com o ângulo de contato ao final do teste de molhabilidade, medido com o auxílio do software ImageJ. A diferença de temperatura de fusão entre as diferentes composições estudadas foi pequena, indicando que o sistema deve apresentar uma transformação eutética similar àquela observada na Figura 4.19.

Tabela 9 - Temperaturas de fusão e ângulos de contato para o sistema de aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Composição das Amostras	Temperatura de fusão	Ângulo de contato
10% abaixo da eutética	1766°C	$17,00^\circ \pm 1,50^\circ$
5% abaixo da eutética	1734°C	$17,00^\circ \pm 2,60^\circ$
Eutética	1742°C	$8,95^\circ \pm 0,50^\circ$
5% acima da eutética	1740°C	$15,00^\circ \pm 2,00^\circ$
10% acima da eutética	1740°C	Sem aderência

Fonte: Própria.

Com os resultados obtidos com o teste de molhabilidade, foi decidido que a melhor condição de sinterização das cerâmicas de SiC usando como sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ é a de composição eutética do aditivo, já que nas composições acima da eutética houve formação de bolhas e pouca aderência na placa de SiC. Ainda, nas composições abaixo da eutética foram obtidos ângulo de contato ligeiramente maiores.

Com o auxílio do programa Image J, foi encontrada a progressão da mudança do ângulo de contato com o aumento da temperatura, Figura 6.10. Foram feitas 3 medições para cada lado da amostra, lados direito e esquerdo. Em todas as composições há uma diminuição dos ângulos de contato com o aumento da temperatura, possivelmente diminuindo a viscosidade do líquido formado pelos aditivos, e consequentemente, molhando mais o substrato de SiC. Com o aumento da temperatura, houve o espalhamento do líquido de aditivos, produzindo um ΔG de equilíbrio, devido ao balanço das energias γ^{SV} , γ^{SL} e γ^{LV} , mostradas nas equações de 4 a 7.

A composição escolhida para atuar como aditivo de sinterização via fase líquida para as cerâmicas de SiC, a eutética, com composição de 80% TiO_2 – 20% mássico de Al_2O_3 , possui os menores ângulos de contato, e também numa temperatura menor, de aproximadamente 1750°C. Os maiores desvios padrões encontrados foram devido à formação de bolhas durante o aquecimento, tornando difícil a medição precisa do ângulo de contato, já que a forma das amostras se distanciaram do formato da meia esfera.

Figura 6.10 - Evolução do ângulo de contato com o aumento da temperatura do aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nas composições estudadas.

Fonte: Própria.

6.1.2.2 Sistema de aditivos $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Para o sistema de aditivos $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, onde o ponto eutético de menor temperatura se encontra próximo de 90 % mol de TiO_2 , não há a amostra 10% acima do eutético. Foi observado, assim como para o sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, que com maiores teores de titânia, há borbulhamento das amostras causando sua movimentação durante o aquecimento no teste de molhabilidade, provavelmente pela produção de $\text{CO}_{(g)}$ que se torna espontânea em temperaturas acima de aproximadamente 1720°C, como descrito na equação 14. Por este motivo, houve o acompanhamento das amostras durante o aquecimento, com a câmera

acoplada ao forno, para a mudança de forma de meia esfera, porém não foram capturadas imagens. As amostras foram analisadas após o teste de molhabilidade, mostradas na Figura 6.11, para as quatro composições de aditivos estudadas.

Figura 6.11 - Amostra do sistema de aditivo Y_2O_3/TiO_2 sobre a placa de SiC após o teste de molhabilidade: a) 10% abaixo da eutética, b) 5% abaixo da eutética, c) eutética e d) 5% acima da eutética.

Fonte: Própria.

É possível observar na Figura 6.11 d), que não houve completa fusão do sistema de aditivos na composição de 5% acima do eutético, e a maior movimentação da amostra durante os ensaios, podendo indicar, assim como para o sistema de aditivos Al_2O_3/TiO_2 , a influência das reações de decomposição com os maiores teores de TiO_2 . Isto por que, analisando o diagrama de fases do sistema Y_2O_3/TiO_2 , Figura 4.20, para composições acima do eutético, há inicialmente a formação de líquido e TiO_2 , na fase rutilo, e com o resfriamento, a formação da fase tipo periclásio e TiO_2 , a partir do líquido formado inicialmente. A formação inicial de TiO_2 , pode estar causando perdas de massa e produção de $CO_{(g)}$, a partir de reações de decomposição mostrada na equação 14, com formação de poros na amostra e perda de massa. A mesma análise pode ser feita com o sistema de aditivos Al_2O_3/TiO_2 , em que para composições acima da eutética, também há inicialmente, a formação de TiO_2 .

Na Tabela 10, são mostradas as temperaturas de fusão do sistema de aditivos Y_2O_3/TiO_2 com as quatro composições estudadas, assim como os ângulos de contato medidos.

Após a análise dos resultados, a composição de aditivos que foi escolhida para a sinterização das cerâmicas de SiC foi a de 5% abaixo do eutético, pois possui temperaturas de fusão e ângulos de contatos próximos daqueles encontrados para a composição eutética, porém possui menor teor de TiO_2 podendo causar menores perdas de massa devido a reações de decomposição, mostrada na equação 14. Também é possível notar que na amostra com

composição eutética, ilustrada na Figura 6.11 c), houve formação de poros visíveis, assim como na composição de 10% abaixo da composição eutética, Figura 6.11a).

Tabela 10 - Temperaturas de fusão e ângulos de contato para o sistema de aditivo Y_2O_3/TiO_2 .

Composição das Amostras	Temperatura de fusão	Ângulo de contato
10% abaixo da eutética	1747°C	11,70°±0,60°
5% abaixo da eutética	1726°C	22,50°±1,60°
Eutética	1702°C	24,45°±0,80°
5% acima da eutética	-	-

Fonte: Própria.

As temperaturas de fusão encontradas no teste de molhabilidade dos sistemas de aditivos diferem daquelas que estão nos diagramas de fases Al_2O_3/TiO_2 e Y_2O_3/TiO_2 , obtidos na literatura (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1974, MIZUTANI; TAJIMA; KATO, 1976), de 1700°C para a composição eutética Al_2O_3/TiO_2 e 1600°C para a composição eutética Y_2O_3/TiO_2 . Isto pode se dar devido às condições de equilíbrio adotadas para o cálculo do diagrama de fases. O sistema de aditivos Al_2O_3/TiO_2 , para todas as composições estudadas, tiveram ângulos de contatos menores que o sistema Y_2O_3/TiO_2 , indicando uma boa interação deste sistema de aditivos com o SiC, parâmetro que pode inferir em uma melhor densificação das cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida com este aditivo.

6.1.3 Análise microestrutural da interface dos sistemas de aditivos e o SiC

Após os ensaios de molhabilidade, as interações dos dois sistemas de aditivos com o SiC, nas duas composições escolhidas para sua sinterização, foram avaliadas microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura, na composição eutética, para o sistema de aditivos Al_2O_3/TiO_2 e 5% abaixo da eutética para Y_2O_3/TiO_2 .

6.1.3.1 Sistema SiC e Al_2O_3/TiO_2

A Figura 6.12, que foi formada a partir da junção de duas micrografias com mesma ampliação e escala, e a Figura 6.13, mostram a “interface” de contato da placa de SiC e do

sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na composição eutética, após o teste de molhabilidade. É possível observar nesta ampliação, uma boa adesão do aditivo ao SiC, pois não há grandes poros ou trincas. Foi feita a varredura ao longo de toda a interface e as características observadas confirmam a boa interação entre o sistema de aditivos estudado, em sua composição eutética, e o SiC.

Figura 6.12 - Micrografias obtidas por MEV do sistema SiC e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na composição eutética, sobre placa de SiC após teste de molhabilidade.

Fonte: Própria.

Em ampliações de 1000x na região de “interface” do SiC e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na Figura 6.13, é possível visualizar trincas maiores e poros no compacto de aditivos, podendo ter sido gerados durante a decomposição dos aditivos, com produção de gases, ou ainda, durante o resfriamento, após o teste de molhabilidade. Na “interface”, há uma boa aderência entre o SiC e o compacto de aditivos.

Figura 6.13 - Micrografias obtidas por MEV da interface do sistema de aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, na composição eutética, sobre placa de SiC após teste de molhabilidade.

Fonte: Própria.

6.1.3.2 Sistema SiC e Y_2O_3/TiO_2

A Figura 6.14 mostra a “interface” de contato da placa de SiC e do sistema de aditivos Y_2O_3/TiO_2 , na composição 5% abaixo da eutética, após o teste de molhabilidade. Para a visualização de toda área de molhamento do aditivo na placa de SiC, houve a junção de três micrografias com a mesma ampliação e escala. A micrografia da Figura 6.15 mostra a ampliação, em 1000x, da mesma região de “interface” entre o SiC e Al_2O_3/TiO_2 .

Figura 6.14 - Micrografias obtidas por MEV do sistema de aditivos Y_2O_3/TiO_2 , na composição 5% abaixo da eutética, sobre placa de SiC após teste de molhabilidade.

Fonte: Própria.

Figura 6.15 - Micrografias obtidas em MEV da interface do sistema de aditivos Y_2O_3/TiO_2 , na composição 5 % abaixo da eutética, sobre placa de SiC após teste de molhabilidade.

Fonte: Própria.

É possível observar algumas irregularidades no contorno do aditivo, que pode indicar que houve perda de massa do compacto devido à formação das bolhas durante sua fusão ou efeito da retração, após o resfriamento. Estes defeitos foram mais pronunciados neste sistema de aditivos, comparando-o com o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, possivelmente devido aos maiores teores de TiO_2 nos compactos de aditivos, favorecendo uma maior produção de $\text{CO}_{(g)}$, mostrados na equação 14. Também foram observadas trincas no compacto, não comprometendo a boa adesão do aditivo ao SiC. As mesmas características foram observadas ao longo de toda a interface aditivo/SiC, mostrando a boa interação entre o sistema de aditivos estudado, na composição de 5% abaixo da eutética, e o SiC.

