

MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MAJ EDUARDO DE SOUSA LIMA

SINTERIZAÇÃO DO SIC COM ADIÇÃO
DO COMPÓSITO Al_2O_3 -YAG

Rio de Janeiro
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MAJ EDUARDO DE SOUSA LIMA

SINTERIZAÇÃO DO SIC COM ADIÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -YAG

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Mecânica e de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Luis Henrique Leme Louro – Ph. D.
Prof. Célio Albano da Costa Neto – Ph. D.

Rio de Janeiro
2006

c2005

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

L732 Lima, Eduardo de Sousa.
Sinterização do SiC com adição do compósito Al₂O₃-YAG /
Eduardo de Sousa Lima – Rio de Janeiro: Instituto Militar de
Engenharia, 2006.
226p.: il., graf., tab.

Tese: (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de
Janeiro, 2006

1. SiC, sinterização. 2. Cerâmica. I. Título. II. Instituto
Militar de Engenharia.

CDD 0620.14

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MAJ EDUARDO DE SOUSA LIMA

SINTERIZAÇÃO DO SIC COM ADIÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -YAG

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Mecânica e de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Luis Henrique Leme Louro – Ph. D.

Prof. Célio Albano da Costa Neto – Ph. D.

Aprovada em 22 de fevereiro de 2006 pela seguinte Banca Examinadora:



Prof. Luis Henrique Leme Louro - Ph. D. do IME - Presidente



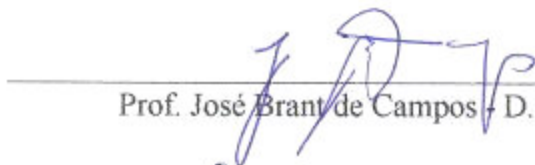
Prof. Célio Albano da Costa Neto – Ph. D. da COPPE



Prof. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo- D. Sc. do CTA



Prof.ª Maria Aparecida Pinheiro dos Santos - D. Sc. do IPqM



Prof. José Brant de Campos, D. Sc. do CBPF/INT



Maj Alaelson Vieira Gomes - D. Sc. do IME

Rio de Janeiro
2006

À minha família e à Renata, pelo apoio e conforto em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos orientadores desta tese, professores Luís Henrique Leme Louro e Célio Albano da Costa Neto, pelo incentivo, compreensão e, principalmente, pela confiança depositada neste trabalho.

Ao Engenheiro Carlos Roberto Correia da Costa, do Laboratório de Cerâmica do IME, pela participação e dedicação em todas as etapas deste trabalho e pela atenção que destina a todos os alunos, de graduação e pós-graduação.

Ao Professor Francisco Cristóvão Lourenço de Melo, do CTA, pelo apoio nas sinterizações e por suas sugestões e colaboração durante toda a tese. E principalmente pelo redirecionamento da pesquisa, então em andamento, que permitiu viabilizar o seu ineditismo.

A pesquisadora Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, do IPqM, pelas sugestões ao longo de todo o trabalho e pelo auxílio em diversos procedimentos experimentais.

Ao Professor José Brant de Campos, do CBPF, pelo grande empenho despendido na realização dos ensaios difratometria de raios-X e análise de Rietveld e pelas fundamentais discussões dos resultados.

Ao Maj Alaelson, pelo auxílio no uso do programa Statistica 5.0.

À pesquisadora Márcia Soares Sader, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da COPPE, pela excelência do trabalho nas extensas horas de operação no MEV e pelas discussões dos resultados.

Aos amigos João Luis, Lorena e Camila, do CENPES/PETROBRÁS, pelo apoio e atenção nas longas horas de realização das medidas de indentação Vickers.

À pesquisadora Valéria, do CBPF, pelos ensaios de difratometria de raios-X, sem os quais não seriam possíveis as análises de Rietveld.

Ao Prof. Avillez, da PUC-Rio, pelo sessão de uso do programa TOPAS Bruker 2.1, utilizado para as análises de Rietveld.

Ao Cap Rubens, 1º Ten Kadlec e praças da seção de usinagem do AGRJ, pela colaboração na retífica das amostras.

Ao Maj Pinto, pelas análises em MET.

Ao Professor Olivério, do CTA, pelas sugestões na preparação da superfície dos corpos de prova.

Ao Técnico Ivan Costa da Silva, do Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, da COPPE, pelos ensaios de ultra-som.

Ao Prof. Rainer, à pesquisadoras Isabele Aranha e Vanessa Rocha, do CETEM, pelas análises de picnometria.

Ao aluno de doutorado Hudson, do Laboratório de Sistemas Particulados da COPPE, pelas análises de tamanho de partícula.

Ao Pesquisador Jorge Gomes, do IEN, e à Professora Maria Isabel, da PUC-Rio, pelas análises de área superficial.

Ao Engenheiro Joel, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, pela colaboração nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Carlos Luiz Ferreira e ao Engenheiro Irani Guedes Mattoso, do IME, e ao Prof Ari Sauer Guimarães, da COPPE, pelo auxílio na parte experimental da fusão do eutético, que infelizmente não foi bem sucedida e cujos resultados não foram aproveitados nesta tese.

A pesquisadora Maria da Glória, do Laboratório de Química de Superfícies da COPPE, pelas análises de potencial zeta e reologia, cujos resultados não foram aproveitados nesta tese.

Ao Engenheiro Sérgio Lobianco e ao técnico Fábio, do INT, pelas análises de tamanho de partícula.

Ao Pesquisador José Carlos da Rocha, do INT, pelas sugestões e pela operação do forno para a da fusão do eutético, que infelizmente não foi bem sucedida e cujos resultados não foram aproveitados nesta tese.

Ao Cap R/1 Veltri, que ao longo de muitos anos tem sido um grande colaborador de todos aqueles que trabalham na Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais do IME.

A todos os colegas de pós-graduação com os quais tive o prazer de conviver durante o período de tese, no IME e na COPPE: Maj Alaelson, Cap Cardoso, 1º Ten Borges, Itamar, Solange, Vanderlei, Ledjane, Marília, Leonardo, Francisco e Jefferson.

A todo o corpo técnico e administrativo da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais do IME e do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE.

Ao corpo técnico do AMR/CTA, pela inestimável colaboração em diversas fases da pesquisa.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas correções e pelas primordiais elucidções e esclarecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	11
LISTA DE TABELAS.....	18
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	20
LISTA DE SIGLAS	23
1 INTRODUÇÃO	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 Generalidades	28
2.2 Estrutura cristalina	30
2.2.1 Carbeto de silício cúbico	33
2.2.2 Carbeto de silício hexagonal e romboédrico	34
2.2.3 Transformação de fase	34
2.3 Rotas de produção do pó	35
2.3.1 Redução carbotérmica.....	35
2.3.2 Conversão polimérica	36
2.3.3 Síntese por fase gasosa.....	38
2.4 Processos de fabricação.....	39
2.4.1 Reação por sinterização.....	39
2.4.2 CVD	39
2.4.3 SHS	41
2.4.4 Sinterização	44
2.4.4.1 Aspectos gerais	44
2.4.4.2 Força motriz local para a sinterização	46
2.4.4.3 Mecanismos atômicos de transporte de massa	48
2.4.4.4 Sinterização em estado sólido	49
2.4.4.5 Sinterização em presença de fase líquida.....	51
2.4.4.6 Prensagem a quente e isostática a quente.....	52
2.4.4.7 Sinterização do SiC.....	52
2.5 O compósito Al ₂ O ₃ -YAG.....	58
2.5.1 Aspectos gerais	58

2.5.2	Propriedades	58
2.5.3	O diagrama de fases	59
2.5.4	Processamento e microestrutura	62
2.5.5	Desenvolvimento do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG	67
2.5.6	Nova rota de produção do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG	69
3	MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1	Aspectos gerais	71
3.2	Materiais utilizados	71
3.2.1	SiC	71
3.2.2	Al_2O_3	71
3.2.3	Y_2O_3	73
3.3	Caracterização dos pós	74
3.3.1	Reologia	74
3.3.2	Fases cristalinas	74
3.3.3	Área específica superficial	75
3.3.4	Tamanho de partícula	76
3.3.5	Morfologia	77
3.3.6	Densidade aparente	79
3.4	Processamento	80
3.4.1	Preparação dos aditivos	80
3.4.1.1	Produção da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3	80
3.4.1.2	Produção do compósito Al_2O_3 -YAG	84
3.4.2	Preparação das misturas de SiC	85
3.4.3	Prensagem dos corpos verdes	87
3.4.4	Densidade dos corpos verdes	89
3.4.5	Sinterização	89
3.5	Determinação das propriedades físicas	92
3.5.1	Aspectos gerais	92
3.5.2	Fases cristalinas	93
3.5.3	Densidade e porosidade	96
3.5.4	Contração e perda de massa	97
3.5.5	Módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson	98

3.5.6	Caracterização microestrutural.....	99
3.6	Determinação das propriedades mecânicas.....	101
3.6.1	Dureza.....	101
3.6.2	Tenacidade à fratura.....	102
3.7	Análise estatística.....	106
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	108
4.1	Aspectos gerais.....	108
4.2	Caracterização dos pós.....	108
4.2.1	Reologia.....	108
4.2.2	Fases cristalinas.....	112
4.2.3	Área superficial.....	114
4.2.4	Tamanho de partícula.....	115
4.2.5	Morfologia.....	122
4.2.6	Densidade aparente.....	125
4.2.7	Densidade dos corpos verdes.....	130
4.3	Propriedades físicas.....	131
4.3.1	Fases cristalinas.....	131
4.3.1.1	Método de Rietveld.....	131
4.3.1.2	Método de Ruska.....	139
4.3.1.3	Método de Hubbard.....	140
4.3.2	Microestrutura.....	141
4.3.3	Densidade e porosidade.....	164
4.3.4	Contração e perda de massa.....	168
4.3.5	Módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson.....	170
4.4	Propriedades mecânicas.....	172
4.4.1	Dureza.....	172
4.4.2	Tenacidade à fratura.....	176
4.4.2.1	Medida da razão E/H.....	176
4.4.2.2	Sistema de trincas.....	178
4.4.2.3	Comportamento da curva-R.....	179
5	CONCLUSÕES.....	182

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	184
7	BIBLIOGRAFIA	185
8	APÊNDICES	195
8.1	APÊNDICE 1: DIFRATOGRAMAS DO MÉTODO DE RIETVELD	196
8.2	APÊNDICE 2: QUANTIFICAÇÃO DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD	206
8.3	APÊNDICE 3: DENSIDADES CALCULADAS PELO MÉTODO DE RIETVELD	207
8.4	APÊNDICE 4: QUANTIFICAÇÃO DOS POLITIPOS DE SIC PELO MÉTODO DE RUSKA	211
8.5	APÊNDICE 5: RESULTADOS DE DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE	212
8.6	APÊNDICE 6: ANÁLISE ESTATÍSTICA DA POROSIDADE.....	213
8.7	APÊNDICE 7: RESULTADOS DE CONTRAÇÃO, PERDA DE MASSA, MÓDULO DE ELASTICIDADE E COEFICIENTE DE POISSON	214
8.8	APÊNDICE 8: ANÁLISE ESTATÍSTICA DA DUREZA	215
8.9	APÊNDICE 9: VALORES E ANÁLISE ESTATÍSTICA DA TENACIDADE	218
8.10	APÊNDICE 10: RESULTADOS DE MÓDULO DE CISALHAMENTO E MÓDULO VOLUMÉTRICO	222
9	ANEXOS	223
9.1	ANEXO 1: CONDIÇÕES DE ADITIVAÇÃO DO SIC	224

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1	Exemplos de componentes de SiC (http://www.carbo.com/)	26
FIG. 2.1	Ligações tetraédricas do SiC (SiC ₄ ou CSi ₄) (http://neon.mems.cmu.edu)	30
FIG. 2.2	Vista de topo dos hexágonos formados pelos planos de Si e C (IZHEVSKYI, 2000)	31
FIG. 2.3	Célula unitária hexagonal (http://neon.mems.cmu.edu)	31
FIG. 2.4	Duplas camadas (a) Paralelas e (b) Antiparalelas (IZHEVSKYI, 2000).....	31
FIG. 2.5	(a) Projeção do tetraedro no plano (11 $\bar{2}$ 0); (b) e (c) Duas duplas camadas paralelas e anti-paralelas, respectivamente, projetadas no plano (11 $\bar{2}$ 0) (http://neon.mems.cmu.edu)	32
FIG. 2.6	(a) Direção [1 $\bar{1}$ 00] e plano (1 $\bar{1}$ 00); (b) Direção [11 $\bar{2}$ 0] e plano (11 $\bar{2}$ 0); (c) Direção [0001] e plano (0001) (http://neon.mems.cmu.edu).....	33
FIG. 2.7	O carbetto de silício cúbico (3C-SiC ou β -SiC) (http://neon.mems.cmu.edu)	33
FIG. 2.8	O carbetto de silício hexagonal (α -SiC); (a) 2H; (b) 4H; (c) 6H (http://neon.mems.cmu.edu)	34
FIG. 2.9	Representação da produção de SiC pelo processo Acheson (WACHTMAN, 1989, HARBOR, 2004)	36
FIG. 2.10	Representação esquemática da conversão polimérica do SiC; no detalhe, fibras de NICALON [®] (WACHTMAN, 1989, http://www.carbon.co.jp)	37
FIG. 2.11	Representação esquemática da síntese por fase gasosa do SiC (WACHTMAN, 1989, http://www.plasmachem.com)	38
FIG. 2.12	Representação esquemática da reação por sinterização (WACHTMAN, 1989, EVANS, 2003, p. 414-422).....	40
FIG. 2.13	SiC produzido por CVD, com alto grau de acabamento superficial (http://www.cvdmaterials.com).....	41
FIG. 2.14	Representação esquemática do SHS. Após a mistura dos pós reagentes (Si e C), ocorre a produção do compacto verde pela compactação; com a ignição, uma onda de calor percorre a amostra, transformando-a em produto (SiC) (LIMA, 1996).....	42
FIG. 2.15	Pós submicrométricos de β -SiC produzidos por SHS (GADZIRA, 1998, p. 1466- 1470).....	43

FIG. 2.16 Esquema de redução da energia superficial das partículas; (a) Densificação seguida por crescimento de grão; (b) Crescimento de partículas (BARSOUM, 1997)	44
FIG. 2.17 (a) Sinterização em estado sólido; (b) Sinterização em fase líquida (BARSOUM, 1997).....	45
FIG. 2.18 (a) Ângulo de equilíbrio entre o contorno de grão e as interfaces sólido / vapor; (b) Ângulo de equilíbrio entre o contorno de grão e as interfaces sólido / líquido (BARSOUM, 1997).....	45
FIG. 2.19 Efeito da superfície de curvatura sobre a pressão de equilíbrio (BARSOUM, 1997)	47
FIG. 2.20 Migração de átomos e vazios pela diferença de potencial químico	48
FIG. 2.21 Mecanismos de transporte de matéria: (a) Evaporação-condensação (caminho 1), difusão pela superfície (caminho 2) e difusão pelo volume, da superfície para o pescoço (caminho 3), mecanismos que geram crescimento de partículas; (b) Difusão pelo contorno de grão (caminho 4) e difusão pelo volume, do contorno de grão para o pescoço (caminho 5), mecanismos que geram densificação (BARSOUM, 1997).....	49
FIG. 2.22 Representação do processo de sinterização em estado sólido; (a) Corpo verde; (b) Estágio inicial; (c) Intermediário e (d) Final (BARSOUM, 1997).....	50
FIG. 2.23 Estágios da sinterização em fase líquida: (a) Rearranjo; (b) Solução-reprecipitação e (c) Sinterização em estado sólido (BARSOUM, 1997).....	51
FIG. 2.24 Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).....	61
FIG. 2.25 Porção rica em Al_2O_3 do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 (YASUDA, 2001, p. 67-71).....	61
FIG. 2.26 Equipamento de Bridgman utilizado na solidificação unidirecional (WAKU, 1998, p. 1217-1225, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)	63
FIG. 2.27 Microestrutura do compósito eutético Al_2O_3 -YAG (WAKU, 1998, p. 1217-1225)	63
FIG. 2.28 Representação esquemática do método EFG (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).....	64
FIG. 2.29 Microestrutura das fibras eutéticas produzidas pelo processo EFG (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).....	65
FIG. 2.30 Representação esquemática da produção de policristais eutéticos e o pó obtido (ISOBE, 2002, p. 2621-2625, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).....	66

FIG. 2. 31 Microestrutura do eutético policristalino, atacado termicamente (ISOBE, 2002, p. 2621-2625).....	66
FIG. 2.32 Dependência com a temperatura da resistência à flexão do compósito eutético (■) e do compósito policristalino (○) (WAKU, 1998, p. 1217-25).....	67
FIG. 2.33 Microestrutura do compósito bifásico Al ₂ O ₃ -YAG sinterizado (WAKU, 1998, p. 1217-25).....	68
FIG. 3.1 Resumo esquemático dos materiais e métodos empregados nesta tese.....	72
FIG. 3.2 Equipamento de micronização (www.microservices.com.br)	72
FIG. 3.3 Esquema da difração de raios-X.....	75
FIG. 3.4 Representação esquemática da análise de tamanho de partícula (http://www.cilas.com)	77
FIG. 3.5 Interação dos elétrons com a matéria (PADILHA, 1985)	77
FIG. 3.6 Representação esquemática do MEV (MANNHEIMER, 1993).....	78
FIG. 3.7 Esquema de funcionamento do moinho planetário (http://www.retsch.de).....	81
FIG. 3.8 Compactos envolvidos em moldes de látex, sob vácuo, para a prensagem isostática	88
FIG. 3. 9 Forno tubular utilizado nas sinterizações.....	92
FIG. 3.10 Esquema de corte das amostras sinterizadas.....	93
FIG. 3.11 Dispositivo de impacto	94
FIG. 3.12 Amostra posicionada sobre o transdutor.....	99
FIG. 3.13 Superfície após retífica em equipamentos diferentes (a) CTA, (b) AGRJ, (c) IME	100
FIG. 3.14 Indentador e impressão Vickers (ASTM C-1327-03, EVANS, 1976, p. 371-372, NIIHARA, 1982, p. 13-16)	102
FIG. 3.15 Sistemas de trincas (a) Mediano e (b) Pamqvist (NIIHARA, 1982, p. 13-16)	103
FIG. 4.1 Variação da viscosidade aparente com o percentual de sólidos.....	109
FIG. 4.2 Redução da tensão de cisalhamento com o tempo	110
FIG. 4.3 Redução do limite de escoamento com o tempo	111
FIG. 4.4 Aumento do índice de fluxo com o tempo.....	111
FIG. 4.5 Aumento da viscosidade aparente com a concentração de sólidos	112
FIG. 4.6 Difratoograma do Al ₂ O ₃	113
FIG. 4.7 Difratoograma do Y ₂ O ₃	113
FIG. 4.8 Área superficial dos aditivos e dos pós iniciais	114