6.2 Avaliação dos corpos a verde e a sinterização das cerâmicas de SiC

6.2.1 Análise das fases cristalinas dos corpos a verde de SiC

Após o teste de molhabilidade entre o SiC e o compacto de aditivos, e escolhidas as composições dos sistemas de aditivos para a sinterização via fase líquida de cerâmicas de SiC, a composição eutética para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e 5% abaixo da eutética para $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, as amostras a verde de SiC foram caracterizadas quanto às fases presentes por difratometria de raios X, mostradas na Figura 6.16. As fases encontradas foram as mesmas apresentadas no difratograma de raios X da Figura 6.1.

A progressão das mudanças e formações de fases foram comparadas com os difratogramas de raios X das cerâmicas de SiC sinterizadas.

6.2.2 Sinterização e avaliação das cerâmicas de SiC

Os compactos de SiC aditivados com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram sinterizados via fase líquida e avaliados quanto às fases presentes, suas propriedades mecânicas e estruturais.

6.2.2.1 Codificação das amostras sinterizadas de SiC

Para ambos sistemas de aditivos, as amostras foram sinterizadas a 1850 e 1950°C, com taxas de aquecimento de 5 e 20°C/min e tempos de 30 e 60 minutos. As temperaturas

de sinterização foram determinadas após o teste de molhabilidade, em que foram obtidas as temperaturas de fusão dos aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, próximas de 1750°C , garantindo assim que nas temperaturas citadas há a formação de fase líquida formada pelos aditivos.

Figura 6.16 - Difratomogramas de raios X do corpo a verde de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiC}+\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Fonte: Própria.

A Figura 6.17 ilustra a codificação das amostras para a temperatura de 1850°C , também válida para a temperatura de 1950°C , em que a letra “x” corresponde ao óxido utilizado no sistema de aditivo, “A” para alumina e “Y” para a ítria, como é mostrado na Tabela 11, com suas respectivas siglas. As temperaturas escolhidas para a sinterização das

cerâmicas de SiC foram aquelas resultantes dos testes de ponto de fusão dos sistemas de aditivos, mostrados anteriormente, temperatura em que houvesse a formação de fase líquida durante o aumento da temperatura, que auxiliam os processos difusionais durante a sinterização.

Figura 6.17 - Fluxograma ilustrando as condições de sinterização adotadas para a temperatura de 1850°C.

Fonte: Própria.

Tabela 11 - Siglas utilizadas para as amostras de SiC com os sistemas de aditivos.

Amostras	Siglas
SiC+ Al ₂ O ₃ /TiO ₂	STA
SiC+ Y ₂ O ₃ /TiO ₂	STY

Fonte: Própria.

6.2.2.2 Avaliação da sinterização das cerâmicas de SiC

Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas quanto a sua massa específica, retração e perda de massa. Os resultados são mostrados nas Tabelas 12 e 13, em que a $\rho_{mistura}$ foi calculada segundo a regra das misturas, de acordo com a equação 34, obtendo os valores de 3,29 g/cm³ para STY e 3,26 g/cm³ para STA.

Para as amostras sinterizadas de STA, foi observado que para a temperatura de 1850°C, os melhores resultados de densificação obtidos foram para as amostras com menores tempos de residência no forno, ou seja, para as amostras com maior taxa de aquecimento, de

20°C/min, em que houve menores perdas de massa, possivelmente devido à produção de CO_(g), processo espontâneo em temperaturas acima de 1720°C, mostrado na equação 14. O mesmo foi notado para a temperatura de 1950°C, com resultados melhores que a 1850°C, onde o efeito do aumento da temperatura, auxiliando os processos difusionais da sinterização, são mais efetivos que a perda de massa devido à produção de CO_(g).

Tabela 12 - Resultados obtidos de densidade percentual média das amostras a verde, massa específica sinterizada, retração e perda de massa para as amostras de STA.

STA				
Ciclo de sinterização	$\frac{\rho_{\text{verde}}}{\rho_{\text{mistura}}} \times 100$	ρ_{sint} (g/cm ³)	Retração (%)	Perda de massa (%)
STA_1850_20_30	54,60	2,02±0,06	7,50±0,35	12,90±0,80
STA_1850_20_60	54,60	2,01±0,06	6,40±0,40	13,15±1,30
STA_1850_5_30	56,10	1,75±0,05	4,35±0,50	15,10±1,90
STA_1850_5_60	55,50	1,80±0,08	4,35±0,50	14,00±1,25
STA_1950_20_30	55,50	2,90±0,15	16,95±1,5	15,70±1,25
STA_1950_20_60	56,40	2,25±0,05	10,60±0,30	16,70±0,95
STA_1950_5_30	55,20	1,95±0,10	9,45±0,15	16,70±1,20
STA_1950_5_60	53,40	2,10±0,04	7,65±1,35	17,00±0,10

Fonte: Própria.

Nas amostras sinterizadas de STY, foi possível também observar que na temperatura de 1850°C, as amostras com maiores densificações foram aquelas com as maiores taxas de aquecimento, de 20°C/min, com menor tempo de residência no forno, sujeitas à reações de decomposição. A mesma relação não pôde ser feita com a temperatura de 1950°C, já que os valores de massa específica foram bastante similares. Ainda assim, em maiores temperaturas foram obtidas amostras mais densas, assim como para o sistema STA.

Para as cerâmicas de SiC, nos dois sistemas de aditivos, os resultados com menores densificações foram na temperatura de 1850°C com a menor taxa, de 5°C/min. Esses resultados mostram que a temperatura não foi suficiente para que os processos difusionais ativados durante a sinterização superassem a perda de massa causada pela produção de CO(g). Estes resultados também podem ser vistos nas Figuras 6.4 a 6.8, onde são mostrados os borbulhamentos, após a fusão dos aditivos. De forma geral, houve um aumento da massa específica, após a sinterização, nas amostras tratadas com taxa de 20°C/min e a 1950 °C.

Tabela 13 - Resultados obtidos de densidade percentual média das amostras a verde, massa específica sinterizada, retração e perda de massa para as amostras de STY.

STY				
Ciclo de sinterização	$\frac{\bar{\rho}_{\text{verde}}}{\rho_{\text{mistura}}} \times 100$ (%)	$\bar{\rho}_{\text{sint}}$ (g/cm ³)	Retração (%)	Perda de massa (%)
STY_1850_20_30	55,60	2,06±0,05	8,25±0,35	12,85±1,50
STY_1850_20_60	56,20	2,00±0,05	6,80±0,90	12,20±0,50
STY_1850_5_30	57,45	1,78±0,05	3,05±0,55	14,20±2,06
STY_1850_5_60	56,80	1,80±0,03	3,15±0,35	12,85±1,40
STY_1950_20_30	56,80	2,22±0,09	8,75±0,30	13,00±1,00
STY_1950_20_60	56,50	2,04±0,03	5,70±0,65	12,90±0,40
STY_1950_5_30	57,75	2,04±0,03	6,35±0,40	11,70±0,70
STY_1950_5_60	58,05	2,27±0,05	8,65±0,10	12,60±1,55

Fonte: Própria.

6.2.3 Porosimetria de mercúrio

Após a sinterização das cerâmicas de SiC, estas foram submetidas à análises de porosimetria de mercúrio, realizadas no INPE em Cachoeira Paulista-SP, para a obtenção da massa específica real e a porosidade percentual das amostras.

6.2.3.1 Cerâmicas de SiC sinterizadas com Al₂O₃/TiO₂

As Tabelas 14 e 15 e a Figuras 6.18 a), b) e c) mostram os resultados obtidos após a caracterização por porosimetria de mercúrio das cerâmicas de STA. Na tabela 15 são mostrados os valores nos picos máximos de volume acumulado de poros e sua dimensão, das curvas plotadas na Figura 6.18.

Os resultados mostram que nas amostras sinterizadas a 1850°C, com condições STA_1850_20_30 e STA_1850_20_60, foram obtidas cerâmicas mais densas e com menores porosidades, de aproximadamente 37%. Isto porque o tempo total em que as amostras estão submetidas a altas temperaturas durante o ciclo de sinterização foram

menores, devido à maior taxa de aquecimento, evitando possíveis reações de decomposições e perdas de massas, que foram mostrados na Tabela 15.

Para as amostras com taxa de aquecimento menor, de 5°C/min, houve um maior tempo de residência das amostras no forno, em que ficaram submetidas à altas temperaturas e sofreram maiores perdas de massas, e consequentemente, aumentou-se a porosidade. A mesma relação pôde ser feita para as amostras sinterizadas à 1950°C, chegando a baixas porosidades, de 7%, para as cerâmicas tratadas na condição 1950_20_30, análise que foi replicada a fim de se confirmar esse resultado. As amostras submetidas a maiores tempos de sinterização também sofreram maiores perdas de massas, com valores mostrados na Tabela 14, aumentando a porosidade das cerâmicas para valores próximos a 43%.

Tabela 14 - Resultados obtidos da análise de porosimetria de mercúrio, de massa específica real e porosidade percentual, para as amostras de STA.

STA			
Ciclo de sinterização	ρ_{real} (g/cm ³)	$\frac{\rho_{\text{sint}}}{\rho_{\text{real}}} \times 100$	Porosidade (%)
STA_1850_20_30	3,15	64,17	36,85
STA_1850_20_60	3,71	64,08	36,50
STA_1850_5_30	3,15	55,93	39,89
STA_1850_5_60	3,20	56,60	38,40
STA_1950_20_30	3,13	92,64	7,11
STA_1950_20_60	3,17	70,30	31,66
STA_1950_5_30	3,30	58,83	42,24
STA_1950_5_60	3,98	52,53	42,33

Fonte: Própria.

As cerâmicas sinterizadas a 1850°C, curvas mostradas na Figura 6.18a), possuem a mesma tendência com curvas estreitas, com diâmetros médios de poros similares, de aproximadamente 180 nm e distribuição variando entre 100 a 310 nm. Também é possível observar que as amostras onde se obteve menor porosidade, a condição de 1850_20_60, possui menor volume acumulado de poros, mostrados nas Tabelas 14 e 15. Em contrapartida, as amostras sinterizadas com taxas menores, possuem maiores volumes acumulados de

poros, possivelmente devido a reações de decomposições pelo maior tempo de residência de forno dessas cerâmicas, possuindo as maiores perdas de massas, apresentado na Tabela 15.