FIG. 4.9 Derivada da área superficial dos aditivos	115
FIG. 4.10 Tamanho de partícula em função do percentual passante dos pós como recebidos	116
FIG. 4.11 Distribuição granulométrica do aditivo AYO com diferentes tempos de moagem, em min	117
FIG. 4.12 Tamanho de partícula em função do percentual passante do aditivo AYO.....	118
FIG. 4.13 Distribuição granulométrica do aditivo AYE com diferentes tempos de moagem, em min	119
FIG. 4.14 Tamanho de partícula em função do percentual passante do aditivo AYE	119
FIG. 4.15 Distribuição granulométrica do SiC, dos aditivos e da mistura SO ₃	120
FIG. 4.16 Micrografia do SiC como recebido	122
FIG. 4.17 Micrografia do Al ₂ O ₃ como recebido	123
FIG. 4.18 Micrografia do Y ₂ O ₃ como recebido, com 5.000 X de aumento	124
FIG. 4.19 Micrografia do Y ₂ O ₃ como recebido; mesma região da FIG. 4.18, com 10.000 X de aumento.....	124
FIG. 4.20 Micrografia do aditivo AYO, com 10.000 X de aumento e após 120 min de moagem.....	126
FIG. 4.21 Micrografia do aditivo AYE, com 10.000 X de aumento e após 120 min de moagem.....	126
FIG. 4.22 Micrografia do aditivo AYO; mesma região da FIG. 4.20, com 20.000 X de aumento e após 120 min de moagem.....	127
FIG. 4.23 Micrografia do aditivo AYE; mesma região da FIG. 4.21, com 20.000 X de aumento e após 120 min de moagem.....	127
FIG. 4.24 (a) e (b) Micrografias de MET do aditivo AYE, com 40.000 e 80.000 X de aumento, respectivamente.....	128
FIG. 4.25 Espectro de EDS da partícula 1	128
FIG. 4.26 Espectro de EDS da partícula 2.....	129
FIG. 4.27 Espectro de EDS da partícula 3.....	129
FIG. 4.28 Espectro de EDS da partícula 4.....	130
FIG. 4.29 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1A, com aumentos de (a) 50X e (b) 100X	142
FIG. 4.30 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1A, com aumentos de (a) 200X e (b) 500X	143

FIG. 4.31 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1A, com aumento de 1000X.....	144
FIG. 4.32 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1B, com aumento de 100X (linha fina).....	144
FIG. 4.33 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1C, com aumento de 100X (linha fina).....	145
FIG. 4.34 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2A, com aumento de 100X (linha fina).....	145
FIG. 4.35 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2B, com aumento de 100X (linha espessa).....	146
FIG. 4.36 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2C, com aumento de 100X (sem padrão).....	146
FIG. 4.37 Imagem por microscopia óptica da amostra SO3A, com aumento de 100X (alveolar).....	147
FIG. 4.38 Imagem por microscopia óptica da amostra SO3B, com aumento de 100X (alveolar).....	147
FIG. 4.39 Imagem por microscopia óptica da amostra SO3C, com aumento de 100X (sem padrão).....	148
FIG. 4.40 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2B, com aumento de 1.000X.....	149
FIG. 4. 41 Imagem por microscopia óptica da amostra SE1B, com aumento de 1.000X.....	149
FIG. 4.42 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2C, com aumento de 1.000X.....	150
FIG. 4. 43 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2C, com aumento de 1.000X.....	150
FIG. 4.44 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2A; 3 min de deposição de Au e aparente microtrincamento.....	151
FIG. 4.45 Imagem por elétrons secundários da amostra SO1A; 3 min de deposição de Au e aparente microtrincamento.....	152
FIG. 4.46 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2C; 3 min de deposição de Au e segunda fase destacada da matriz.....	152
FIG. 4.47 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2C; 3 min de deposição de Au e segunda fase destacada da matriz.....	153
FIG. 4.48 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2C; 3 min de deposição de Au e segunda fase destacada da matriz.....	153
FIG. 4.49 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2C; 3 min de deposição de Au e ampliação da FIG. 4.48.....	154

FIG. 4.50 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2C; 3 min de deposição de Au e aparência granulada da segunda fase.....	154
FIG. 4.51 Imagem por elétrons secundários da amostra SO3C; 3 min de deposição de Au e aparência granulada da segunda fase.....	155
FIG. 4.52 Imagem por elétrons secundários da amostra SO1A; 1 min de deposição de Au e sem peculiaridades morfológicas	155
FIG. 4.53 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO1B; 3 min de deposição de Au e sem contraste	156
FIG. 4.54 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO1A; 1 min de deposição de Au e baixo contraste.....	157
FIG. 4.55 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2A; sem deposição e sem peculiaridades morfológicas	157
FIG. 4.56 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO2A; sem deposição e com geração de contraste.....	158
FIG. 4.57 (a) e (b) Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO3A sem deposição; pontos são indicativos de análise por EDS	158
FIG. 4.58 Espectro de EDS; ponto 1 da FIG. 4.57.....	159
FIG. 4.59 Espectro de EDS; ponto 2 da FIG. 4.57.....	159
FIG. 4.60 Espectro de EDS; ponto 3 da FIG. 4.57.....	160
FIG. 4.61 Espectro de EDS; ponto 4 da FIG. 4.57.....	160
FIG. 4.62 Espectro de EDS; ponto 5 da FIG. 4.57.....	161
FIG. 4.63 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO3B sem deposição; molhamento heterogêneo	162
FIG. 4.64 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO3B sem deposição; molhamento heterogêneo	162
FIG. 4.65 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SE3C sem deposição; molhamento heterogêneo	163
FIG. 4.66 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SE3C sem deposição; molhamento heterogêneo	163
FIG. 4.67 Valores de Mea e ρ_g da amostra SE1; a linha pontilhada representa a densidade teórica	164
FIG. 4.68 Valores de Mea e ρ_g da amostra SO2; a linha pontilhada representa a densidade teórica	165

FIG. 4.69 Valores de ρ_{mr} e ρ_{mt} da amostras SO1 e SE2	165
FIG. 4.70 Valores de ρ_{mr} e ρ_{mt} da amostra SO2.....	166
FIG. 4.71 Porosidade aparente (Pa) das amostras SE	167
FIG. 4.72 Porosidade aparente (Pa) das amostras SO.....	167
FIG. 4.73 Contração volumétrica das amostras SO	168
FIG. 4.74 Contração volumétrica das amostras SE.....	169
FIG. 4.75 Perda de massa das amostras SO.....	169
FIG. 4.76 Perda de massa das amostras SE	170
FIG. 4.77 Módulo de elasticidade das amostras SO; a linha pontilhada indica o limite inferior dos valores encontrados na literatura.....	171
FIG. 4.78 Módulo de elasticidade das amostras SE; a linha pontilhada indica o limite inferior dos valores encontrados na literatura.....	171
FIG. 4.79 Valores de dureza da amostra SE1A; comportamento tipo F	173
FIG. 4.80 Valores de dureza da amostra SO1A; comportamento tipo F.....	173
FIG. 4.81 Valores de dureza da amostra SO1B; comportamento tipo G	174
FIG. 4.82 Valores de dureza da amostra SO3B; comportamento tipo H	174
FIG. 4.83 Variação da dureza de todas as amostras com o tipo de comportamento.....	176
FIG. 4.84 Valores da relação E/H determinados pelo método Knoop e calculado; as linhas pontilhadas indicam os limites inferior e superior extraídos da literatura.....	177
FIG. 4.85 Comportamento de curva-R plana das amostras SO1B e SE1A.....	179
FIG. 4.86 Valores de K_{IC} das amostras SO e SE	180

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Propriedades do SiC	29
TAB. 2.2	Seqüência de camadas e empilhamento dos politipos mais comuns.....	35
TAB. 2.3	Propriedades do Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , compósitos bifásico e eutético Al ₂ O ₃ -YAG	60
TAB. 3.1	Análise química do SiC micronizado (fornecida pelo fabricante).....	73
TAB. 3.2	Análise química e distribuição do tamanho de partículas do Al ₂ O ₃ (fornecida pelo fabricante).....	73
TAB. 3.3	Impurezas metálicas e de terras raras do Y ₂ O ₃ , em ppm (fornecida pelo fabricante).....	73
TAB. 3.4	Proporção estequiométrica em peso da mistura AYO.....	80
TAB. 3.5	Condições de moagem e secagem dos pós de Al ₂ O ₃ e Y ₂ O ₃	82
TAB. 3.6	Condições experimentais de descontaminação	83
TAB. 3.7	Condições experimentais de moagem da mistura AYO.....	83
TAB. 3.8	Proporção estequiométrica em peso da mistura AYE.....	85
TAB. 3.9	Composições das misturas de SiC.....	85
TAB. 3.10	Condições de preparação dos pós de SiC aditivados com Al ₂ O ₃ e Y ₂ O ₃ ou YAG citadas na literatura.....	86
TAB. 3.11	Condições experimentais de moagem das misturas de SiC.....	87
TAB. 3.12	Condições de prensagem dos pós de SiC aditivados com Al ₂ O ₃ e Y ₂ O ₃ ou YAG.....	90
TAB. 3.13	Condições de sinterização do SiC aditivado com Al ₂ O ₃ e Y ₂ O ₃ na faixa do eutético.....	91
TAB. 3.14	Sistema final do método de Ruska.....	96
TAB. 3.15	Equações e condições de cálculo da tenacidade à fratura do SiC.....	105
TAB. 4.1	Valores de área superficial e derivada dos aditivos e dos pós iniciais	115
TAB. 4.2	Distribuição de tamanho de partícula	116
TAB. 4.3	Características dos pós iniciais de diversas pesquisas.....	121
TAB. 4.4	Densidade teórica (ρ_t) e aparente (ρ_a) dos pós (g/cm ³)	131
TAB. 4.5	Densidade dos corpos verdes.....	131
TAB. 4.6	Relação percentual 4H/6H.....	134
TAB. 4.7	Relação percentual β/α -SiC	135
TAB. 4.8	Aditivção secundária percentual	135

TAB. 4.9	Aditivção parcial percentual das amostras SO.....	136
TAB. 4.10	Varição de massa dos aditivos e da segunda fase em função do processamento	136
TAB. 4.11	Percentual em peso de Al ₂ O ₃ em relação à quantidade total de aditivos ou segunda fase.....	137
TAB. 4.12	Relação percentual 4H/6H pelo método de Ruska.....	139
TAB. 4.13	Relação percentual β/α-SiC pelo método de Ruska.....	140
TAB. 4.14	Relação percentual β/α-SiC pelo método de Hubbard	140
TAB. 4.15	Formato dos padrões das amostras SO e SE.....	148
TAB. 4.16	Tipos de comportamento de dureza das amostras.....	176
TAB. 4.17	Valores de HV 0,5 das amostras SO e SE.....	177

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

1	–	Aditivação com 5% em peso
2	–	Aditivação com 10% em peso
3	–	Aditivação com 15% em peso
A	–	Sinterização a 1800° C
AYE	–	Aditivo de sinterização composto por Al ₂ O ₃ e YAG, na composição eutética
AYO	–	Aditivo de sinterização composto por Al ₂ O ₃ e Y ₂ O ₃ , na composição eutética
B	–	Sinterização a 1850° C
C	–	Sinterização a 1900° C
CMC	–	Compósito de matriz cerâmica
CVD	–	Deposição química por vapor
EDS	–	Espectrometria de dispersão de energia
EFG	–	Crescimento definido por aresta
G	–	Módulo de Cisalhamento
GOF	–	Índice de qualidade do refinamento
GPS	–	Sinterização por pressão gasosa
HIP	–	Prensagem isostática a quente
HPSiC	–	Carbeto de silício sinterizado por prensagem isostática a quente
HP	–	Prensagem a quente
HPSiC	–	Carbeto de silício sinterizado por prensagem a quente
ICSD	–	Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas
K	–	Módulo Volumétrico
MET	–	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
PSSiC	–	Carbeto de silício sinterizado sem pressão
RBSiC	–	Carbeto de silício obtido por sinterização reativa
RT	–	Temperatura ambiente

SE	–	Carbeto de silício sinterizado com o aditivo AYE
SHS	–	Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura
SO	–	Carbeto de silício sinterizado com o aditivo AYO

SÍMBOLOS

°C	–	graus Celsius
μm	–	micrometro
cm	–	centímetro
g	–	grama
GPa	–	giga Pascal
HV	–	dureza Vickres
kg	–	quilograma
K	–	Kelvin
m	–	metro
mm	–	milímetros
MPa	–	mega Pascal
N	–	Newton
s	–	segundo
β-SiC	–	carbeto de silício cúbico
α-SiC	–	carbeto de silício hexagonal e romboédrico
ρ _a	–	densidade aparente medida por picnometria
ρ _r	–	densidade teórica calculada pelo método de Rietveld
ρ _g	–	densidade geométrica
ρ _t	–	densidade teórica calculada pela regra das misturas
ρ _{mr}	–	densidade percentual calculada pelo quociente entre Mea e ρ _r
ρ _{mt}	–	densidade percentual calculada pelo quociente entre Mea e ρ _t
ρ _i	–	densidade em peso da fase i
w _i	–	percentual em peso da fase i
Pa	–	densidade aparente medida Arquimedes
Mea	–	massa específica aparente
ms	–	massa seca
E	–	módulo de elasticidade

ν	–	coeficiente de Poisson
K_{IC}	–	tenacidade à fratura
LSD	–	mínimas diferenças significantes

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
COPPE	Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia da UFRJ
CPrM	Campo de Provas da Marambais
CTA	Centro Técnico Aeroespacial
CTEx	Centro Tecnológico de Exército
IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

RESUMO

Este estudo investigou a sinterização do α -SiC nacional com adição de uma mistura de Al_2O_3 e Y_2O_3 e do compósito Al_2O_3 -YAG. A mistura de Al_2O_3 e Y_2O_3 foi inicialmente moída em um moinho planetário. Parte desta mistura foi utilizada para a obtenção do compósito, cuja produção por reação em estado sólido sem pressão foi conseguida pela primeira vez neste trabalho, o que também se pode dizer de seu uso como aditivo do SiC. Os dois aditivos foram usados nas proporções de 5, 10 e 15% em peso. As misturas foram novamente moídas, desaglomeradas, peneiradas e prensadas uniaxial e isostaticamente, a pressões de 30 e 200 MPa. As sinterizações foram realizadas a 1800, 1850 e 1900° C, por 30 min, em atmosfera de argônio.

Os pós de SiC, Al_2O_3 e Y_2O_3 , como recebidos e após o processamento, foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica e medidas de área superficial, tamanho de partícula e densidade aparente. O pó de SiC como recebido foi também caracterizado por medidas reológicas. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica e medidas de densidade, porosidade, contração, perda de massa, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, dureza e tenacidade à fratura.

As propriedades do material sinterizado situaram-se dentro da faixa relatada na literatura. Foram conseguidas altas densidades, acima de 98%, assim como uma baixa porosidade aparente, da ordem de 0,32%. O módulo de elasticidade atingiu valores de até 401 GPa. Os valores de dureza variaram de 20 a 25 GPa e os de tenacidade à fratura, de 3,87 a 8,18 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

A importância desta pesquisa reside na perspectiva de se obter um produto sinterizado a partir de SiC nacional, de baixo custo quando comparado ao produto importado. A produção deste compósito por meio do método desenvolvido nesta tese é inédita, assim como o seu uso como aditivo de sinterização do SiC.

ABSTRACT

This study investigated the sintering behavior of Brazilian-made α -SiC with the addition of a mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3 and of an Al_2O_3 -YAG composite. The Al_2O_3 - Y_2O_3 mixture was previously ball milled in a planetary mill. Part of this mixture was used to make the composite, whose production by pressureless solid state reaction has not been previously reported in the literature; the same applies to its use as an additive to SiC. Both additives were used in concentrations of 5, 10 and 15 wt%. The mixtures were milled again, deagglomerated, sieved and uniaxially and isostatically pressed under pressures of 30 and 200 MPa. Sintering reactions were carried out at 1800, 1850 and 1900° C, for 30 min, in argon atmosphere.

The SiC, Al_2O_3 and Y_2O_3 powders, as received and after processing, were characterized by X-ray diffraction, electron microscopy and measurements of surface area, particle size and apparent density. The as-received SiC powder was also characterized by rheological measurements. The sintered samples were characterized by X-ray diffraction, electron microscopy and measurements of density, porosity, contraction, mass loss, bulk modulus, Poisson ratio, hardness and toughness.

The properties of the sintered material fall within the range reported in the literature. High densities were achieved, above 98%, as well as low apparent porosity, of the order of 0.32%. The bulk modulus reached values up to 401 GPa. Hardness values varied from 20 to 25 GPa and toughness values from 3.87 to 8.18 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

The importance of this research lies in the perspective of obtaining a sintering product from Brazilian-made SiC, less expensive than the imported material. The production of this composite by means of the method developed in this thesis is original, as well as its use as a sintering additive to SiC.

1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos de alto desempenho, tais como o SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ e ZrO₂, têm sido intensamente estudados para emprego em diversas aplicações, como por exemplo componentes de motores, anéis de vedação, selos mecânicos, trocadores de calor, equipamentos de conformação de metais e blindagens. O aproveitamento dos cerâmicos tem como base sua inércia química, alta dureza e alto desempenho em temperaturas elevadas (EVANS, 2003, p. 414-422, WACHTMAN, 1989).

Em relação aos demais cerâmicos, o SiC possui propriedades superiores em resistência ao desgaste e à corrosão, ao choque térmico e alta resistência em temperaturas de até 1500° C. Por isto, o SiC é um dos materiais cerâmicos mais estudados. Comparado ao Si₃N₄, por exemplo, os materiais usados para a sua produção são menos caros e, portanto, os produtos finais possuem uma melhor relação custo/benefício (WACHTMAN, 1989). A FIG. 1.1 (<http://www.carbo.com/>) mostra diversos componentes de SiC, tais como selos mecânicos, placas de blindagens balísticas, tubos de suporte de termopares, mancais, bicos de vaporizador e válvulas.



FIG. 1.1 Exemplos de componentes de SiC (<http://www.carbo.com/>)

Suas excelentes propriedades são determinadas por sua ligação química, de caráter predominantemente covalente. Entretanto, esta ligação também torna difícil a sua sinterização em altas densidades sem o uso de aditivos e altas temperaturas (IZHEVSKYI, 2000). Dentre as rotas atualmente consolidadas de produção do SiC, a sinterização em estado sólido necessita de temperaturas muito altas, entre 2000 e 2200° C e tempos elevados, acima de 60 min. A sinterização em presença de fase líquida, por outro lado, requer menores temperaturas, entre 1780 e 2000° C, e tempos menores, sem uso de pressão, barateando o processo de produção pelo menor consumo de energia e por utilizar equipamentos menos sofisticados (WACHTMAN, 1989, MULLA, 1994, p. 934-938, SANTOS, 2003).

No sentido de contribuir para o desenvolvimento do SiC e de seu processamento, o objetivo desta tese é sinterizar e caracterizar o SiC em presença de fase líquida, sem pressão, com o uso de adições de Al_2O_3 e Y_2O_3 e do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GENERALIDADES

O SiC é um dos cerâmicos estruturais mais utilizados devido às suas excelentes propriedades tais como alta dureza, resistência a altas temperaturas e à abrasão e principalmente pela disponibilidade de obtenção em formas complexas, graças aos avanços tecnológicos do processamento cerâmico (WACHTMAN, 1989).

As aplicações do SiC são tipicamente em áreas onde a resistência à corrosão e ao desgaste são necessárias. Neste campo, é usado na fabricação de anéis de vedação de bombas. Sua alta condutividade térmica também permite o seu uso como elemento de aquecimento em fornos de tratamentos térmicos devido a sua alta temperatura de fusão, alta resistividade elétrica, resistência à oxidação e boa resistência ao choque térmico (WACHTMAN, 1989, LIMA, 1996).

A maioria dos circuitos integrados que usam dispositivos de Si não pode operar em temperaturas acima de 250° C. Circuitos que operem em temperaturas mais elevadas, da ordem de 350 a 500° C, são necessários para uso em aplicações aeroespaciais, tais como turbinas de motores e instrumentação. Portanto, o SiC, devido a sua alta condutividade térmica e banda proibida, 3 vezes maiores do que o Si, torna-se ideal para operações em ambientes de elevada energia e alta frequência (CASADY, 1996, p. 1409-22).

O SiC, do monolítico ao compósito de matriz cerâmica (CMC), é extensivamente utilizado em aplicações de alto desempenho em altas temperaturas. Contudo, este cerâmico não é estável para emprego por longos períodos em atmosfera oxidante, com temperaturas acima de 1500° C (WAKU, 1998, p. 1217-1225, OCHIAI, 2001, p. 2117-28).

As características do SiC são, em grande parte, atribuídas à natureza das suas ligações covalentes, que dificultam a sua sinterização sem o uso de aditivos, bem como exigem temperaturas elevadas (IZHEVSKYI, 2000). Por outro lado, a sua baixa tenacidade à fratura, usualmente 2-4 MPa.m^{1/2}, tem limitado a sua aplicação. Esforços de pesquisas concentrados em diferentes rotas de processamento e reforço têm sido desenvolvidos, na tentativa de entendimento da cinética de reação e das propriedades do SiC (CHEN, 2000, p. 4599-4608, WACHTMAN, 1989).

A TAB. 2.1 apresenta algumas de suas propriedades, obtidas por diferentes processos de fabricação: reação por sinterização (“reaction bonded” – RBSiC), sinterização por prensagem a quente (“hot pressing” – HPSiC) e sinterização sem pressão (“pressureless sintering” - PSSiC).

TAB. 2.1 Propriedades do SiC

Propriedade	RBSiC	HPSiC	PSSiC
Densidade (g/cm ³)	2,90 ^a	3,20 ^b	3,08 – 3,15 ^b
Dureza (GPa)	16 ^a	19 – 19,3 ^{f,h}	20 – 27 ^{e,f,g,i}
Tenacidade à fratura (RT)* (MPa.m ^{1/2})	2 ^a	4 ^{f,h}	2 – 4 ^{a,d,e,f,g}
Módulo de Young (GPa)	310 ^a	450 ^b	368 – 436 ^{e,g}
Resistência à flexão (MPa)	300 ^a	640 ^b	430 ^b
Coefficiente de poisson	0,22 ^c	0,17 ^c	0,13 – 0,22 ^{f,g}
Coefficiente de expansão térmica ^b (RT – 1500° C) (10 ⁻⁶ /° C)	4,20 – 5,40	3,70 – 4,80	4,02 – 4,90
Condutividade térmica (RT) ^c (W/m.K)	120	79	126

* RT (“room temperature” - temperatura ambiente), ^a(SUYAMA, 2003, p. 1201-1204), ^b(LEE, 1994), ^c(WACHTMAN, 1989), ^d(KIM, 1998, p. 3136-40, LEE, 1997, p. 1958-60, SCITI, 2001, p. 621-632, PADTURE, 1994, p. 519-23), ^e(ANSTIS, 1981, p. 533-538), ^f(EVANS, 1976, p. 371-372), ^g(ORANGE, 1987, p. 159-165), ^h(LAWN, 1977, p. 2195-99), ⁱ(QUINN, 2002, p. 299-306)

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA

A unidade estrutural fundamental do SiC consiste de um tetraedro, tal como mostrado na FIG. 2.1 (<http://neon.mems.cmu.edu>), formado pelas ligações covalentes entre átomos de Si e de C (tetraedro SiC_4 ou CSi_4) (IZHEVSKYI, 2000). A característica mais marcante de seu arranjo cristalino é o politipismo, um polimorfismo unidimensional que permite ao SiC exibir inúmeras modificações estruturais, sem variação de sua estequiometria.

Um grande número de politipos é possível e aproximadamente 200 já foram descobertos. Estes são divididos em 3 categorias básicas: cúbico (C), hexagonal (H) e romboédrico (R) (CASADY, 1996, p. 1409-22). A vista de topo do plano dos átomos de Si (ou C) forma um hexágono, assim como a mesma vista dos átomos do plano seguinte, de C (ou Si), como apresentado esquematicamente na FIG. 2.2 (IZHEVSKYI, 2000). Desta forma, os cristais de SiC podem ser descritos pelo sistema de eixos hexagonal, que consiste de um eixo c perpendicular aos eixos a_1 , a_2 e a_3 , que formam entre si um ângulo de 120° , como mostrado na FIG. 2.3 (<http://neon.mems.cmu.edu>).

Os diversos politipos de SiC diferem entre si apenas pela seqüência de empilhamento das duplas camadas de Si-C, que podem se posicionar paralela ou antiparalelamente em relação à anterior (WACHTMAN, 1989), conforme apresentado na FIG. 2.4 (IZHEVSKYI, 2000).

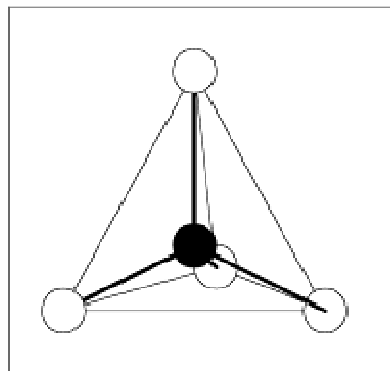


FIG. 2.1 Ligações tetraédricas do SiC (SiC_4 ou CSi_4) (<http://neon.mems.cmu.edu>)

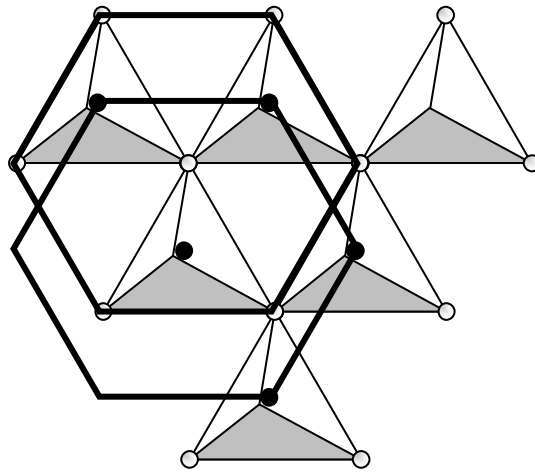


FIG. 2.2 Vista de topo dos hexágonos formados pelos planos de Si e C (IZHEVSKYI, 2000)

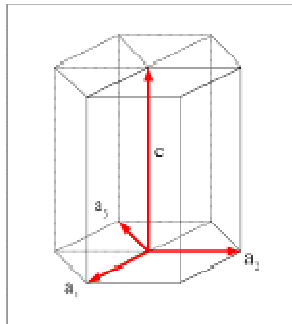


FIG. 2.3 Célula unitária hexagonal (<http://neon.mems.cmu.edu>)

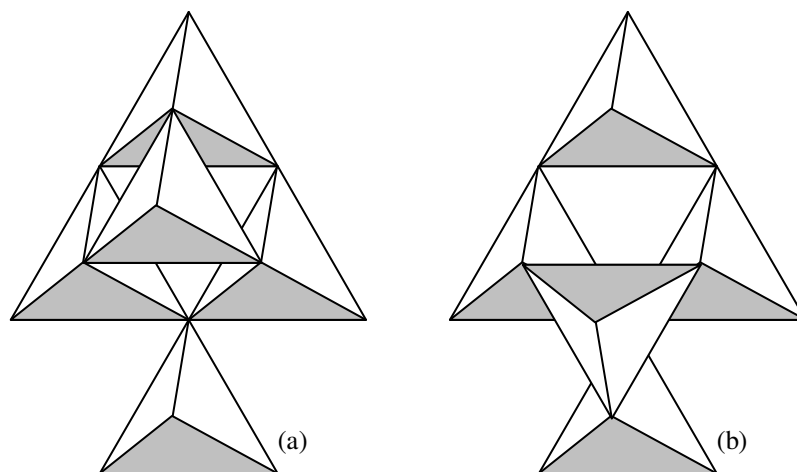


FIG. 2.4 Duplas camadas (a) Paralelas e (b) Antiparalelas (IZHEVSKYI, 2000)

A FIG. 2.5 (a) a (c) (<http://neon.mems.cmu.edu>) mostra a projeção do tetraedro e das duplas camadas no plano $(1\bar{1}20)$ e a FIG. 2.6 (a) a (c), a representação esquemática das direções e planos apresentados na FIG. 2.5.

De acordo com a FIG. 2.5 (a), um átomo de C ocupa uma posição acima do centro do triângulo formado pelos 3 átomos de Si do plano basal do tetraedro, formando a primeira dupla camada. O quarto átomo de Si, pertencente à segunda dupla camada, possui a mesma projeção do átomo de C da camada anterior. Os átomos de Si da terceira dupla camada podem ocupar uma posição sobre o centro do triângulo de Si não coberto pelas projeções dos átomos de C da primeira dupla camada, FIG. 2.5 (b), ou uma posição cuja projeção se encontra sobre os átomos de Si da primeira dupla camada, FIG. 2.5 (c). Nestes casos as duplas camadas são, respectivamente, paralelas e antiparalelas.

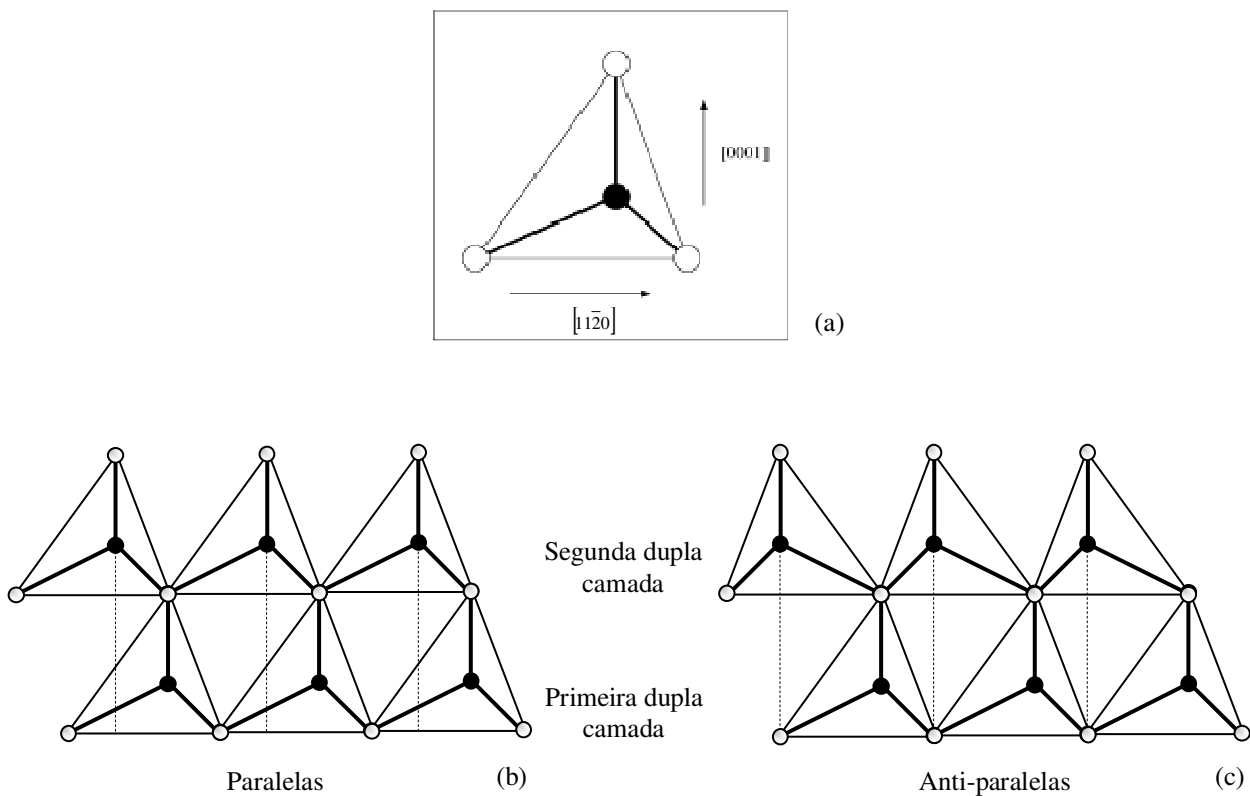


FIG. 2.5 (a) Projeção do tetraedro no plano $(1\bar{1}20)$; (b) e (c) Duas duplas camadas paralelas e anti-paralelas, respectivamente, projetadas no plano $(1\bar{1}20)$ (<http://neon.mems.cmu.edu>)

Desta forma, cada dupla camada pode ocupar 3 posições em relação à rede, mantendo a unidade tetragonal e com isto diferentes estruturas surgem em consequência da formação de uma unidade de repetição das duplas camadas (CASADY, 1996, p. 1409-22).

2.2.1 CARBETO DE SILÍCIO CÚBICO

A estrutura cúbica é formada pelo empilhamento sucessivo de duplas camadas paralelas (a), como mostrado na FIG. 2.7 (<http://neon.mems.cmu.edu>). O carbeta de silício cúbico também é chamado de 3C-SiC ou β -SiC (WACHTMAN, 1989). O número 3 refere-se ao número de camadas necessárias para a periodicidade e a sua estrutura cristalográfica é a Blenda de Zinco.