Figura 6.18 - Gráficos com os resultados de porosimetria de mercúrio para as amostras de STA. Em a) as amostras sinterizadas a 1850°C, b) a 1950°C e em c) 1950_20_30.

Fonte: Própria.

Tabela 15 - Maiores valores de poros acumulados e seus respectivos diâmetros das cerâmicas de STA.

STA		
Amostra	Maior valor acumulado de poros (g/cc)	Diâmetro do poro (nm)
STA_1850_20_30	1,138	175
STA_1850_20_60	1,271	170
STA_1850_5_30	1,500	185
STA_1850_5_60	1,363	170
STA_1950_20_30	0,028	200
STA_1950_20_60	0,251	580
STA_1950_5_30	0,275	725
STA_1950_5_60	0,362	445

Fonte: Própria.

As curvas mostradas na Figura 6.18b), para as amostras sinterizadas a 1950°C, possuem volumes acumulados de poros menores comparados com as amostras tratadas a 1850°C, isto devido à processos difusionais, durante a sinterização via fase líquida, que são favorecidos com o aumento da temperatura. Porém, os maiores valores de poros acumulados possuem os maiores diâmetros, variando entre 580 e 725 nm, com curvas largas como mostrados na Tabela 15, com distribuição que variam entre 230 a 4300 nm, possivelmente devido à maiores perdas de massa quando tratados a maiores temperaturas, apresentadas na Tabela 12, exceto a condição de sinterização que se obteve menor porosidade das cerâmicas de SiC, a de 1950_20_30, que possuem o menor volume acumulado de poros quando comparados a outras condições de tratamento térmico, mostrada separadamente na Figura 6.18c), devido à escala de volume acumulado ser muito menor que as dos outros ciclos de sinterização.

Os resultados mostraram a possibilidade de se obter cerâmicas densas de SiC com o uso do aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, porém ajustando-se taxas e tempos de sinterização, como na condição de 1950_20_30.

6.2.3.2 Cerâmicas de SiC sinterizadas com Y_2O_3/TiO_2

Nas Tabelas 16 e 17 e Figura 6.19, são mostrados os resultados de porosimetria de mercúrio, realizado no INPE, para as cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida com o aditivo Y_2O_3/TiO_2 .

Para as cerâmicas de SiC sinterizadas com Y_2O_3/TiO_2 , codificada como STY, a condição de sinterização a $1850^\circ C$ em que se obteve menor porosidade foi a mesma que a do aditivo Al_2O_3/TiO_2 , a de 1850_20_30, e com valores de porosidades similares, variando entre 34 e 36%.

Um maior tempo de sinterização, com as taxas de aquecimento de $5^\circ C/min$, levou a uma maior porosidade das cerâmicas de SiC, próximas de 44%, com valores muito próximas para as tratadas por 30 e 60 minutos.

Para as amostras tratadas a $1950^\circ C$ foram obtidos valores de porosidades entre 26 e 37%, mas ainda assim, foram obtidas cerâmicas pouco densas, se comparadas com as cerâmicas de STA, na condição 1950_20_30.

Há pouca informação na literatura sobre a faixa de porosidade dos produtos comercializados onde são utilizadas as cerâmicas de SiC com características de materiais porosos. A indústria chinesa Elaiter produz filtros de SiC para partículas de diesel, com porosidade variando entre 42 a 60%, características de porosidade similares às cerâmicas de SiC encontradas neste trabalho, podendo ser aplicadas para este uso quando comparadas apenas esta característica.

O mesmo observado por Vlajic et al. (VLAJIC; KRSTIC, 1992), que a reação entre o SiC e o sistema de aditivos ocorre simultaneamente com a sinterização, também foi observado nessas cerâmicas, onde maiores temperaturas de sinterização otimizaram a densificação das cerâmicas, diminuindo a porosidade resultante da decomposição dos aditivos, descrito na equação 14.

Pôde-se concluir que o aditivo estudado neste trabalho, o sistema Y_2O_3/TiO_2 , avaliado nas condições descritas desta tese, produz cerâmicas de SiC mais porosas, influenciado pelas reações de decomposição da titânia em temperaturas acima de $1753^\circ C$ e também por tempos de residência mais longos das amostras no forno durante a sinterização via fase líquida.

Tabela 16 - Resultados obtidos da análise de porosimetria de mercúrio, de massa específica real e porosidade percentual, para as amostras de STY.

STY			
Ciclo de sinterização	ρ_{real} (g/cm ³)	$\frac{\rho_{\text{sint}}}{\rho_{\text{real}}} \times 100$	Porosidade (%)
STY_1850_20_30	3,34	61,68	33,61
STY_1850_20_60	3,33	59,97	40,29
STY_1850_5_30	3,11	57,12	43,56
STY_1850_5_60	3,26	55,17	43,98
STY_1950_20_30	3,48	63,81	31,91
STY_1950_20_60	3,26	62,48	37,50
STY_1950_5_30	3,26	62,57	31,84
STY_1950_5_60	3,27	69,50	26,21

Fonte: Própria.

Tabela 17 - Maiores valores de poros acumulados e tamanhos das cerâmicas de STY

STY		
Amostra	Maior valor acumulado de poros(g/cc)	Tamanho de poro (nm)
STY_1850_20_30	0,260	275
STY_1850_20_60	0,326	410
STY_1850_5_30	0,376	450
STY_1850_5_60	0,404	460
STY_1950_20_30	0,246	400
STY_1950_20_60	0,178	520
STY_1950_5_30	0,200	385
STY_1950_5_60	0,157	400

Fonte: Própria.

Figura 6.19 - Gráficos com os resultados de porosimetria de mercúrio para as amostras de STY. Em a) as amostras sinterizadas a 1850°C e em b) a 1950°C.

Fonte: Própria.

Analisando-se as curvas da Figura 6.19 a) e b), é possível afirmar que as cerâmicas tratadas à 1850°C possuem distribuição de tamanhos médios de poros entre 165 e 3640 nm e volume acumulado de poros maiores que as tratadas a 1950°C, como também é mostrado na Tabela 17. Na Figura 6.19 a) e Tabela 17, o diâmetro médio dos maiores poros variaram entre 275 e 460 nm para as amostras tratadas a 1850°C, valores menores que as tratadas a 1950°C, com distribuição de tamanho de poros variando entre 175 e 3690 nm, e maiores tamanhos de poros com variação entre 400 e 520 nm, e assim como para as cerâmicas STA, possivelmente devido à maiores perdas de massa quando tratadas à maiores temperaturas.

Os resultados de porosimetria de ambas cerâmicas de SiC, para as condições estudadas, mostraram que no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi possível obter cerâmicas com menor porosidade, na condição 1950_20_30. Já para o sistema $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram obtidas cerâmicas porosas, com aplicação na remoção de particulado de carbono em máquinas a diesel e gases residuais industriais e filtros de partículas de diesel, com a maior porosidade nas condições 1850_5_60 e 1850_5_30, porém esta última com o menor tempo de residência no forno, economicamente mais viável. As duas condições que produziram cerâmicas densas e porosas, STA_1950_20_30 e STY_1850_5_30, foram escolhidas para a realização dos ensaios de flexão, para a obtenção do módulo de ruptura e módulo de Weibull.

6.2.4 Análise de fases por difratometria de raios X das cerâmicas sinterizadas

Após a sinterização via fase líquida das amostras, à 1850 e 1950°C, estas foram analisadas e avaliadas quanto às fases presentes por difratometria de raios X. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 6.20 a 6.23.

Os difratogramas de raios X apresentados indicam a transformação de β -SiC (politipo 3C, ficha JCPDS 1612583) em α -SiC (politipo 2H, ficha JCPDS 530732) em todas as temperaturas de sinterização e nos dois sistemas de aditivos, mas ainda havendo β -SiC ao fim da sinterização.

Houve a formação das fases $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ e Al_2TiO_5 , fichas JCPDS 1701986 e 313714, principalmente na temperatura de 1950°C, que também são previstas nos diagramas de fases das Figuras 4.19 e 4.20.

Em todas condições de sinterização, a presença da fase TiC, ficha 1301202, resultante da reação de decomposição entre o SiC e TiO_2 , espontânea em temperaturas acima de 1753°C e mostrada na equação 14, resultado que confirma a ocorrência de perda de massa em todas as cerâmicas de SiC, com produção de $\text{CO}_{(\text{g})}$.

Figura 6.20 - Difratomogramas de raios X das amostras de STA sinterizadas a 1850 °C.

Fonte: Própria.

Figura 6.21 - Difratoogramas de raios X das amostras de STA sinterizadas a 1950°C.

Fonte: Própria.

Figura 6.22 - Difratogramas de raios X das amostras de STY sinterizadas a 1850°C.

Fonte: Própria.

Figura 6.23 - Difratoogramas de raios X das amostras de STY sinterizadas a 1950°C.

Fonte: Própria.

6.2.5 Propriedades mecânicas das cerâmicas de SiC

Após a sinterização das amostras de SiC, estas foram analisadas quanto à dureza, tenacidade à fratura e módulos de elasticidade e ruptura.

6.2.5.1 Caracterização mecânica das cerâmicas de STA

Nas cerâmicas de SiC sinterizadas com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, à 1850°C , foram obtidos valores de módulo de elasticidade e tenacidade à fratura que variaram entre 94 e 174 GPa e 0,5-1,2 $\text{MPa.m}^{1/2}$, respectivamente, e apresentados na Tabela 18, resultados influenciados pela alta porosidade dessas cerâmicas.

Uma importante característica dos materiais que afeta o módulo de elasticidade é a presença de poros, causando um decréscimo dos valores de E, isto porque os poros não apresentam forças que impeçam a deformação causada pela aplicação de tensões, mostrado na equação 32 (RUIZ et. al, 2000; KINGERY et al., 1976).

As condições de sinterização que levaram às cerâmicas mais porosas, 1850_5_30 e 1850_5_60, com porosidade de aproximadamente 39%, possuem os menores valores de E e K_{Ic} , de 94-100 GPa e 0,5 $\text{MPa.m}^{1/2}$, respectivamente. Estes resultados estão relacionados com a maior concentração de poros dessas cerâmicas, e não apresentam forças que impeçam a deformação causada pela aplicação de tensões (KINGERY, 1976).