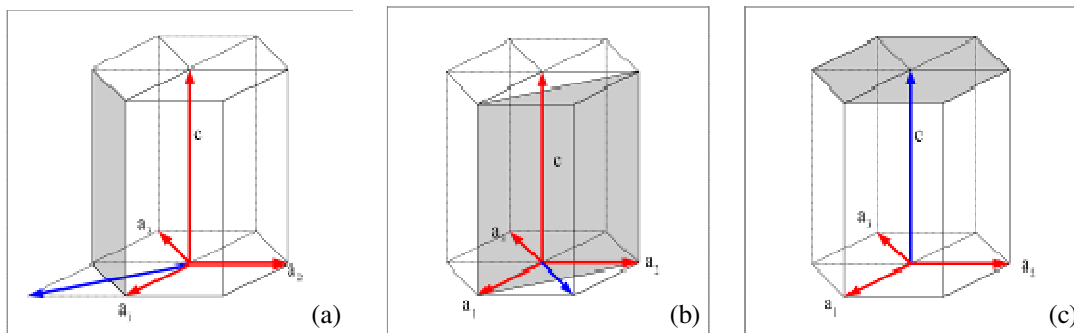


FIG. 2.6 (a) Direção $[1\bar{1}00]$ e plano $(\bar{1}\bar{1}00)$; (b) Direção $[11\bar{2}0]$ e plano $(11\bar{2}0)$; (c) Direção $[0001]$ e plano (0001) (<http://neon.mems.cmu.edu>)

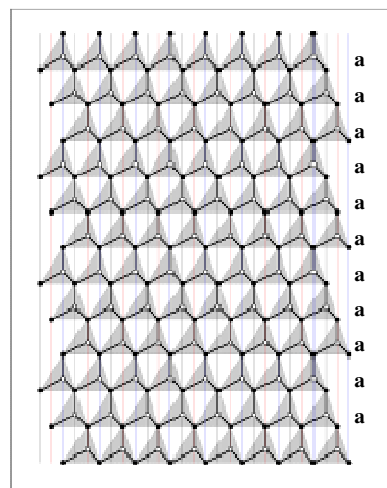


FIG. 2.7 O carbeta de silício cúbico (3C-SiC ou β -SiC) (<http://neon.mems.cmu.edu>)

2.2.2 CARBETO DE SILÍCIO HEXAGONAL E ROMBOÉDRICO

As diversas modificações hexagonais e romboédricas podem ser derivadas da cúbica pela rotação das duplas camadas em orientações paralelas e antiparalelas (b) e são chamadas coletivamente de α -SiC (WACHTMAN, 1989). A FIG. 2.8 mostra a seqüência de empilhamento dos politipos 2H, 4H e 6H (<http://neon.mems.cmu.edu>). Exceto pelo politipo 2H e o romboédrico, todos os demais são uma mistura das estruturas de Blenda de Zinco (cúbica) e Wurtzita (hexagonal) e a simetria geral é hexagonal, apesar da presença da estrutura cúbica (CASADY, 1996, p. 1409-22). A TAB. 2.2 apresenta a seqüência de camadas e o empilhamento na célula unitária dos cinco politipos mais freqüentes: 3C, 2H, 4H, 6H e 15R (IZHEVSKYI, 2000).

2.2.3 TRANSFORMAÇÃO DE FASE

A conversão $\beta \Rightarrow \alpha$ -SiC ocorre a altas temperaturas, na faixa de 2000° C, na qual o α -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 (WACHTMAN, 1989). 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 β -SiC (CASADY, 1996, p. 1409-22).

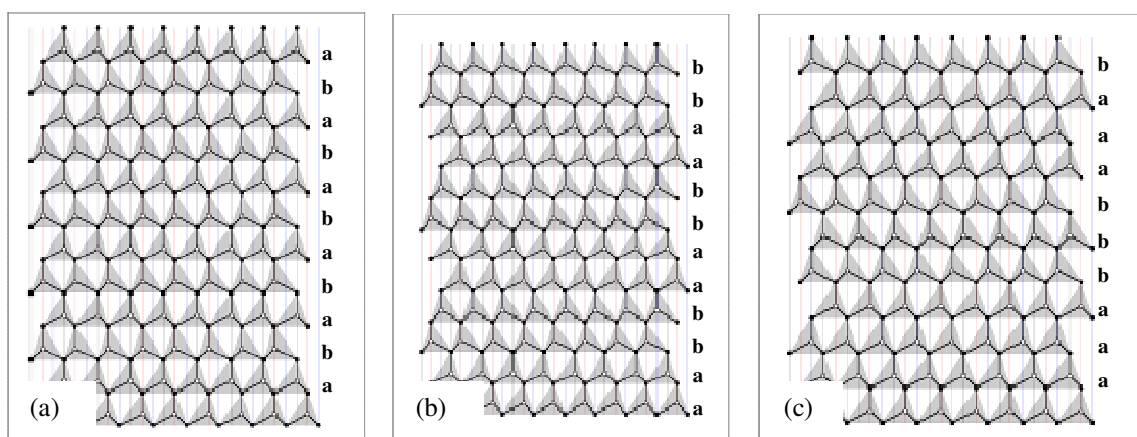


FIG. 2.8 O carbeto de silício hexagonal (α -SiC); (a) 2H; (b) 4H; (c) 6H (<http://neon.mems.cmu.edu>)

TAB. 2.2 Seqüência de camadas e empilhamento dos politipos mais comuns

Politipo	Seqüência de camadas	Empilhamento na célula unitária
3C	aaa	aaa
2H	ab	ab
4H	aabb	aabb
6H	aaabbb	aaabbb
15R	aaabb	(aaabb) ₃

(IZHEVSKYI, 2000)

2.3 ROTAS DE PRODUÇÃO DO PÓ

Existem diversas rotas para a produção do pó de SiC, com diferentes níveis de pureza, forma e distribuição de tamanho de partícula: redução carbotérmica, conversão polimérica e deposição por fase gasosa (WACHTMAN, 1989).

2.3.1 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

Na redução carbotérmica, o SiC é produzido pela reação de redução da areia de alta sílica (quartzo) com o coque de petróleo ou carvão em um forno elétrico (WACHTMAN, 1989). Este processo, desenvolvido e patenteado em 1891 por Edward G. Acheson, é conhecido como processo Acheson (WACHTMAN, 1989), e a reação geral, esquematizada na FIG. 2.9, é dada pela EQ. 2.1:



A redução da sílica é realizada em temperaturas acima de 2600° C (normalmente), resultando em α -SiC ou entre 1500 e 1600° C, resultando em β -SiC. O α -SiC produzido apresenta cores que variam do amarelo pálido ou verde ao preto, dependendo do tipo e da quantidade de impurezas.

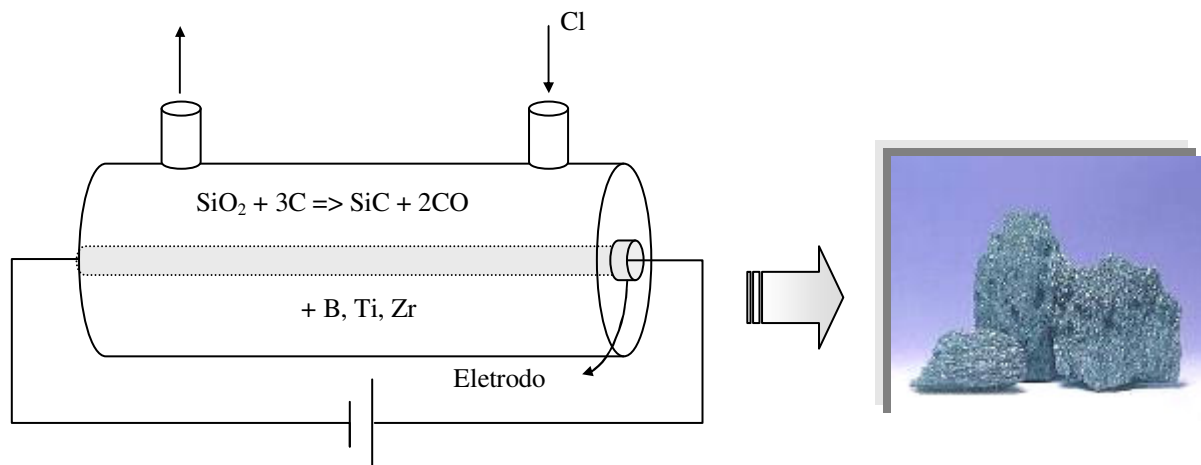


FIG. 2.9 Representação da produção de SiC pelo processo Acheson (WACHTMAN, 1989, HARBOR, 2004)

Neste processo é usual a passagem de gás à base de Cl para a remoção de impurezas e a adição de B, Ti e Zr para a redução da oxidação entre 900 e 1100° C. A presença de oxigênio como impureza na superfície do SiC inibe a sua sinterização e a remoção é realizada pela lavagem com HF (WACHTMAN, 1989).

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 (RADONANOVIC, 2000).

2.3.2 CONVERSÃO POLIMÉRICA

O desenvolvimento de produtos cerâmicos a partir de precursores poliméricos teve início na década de 60, com a produção de cerâmicas não-óxidas (RADONANOVIC, 2000). Em 1975, Yajima e colaboradores (WACHTMAN, 1989) produziram fibras de SiC pela conversão química de polímeros organometálicos, como o policarbosilano e o poliborosilano. Hoje estas fibras são comercializadas com o nome de NICALON ® (RADONANOVIC, 2000).

Neste método, representado na FIG. 2.10, um dos precursores do polímero é o polidimetilsilano, obtido pela decloração do monômero comercial dimetilclorosilano. O policarbosilano resultante é submetido a sucessivas etapas de tratamento e o produto final consiste de fibras de SiC amorfo ou de β -SiC microcristalino (WACHTMAN, 1989). No detalhe são mostradas as fibras de NICALON® (<http://www.carbon.co.jp>).

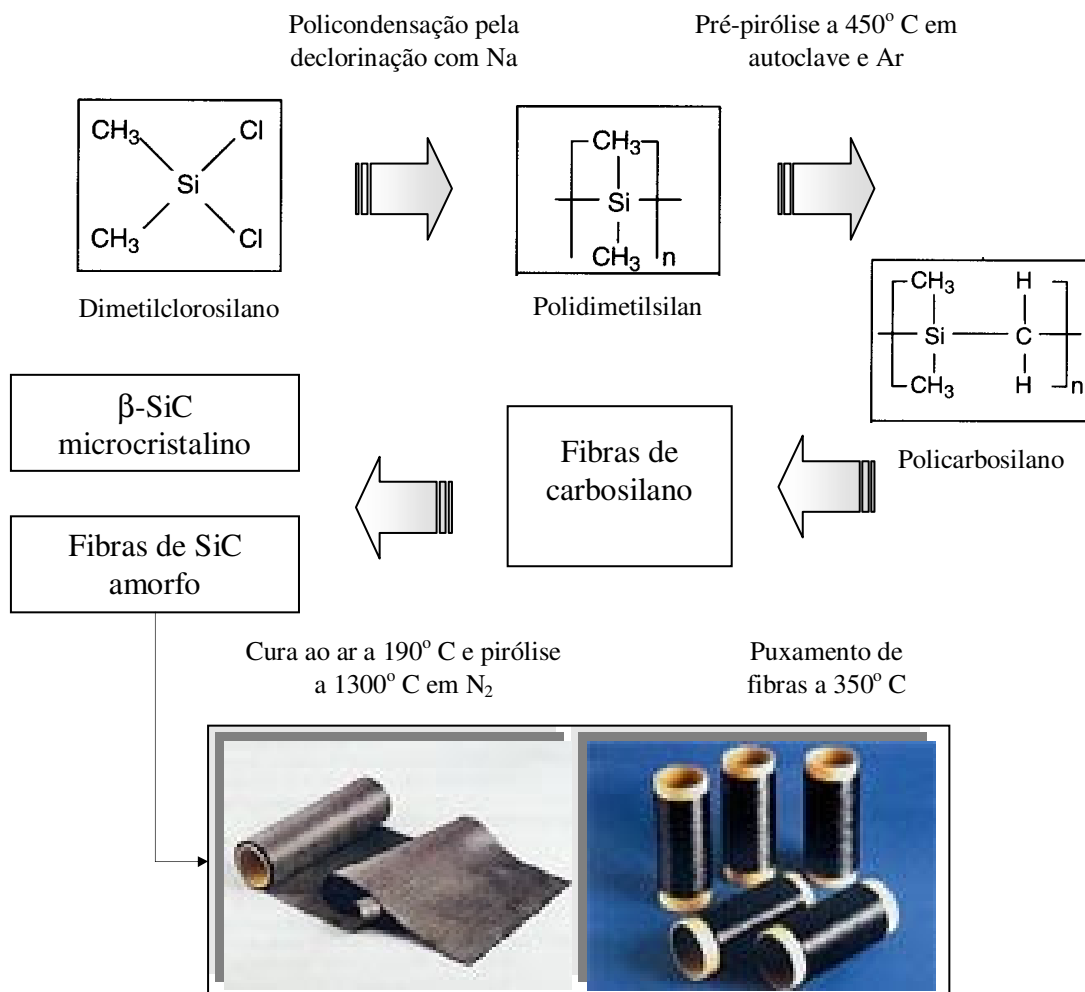


FIG. 2.10 Representação esquemática da conversão polimérica do SiC; no detalhe, fibras de NICALON® (WACHTMAN, 1989, <http://www.carbon.co.jp>)

2.3.3 SÍNTESE POR FASE GASOSA

Na síntese por fase gasosa, as condições do processo devem garantir que a mistura da fase gasosa seja termodinamicamente instável em relação à formação do material sólido (SWIHART, 2003, p. 127-33). Se o grau de supersaturação da fase vapor for suficiente e a cinética da reação permitir, as partículas nuclearão homogeneamente. Uma vez que a nucleação ocorra, a supersaturação remanescente será aliviada pela condensação das moléculas nas partículas resultantes e o crescimento de partícula ocorrerá, preferencialmente, em relação à nucleação. Com isto, para preparar partículas nanométricas, deve-se criar um alto grau de supersaturação e assim induzir uma alta densidade de nucleação e imediatamente encerrar o processo.

O SiC é produzido por precursores na fase vapor, geralmente metano e tetraclorosilano ou metiltriclorosilano (WACHTMAN, 1989), que atingem o estado de supersaturação pelo emprego de uma fonte de energia apropriada. Este aquecimento normalmente é realizado por laser ou plasma. A FIG. 2.11 ilustra o processo; no detalhe, micrografia de partículas de SiC nanométricas ([http:// www.plasmachem.com](http://www.plasmachem.com)).

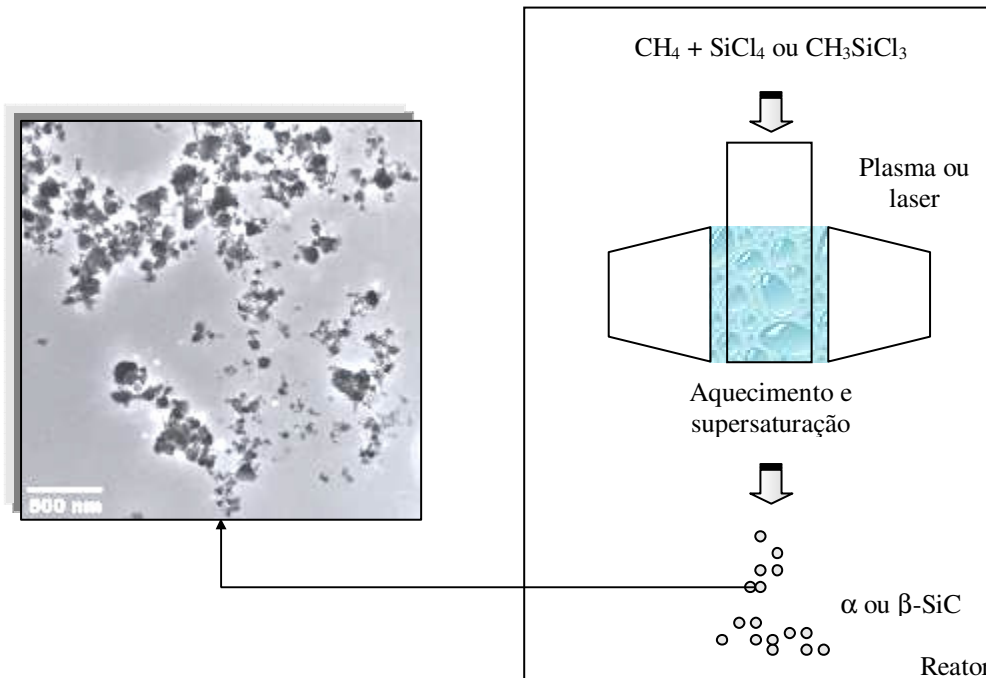


FIG. 2.11 Representação esquemática da síntese por fase gasosa do SiC (WACHTMAN, 1989, <http://www.plasmachem.com>)

Esta formação resulta tanto em α quanto em β -SiC puros ou com aditivos de sinterização. Os desafios desta síntese envolvem o design do reator, a introdução dos precursores, a remoção dos produtos e o tempo de síntese, da ordem de milissegundos a segundos (WACHTMAN, 1989). Pela dificuldade de controle, os estudos de modelagem vêm desempenhando um importante papel no desenvolvimento deste processo (SWIHART, 2003, p. 127-33).

2.4 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

2.4.1 REAÇÃO POR SINTERIZAÇÃO

Também chamado de ligação por reação, consiste basicamente do processo descrito pela FIG. 2.12 (WACHTMAN, 1989, EVANS, 2003, p. 414-422). Pós ou grânulos de α ou β -SiC são misturados com resinas termoplásticas ou termorrígidas que atuam como ligante e como fonte de C. A mistura é queimada e ocorre o recobrimento das partículas de SiC por C, formando uma estrutura porosa de SiC + C, com 1 a 2 % de contração. Os poros são preenchidos pela injeção de compostos de alto teor de C. A etapa seguinte, a siliconização, consiste da infiltração de Si líquido fundido ou vapor. O Si reage com o C, formando SiC e preenchendo os poros remanescentes. A siliconização pode ocorrer em atmosfera inerte ou em vácuo numa faixa de temperatura entre 1500 e 1575° C.

A reação por sinterização é um processo atrativo devido à sua baixa temperatura de processamento, praticamente nenhuma variação dimensional, baixo custo e alta pureza, pois pode ser realizado sem qualquer aditivo de sinterização. Entretanto, suas propriedades mecânicas, tais como módulo de Young, dureza e tenacidade, são menores do que os sinterizados (SUYAMA, 2003, p. 1201-4).