À 1850°C , as condições onde houve menor porosidade das amostras, 1850_20_30 e 1850_20_60, possivelmente pelo menor tempo de residência no forno devido à maior taxa de aquecimento, evitando uma série de reações de decomposição, mostrado na equação 14, levaram aos maiores valores de E e K_{Ic} , de 167-174 GPa e 1-1,2 $\text{MPa.m}^{1/2}$, respectivamente.

Para as cerâmicas tratadas à 1950°C , a mesma relação pôde ser feita. Nas cerâmicas de SiC sinterizadas à 1950_20_30, foram obtidos os maiores valores de módulo de elasticidade, de 328 GPa, e tenacidade à fratura, de 3,40 $\text{MPa.m}^{1/2}$, valores similares aos encontrados por Zhou et al. e Santos, Ribeiro, mostrados nas Tabelas 2 e 5, para cerâmicas densas. Nessas cerâmicas, foi obtida a maior densificação das cerâmicas de STA, com porosidade de 7%, justificando os maiores valores dessas propriedades mecânicas.

Para as outras condições de sinterização, à 1950°C, as cerâmicas mais porosas, com 42% de porosidade, foram aquelas com maiores tempos de residência no forno devido à uma menor taxa de aquecimento.

Quanto à dureza das amostras, foram feitas indentações Vickers em todas condições de sinterização. Nas Tabelas 18 e 19, não foram apresentados os resultados de dureza para alguns ciclos de sinterização, isto porque as impressões não foram vistas nessas amostras. Foram repetidas as análises, e também foi utilizado outro microdurômetro com aplicação de diferentes cargas (Buehler, localizado no Demar/USP), assim como foi feita a tentativa com o penetrador do tipo Knoop, mas ainda assim, não foram obtidas imagens das impressões do indentador durante a análise. Os resultados de dureza obtidos, variaram de acordo com a porosidade encontradas nas cerâmicas de SiC, chegando a valores próximos de 20 GPa para as amostras com 7% de porosidade e 14 GPa para as condições de sinterização que se obteve as amostras mais porosas, STA 1850_5_60. Isso porque a resistência a deformações permanentes está relacionada com a força de ligação dos átomos do material, e a presença de poros é um defeito que não apresenta uma força de ligação.

Tabela 18 - Propriedades mecânicas de STA.

STA				
Ciclo de sinterização	Dureza (GPa)	E (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	Porosidade (%)
STA 1850_20_30	-	167±13	1,00±0,15	36,85
STA 1850_20_60	17,0±0,9	174±7	1,20±0,20	36,50
STA 1850_5_30	13,7±0,5	94±9	0,50±0,10	39,89
STA 1850_5_60	14,3±0,3	100±9	0,50±0,15	38,40
STA 1950_20_30	19,5±0,5	328±60	3,40±0,35	7,11
STA 1950_20_60	17,9±0,4	194±4	1,70±0,15	31,66
STA 1950_5_30	16,5±0,5	138±18	1,25±0,20	42,24
STA 1950_5_60	-	157±10	1,40±0,05	42,33

Fonte: Própria.

6.2.5.2 Caracterização mecânica das cerâmicas de STY

Na sinterização de cerâmicas de SiC com Y_2O_3/TiO_2 , foram obtidas cerâmicas porosas, com valores de E e K_{IC} , apresentados na Tabela 19, na condição de sinterização de 1850°C, variando entre 100 -173 GPa e 0,75-1,3 MPa.m^{1/2}, respectivamente.

Tabela 19 - Propriedades mecânicas de STY.

STY				
Ciclo de sinterização	Dureza (GPa)	E (GPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	Porosidade (%)
STY_1850_20_30	-	173±6	1,30±0,14	33,61
STY_1850_20_60	-	168±16	1,15±0,11	40,29
STY_1850_5_30	-	107±12	0,85±0,10	43,56
STY_1850_5_60	16,1±0,6	100±4	0,75±0,04	43,98
STY_1950_20_30	-	183±2	1,45±0,06	31,91
STY_1950_20_60	16,8±0,4	149±9	1,35±0,10	37,50
STY_1950_5_30	16,6±0,6	140,6±9	1,03±0,14	31,84
STY_1950_5_60	17±0,70	192±9,7	1,46±0,06	26,21

Fonte: Própria.

A condição 1850_20_30, onde foi obtida a menor porosidade, de aproximadamente 33%, resultou em uma cerâmica com o maior E, de 173 GPa, consequentemente o maior valor de K_{IC} , de 1,3 MPa.m^{1/2}. As cerâmicas mais porosas nesta temperatura, 1850_5_30 e 1850_5_60, de aproximadamente 43% de porosidade, possuem valores próximos de E e K_{IC} , entre 100-107 GPa e 0,75-0,85 MPa.m^{1/2}.

Para as amostras sinterizadas à 1950°C, menos porosas que as sinterizadas a 1850°C, foram obtidos maiores valores de E e K_{IC} , variando entre 140-192 GPa e 1,03-1,46 MPa.m^{1/2}.

A condição 1950_5_60, com a menor porosidade das cerâmicas STY, de 26%, apresentou os maiores valores de E e K_{IC} , de 192 GPa e 1,47 MPa.m^{1/2}, respectivamente.

Santos et al. estudaram a dispersão nos valores de K_{IC} , em cerâmicas de SiC com aditivos de Dy_2O_3/AlN , relacionados com o raio de entalhe. Houve a redução da influência dos raios dos entalhes quando estes foram criados com uma profundidade específica de 1,2 mm (SANTOS et al., 2018). Nas amostras flexionadas para obtenção de K_{IC} , para ambos

sistemas de aditivos, foram medidas as profundidades dos entalhes, utilizando o software AxioVision 4.8.2. Todos os valores de profundidade medidos, foram aproximadamente 1,2 mm, de acordo com a norma ISO 23146 (ISO 23146, 2008).

Os resultados de dureza também variaram com a porosidade das amostras, já que estão relacionadas com a força de ligação dos átomos do material. Foram obtidos valores de aproximadamente 16 GPa para as cerâmicas STY_1850_5_60, que possuem 44% de porosidade, e o maior valor, de 17 GPa, para as cerâmicas menos porosas, com 26% de porosidade.

6.2.5.3 Módulo de ruptura

Após avaliação das cerâmicas de SiC e determinados os ciclos de sinterização adotados para o ensaio de flexão, STA_1950_20_30 e STY_1850_5_30, as amostras foram flexionadas na configuração de três pontos, e os valores médios dos módulos de ruptura e de Weibull estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20 - Módulo de ruptura para as cerâmicas de STA e STY.

Material	Módulo de ruptura (MPa)
STA_1950_20_30	122±22
STY_1850_5_30	86±9

Fonte: Própria.

Na cerâmica STA, com baixa porosidade, de 7%, apresentou maior módulo de ruptura, de 122 MPa. Em contrapartida, a cerâmica STY com a maior porosidade produzida, de 43%, apresentou um resultado menor de MOR, de 86 MPa, como previsto. Isto porque, uma maior porosidade nas amostras representa uma menor área para romper o material ensaiado. Os valores obtidos de MOR neste trabalho, são semelhantes aos valores encontrados na literatura, por Eom et al. e Hotta et al., apresentados na Tabela 3, com cerâmicas de SiC, aditivadas com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$, AlB_2 e Al_2O_3 (EOM et al., 2013; HOTTA et al., 2012).

Os valores de MOR foram tratados estatisticamente, a fim de se determinar a função correspondente à reta de regressão linear dos ensaios realizados. As Figuras 6.24 e 6.25 apresentam a distribuição de Weibull das amostras flexionadas em 3 pontos, para as duas

cerâmicas de SiC, plotadas com $\ln(\sigma)$ versus $\ln[\ln 1/(1-F)]$, e a inclinação da curva (m) é o módulo de Weibull. Nestas curvas também estão apresentados os valores de $\sigma_{\max}$, que é a maior tensão de ruptura do material, σ_0 , que representa a tensão de ruptura característica do material, onde a probabilidade de falha é igual a 63,2 % e R que é o coeficiente de correlação linear de Pearson.

Os resultados mostram que as amostras de STY possuem um maior módulo de Weibull, de 11,16, se comparado com as cerâmicas de STA, de 6,28. O maior valor do módulo de Weibull mostram que as cerâmicas porosas de STY possuem menor dispersão e homogeneidade dos resultados.

Também foi realizada a análise de Variância simples, *One-Way ANOVA*. A ANOVA simples compara as variações existentes dentro dos grupos de participantes (variação intragrupos) com as variações existentes entre os grupos (variação intergrupos) verificando se há uma diferença significativa entre eles ou não. Logo, foi avaliado se variação entre os MOR médios dos dois grupos de cerâmicas, STA e STY, representam uma real diferença entre eles ou se apenas é um erro de amostragem. Os grupos são significativamente diferentes se o valor de “p” produzido pela ANOVA simples for inferior a 0,05 ($p < 0,05$), ou seja, um nível de confiança de 95%. Foi utilizado para a análise dos dados de MOR, com 21 repetições para cada grupo de cerâmicas STA e STY, o *software* Minitab® 18, resultando num valor de $p < 0,001$, indicando que os grupos de cerâmicas analisadas, STA e STY, possuem diferenças significativas estatisticamente, com 95% de confiança

Figura 6.24 - Distribuição de Weibull da resistência das amostras de STA.

Fonte: Própria.

Figura 6.25 - Distribuição de Weibull da resistência das amostras de STY.

Fonte: Própria.

6.2.6 Análise microestrutural das cerâmicas de SiC

As amostras sinterizadas e posteriormente indentadas para obtenção da dureza, de STY e STA, foram preparadas ceramograficamente e atacadas com bórax, à 770°C por 5 minutos. Em seguida as amostras foram limpas, em um ultrassom, metalizadas e observadas no MEV. Para a análise da superfície de fratura, as amostras foram apenas metalizadas, a fim de se manter a característica de fratura.

6.2.6.1 Cerâmicas de STA

As Figuras 6.26 e 6.27 mostram as micrografias das amostras de STA sinterizadas, nas temperaturas de 1850 e 1950°C, respectivamente. Para o cálculo do tamanho médio dos grãos, mostrados na Tabela 21, foi utilizado o método do intercepto.