2.4.2 CVD

A deposição química por vapor (CVD – “chemical vapor deposition”) é um processo de produção no qual espécies gasosas submetidas a temperaturas acima de 1000° C se decompõem e reagem para formar produtos sólidos cristalinos por nucleação e crescimento sobre um substrato (RADONANOVIC, 2000).

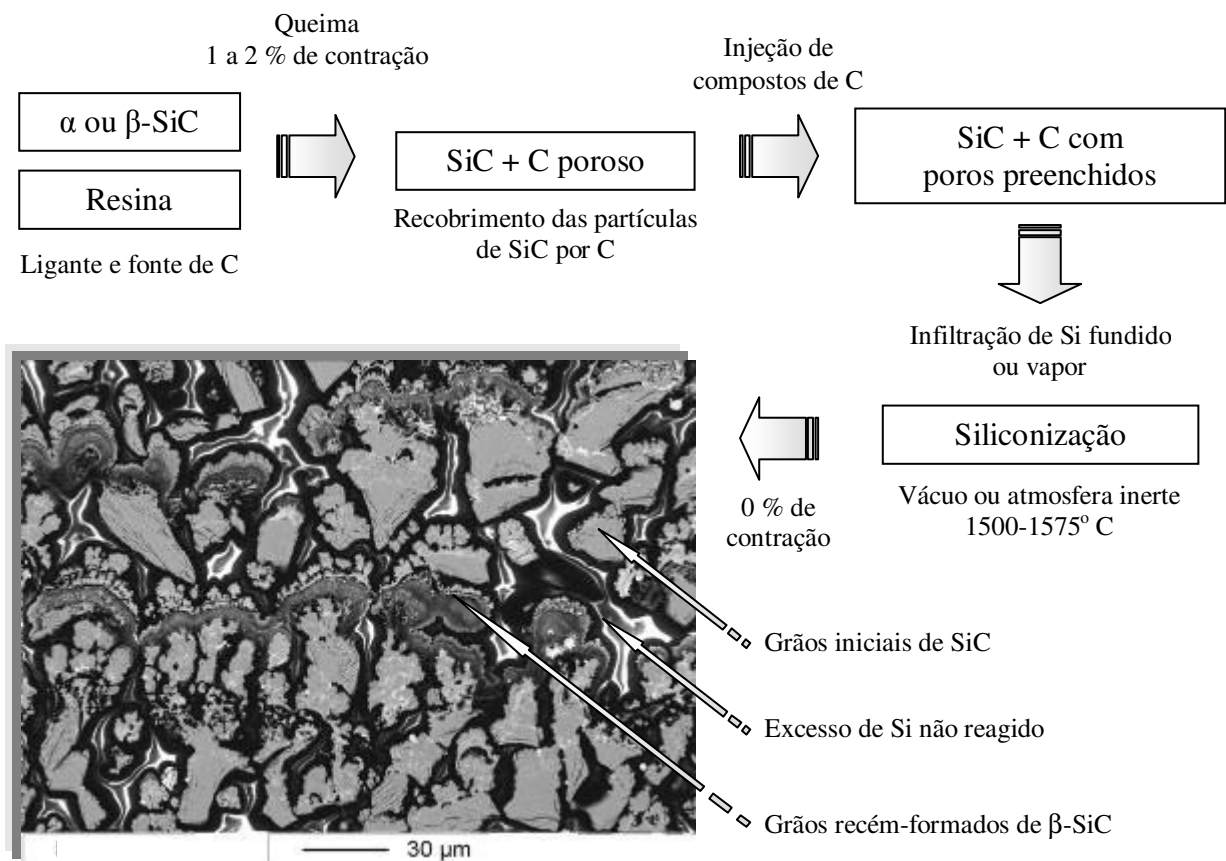


FIG. 2.12 Representação esquemática da reação por sinterização (WACHTMAN, 1989, EVANS, 2003, p. 414-422)

A sua microestrutura consiste de 5 fases:

- Grãos iniciais de SiC
- Grãos recém-formados de β -SiC
- C não reagido
- Excesso de Si não reagido
- Vazios não preenchidos (poros)

O precursor mais utilizado é o metiltriclorosilano (CH_3SiCl_3), por conter o mesmo número de átomos de C e Si. Esta técnica é muito utilizada para produção de filmes e coberturas e resulta em SiC de alta pureza. Por ser muito denso, o produto pode ser polido em um alto grau de acabamento superficial, como mostrado na FIG. 2.13 ([http:// www.cvdmaterials.com](http://www.cvdmaterials.com)) e com isto é empregado como material óptico de alta refletância, tais como espelhos para lasers de alta energia, telescópios UV e astronômicos e satélites meteorológicos. Entretanto, esta técnica somente pode ser empregada para produtos com alto valor agregado, pois a taxa de deposição do SiC é muito lenta, de cerca de 1-4 nm/s, o que eleva os custos de produção (RADONANOVIC, 2000).

2.4.3 SHS

O SHS (“self-propagating high temperature synthesis”), ou síntese por combustão auto-sustentada a alta temperatura, tem como base (MUNIR, 1989, p. 277-365) a capacidade de reações altamente exotérmicas se tornarem auto-sustentadas na forma de uma onda de combustão, podendo atingir temperaturas de até 5000 K e taxas de propagação extremamente rápidas, da ordem de 250 mm/s. Com isto, o SHS torna-se um método atrativo e energeticamente eficiente, de baixo consumo de energia, na síntese de materiais complexos e simples, incluindo soluções sólidas, compósitos e fases metaestáveis (LIMA, 1996).

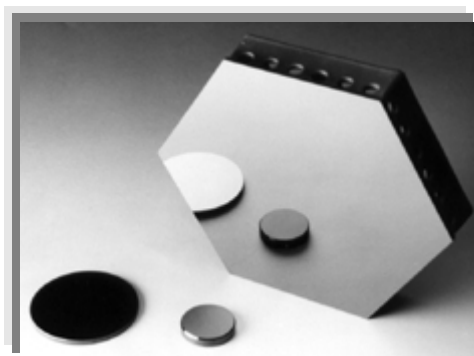


FIG. 2.13 SiC produzido por CVD, com alto grau de acabamento superficial (<http://www.cvdmaterials.com>)

A síntese por combustão está representada esquematicamente na FIG. 2.14. Uma mistura de pós, no exemplo, Si e C, é normalmente prensada para a produção de um corpo verde e subsequentemente reagida pelo aquecimento até a temperatura de ignição, na qual uma reação exotérmica é iniciada. Esta reação gera calor que é manifestado pela temperatura de combustão, capaz de volatilizar impurezas de baixo ponto de ebulição e, portanto, resultar em produtos mais puros (SiC) do que aqueles produzidos pelas técnicas convencionais (MOORE, 1995, p. 243-73; MERZANOV, 1997, p. 1-27; YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p. 342-49).

A maior limitação do processo é a alta porosidade dos materiais produzidos, tipicamente da ordem de 50% (MOORE, 1995, p. 275-316). A porosidade é causada principalmente pela saída de gases, volatilização de impurezas, reagentes ou produtos durante a reação. Além disto, os produtos apresentam estrutura mais compacta que os reagentes, provocando uma mudança de volume pela diferença de densidade entre ambos.

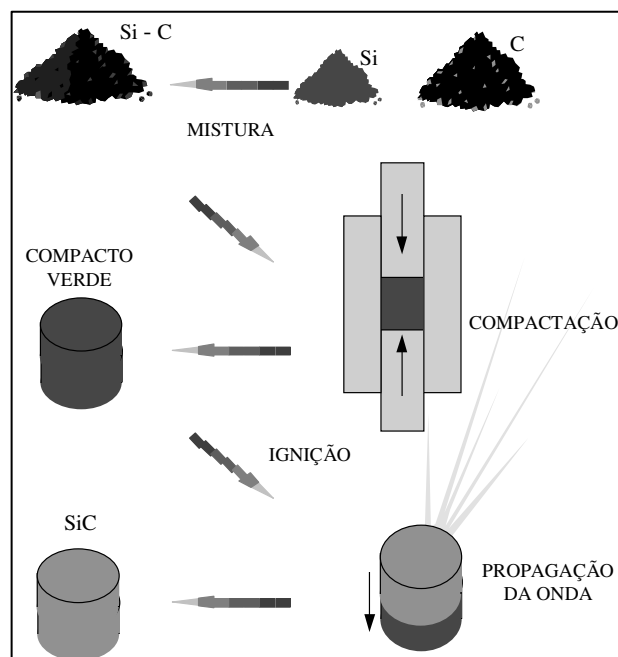


FIG. 2.14 Representação esquemática do SHS. Após a mistura dos pós reagentes (Si e C), ocorre a produção do compacto verde pela compactação; com a ignição, uma onda de calor percorre a amostra, transformando-a em produto (SiC) (LIMA, 1996)

A aplicação simultânea de pressão externa permite a obtenção de produtos densificados utilizando a energia química dos reagentes (YI, 1990, p. 1159-68; MUNIR, 1988, p. 342-49; MOORE, 1995, p. 275-316).

Em sistemas tais como o SiC, dentre outros (PENG, 2001, p. 363-368), o calor liberado durante a reação é muito pequeno para produzir uma onda de combustão auto-sustentada (MORANCAIS, 2003, p. 1949-1956, LIMA, 1996, CHEN, 2002, p. 198-205, PAMPUCH, 1999, p. 2395-2404, YAMADA, 1986, p. 275-279), resultando em reações incompletas ou mesmo impedindo o processo. Com isto, diversas técnicas auxiliares têm sido empregadas para a reação de combustão do SiC (PENG, 2001, p. 363-368, CHEN, 2002, p. 198-205). O pré-aquecimento foi utilizado para produzir pós submicrométricos (GADZIRA, 1998, p. 1466-1470, LIMA, 1996, CHEN, 2002, p. 198-205, PAMPUCH, 1987, p. 1225-1231) e compactos porosos de β -SiC (MORANCAIS, 2003, p. 1949-1956, LIMA, 1996, NARAYAN, 1994, p. 7252-7257). Pós e compactos porosos de β -SiC foram produzidos também por passagem direta de corrente (YAMADA, 1986, p. 275-279) e por microondas (PENG, 2001, p. 363-368), respectivamente. A FIG 2.15 mostra pós submicrométricos de β -SiC (GADZIRA, 1998, p. 1466-1470).

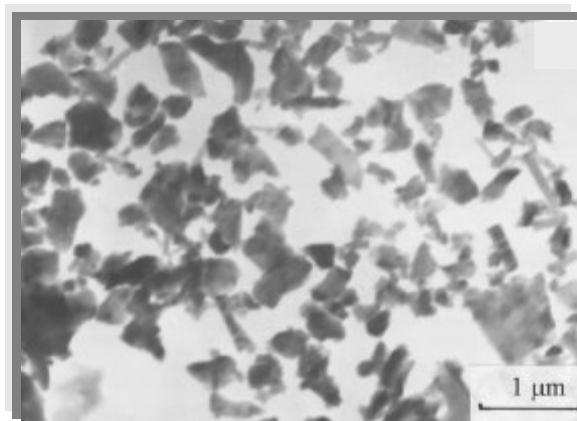


FIG. 2.15 Pós submicrométricos de β -SiC produzidos por SHS (GADZIRA, 1998, p. 1466-1470)

2.4.4 SINTERIZAÇÃO

2.4.4.1 ASPECTOS GERAIS

A sinterização é um complexo processo de consolidação através de difusão com conseqüente crescimento de grão, diminuição de porosidade e aumento de densidade. A consolidação se dá por ligação de partículas originalmente em contato ou soltas (BARSOUM, 1997). A força motriz macroscópica operativa durante a sinterização é a redução do excesso de energia livre associada com as superfícies. Isto pode ocorrer de duas formas, mostradas na FIG. 2.16 (BARSOUM, 1997). Pela redução da área superficial total com o aumento do tamanho médio das partículas, o que leva ao “coarsening” (crescimento das partículas). Ou pela eliminação das interfaces sólido / vapor e criação da área de contorno de grão, seguida de crescimento de grão, o que leva à densificação.

Estes dois mecanismos competem entre si. Caso a densificação prevaleça, os poros tornam-se menores e mesmo desaparecem e o compacto se contrai. Por outro lado, caso o crescimento de partículas domine, poros e grãos crescem, estes últimos às custas dos menores.

A sinterização pode ocorrer com ou sem a presença de fase líquida. O primeiro caso é chamado de sinterização em fase líquida, onde a composição e a atmosfera de sinterização possibilitam a formação de líquido durante o processo. Na ausência de fase líquida, o processo é chamado de sinterização em estado sólido. A FIG. 2.17 ilustra ambos os tipos (BARSOUM, 1997).

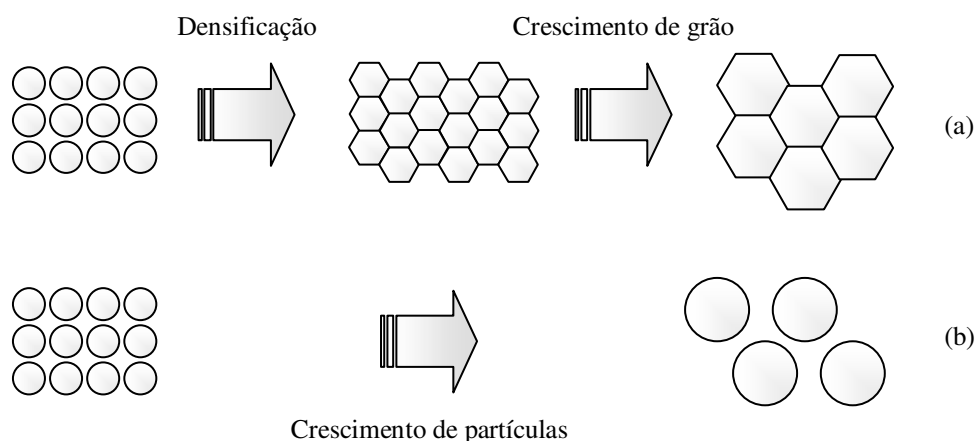


FIG. 2.16 Esquema de redução da energia superficial das partículas; (a) Densificação seguida por crescimento de grão; (b) Crescimento de partículas (BARSOUM, 1997)

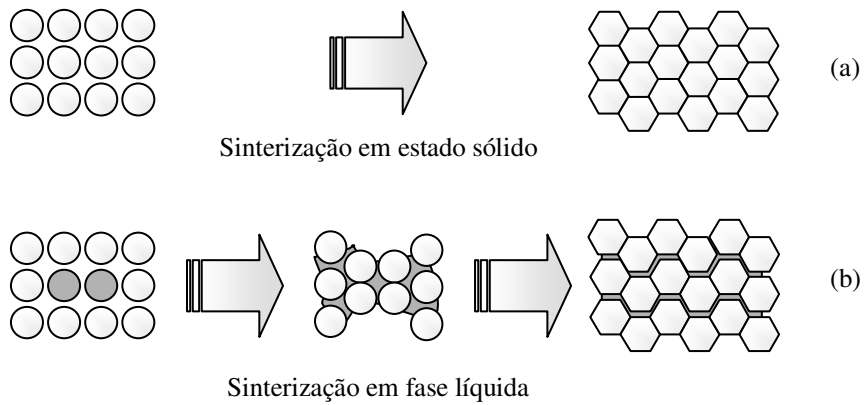


FIG. 2.17 (a) Sinterização em estado sólido; (b) Sinterização em fase líquida (BARSOUM, 1997)

A condição necessária para que a densificação ocorra é que a energia de contorno de grão (γ_{gb}) seja menor do que o dobro da energia superficial sólido / vapor ou sólido / líquido (respectivamente, γ_{sv} e γ_{sl}), o que implica em um ângulo diedro (ϕ) menor do que 180° , de acordo com a EQ. 2.2 e a FIG. 2.18 (BARSOUM, 1997).

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv(sl)} \cos \frac{\phi}{2} \quad (2.2)$$

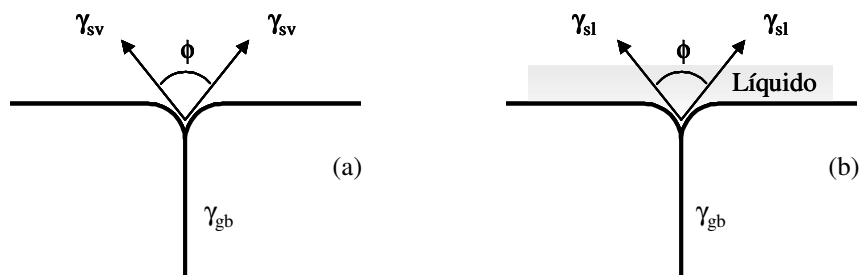


FIG. 2.18 (a) Ângulo de equilíbrio entre o contorno de grão e as interfaces sólido / vapor; (b) Ângulo de equilíbrio entre o contorno de grão e as interfaces sólido / líquido (BARSOUM, 1997)

2.4.4.2 FORÇA MOTRIZ LOCAL PARA A SINTERIZAÇÃO

A força motriz global durante a sinterização, a redução da energia superficial, manifesta-se localmente pela diferença de potencial químico por fórmula unitária ($\Delta\mu$) entre átomos sobre uma superfície plana e átomos sobre uma superfície de curvatura κ , que é dada pela EQ. 2.3:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{curva}} - \mu_{\text{plano}} = \gamma_{sv}\Omega_{MX}\kappa \quad (2.3)$$

onde: μ_{curva} é o potencial químico numa superfície curva,
 μ_{plano} , o potencial químico numa superfície plana,
 Ω_{MX} , o volume molar por fórmula unitária do composto MX,
 $\kappa = 2/\rho$, onde ρ é o raio da esfera

Esta equação demonstra o efeito da curvatura κ na força motriz do sistema, que é relacionada ainda à pressão parcial do material e à concentração de vazios. No equilíbrio, a diferença de potencial químico traduz-se como uma diferença de pressão parcial acima da superfície curva, de tal forma que:

$$\Delta\mu = KT \ln \frac{P_{\text{curva}}}{P_{\text{plano}}} \quad (2.4)$$

onde: K é a constante de Boltzmann,
T, a temperatura
 P_{curva} , a pressão parcial acima da superfície curva
 P_{plano} , a pressão parcial acima da superfície plana

Igualando as EQ. 2.3 e 2.4, chega-se à EQ. 2.5:

$$P_{\text{curva}} = P_{\text{plano}} \left[1 + \frac{\kappa\Omega_{MX}\gamma_{sv}}{KT} \right] \quad (2.5)$$

Por convenção, κ é negativo para superfícies côncavas e positivo para as convexas. Desta forma, a EQ. 2.5 diz que em superfícies convexas, $P_{curva} > P_{plano}$ e em superfícies côncavas, $P_{curva} < P_{plano}$

Logo, da FIG. 2.19, constata-se que os átomos na superfície convexa estão mais soltos do que os da superfície côncava, e, por isso, podem escapar como fase gasosa, resultando em maior pressão parcial ($P_3 > P_2 > P_1$).