Nas amostras de STA à 1850°C e taxa de 20°C/min, Figura 6.26 a) e b), nota-se um aumento de tamanho do grão médio de $0,68 \pm 0,03$ para $0,81 \pm 0,06$ μm , resultado esperado já que há um maior tempo de residência no forno das amostras sinterizadas por 60 minutos, quando ficaram por mais tempo submetidas à temperatura. Para as amostras com taxas de 5 °C/min, o tamanho do grão médio variou entre $1,03 \pm 0,12$ e $0,6 \pm 0,01$ μm para as amostras sinterizadas por 30 e 60 minutos, Figuras 6.26 c) e d), respectivamente.

Figura 6.26 - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STA sinterizadas à 1850°C: a) STA_1850_20_30, b) STA_1850_20_60, c) STA_1850_5_30 e d) STA_1850_5_60.

Fonte: Própria.

As cerâmicas de STA sinterizadas à 1950°C e taxa de 20°C/min, Figura 6.27 a) e b), possuem tamanho de grão médio de $1\pm 0,01\ \mu\text{m}$. Na condição STA_1950_20_60, o ataque térmico por bórax durante 5 minutos não foi o suficiente para que a microestrutura fosse revelada e possibilitasse a aplicação do método do intercepto. Nas amostras com taxas de 5°C/min, Figura 6.27 c) e d) o tamanho do grão variou entre $0,79\pm 0,04$ e $0,99\pm 0,08\ \mu\text{m}$ para as amostras sinterizadas por 30 e 60 minutos, resultado esperado já que há um maior tempo de residência das amostras no forno, submetidas à mecanismos difusionais acionados termicamente que contribuem com o aumento do tamanho do grão. Assim como as amostras sinterizadas à 1850°C, mostradas nas setas brancas nas Figuras 6.26 b) e c), e à 1950°C, Figuras 6.27 a), c) e d), foram identificadas placas hexagonais características da fase $\alpha\text{-SiC}$, resultado também confirmado por difratometria de raios X, mostrados nas Figuras 6.21 e 6.22.

Figura 6.27 - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STA sinterizadas à 1950°C: a) STA_1950_20_30, b) STA_1950_20_60, c) STA_1950_5_30 e d) STA_1950_5_60.

Fonte: Própria.

Tabela 21 - Tamanho médio de grãos das cerâmicas de STA.

STA	
Ciclo de sinterização	Tamanho médio de grão (µm)
STA 1850_20_30	0,68±0,03
STA 1850_20_60	0,81±0,06
STA 1850_5_30	1,03±0,12
STA 1850_5_60	0,60±0,01
STA 1950_20_30	1,00±0,01
STA 1950_20_60	-
STA 1950_5_30	0,79±0,04
STA 1950_5_60	0,99±0,08

Fonte: Própria.

As amostras de STA foram analisadas por espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS), nos pontos escuros (1,2 e 3) e claros (4,5 e 6), mostrados na Figura 6.28a) e b).

Nas análises de EDS feitas, para as cerâmicas com os dois sistemas de aditivos, as análises para os elementos leves, como o carbono e o oxigênio, não são precisas devido à técnica e efeitos físicos inerente. Logo, pode haver erros na detecção destes dois elementos, para os dois sistemas de aditivos analisados, mostrados nas Tabelas 22 e 24.

Foram identificados os elementos carbono, silício, titânio, oxigênio e alumínio. Em todos os pontos analisados, foi identificado o elemento químico alumínio, proveniente da fase secundária Al_2TiO_5 , prevista no diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e identificada por difratometria de raios X, Figuras 4.19 e 6.21, indicando que não foi totalmente consumido no ataque químico com bórax.

Os pontos escuros, apresentados como 1, 2 e 3 na Tabela 22, são regiões ricas em carbono e silício, e com menores teores de porcentagem atômica de titânio, podendo indicar a presença da fase SiC, enquanto as fases claras, possuem maiores teores de titânio, podendo ser proveniente da fase formada TiC, prevista na equação 14, e com picos identificados na análise de difratometria de raios X, Figuras 6.20 e 6.21.

Figura 6.28 - Pontos analisados por espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) da amostra de STA, em a) pontos escuros e b) pontos claros.

Fonte: Própria.

Tabela 22 - Porcentagem atômica dos elementos químicos identificados por EDS nas cerâmicas de STA.

Ponto	Porcentagem atômica dos elementos químicos				
	Carbono	Oxigênio	Silício	Titânio	Alumínio
1	39,6	7,514	48,977	3,445	0,464
2	52,667	6,825	37,924	2,121	0,463
3	39,374	7,038	49,195	3,878	0,516
4	42,044	25,746	25,638	5,996	0,576
5	35,961	8,490	49,596	5,201	0,752
6	33,046	8,016	49,375	8,970	0,593

Fonte: Própria.

6.2.6.2 Cerâmicas de STY

As Figuras 6.29 e 6.30 mostram as micrografias das amostras de STY atacadas com bórax, nas temperaturas de 1850 e 1950°C, respectivamente, e a Tabela 23 mostra os tamanhos médios de grãos das cerâmicas medidos pelo método do intercepto.

As cerâmicas de STY sinterizadas à 1850°C e taxa de 20°C/min, Figura 6.29 a) e b), não teve um ataque térmico eficiente para a aplicação do método do intercepto para o cálculo do tamanho médio dos grãos.

As amostras sinterizadas por 60 minutos possuem tamanho médio dos grãos de $0,76 \pm 0,03 \mu\text{m}$. Para as amostras com taxas de 5 °C/min, Figura 6.29 c) e d), o tamanho médio dos grãos variou entre $0,66 \pm 0,03$, para as amostras sinterizadas por 30 minutos e $0,76 \pm 0,03 \mu\text{m}$, para as sinterizadas 60 minutos.

As setas brancas apresentadas nas Figuras 6.29 e 6.30 b) indicam placas hexagonais características da fase α -SiC, resultados também confirmados por difratometria de raios X, mostrados nas Figuras 6.22 e 6.23.

Figura 6.29 - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STY sinterizadas à 1850°C: a) STY_1850_20_30, b) STY_1850_20_60, c) STY_1850_5_30 e d) STY_1850_5_60.

Fonte: Própria.

As cerâmicas de STY sinterizadas à 1950°C, com taxa de 20°C/min, Figura 6.30 a) e b), possuem tamanho médio de grão que variam entre $0,79 \pm 0,06$ e $1,20 \pm 0,08$ μm , para o maior tempo de sinterização. As amostras sinterizadas com taxa de 5°C/min, Figura 6.30 c) e d), também possuem a mesma tendência, sendo que houve o aumento do tamanho médio dos grãos de $0,64 \pm 0,06$ para $1,04 \pm 0,06$ μm com o aumento do tempo de sinterização. Em ambas temperaturas de sinterização foram identificadas placas de α -SiC resultante da mudança de fase do β -SiC, identificadas nas Figuras com setas brancas, resultado também encontrado nos difratogramas de raios X, mostrados nas Figuras 6.22 e 6.23.

Para ambos sistemas de aditivos, o ataque com bórax dissolveu a fase secundária da superfície das amostras com arrancamento dos grãos do SiC, com menos eficiência em duas condições, porém permitiu a visualização dos contornos de grãos dos materiais. As placas hexagonais referentes aos grãos da fase α -SiC foram originados a partir da dissolução do β -SiC no aditivo e sua posterior precipitação na forma de alfa. As placas hexagonais apresentam razão de aspecto maiores nas cerâmicas sinterizadas à 1950°C, assim como, de modo geral, há um crescimento no tamanho médio dos grãos. Isto se deve à relação da taxa

de crescimento de grãos aumentar exponencialmente com a temperatura, mostrado na equação 13.

Figura 6.30 - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STY sinterizadas à 1950°C: a) STY_1950_20_30, b) STY_1950_20_60, c) STY_1950_5_30 e d) STY_1950_5_60.

Fonte: Própria.

Tabela 23 - Tamanho médio de grãos das cerâmicas de STY;

STY	
Ciclo de sinterização	Tamanho médio de grão (μm)
STY_1850_20_30	-
STY_1850_20_60	$0,76 \pm 0,03$
STY_1850_5_30	$0,66 \pm 0,03$
STY_1850_5_60	$0,76 \pm 0,03$
STY_1950_20_30	$0,79 \pm 0,06$
STY_1950_20_60	$1,20 \pm 0,08$
STY_1950_5_30	$0,64 \pm 0,06$
STY_1950_5_60	$1,04 \pm 0,06$

Fonte: Própria.

A Figura 6.31 mostra a cerâmica de STY, previamente indentada e atacada com bórax. A fase secundária foi majoritariamente consumida durante o ataque, revelando os grãos de SiC, e trincas causadas durante a análise de dureza, indicada pela seta branca, mostrando uma região de propagação da trinca com sua deflexão do caminho nos contornos de grãos, característico de fratura intergranular.

Figura 6.31 - Micrografia obtida no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários e superfície atacada, das amostras de STY_1950_20_30.

Fonte: Própria.

As amostras foram analisadas por espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS), separadas por pontos escuros (1,2 e 3) e claros (4,5 e 6), mostrada na Figura 6.32. Foram identificados por EDS os elementos carbono, silício, titânio, oxigênio e ítrio, indicados na Tabela 24. O elemento ítrio identificado, em pequenas quantidades, em todos os pontos analisados é proveniente da fase secundária $Ti_2Y_2O_7$, identificada por difratometria de raios X, mostrando que não foi totalmente consumida no ataque químico com bórax.

Os pontos escuros são regiões mais ricas em carbono e silício, e com menores teores atômicos de titânio, podendo indicar a presença da fase SiC, enquanto as fases claras, possuem maiores teores de titânio, e supõe-se ser resultante da fase formada TiC, mostrada na equação 14, e com picos identificados na análise de difratometria de raios X.

Figura 6.32 - Análise de espectrometria por energia dispersiva de raios X da amostra de STY.

Fonte: Própria.

Tabela 24 - Porcentagem atômica dos elementos químicos identificados por EDS.