Outra importante ramificação da EQ. 2.3 é a concentração de vazios no equilíbrio (C_0) em função da curvatura. A formação de um vazio em uma superfície curva é dada por:

$$C_0 = K' \exp\left(\frac{-Q + \Delta\mu}{KT}\right) \quad (2.6)$$

onde: K' é uma constante

Q , a entalpia de formação

Substituindo a EQ. 2.3 na EQ. 2.6:

$$\Delta C_{vazios} = C_{curva} - C_{plano} = -C_0 \frac{\kappa \Omega_{MX} \gamma_{sv}}{KT} \quad (2.7)$$

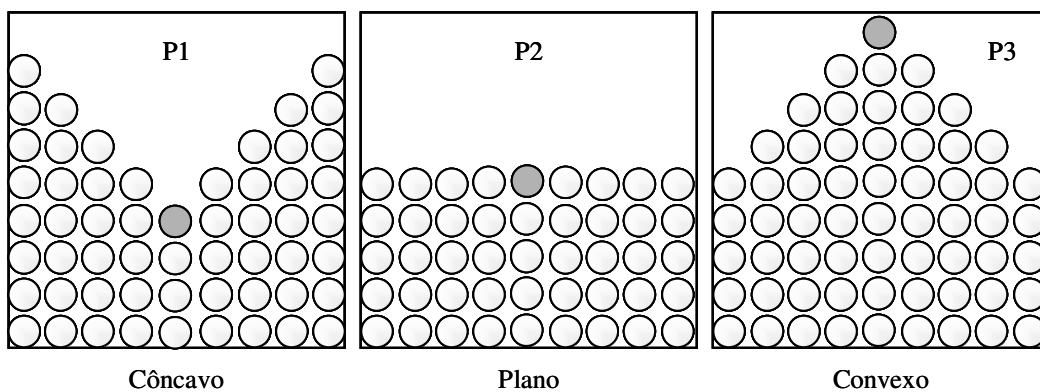


FIG. 2.19 Efeito da superfície de curvatura sobre a pressão de equilíbrio (BARSOUM, 1997)

Desta expressão resulta que nas superfícies côncavas a concentração de vazios é maior do que nas superfícies planas, enquanto que nas convexas a concentração é menor.

As EQ. 2.5 e 2.7 ressaltam que a força motriz local induz a migração de átomos das superfícies convexas para as côncavas e de vazios das côncavas para as convexas, como esquematizado na FIG. 2.20.

2.4.4.3 MECANISMOS ATÔMICOS DE TRANSPORTE DE MASSA

Existem basicamente 5 mecanismos atômicos pelos quais a massa pode ser transferida durante a sinterização, ilustrados na FIG. 2.21:

- Evaporação-condensação (caminho 1)
- Difusão pela superfície (caminho 2)
- Difusão pelo volume; neste caso, a massa pode ser transferida da superfície para o pescoço (caminho 3) ou do contorno de grão para o pescoço (caminho 5)
- Difusão pelo contorno de grão (caminho 4)
- Escoamento viscoso e fluência; é o mesmo que ocorre durante a fluência, que consiste basicamente de deformação plástica

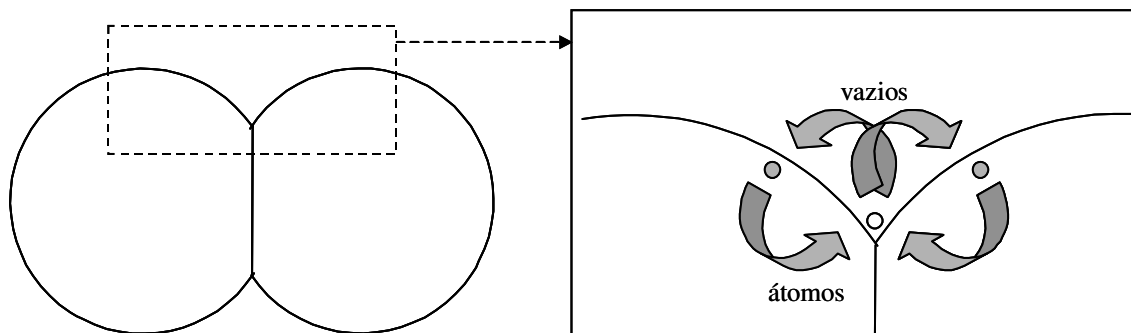


FIG. 2.20 Migração de átomos e vazios pela diferença de potencial químico

Todos os mecanismos possuem como destino de transferência de material o pescoço ou um poro. Entretanto, apenas aqueles cuja fonte de massa seja o contorno de grão é que levarão à densificação, pois estes mecanismos permitem que os centros das partículas se aproximem. Portanto, os mecanismos de difusão pelo contorno de grão e difusão pelo volume, do contorno de grão para o pescoço, além do escoamento viscoso, irão levar à densificação. Estes mecanismos geram mudança de forma e contração. Os demais levam ao crescimento das partículas, pois geram apenas mudança de forma (BARSOUM, 1997).

2.4.4.4 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

Este processo de sinterização é dividido em 3 estágios: inicial, intermediário e final, conforme representado na FIG. 2.22 (BARSOUM, 1997).

No estágio inicial, o contato das partículas aumenta pelo crescimento do pescoço e a densidade relativa cresce de 60 (densidade inicial do corpo verde) para 65%.

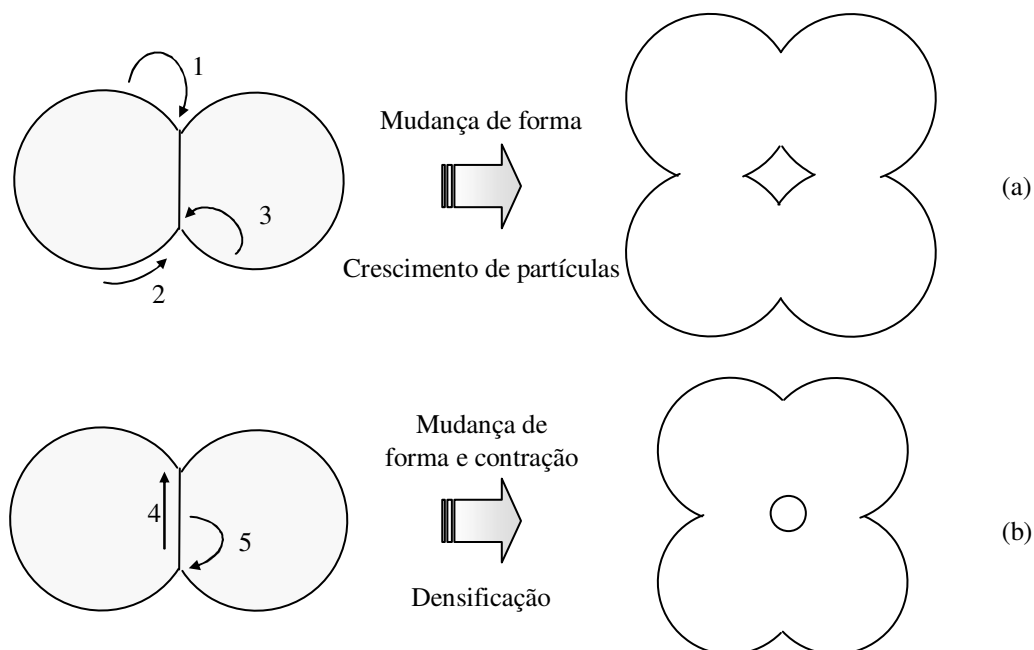


FIG. 2.21 Mecanismos de transporte de matéria: (a) Evaporação-condensação (caminho 1), difusão pela superfície (caminho 2) e difusão pelo volume, da superfície para o pescoço (caminho 3), mecanismos que geram crescimento de partículas; (b) Difusão pelo contorno de grão (caminho 4) e difusão pelo volume, do contorno de grão para o pescoço (caminho 5), mecanismos que geram densificação (BARSOUM, 1997)

No estágio intermediário ocorre a maior densificação do corpo verde, de 65 para 90%. O modelamento deste estágio é baseado na suposição de que, após o estágio inicial, o arranjo das partículas é composto por tetracaidecaedros perfeitamente empacotados, separados por poros cilíndricos nas arestas dos grãos. Conforme os poros ficam mais finos, por difusão dos vazios, ao final do estágio eles tornam-se instáveis e dividem-se em pequenos poros esféricos ao longo do contorno de grão ou nas junções triplas de grãos.

O estágio final se caracteriza pela presença de poros isolados. Em conjunto com a eliminação de poros, há crescimento de grão. Por isto, o seu crescimento anormal deve ser impedido, para que não haja poros aprisionados no interior do grão, limitando, desta forma, a sua densificação (BARSOUM, 1997).

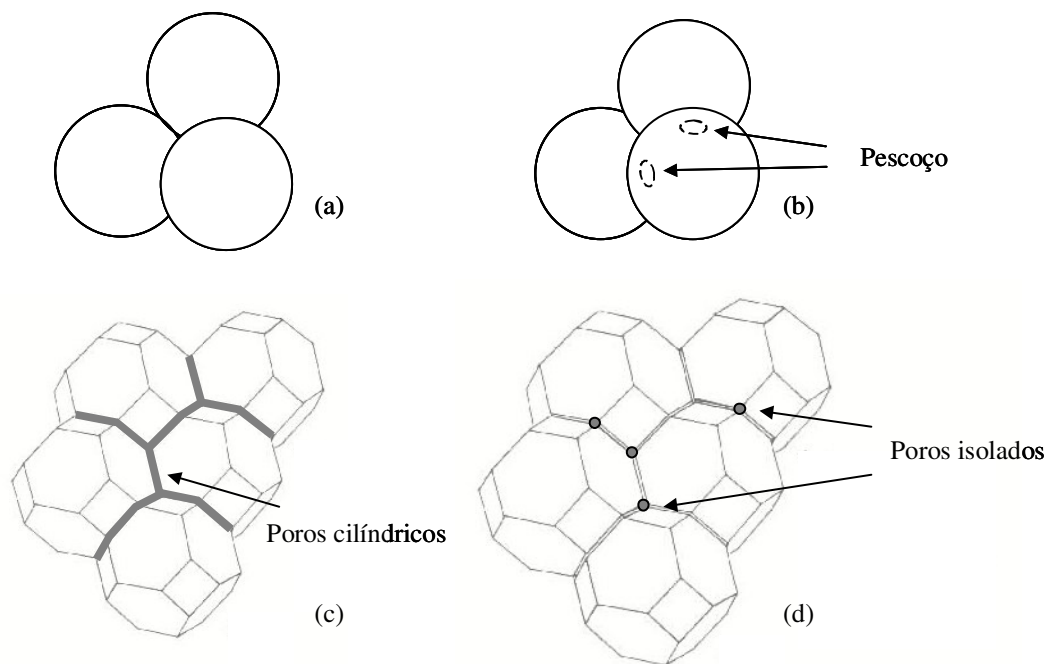


FIG. 2.22 Representação do processo de sinterização em estado sólido; (a) Corpo verde; (b) Estágio inicial; (c) Intermediário e (d) Final (BARSOUM, 1997)

2.4.4.5 SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

Este processo é de vital importância, pois é o mais usado pela indústria e oferece duas vantagens principais sobre a sinterização em estado sólido: é muito mais rápido e a sua densificação é uniforme. Para que este processo de sinterização ocorra, é necessário que a fase sólida tenha bastante solubilidade na fase líquida e que esta molhe completamente a fase sólida. Em função disto, o líquido diminui as forças de fricção entre as partículas e introduz forças capilares, responsáveis pela dissolução de arestas vivas e pelo rápido rearranjo das partículas. A combinação destes fatores resulta em 3 estágios (BARSOUM, 1997): rearranjo de partículas, solução-reprecipitação e sinterização em estado sólido (FIG. 2.23).

O rearranjo de partículas é causado pelo preenchimento dos poros com a fase líquida. Uma densidade próxima a 100% pode ser alcançada quase que instantaneamente caso o líquido flua facilmente e preencha inclusive os menores poros.

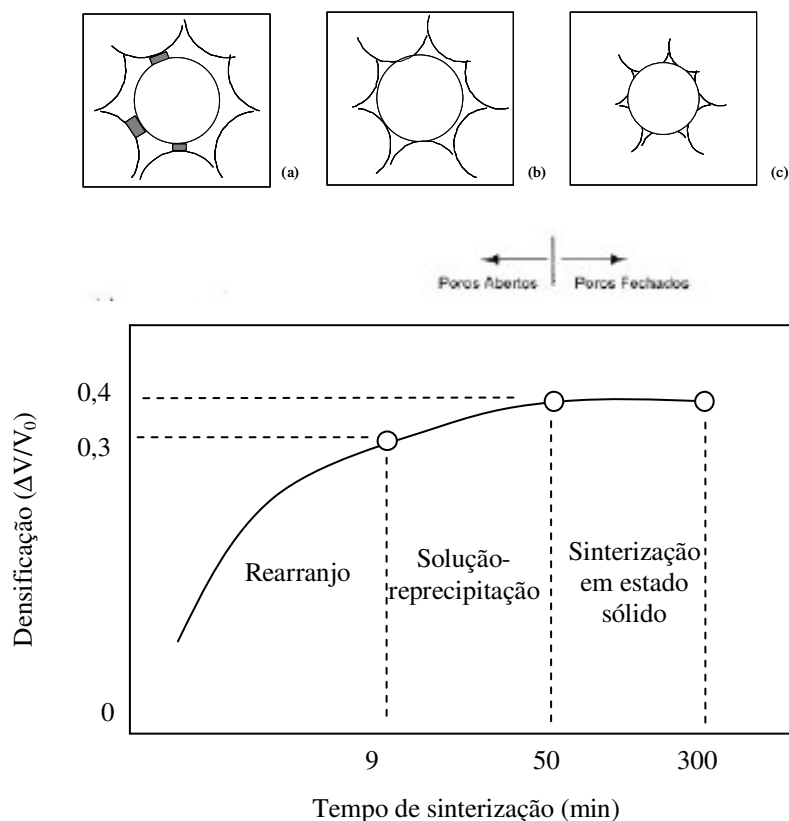


FIG. 2.23 Estágios da sinterização em fase líquida: (a) Rearranjo; (b) Solução-reprecipitação e (c) Sinterização em estado sólido (BARSOUM, 1997)

Após o rearranjo de partículas, as mesmas apresentam pontos de contato. Nestes locais ocorre um aumento de potencial químico dos átomos em relação àqueles das áreas que não estão em contato. Esta condição induz a dissolução de átomos nos pontos em contato e sua reprecipitação longe desta área, levando à contração e densificação.

O fim do estágio anterior resulta na formação de um esqueleto rígido e neste momento inicia-se a sinterização em estado sólido, resultando em grande redução das taxas de contração e densificação (BARSOUM, 1997).

2.4.4.6 PRENSAGEM A QUENTE E ISOSTÁTICA A QUENTE

A aplicação de pressão durante a sinterização resulta no aumento do gradiente de potencial químico. Caso a pressão aplicada seja uniaxial, o processo é chamado de prensagem a quente. Se for hidrostática, é chamada de pressão isostática a quente (HIP – “hot isostatic pressing”). Esta pressão, além de aumentar o número de partículas em contato, também eleva o número de vazios, o que resulta em mais lacunas para a difusão, incrementando a densificação. Esta técnica tem a característica de permitir somente a fabricação de peças com geometrias simples. Além disto, o HIPSiC possui propriedades anisotrópicas em relação à direção de prensagem (BARSOUM, 1997, SAMANTA, 2000, p. 831-8).

2.4.4.7 SINTERIZAÇÃO DO SiC

A sinterização de sólidos covalentes sem aplicação de pressão não é possível, a menos que aditivos de sinterização sejam adicionados. A elevada razão entre a energia de contorno de grão e a energia de superfície do SiC é o que impede altas densidades na sinterização (WACHTMAN, 1989).

A sinterização em estado sólido do SiC ocorre em temperaturas em torno de 2100° C. Entretanto, a sinterização em fase líquida é realizada em temperaturas mais baixas, da ordem de 1780 a 2000° C (SANTOS, 2003, WACHTMAN, 1989). O interesse neste processo tem aumentado continuamente, por produzir materiais com propriedades mecânicas melhores do que aqueles obtidos por estado sólido (KIM, 1998, p. 3136-40, SHE, 1999, p. 139-42), exceto quando há necessidade do uso do SiC em altas temperaturas ou em ambientes corrosivos. Neste caso, a fase vítrea amorfa oriunda da sinterização em fase líquida tem efeitos deletérios em suas propriedades (WACHTMAN, 1989).

Em 1973, Prochaska descobriu que a presença de C e B era necessária para a produção de β -SiC de alta densidade em estado sólido, sem aplicação de pressão. O B diminui a energia de contorno de grão por segregação seletiva, enquanto o C aumenta a energia superficial pela remoção do SiO₂ (WACHTMAN, 1989).

Diversos aditivos de sinterização têm sido utilizados na produção de SiC, tipicamente na faixa de 5 a 15% em peso. Os mais comuns são: MgO, Al₂O₃, Y₂O₃ combinados ou isoladamente (HUANG, 2003, p. 13-17, SAMANTA, 2000, p. 831-8, MULLA, 1993, p. 303-8), Al, B e C formando o ABC-SiC (CHEN, 2000, p. 4599-08), B e C (ORANGE, 1987, p. 159-165, VAßEN, 1996, p. 3623-27) e Y₂O₃ e AlN (YE, 2002, p. 2379-87, IZHEVSKYI, 2000). O ANEXO 1 apresenta as condições de aditivação do SiC utilizadas em diversos trabalhos, no qual são citados os aditivos utilizados, o percentual de aditivação e a razão entre os aditivos.

Entretanto, o principal problema com o uso de aditivos óxidos é a sua reação com o SiC, com a formação de espécies gasosas e a conseqüente perda de massa e diminuição de densidade (SHE, 1999, p. 139-142, IZHEVSKYI, 2000, MULLA, 1993, p. 303-8). O uso do leito de pó, técnica que consiste em recobrir os compactos com pós, geralmente de mesma composição, é utilizada para compensar estas perdas. A sua composição permite alterar as pressões parciais das fases gasosas envolvidas no processo de sinterização (BAUD, 2003, p. 1-8, MULLA, 1994, p. 934-38).

A contaminação por SiO₂, na forma de uma fina camada, é muito comum no SiC, bem como benéfica. Uma pequena quantidade é suficiente para contribuir para a densificação em fase líquida, pela redução da temperatura eutética. A menor temperatura eutética no sistema SiO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ é de 1345° C (FALK, 1997, p. 983-94). Por isto, pode ocorrer contração do corpo verde em temperaturas baixas tais como 1500° C durante a sinterização em fase líquida do SiC. Por outro lado, a adição de quantidades maiores de SiO₂, acima de 5% em peso, é prejudicial à sinterização pela alta viscosidade e intensa volatilização da fase líquida formada (GOMEZ, 2004, p. 2895-2903). A reação do SiC com o SiO₂ superficial pode ocorrer a partir de 1300° C, produzindo CO, com o qual também reage, em temperaturas mais altas (IZHEVSKYI, 2000).

A sinterização sem pressão do SiC com os aditivos Al₂O₃ e Y₂O₃ tem se revelado bastante eficaz e desde o início de sua utilização, por OMORI (1982, p. C-92), a sua pesquisa tem sido intensa. Neste trabalho pioneiro, o autor utilizou 10% em peso de Al₂O₃ e Y₂O₃ em diferentes composições. O pó de β -SiC inicial foi sinterizado a 2100° C em atmosfera de N₂,

por 30 min, em um cadinho de grafite. A máxima densidade, de 96,8%, foi obtida com uma mistura de 50% de cada aditivo.

Na pesquisa de KIM (1990, p. 1431-34), o SiC foi prensado a quente com percentuais em volume entre 0 e 16% (0 e 20% em peso) de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, na composição do eutético $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. O $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ é conhecido como YAG (“yttrium aluminum garnet”). O autor utilizou atmosfera de Ar a 1800° C por 30 min e 35 MPa. A maior densidade, de 99%, foi verificada para 8% em volume (10% em peso), mas a maior tenacidade, de 4,2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ foi obtida com 16% em volume (20% em peso). Os ângulos médios de deflexão de trinca aumentaram com o aumento da fração volumétrica da segunda fase, o que foi acompanhado pelo aumento da tenacidade à fratura.

LEE (1994, p. 5321-26) investigou o efeito do tempo de patamar de sinterização no desenvolvimento da microestrutura do $\beta\text{-SiC}$ e em suas propriedades mecânicas. O autor utilizou 10% em peso dos aditivos na composição eutética $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$, por tempos de 60, 120, 180 e 300 min e temperatura de 2000° C. Durante a sinterização, foi observado que a estrutura equiaxial muda gradualmente para uma estrutura alongada com a transformação de fase $\beta \Rightarrow \alpha$. Com a elevação do tempo de patamar, a transformação de fase, o tamanho de grão e a razão de aspecto também aumentam. O mesmo ocorre com a tenacidade à fratura, que atinge 8,3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ com 300 min, pelo mecanismo de deflexão e ponteamento de trincas. A densidade aumenta até 99,2 % para 120 min de patamar, porém diminui para tempos maiores.

Com as mesmas condições de sinterização descritas anteriormente, LEE (1994, p. 1655-58) obteve cerâmicas densas de SiC a partir de pós iniciais de α e $\beta\text{-SiC}$. As microestruturas resultantes, assim como a tenacidade à fratura, apresentaram grande dependência com os politipos utilizados. A tenacidade à fratura do SiC sinterizado com pós de $\alpha\text{-SiC}$ aumentou ligeiramente, de 4,4 para 5,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com o tempo de sinterização. A sua microestrutura, composta por grãos equiaxiais, não apresentou mudança de forma, apenas aumento de tamanho. Com o uso de $\beta\text{-SiC}$, a tenacidade à fratura aumentou significativamente, de 4,5 para 8,3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Com o aumento do tempo de sinterização, a microestrutura de grãos equiaxiais se modificou para grãos alongados, com crescimento da razão de aspecto e maior transformação de fase $\beta \Rightarrow \alpha$. A adição de Al_2O_3 e Y_2O_3 resultou em uma interface fraca devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e da fase líquida, durante o resfriamento após a sinterização. Com isto, o modo de fratura observado foi um misto de inter e transgranular. Ao contrário da sinterização em estado sólido, cuja fratura

transgranular é devido ao forte contorno de grão. Este enfraquecimento resulta em mecanismos de tenacificação, tais como o microtrincamento na região em torno da ponta da trinca e deflexão de trinca. Esta tenacificação é incrementada com a formação de grãos alongados de alta razão de aspecto, como no caso do β -SiC, embora o aumento do tamanho de grão, para o α -SiC, também resulte em aumento da tenacificação.

PADTURE (1994, p. 519-23) descreveu um processo de sinterização em fase líquida para obter uma microestrutura formada por 80% em volume de grãos alongados de α -SiC uniformemente distribuídos em 20% em volume (26% em peso) de YAG. Para isto utilizou pós de β -SiC com adições de α -SiC e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ na razão molar 3:5. A tenacificação “in-situ”, proporcionada pelos grão alongados de α -SiC e pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre o YAG e o SiC, resultou em aumento de duas vezes no valor de tenacidade à fratura em relação ao SiC comercial, de $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

LIDÉN (1995, p. 1761-68) observou que a sinterização em fase líquida de α -SiC com Al_2O_3 e Y_2O_3 na forma de sol coloidal apresentou uma densidade ligeiramente superior do que na forma de pó, utilizando uma proporção de 2:1 em peso. Uma maior homogeneidade da suspensão também foi verificada, pelo efeito da estabilização proporcionada pelo sol coloidal. Esta homogeneidade permaneceu no corpo verde. A sinterização foi realizada a 1880°C por 4h, em atmosfera de Ar.

GRANDE (1997, p. 1047-52) estudou a perda de massa na sinterização do SiC com 7,5% em peso dos aditivos na composição eutética Al_2O_3 -YAG. As amostras foram sinterizadas em temperaturas na faixa de 1500 a 1950°C , em tempos de patamar de até 6 h, algumas das quais em leito de pó de SiC e Al_2O_3 . As perdas de massa situaram-se entre 1 e 11%, sendo que as maiores perdas foram observadas nas temperaturas mais elevadas e tempos mais longos. A perda de massa influenciou profundamente a densidade e a microestrutura do SiC. As amostras envolvidas em leito de pó atingiram aproximadamente 100% da densidade teórica, apesar da perda de massa não poder ser medida corretamente, pois o leito de pó e os compactos foram sinterizados conjuntamente. As densidades das demais amostras aumentaram significativamente (82-87% da densidade teórica) para temperaturas acima de 1800°C , até 30 min de patamar. Tempos mais longos não aumentaram a densidade.

FALK (1997, p. 983-994) abordou o desenvolvimento microestrutural do α -SiC durante a sinterização com adições de Al_2O_3 e/ou Y_2O_3 . A sinterização sem pressão foi realizada em leito de pó de SiC e Al_2O_3 , em atmosfera de Ar, a 1880°C , por 2 ou 4h. A prensagem isostática a quente foi conduzida sob pressão de 160 MPa, a 1880°C , por 1 ou 2h. Diferentes

composições de aditivos foram utilizadas, dentre as quais aquelas correspondentes ao eutético Al_2O_3 -YAG e ao YAG. Os óxidos foram adicionados na forma de pó ou sol coloidal. Segundo o autor, o uso de sol coloidal resulta em um produto mais homogêneo. Como resultado, foi observado que a sinterização inicial do SiC foi devido à presença do SiO_2 superficial e que parte do Al_2O_3 presente no leito de pó foi incorporado ao SiC pelas reações de fase gasosa durante a sinterização. Além disto, filmes intergranulares de fase vítrea residual, de aproximadamente 1,4 nm, estavam presentes por toda a microestrutura.

ANGELO (1997) utilizou adições de B, C, Al_2O_3 e Y_2O_3 em diversas composições, dentre elas as correspondentes ao eutético Al_2O_3 -YAG e ao YAG. A sinterização ocorreu a temperaturas de 1650, 1850 e 2050° C, por 5 e 20 min, em atmosfera de Ar, em cadinho de grafite e leito de pó de grafite. A maior densidade, de 97,4%, foi atingida para a composição dos aditivos na faixa do eutético, com 10% em peso.

KIM (1998, p. 3136-40) investigou o efeito da quantidade de α e β -SiC inicial na microestrutura e nas propriedades mecânicas do SiC sinterizado. Neste estudo o autor utilizou Y_2O_3 e Al_2O_3 na razão molar 3:5, correspondente ao YAG, com 16,2% em peso. As amostras foram sinterizadas a 1850° C por 2h em atmosfera de Ar e posteriormente aquecidas a 1950° C por 3h para promover o aumento do tamanho de grão. O modo de fratura observado foi um misto de inter e transgranular, como resultado da fraca interface criada pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica da fase líquida e da matriz de SiC. A adição de α -SiC levou a uma gradual diminuição do tamanho de grão e a uma microestrutura equiaxial, assim como a um aumento na resistência e a uma diminuição na tenacidade à fratura.

SHE (1999, p. 139-42) investigou o efeito da adição de 10% em peso destes mesmos aditivos em diferentes proporções estequiométricas. Os compactos foram sinterizados a 1850, 1900, 1950 e 2000° C em atmosfera de Ar, com patamar de 1 h. O autor observou que os melhores resultados de densificação e resistência foram obtidos na temperatura de 1950° C, na faixa de composição do eutético Al_2O_3 -YAG, e que as maiores perdas de massa, de até 11%, foram obtidas para a temperatura de 2000° C, na mesma faixa de composição.

YE (1999, p. 481-487) confirmou que o crescimento de grão no SiC sinterizado em fase líquida ocorre por solução-reprecipitação, controlado por reações de interface. Para isto, empregou pós de α -SiC e Y_2O_3 - Al_2O_3 na composição do YAG, entre 15 e 50% em peso. A sinterização ocorreu a 1900° C, por 30 min, em atmosfera de Ar, cadinho de grafite e em leito de pó de SiC e Al_2O_3 . Em seguida, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de 2000° C, por tempos de 1 a 3h.

PUJAR (2000, p. 1011-1014) observou que a composição do leito de pó influencia fortemente a volatilização de espécies gasosas, o que altera a composição da fase líquida durante a sinterização e conseqüentemente a densificação do SiC. Em seu estudo, utilizou pós de α -SiC e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ na composição do YAG. Os compactos foram sinterizados a 1900°C por 30 min em atmosfera de Ar, em leito de pó de SiC e Al_2O_3 , com a concentração de Al_2O_3 variando entre 0 e 20% em peso.

MAGNANI (2000, p. 495-500) utilizou Al_2O_3 e Y_2O_3 na composição do eutético $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ com 10% em peso. A sinterização do SiC ocorreu a 1875°C em atmosfera de Ar com 30 min de patamar e leito de pó de mesma composição. Houve formação de YAG, mas ocorreu perda de Al_2O_3 pela reação com o SiC. A perda total de massa foi de 5,4% e a densidade foi de 96,3%.

SAMANTA (2000, p. 831-38) sinterizou o compósito SiC-YAG com os mesmos aditivos na composição do YAG, em diferentes percentuais em peso (entre 10 e 30%), nas temperaturas de 1700 a 1950°C com 30 min de patamar, por GPS (“gas pressure sintering” – sinterização por pressão gasosa), em cadinho de grafite e leito de pó de mesma composição. O autor observou a maior perda de peso em 1850°C e uma redução desta perda a 1950°C , pela supressão da decomposição do SiC com a formação de fase líquida.

SCITI (2000, p. 3849-55) obteve SiC densificado por prensagem a quente de pós de β -SiC com adições de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ em diferentes composições, dentre elas as correspondentes ao eutético $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ e ao YAG, em quantidades de 6 a 10% em peso. A sinterização ocorreu a 1880°C , com 30 MPa, em patamares de 20 a 60 min. A maior tenacidade à fratura, de $3,17\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, foi obtida para as amostras sinterizadas com os aditivos na composição do YAG.

Posteriormente, SCITI (2001, p. 621-32) investigou o efeito do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas do SiC. O tratamento, realizado nas amostras sinterizadas com os aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ de seu trabalho anterior, consistiu de sinterizações entre 1850 e 1950°C , com tempos de até 4h, em atmosfera de Ar. O tratamento térmico provou ser extremamente benéfico. O aumento da tenacidade à fratura, de 2,9 para $5,5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, foi atingido nas melhores condições: a 1900°C por tempos superiores a 2h. O processo gerou altas tensões residuais oriundas da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do SiC e da segunda fase, o que provocou o enfraquecimento dos contornos de grãos, alterando a fratura de transgranular para intergranular. Os principais mecanismos foram a deflexão e o ponteamto de trinca. O tratamento também promoveu uma redução da segunda

fase, o que resultou em um aumento da dureza, de 22 para 25 GPa e do módulo de Young, de 386 GPa para 438 GPa.

SANTOS (2003) sinterizou o α -SiC nacional sem aditivos e com aditivação de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ na razão molar de 6:4 (4:6 em peso), com 5 e 10% em volume (6,95 e 13,63% em peso). As sinterizações foram realizadas a 1780° C, sem patamar e com patamares de 30 e 120 min, em atmosfera de Ar e bandejas de grafite. A máxima densidade, de 99%, foi obtida para as amostras sinterizadas com 6,95% de aditivos em peso por 30 e 120 min.

2.5 O COMPÓSITO Al_2O_3 -YAG

2.5.1 ASPECTOS GERAIS

A seção 2.5 tem por objetivo apresentar o compósito Al_2O_3 -YAG, que foi utilizado como um dos aditivos de sinterização nesta pesquisa. As seções 2.5.2 a 2.5.4 irão mostrar algumas de suas propriedades, o seu diagrama de fases, processamento, microestrutura e desenvolvimento. A seção 2.5.5 ressalta o ineditismo desta tese, ao comparar as pesquisas realizadas neste compósito e disponíveis na literatura com o método de produção criado neste trabalho, cuja descrição não foi encontrada em nenhuma referência.

2.5.2 PROPRIEDADES

O aumento da eficiência térmica de motores a jato aeroespaciais e turbinas à gás geradoras de energia, cujo funcionamento deve ocorrer em temperaturas elevadas, e a crescente necessidade de desempenho em aplicações aeronáuticas e espaciais levaram ao desenvolvimento de materiais estruturais resistentes a altas temperaturas (OCHIAI, 2001, p. 2117-28, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390). Para o uso por longos períodos em temperaturas acima de 1200° C, os cerâmicos óxidos possuem a vantagem inerente da estabilidade à oxidação. Além disto, compósitos cerâmicos baseados em Al_2O_3 e óxidos de terras raras apresentam alta resistência à corrosão em ambientes agressivos a altas temperaturas (MIZUTANI, 2002, p. 384-392).

Estudos realizados na década de 90 (LI, 1999, p. 1073-1080, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390) indicaram o YAG como o óxido de maior resistência à fluência e o tornaram um componente em potencial em compósitos cerâmicos óxidos, para o uso como matriz ou reforço. Em particular, o YAG e o Al_2O_3 são quimicamente estáveis, possuem coeficiente de expansão térmica similar, resistem à vaporização sob condições de baixas pressões parciais de O_2 , não exibem mudança de fase até a temperatura de fusão e formam um eutético que permite um processamento por fusão, tornando os compósitos Al_2O_3 -YAG bastante atrativos (LI, 1999, p. 1073-1080, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).

As pesquisas realizadas desde então confirmaram as propriedades mecânicas superiores deste material em temperaturas acima de 1500°C (WAKU, 1998, p. 1217-1225, LI, 1999, p. 1073-1080, WANG, 2001, p. 721-723, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390). Algumas propriedades das composições do sistema Al_2O_3 e Y_2O_3 estão apresentadas na TAB. 2.3.