Ponto	Porcentagem atômica dos elementos químicos				
	Carbono	Oxigênio	Silício	Titânio	Ítrio
1	56,012	7,851	35,177	0,852	0,108
2	53,200	5,925	39,694	0,916	0,266
3	43,445	7,543	46,861	1,911	0,240
4	46,104	17,127	32,066	4,563	0,140
5	42,272	8,187	45,163	4,278	0,100
6	40,232	13,036	38,307	8,265	0,160

Fonte: Própria.

6.2.6.3 Análise no MEV das superfícies de fratura das cerâmicas STA e STY

As cerâmicas de STA e STY, após serem flexionadas para determinação do módulo de ruptura, tiveram suas superfícies de fratura analisadas no microscópio eletrônico de varredura.

Nas micrografias da Figura 6.33 é possível notar a presença de poros nas amostras, com menor porosidade para as cerâmicas de STA, Figura 6.33 b), com 7% de porosidade, e as STY, Figura 6.33 a), com aproximadamente 44%, de acordo com as tabelas 14 e 16. Apesar do menor tamanho médio de grãos das cerâmicas de STY, a maior porosidade dessas amostras causou a diminuição de suas propriedades mecânicas, influenciando majoritariamente os resultados obtidos, com K_{IC} de $0,85 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e MOR de 86 MPa, valores menores dos que obtidos para as cerâmicas de STA. Também foi possível identificar uma superfície de fratura lisa, característico de materiais frágeis.

Figura 6.33 - Micrografias das superfícies de fraturas das amostras de STA e STY, flexionadas para obtenção de MOR, obtidas no microscópio eletrônico de varredura em modo de elétrons secundários nas condições: a) STY_1850_5_30; b) STA_1950_20_30.

Fonte: Própria.

As Figuras 6.34 e 6.35 apresentam as superfícies de fratura, em baixa ampliação, das cerâmicas flexionadas de STA e STY para obtenção do MOR, respectivamente.

A origem da fratura se deu em uma região do material que continha um defeito crítico, levando a regiões características de fratura. Foram identificadas 3 regiões, a primeira refere-se a uma região com textura rugosa e localizada no centro da amostra, nas linhas de ramificação das trincas, chamada de *hackle*. A segunda região ocorreu a formação de uma curva característica dos ensaios de flexão, conhecida como *compression curl*, e no seu lado oposto encontra-se a região de tração, que originou a propagação da trinca de maneira catastrófica ao longo da amostra. A última refere-se a uma região no lado de compressão da amostra, após a *compression curl*.

As cerâmicas de STY produzidas possuem características porosas, podendo ser explorada com aplicações que exijam tais características, como o uso em filtros de gases

industriais. Já as cerâmicas de STA possuem características similares ao SiC Ekasic®, tipo P, produzido pela ESK Ceramics GmbH & Co. KG, com valores similares aos de dureza, K_{IC} , E e porosidade encontradas nas cerâmicas de STA. As aplicações incluem bombas, selos mecânicos, anéis de válvulas e outros (EKASIC®, 2015).

O estudo da sinterização via fase líquida do SiC, com os aditivos Al_2O_3/TiO_2 e Y_2O_3/TiO_2 , permitiu entender a influência de reações de decomposições da titânia na cerâmica final produzida. Em tempos maiores de sinterização, ou seja, maiores tempos de residência no forno das amostras, estas ficaram submetidas a reações de decomposição da titânia, em temperaturas acima de aproximadamente $1753^\circ C$, com produção de $CO_{(g)}$ e $TiC_{(s)}$, causando o aumento da porosidade nas cerâmicas de SiC.

Foram obtidas diferentes cerâmicas de SiC, densas, para as cerâmicas de STA na condição STA_1950_20_30, e porosas, nas cerâmicas de STA e STY, com diferentes características mecânicas e ambas com utilização na indústria, como o uso em selos mecânicos, para as densas, a filtros de partículas de diesel, para as porosas.

Figura 6.34 - Micrografia da superfície de fratura obtidas no MEV, para as cerâmicas de STA, flexionadas para obtenção do MOR.

Figura 6.35 - Micrografia da superfície de fratura obtidas no MEV, para as cerâmicas de STY, flexionadas para obtenção do MOR.

Fonte: Própria.

7 CONCLUSÃO

As cerâmicas de SiC produzidas neste trabalho, aditivadas com Y_2O_3/TiO_2 e Al_2O_3/TiO_2 e sinterizadas via fase líquida, possuíram diferentes porosidades e propriedades mecânicas, com a mudança das condições de sinterização, como o tempo e a temperatura do forno.

Inicialmente, os aditivos estudados foram avaliados quanto à sua eficácia em sinterizar cerâmicas de SiC via fase líquida. As composições eutética para o sistema Al_2O_3/TiO_2 e 5% abaixo da eutética, para Y_2O_3/TiO_2 , proporcionaram um bom espalhamento sobre a placa de SiC, baixos ângulos de contato e temperaturas de fusão. Composições com maiores teores de TiO_2 causaram borbulhamento e perdas de massa devido a reações de decomposição, com produção de $CO_{(g)}$.

Os maiores tempos de sinterização, aquelas com menores taxas de aquecimento, provocaram o aumento da porosidade das amostras, devido às reações de decomposição da titânia, em temperaturas acima de $1753^{\circ}C$.

O aumento da temperatura de sinterização promoveu a formação das fases TiC, proveniente das reações de decomposição da titânia, assim as fases previstas no diagrama de fases dos sistemas de aditivos estudados, Al_2TiO_5 e $Ti_2Y_2O_7$.

À $1950^{\circ}C$ houve crescimento dos grãos com formação de placas hexagonais, características de α -SiC, e diminuição da porosidade das amostras, principalmente para as cerâmicas de STA, chegando a 7% de porosidade, na condição de sinterização com taxa de $20^{\circ}C/min$, por 30 minutos.

O sistema STY produziu, em todas condições de sinterização, cerâmicas porosas, com influência da decomposição da titânia, com formação de $CO_{(g)}$ e $TiC_{(s)}$.

A porosidade foi um fator que influenciou as propriedades mecânicas das cerâmicas de SiC produzidas neste trabalho, com baixos valores de K_{Ic} , E, MOR e dureza, para as cerâmicas porosas de STY, se comparados com cerâmicas de SiC mais densa, com 7% de porosidade.

Foi observado com auxílio do MEV, mecanismo de deflexão de trincas pelos contornos de grãos, mas ainda assim, a porosidade causou a redução dos valores das propriedades mecânicas das cerâmicas produzidas.

Com o estudo realizado nesta tese, foi possível analisar a interação de um novo sistema de aditivo, Al_2O_3/TiO_2 e Y_2O_3/TiO_2 na sinterização via fase líquida do SiC, e sua caracterização microestrutural e mecânica. Os resultados apresentados mostraram que com

o uso do aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, é possível obter cerâmicas de SiC densas, ajustando-se taxas e tempos de sinterização, como na condição de sinterização com taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, por 30 minutos a 1950°C .

As cerâmicas de STY, que possuem maiores teores mássicos de TiO_2 , se comparados com STA, e, portanto, mais suscetíveis às reações de decomposições, foram obtidas cerâmicas porosas e possuem aplicações que exijam tais características, como o uso em filtros de gases industriais. Já as cerâmicas densas de STA possuem características similares ao SiC Ekasic®, tipo P, produzido pela ESK Ceramics GmbH & Co. KG. As aplicações incluem bombas, selos mecânicos, anéis de válvulas e outros

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Estudar os fatores que contribuíram, durante a sinterização via fase líquida, à baixa porosidade nas cerâmicas de $\text{SiC}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ encontrada neste trabalho, de 7%, muito diferente das outras amostras estudadas.

Estudar a influência da porosidade das cerâmicas com diferentes densificações, na obtenção da tenacidade à fratura (K_{IC}) pelo método SEVNB (*Single Edge V-Notch Beam*), verificando se há superestimação dos resultados dessa propriedade devido aos efeitos da porosidade das cerâmicas. Estes resultados podem ser comparados com um método onde não há necessidade de se realizar um entalhe.

REFERÊNCIAS

- ACHESON, E. G. On carborundum. **Chemical News**, v. 68, n. 1, p. 179, 1893.
- ALBERO, J.L.A. A Operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: A Compactação. **Cerâmica Industrial**, v.5, n.6, p. 14-20, 2000.
- ALEMANY, L. J.; BAÑARES, M. A.; PARDO, E.; MARTÍN-JIMÉNEZ, F.; BLASCO, J. M. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. **Materials Characterization**, v. 44, p.271-275, 2000.
- ALMEIDA, M.K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado). Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.
- ANDERSON, T.L. **Fracture mechanics** – fundamentals and applications. New York: Taylor & Francis. 2005. 621 p.
- ARITA, I. H.; WILKINSON, D. S.; PURDY, G. R. Crystallization of yttria-alumina-silica glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v.75, p. 3315-3320, 1992.
- ASLOUN, E. M.; DONNET, J. B.; GUILPAIN, G.; NARDIN, M.; SCHULTZ, J. On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 3504-3510, 1989.
- ATZORI, B.; LAZARRIN, P. Notch sensitivity and defect sensitivity under fatigue loading: two sides of the same medal. **International Journal of Fracture**, v. 107, p. L3-8, 2000.
- AWAJI, H.; WATANABE, T.; SAKAID, Y.; NAKAGAWA, H. Fracture toughness measurements of ceramics by V notch technique. **Ceramics International**, v.18, n.1, p. 11-17, 1992.
- BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 115, p. 45-63, 1996.
- BALDACIM, S. A.; SANTOS, C.; SILVA, O. M. M.; SILVA, C. R. M. Ceramics composites Si₃N₄-SiC(w) containing rare earth concentrate (CRE) as sintering aids. **Materials Science and Engineering A**, v.367, p. 312-316, 2004.
- BALESTRA, R. **Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La₂O₃ e Al₂O₃ – microestrutura e propriedades mecânicas**. 2009. 142 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de Lorena/USP, Lorena, 2009.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis, 2002. 604p.
- BAUD, S.; THÉVENOT, F.; PISCH, A.; CHATILLON, C. High temperature sintering of SiC with oxide additives: I analysis in the SiC- Al₂O₃ and SiC-Y₂O₃-Al₂O₃ systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 1, p. 1-8, 2003.

BECHER, P. F.; SUN, E. Y.; HSUEH, C. H.; ALEXANDER, K. B.; HWANG, S. L.; WATERS, S. B.; WESTMORELAND, C. G. Debonding of interfaces between beta-silicon nitride whiskers and Si–Al–Y oxynitride glass. **Acta Materialia.**, v.44, n.10, p.3881–3893, 1996.

BEREZOWSKI, L. R.; NETO, C. M.; MELO, F. C. L. Avaliação da resistência mecânica de cerâmicas a base de Carbetto de Silício. **Biblioteca do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA)**. Disponível em: <http://www.bibl.ita.br/viiiencita/Avaliacao%20da%20resistencia%20meccnica%20de%20ceramicas%20a%20base%20de%20carbeto%20de%20silicio.pdf>
Acesso em: 15 mar. 2018.

BUCEVAC, D.; KRSTIC, V. Microstructure–mechanical properties relations in SiC–TiB₂ composite. **Materials Chemistry and Physics**, n. 133, p. 197–204, 2012.

BRAGG, W. L. **Atomic structure of minerals**. Nova Iorque: Cornell Univ. Press, 1937.

BRESSIANI, A. H. A.; MELLO, R. M. Avaliação do modulo de elasticidade de SiC+Y₂O₃:Al₂O₃ submetido ao choque térmico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 58, 2014, Bento Gonçalves/RS. **Anais do 58.CBC...**São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2014. v. 1. p. 1920-1931.

CALDERON-MORENO, J. M.; POPA, M. Fracture toughness anisotropy by indentation and SEVNB on tetragonal PZT polycrystals. **Materials Science and Engineering: A**, n. 319-321, p. 692-696, 2001.

CALLISTER, W. D. **JR. Materials science and engineering: an introduction**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 2003. pp. 498.

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

CARNEGIE MELLON. **Silicon carbide unit cell**. Disponível em: <http://neon.mems.cmu.edu>. Acesso em: 24 out. 2017.

CAROLAN, D.; ALVEEN, P.; IVANKOVIĆ, A.; MURPHY, N. Effect of the notch root radius on fracture toughness of polycrystalline cubic iron nitride. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 78, n. 17, p. 2885-2895, 2001.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p.33-177, 2004.

CASADY, J. B.; JOHNSON, R. W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review. **Solid-State Electronics**, v. 39, n. 10, p. 1409-22, 1996.

CASTAÑEDA, L.; ALONS, J. C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J. M.; RAÑUELOS, J. G. **Mater. Chem. Phys**, n.77, p. 938-947, 2002.

CERADYNE, inc. Advanced Technical Ceramics. Disponível em:
<http://www.ceradyne.com/materials/silicon-carbide.aspx>. Acesso em: 30 ago. 2014.

CHEN, Z. Pressureless sintering of silicon carbide with additives of samarium oxide and alumina. **Materials Letters**, v. 17, p. 27-30, 1993.

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, Itália **Proceedings...**Itália: Curran Associates, 2005, p. 538.

COELHO, A. C. V. **Avaliação crítica de pesquisas realizadas no laboratório de matérias primas particuladas e sólidos não-metálicos (Impsol) sobre os hidróxidos e óxidos de alumínio**. 2008. 369 f. Tese (Livre Docente) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

COSTA, E. **Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos TiO₂/C**. 2011. 111 f. Tese (Doutorado) - Universidade do Paraná, Curitiba, 2011.

DAVIAU, K.; LEE, K. K. M. High-pressure, high-temperature behavior of silicon carbide: a review. **Crystals**, v.8, n.5, p.217, 2018.

DAMANI, R.; GSTREIN, R.; DANZER, R. Critical notch-root radius effect in SENB-S fracture toughness testing. **Journal of European Ceramic Sociey**, v.16, n.7 p.695-702, 1996.

DANZER, R.; LUBE, T.; SUPANCIC, P.; DAMANI, R. Fracture of ceramics. **Advanced Engeneering Materials**, v.4, n.10, p.275-298, 2008.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NOMUNG. **DIN 51730**: Testing of solid fuels - Determination of fusibility of fuel ash. Berlim, 9nd ed., 2007.

DEY, A.; KAYAL, N.; CHAKRABARTI, O. Preparation of porous SiC ceramics by an infiltration technique. **Ceramics International**, v. 37, n. 1, p.223-230, 2011.

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.

EKASIC® Silicon Carbide. Technical data. Kempten: ESK Ceramics GmbH Co. KG, 2015.

EOM, J. H.; KIM, Y. W.; RAJU, S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: a review. **Journal of Asian Ceramic Society**, n.1, p. 220–242, 2013.

EOM, J. H.; KIM, Y. W.; SONG, I. H.; KIM, H. D. Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sintering process. **Materials Science and Engineering A**, n. 464, p. 129–134, 2007.

EVANS, R. C. **An introduction to crystal chemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 1964.

FABER, K. T.; EVANS, A. G. Crack deflection processes - I. theory. **Acta. Metall.**, v.4, n.31, p. 565-576, 1983.

FERRARI, J. L. **Nanopartículas de óxido de ítrio dopado com Eu^{3+} contendo prata**. 2006. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1996, 513p.

FERREIRA, I. A.; GONÇALVES, J. P.; FAIRBAIRN, E. M. R.; TOLEDO FILHO, R. D.; PONSON, L. R.; RIBEIRO, F. L. B. Ensaio brasileiro: caracterização estatística de duas séries experimentais em argamassas. In: JORNADAS SUD-AMERICANAS DE INGENIERÍA ESTRUCTURAL, Mendoza, 2004. **Resumos...** Mendoza: Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural, 2004.

FISCHER, H.; WAINDICH, A.; TELLE, R. Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens fracture toughness testing results. **Dental Materials**, v.24, n.5, p. 618-622, 2008.

FUKUSHIMA, M.; ZHOU, U.; YOSHIZAWA, Y.; HIRAO, K. Oxidation behaviour of porous silicon carbide under water vapour below 1000C and their microstructural characterization. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.12, n.114, p 1155-1159, 2006.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. 2nd ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 384 p.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 568p.

GHOSH, R. WIDE bandgap semiconductors silicon carbide. Disponível em: <http://www.surface-structure-growth.unimo.it/politipi.htm>. Acesso em: 5 nov. 2014.

GOGOTSI, G. A. Crack resistance of ceramics and composites with ceramic matrix (SEVNB method). **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 39, n. 11-12, p. 397-403, 1998.

GOGOTSI, G. A. Fracture of ceramics and ceramic composites. **Ceramics International**, v.29, n.7, p. 777-784, 2003.

GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philos. Trans. Roy.Soc. Series A, Math. Phys. Sci**, v.221, n.587, p.163-198, 1920.

GRIFFTH, A. A. The theory of rupture 1, In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR APPLIED MECHANICS, 1924, Delft **Proceedings...** Delft: International congress for applied mechanics, 1924, p.55-63.

HALLAM, D.; HEATON, A.; JAMES, B.; SMITH, P.; YEOMANS, J. The correlation of indentation behaviour with ballistic performance for sparkplasma sintered armour ceramics. **Journal of the European Ceramic Societ**, v. 35, p. 2243–2252, 2015.

HART, L.D. **Alumina chemicals**: science and technology handbook. Westerville: American Ceramic Society, 1990.

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

HOTTA, M.; KITA, H.; MATSUURA, H.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Pore-size control in porous SiC ceramics prepared by spark plasma sintering. **Journal of Ceramic Society of Japan**, v. 120, n.6, p 243-247, 2012.

IHLE, J.; HERRMANN, M.; ADLER, J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part III: Interaction between Y_2O_3 – Al_2O_3 and SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 7, p. 1005-1013, 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 23146** Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics - Single-edge V-notch beam (SEVNB) method . Geneva, 2008, p.16.

ITO, A.; NISHIGAKI, S.; GOTO, T. A feather-like structure of Al_2TiO_5 film prepared by laserchemical vapor deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, n.35. p. 2195-2199, 2015.

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

KALITA, S. J.; SOMANI, V. Al_2TiO_5 – Al_2O_3 – TiO_2 nanocomposite: structure, mechanical propertyand bioactivity studies. **Materials Research Bulletin**, n.45, p. 1803–1810, 2010.

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

KIM, J. Y.; KIM, Y. W.; MITOMO, M.; ZHAN, G. D.; LEE, J. G. Microstructure and mechanical properties of α -silicon carbide sintered with yttrium-aluminum-garnet and silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v.2, n. 82, p. 441-444, 1999.

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

KIRCHNER, H. P. **Strengthening of ceramics**: treatments, tests and design applications. New York: Marcel Dekker, 179. 242 p.

KISELOV, V. S.; LYTUVYN, P. M.; YUKHYMCHUK, V. O.; BELYAEV, A. E.; VITUSEVICH, S. A. Synthesis and properties of porous SiC ceramics. **Journal of Applied physic**, n. 107, 2010.

KUBASCHEWSKI, O; EVANS, E. L.; ALCOCK, B. C. **Metallurgical thermochemistry**, 4 ed. Oxford: Pergamon Press, 1967. p. 495.

KÜBLER, J. J. Fracture toughness of ceramics using the SEVNB method: from preliminary study to a standard test method. Fracture testing of monolithic and composite brittle materials, ASTM STP 1409, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002.

LEE, S. P.; SHIN LEE, Y. S.; BAE, D. S.; MIN, B. H.; PARK, J. S.; KOHYAMA, A. Fabrication of liquid phase sintered SiC materials and their characterization. **Fusion Engineering and Design**, n.81, p. 963-967, 2006.

LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; MCMURDIE, H. F. **Phase Diagrams for Ceramists** . 3^o ed. Ohio: The American Ceramic Society, 1974. p. 122.

LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequencer. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 81, n. 8, p 1995-2012, 1998.

LIANG, H.; YAO, X.; ZHANG, H.; LIU, X.; HUANG, Z. In situ toughening of pressureless liquid phase sintered α -SiC by using TiO₂. **Ceramics International**, n.40, p. 10699-10704, 2014.

MARTINS, C. G. F. M. **Avaliação de softwares educativos para o desenvolvimento da pronúncia do inglês como língua estrangeira e/ou segunda língua**. 2015. 204 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

MENEGAZZO, A. P. M.; PASCHOAL, J. O. A.; ANDRADE, A. M.; CARVALHO, J. C.; GOUVÊA, D. Avaliação da resistência mecânica e módulo de weibull de produtos tipo grês porcelanato e granito. **Cerâmica Industrial**, v.7, n1, p 24-32, 2002.

MIZUTANI, N.; TAJIMA, Y.; KATO, M. Phase relations in the system Y₂O₃-TiO₂. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 59, p 168, 1976.

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.

MORAES, C. A. P. **Determinação do módulo de elasticidade dinâmico em concreto via técnica de excitação por impulso**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

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 al₂o₃ and SiC armor. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, p. 773-783, 2015.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996. 299p.

OBERACKER, R.; THUMMLER, F. **An introduction to powder metallurgy**. Londres: The Institute of Materials, 1993. 332 p.

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

OMORI, M.; TAKEI, H. Pressureless sintering of SiC. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 65, 1982.

ORDAS, N.; BERECIARTU, A.; GARCIA-ROSALES, C.; MORONO, A.; MALO, M.; HODGSON, E. R.; ABELLA, J.; COLOMINAS, S.; SEDANO, L. Testing of porous SiC with dense coating under relevant conditions for Flow Channel Insert application. **Fusion Engineering and Design**, n.89, p.1274-1279, 2014.

ÖZCOBAN, H.; JELITO, H.; SCHNEIDER, G. A. Influence of finite notch root radius and optically determined crack length on the measured fracture toughness of brittle materials. **Jour. Eur. Ceram. Soc.**, v.30, n.7, p. 1579-1583, 2010.

PAPARGYRIS, A. D. Estimator type and population size for estimating the weibull modulus in ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, p. 451-455, 1998.

PARKA, J. S.; KATOH, Y.; KOHYAMA, A.; LEE, J. K.; SHA, J. J.; YOON, H. K. Tailoring the microstructure of hot-pressed SiC by heat treatment. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329–333, p. 558–561, 2004.

PEREIRA, M. G. S. **Sinterização e comportamento do carbetto de silício em meio ácido e básico**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

PEIRCE, F. T. Tensile strength of cotton yarns – the weakest link theorems on the strength of long and composite specimens. **Journal of the Textile Institute**, v. 17, p. 355–368, 1926.

PIRES, A. M.; SERRA, O. A.; DAVOLOS, M. R. Morphological and luminescents studies on nanosized Er-Yb yttrium oxide up-converter prepared from different precursors. **Journal of Luminescence**, v. 113, n. 3/4, p. 174-182, 2005.

QOURZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO_2 surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p.621-626, 2005.

QUINN, G. **The fracture toughness Round Robins in Vamas: What we have learned**. Fracture Resistance Testing of Monolithic and Composite Brittle Materials, ASTM STP 1409, West Conshohocken, PA: ASTM International. p. 107-126, 2002.

QUINN, G. **Fractography of ceramics and glasses**. Washington: National Institute of Standards and Technology, 2007. 526 p.

QUINN, J. B.; SUNDAR, V.; LLOYD, I. K. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. **Dental Ceramics**, v.19, n.7, p. 603-611, 2003.

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.

RADOVANOVIC, E. **Utilização de polímeros de silício como precursores de SiC e SiC_xO_y na obtenção de compósitos contendo fibras de carbono**. 2000. 120 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2000.

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

RAJNOVIC, D.; BALOS, S.; SIDJANIN, L.; RANOGAJEC, J. Fracture toughness of ceramic roofing tiles measured by SEVNB method. In: PSU UNS INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENGINEERING AND ENVIRONMENT – ICEE, 2007, Phuket Thailand.

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

RIBEIRO, S.; ATÍLIO, I.; OLIVEIRA, M. R.; GARCIA, G. C. R.; RODRIGUES, A. Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB. **Cerâmica**, n.59, p. 285-292, 2013.

RIBEIRO, S.; GÊNOVA, L. A.; RIBEIRO, G. C.; OLIVEIRA, M. R.; BRESSIANI, A. H. A. Effect of heating rate on the shrinkage and microstructure of liquid phase sintered SiC ceramics. **Ceramics International**, v.42, p. 17398–17404, 2016.

RIBEIRO, S.; GÊNOVA, L. A.; RIBEIRO, G. C.; OLIVEIRA, M. R.; BRESSIANI, A. H. A. Effect of temperature and heating rate on the sintering performance of SiC-Al₂O₃-Dy₂O₃ and SiC-Al₂O₃-Yb₂O₃ systems. **Ceramics International**, v.43, p. 16048–16054, 2017.

RILEY, F. **Structural ceramics: fundamentals and case studies**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 405 p.

RODRIGUEZ, C.; MUNOZ, A.; DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, A. Effect of atmosphere and sintering time on the microstructure and mechanical properties at high temperatures of α -SiC sintered with liquid phase Y₂O₃-Al₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 12, p. 2397–2405, 2006.

ROSENBLOOM, A. J.; SHISHKIN, Y.; SIPE, D. M.; KE, Y.; DEVATY, R. P.; CHOYKE, W. J. Porous silicon carbide as a membrane for implantable biosensors. **Materials Science Forum**, v. 457 – 460, p. 1463-1466, 2004.

RUIZ, I. R.; TAKIISHI, H.; LIMA, L. F. C. P. Determinação do módulo de elasticidade de cerâmicas à base de nitreto de silício. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14, 2000, São Pedro.. **Anais...**Sao Carlos: UFSCar, 2000, p. 8801-8808.

SANTOS, C. **Estudo da sinterização, propriedades mecânicas e resistência à corrosão por alumínio líquido de cerâmicas de Si_3N_4 com misturas de aditivos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$** . 2001. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2001.

SANTOS, A. C.; RIBEIRO, S. Liquid phase sintering and characterization of SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 44, p.11048–11059, 2018.

SARKAR, N.; PARK, J. G.; MAZUMDER, S.; POKHREL, A.; ANEZIRIS, C. G.; KIM, I. J. Al_2TiO_5 –mullite porous ceramics from particle stabilized wet foam. **Ceramics International**, n.41, p.6306–6311, 2015.

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

SELLAMI, N.; SATTONNAY, G.; GRYGIEL, C.; MONNET, I.; DEBELLE, A.; LEGROS, C.; MENUT, D.; MIRO, S.; SIMON, P.; BECHADE, J.L.; THOMÉ, L. Modifications of structural and physical properties induced by swift heavy ions in $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlores. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v.365, p. 371-375, 2015.

SHACKELFORD, J. F.; WILLIAN, A. **CRC materials science and engineering handbook**, 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. p.1928.

SHARIF, M. A.; SUEYOSHI, H. Preparation and properties of C/SiC/ ZrO_2 porous composites by hot isostatic pressing the pyrolyzed performs. **Ceramics International**, v.35 p. 349–358, 2009.

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

SHELBY, J. E.; KOHLI, J. T. Rare-earth aluminosilicate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 39-42, 1990.

SHINODA, Y.; SUZUKI, Y.; YOSHIDA, K. TEM analysis of nanocrystalline SiC ceramics sintered by SPS using Al_2O_3 – TiO_2 additive. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v.1, n.3, p. 267-273, 2013.

SILVA, R. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Rem: Rev. Esc. Minas** [online]. v.60, n.3, p. 477-482, 2007.

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

SPERHACHE, S. L. **Influência de restrições de tempo e custo na resolução de problemas por estudantes de design no Rio Grande do Sul**. 2012. 120 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SUZUKI, K.; SASAKI, M. Microstructure and mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC with AlN and Y₂O₃ additions. **Ceramics International**, v.31, p. 749–55, 2005.

STARCK, H. C. CARBIDES-Hardness combined with corrosion resistance. Disponível em: [HTTP://www.hcstarck.com/en/products/advanced_ceramics/carbides.html](http://www.hcstarck.com/en/products/advanced_ceramics/carbides.html). Acesso em: 15 ago. 2017.

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.

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

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

TANAKA, H.; NISHIMURA, T.; HIROSAKI, N.; JEONG, D. H. Enhanced grain growth in porous materials from SiC powder mixtures. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v 113, n.1, p 51-54, 2005.

TORRES, Y.; CASELLAS, D.; ANGLADA, M.; LLANES, L. Fracture toughness evaluation of hardmetals: influence of testing procedure. **Int. Jour. Refract. Metals & Hard Mat**, v.19, n.1, p.27-34, 2001.

TRUSTRUM, K.; JAYATILAKA, A. D. S. On estimating the Weibull modulus for a brittle material. **Journal of Materials Science**, v. 14, n. 5, p 1080-1084, 1979.

VLAJIC, M. D.; KRSTIC, V. D. Densification and mechanical properties of pressureless sintered beta-SiC with Al₂O₃ and TiO₂ additions. **Solid State Phenomena**, v. 25-26, p 421-428, 1992.

XU, H. et al. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: part I, effect of starting powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1578–84, 2001.

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GAUSA, 155-191, 1997.

WEI, G.; BECHER, P. Improvements in mechanical properties in SiC by the addition of TiC particles. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 67, p. 571–574, 1984.

ZENG, H. C. Ostwald Ripening: a synthetic approach for hollow nanomaterials. **Current Nanoscience**, v.3, p. 177-181, 2007.

ZHAN, G. D.; XIE, R. J.; MITOMO, M.; KIM, Y. W. Effect of β -to- α transformation on the microstructural development and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics. **Journal of America Ceramic Society**, v.5, n.84, p. 945–50, 2001.

ZHAO, H.; LIU, Z.; YANG, Y.; LIU, X.; ZHANG, K.; LI, Z. Preparation and properties of porous silicon carbide ceramics through coat-mix and composite additives process. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v.21, p. 1329-1334, 2011.

ZHAO, P.; LI, Q.; YI, R.; WANG, Z.; LU, L.; CHENG, X.; DONG, S. Fabrication and microstructure of liquid sintered porous SiC ceramics through spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, n.748, p. 36-43, 2018.

ZHOU, Y.; HIRAO, K.; YAMAUCHI, Y.; KANZAKI, S. Tailoring the mechanical properties of silicon carbide ceramics by modification of the intergranular phase chemistry and microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 14-15, p. 2689-2696, 2002.

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