2.5.3 O DIAGRAMA DE FASES

O diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 como estabelecido atualmente está apresentado na FIG. 2.24 e é formado pelos compostos $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 (YAP – “yttrium aluminum perovskite”) e $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM - “yttrium aluminum monoclinic”) (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390). Um dos primeiros estudos foi realizado por WARSHAW, em 1959 (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390), que estabeleceu a formação do eutético Al_2O_3 -YAG a 1760°C .

Existem duas reações eutéticas na porção rica em Al_2O_3 deste sistema, mostradas na FIG. 2.25 (YASUDA, 2001, p. 67-71). Uma é a reação eutética de equilíbrio Al_2O_3 -YAG a 1826°C , cuja composição corresponde a 18,5% e 81,5% em moles de Y_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente e 50% em volume de YAG (OCHIAI, 2001, p. 2117-2128). A reação eutética é possível dentro de uma faixa de composição restrita, até o limite de 20,5 e 79,5% em moles de Y_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente (MIZUTAMI, p. 384-392, 2002). A outra é a reação eutética metaestável Al_2O_3 -YAP a 1702°C , representada pelas linhas pontilhadas nas FIG 2.24 e 2.25, cuja composição corresponde a 23,0 e 77,0% em moles de Y_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente.

TAB. 2.3 Propriedades do Al₂O₃, Y₂O₃, compósitos bifásico e eutético Al₂O₃-YAG

Propriedade	Al ₂ O ₃ ^a	Y ₂ O ₃ ^{b,c}	YAG ^d	YAlO ₃ ^h	Compósito bifásico Al ₂ O ₃ -YAG ^{i,j}	Compósito eutético Al ₂ O ₃ -YAG ^{j,k}
Densidade (g/cm ³)	3,96	5,03	4,56	5,39	-	-
Dureza (GPa)	19,3	9,1	12	9,6	16,15-17,3	16,9-17,1
Tenacidade à fratura (RT) (MPa.m ^{1/2})	3,8-4,5	2	2,4 ^{f,g}	-	3,6-5	2-4
Módulo de Young (GPa)	400-410	178	300	-	334	334
Resistência à flexão (MPa) RT	550-600	-	102-234 ^e	-	450-621	350-500
Coefficiente de poisson	0,22 ^b	0,305	-	-	0,26	0,25
Coefficiente de expansão térmica (RT – 1200° C) (10 ⁻⁶ /° C)	6,5-8,9	7,9	7,7-8,2	4,3-10,8	-	-
Condutividade térmica (RT) ^c (W/m.K)	38,9	-	14	11	-	-

^a >99,9% (LEE, 1994), ^b (<http://www.matls.com/>), ^c (<http://www.ceramics.nist.gov/>), ^d (<http://www.korth.de/>), ^e (GAO, 2002, p. 785-9), ^f (OCHIAI, 2001, p. 2117-2128), ^g (MAH, 1993, p. 1383-85), ^h (<http://www.lphotonics.com>), ⁱ (WANG, 2001, p. 721-723, LI, 1999, p. 1073-1080, WAKU, 1998, p. 1217-1225) ^j (ISOBE, 2002, p. 2621-2625), ^k (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

Quando a temperatura de fusão situa-se abaixo de 2000° C, o eutético formado depende da taxa de resfriamento (YASUDA, 2001, p. 67-71). Para baixas taxas de resfriamento, menores do que 1° C/s, a nucleação ocorre acima de 1702° C, e desta maneira a formação do eutético Al₂O₃-YAG é favorecida. Para taxas acima de 2° C/s, a nucleação ocorre abaixo de 1702° C e assim a formação do eutético Al₂O₃-YAP é favorecida.

Por outro lado, quando a temperatura de fusão excede 2000° C, a nucleação nunca ocorre acima de 1702° C, independentemente da taxa de resfriamento. Desta forma, a solidificação segue a linha pontilhada, produzindo a fase metaestável, pela provável formação de dois líquidos imiscíveis, Al_2O_3 e YAlO_3 (CASLAVSKY, 1980, p. 1709-1718, WANG, 2000, p. 39-43, YASUDA, 2001, p. 67-71).

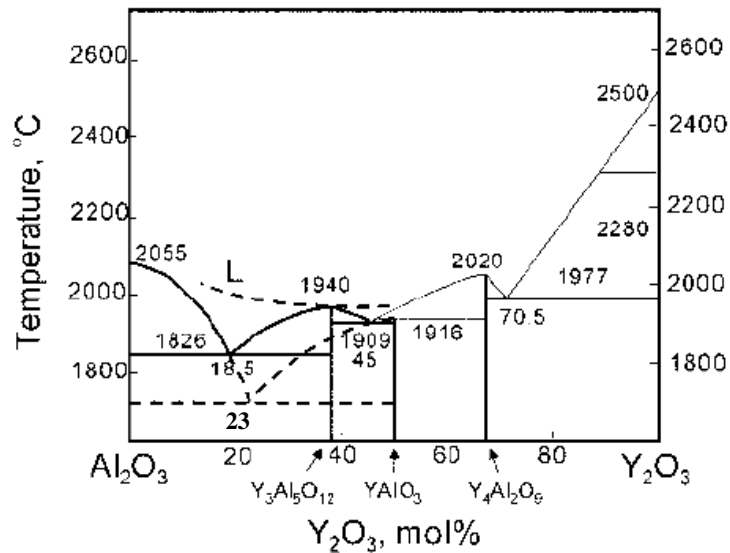


FIG. 2.24 Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

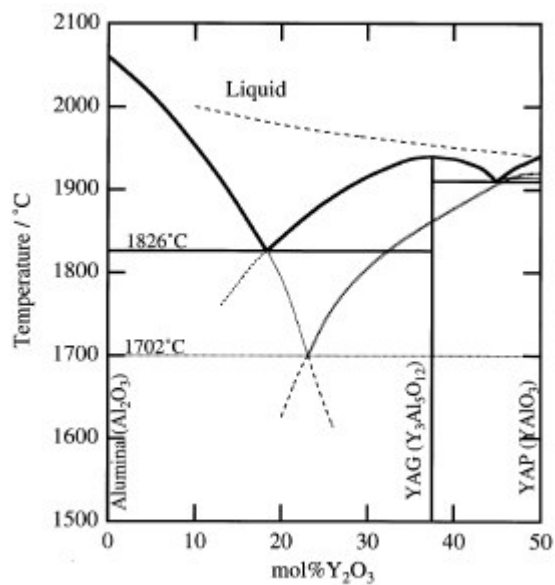


FIG. 2.25 Porção rica em Al_2O_3 do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 (YASUDA, 2001, p. 67-71)

2.5.4 PROCESSAMENTO E MICROESTRUTURA

O compósito Al_2O_3 -YAG pode ser obtido com microestrutura eutética, a partir da fusão de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 na composição eutética ou com microestrutura bifásica, por sinterização de pós de Al_2O_3 e YAG ou Y_2O_3 . No primeiro caso, o compósito eutético é fabricado em três diferentes formas: monocristais eutéticos, fibras e pós eutéticos consolidados em policristais. No segundo caso, o compósito pode ser produzido por diversas técnicas, descritas na seção 2.5.5.

Os monocristais eutéticos são produzidos por equipamentos de solidificação unidirecional, do tipo Bridgman (WAKU, 1998, p. 1217-1225, YOSHIDA, 2001, p. 957-963, MIZUTANI, 2002, p. 383-92, OCHIAI, 2000, p. 2117-28, ISOBE, 2002, p. 2621-25) ou Bridgman modificado (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390). A FIG 2.26 mostra uma representação esquemática do equipamento de Bridgman utilizado na solidificação unidirecional (WAKU, 1998, p. 1217-1225) e a barra produzida (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390). Um cilindro de grafite, contido em uma bobina de indução situada em uma câmara de vácuo, é utilizado como fonte de calor para gerar uma pequena zona de aquecimento, capaz de manter uma temperatura de até 2300°C . Uma mistura pré-sinterizada dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 é colocada em um cadinho de Mo, que é movido para baixo através da zona de aquecimento em uma taxa controlada, normalmente 5 mm/h, para atingir a taxa de solidificação desejada.

A sua microestrutura é apresentada na FIG. 2.27 (WAKU, 1998, p. 1217-25). O compósito eutético possui uma estrutura muito similar a hieróglifos e consiste de um monocristal de Al_2O_3 e outro de YAG (fase clara), com uma distribuição irregular, interface limpa, sem fase amorfa ou contorno de grãos e é termodinamicamente estável. A microestrutura eutética pode ser obtida numa faixa de composição de 18,5 a 20,5% em moles de Y_2O_3 (MIZUTAMI, p. 383-392, 2002).

Devido ao menor custo de processamento de compósitos “in-situ” com o uso de reações eutéticas em relação aos compósitos óxidos reforçados com fibras óxidas monocristalinas, os óxidos eutéticos representam materiais promissores para o uso em aplicações a altas temperaturas (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).

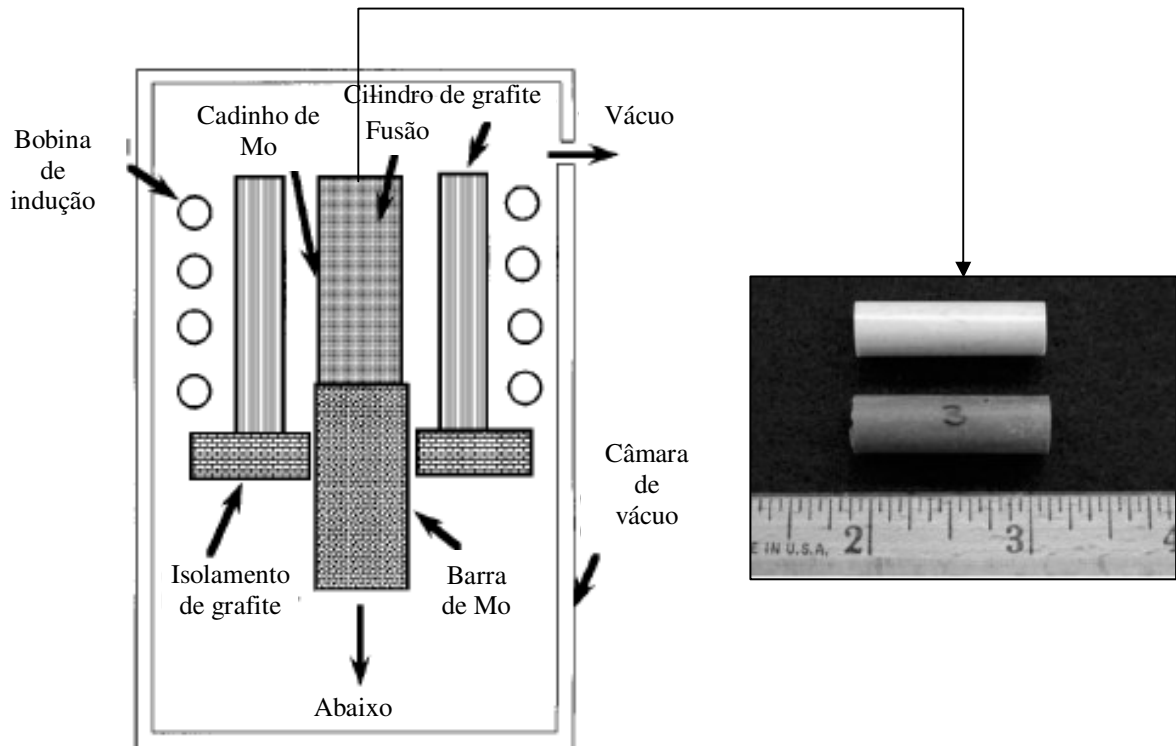


FIG. 2.26 Equipamento de Bridgman utilizado na solidificação unidirecional (WAKU, 1998, p. 1217-1225, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

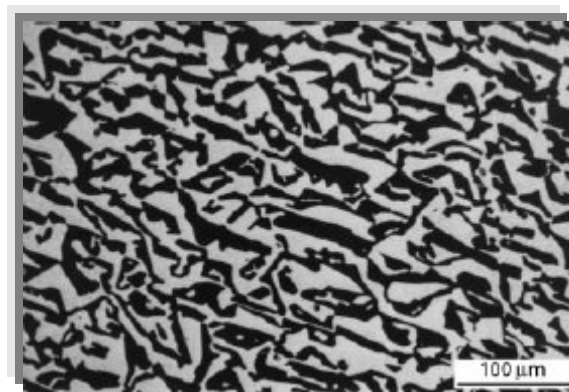


FIG. 2.27 Microestrutura do compósito eutético Al_2O_3 -YAG (WAKU, 1998, p. 1217-1225)

Os avanços dos compósitos cerâmicos reforçados por fibras de NICALON[®] e outras fibras baseadas em SiC, motivaram o interesse pelo desenvolvimento de fibras óxidas para uso em ambientes oxidantes. Em particular, a alta resistência à fluência do YAG estimulou a fabricação do eutético na forma de fibras (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).

Dos processos de fabricação utilizados para produzir fibras eutéticas, o método EFG (“Edge-Defined-Growth” – crescimento definido por aresta), representado na FIG. 2.28, juntamente com a fibra obtida, é o mais econômico, por empregar múltiplos capilares para obter multifilamentos. As fibras crescem a partir de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 fundidos em cadinho de Mo com capilares, com diâmetros que variam de 75 a 150 μm e taxas de 30 a 120 cm/h. A sua microestrutura está apresentada na FIG. 2.29 (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).

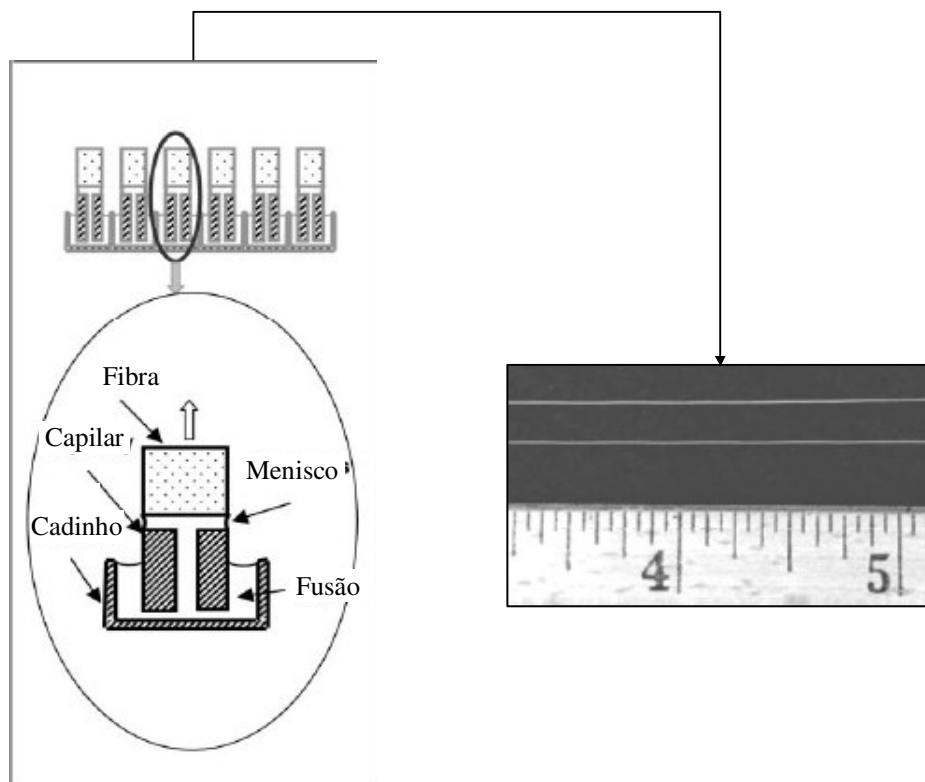


FIG. 2.28 Representação esquemática do método EFG (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

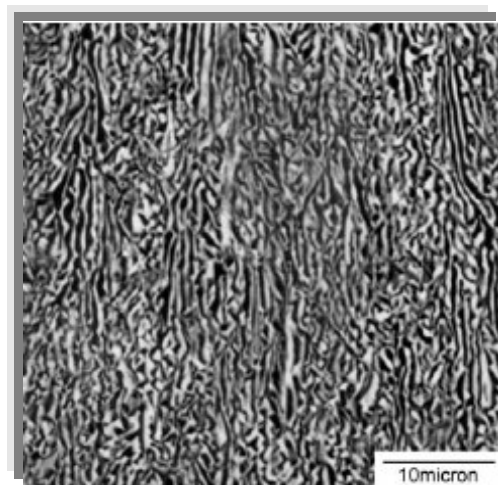


FIG. 2.29 Microestrutura das fibras eutéticas produzidas pelo processo EFG (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

A fabricação de policristais eutéticos, a partir de pós eutéticos consolidados, é resultado de estudos mais recentes (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390, ISOBE, 2002, p. 2621-2625). Os policristais eutéticos apresentam vantagens em relação às outras formas de produção. Enquanto a solidificação unidirecional dos monocristais não é adequada para a produção de corpos grandes ou com formas complexas, nas fibras eutéticas o tamanho do cristal e os defeitos das fibras não podem ser controlados.

O esquema de um dos processos utilizados está mostrado na FIG. 2.30, que também apresenta o pó obtido (ISOBE, 2002, p. 2621-2625, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390). Após a fusão dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 em um forno de indução, em cadinho de Mo, o sólido eutético foi moído abaixo de $124\ \mu\text{m}$ e o pó obtido foi sinterizado por SPS (“spark plasma sintering” – sinterização por centelha de plasma), a 1700°C , durante 5 a 60 min, em vácuo e entre 20 e 40 MPa de pressão (ISOBE, 2002, p. 2621-2625).

A FIG. 2.31 apresenta a microestrutura do eutético policristalino, atacado termicamente. A consolidação do pó eutético permite a reprodução da estrutura eutética e leva à formação de novos cristais e contornos de grãos (ISOBE, 2002, p. 2621-2625).

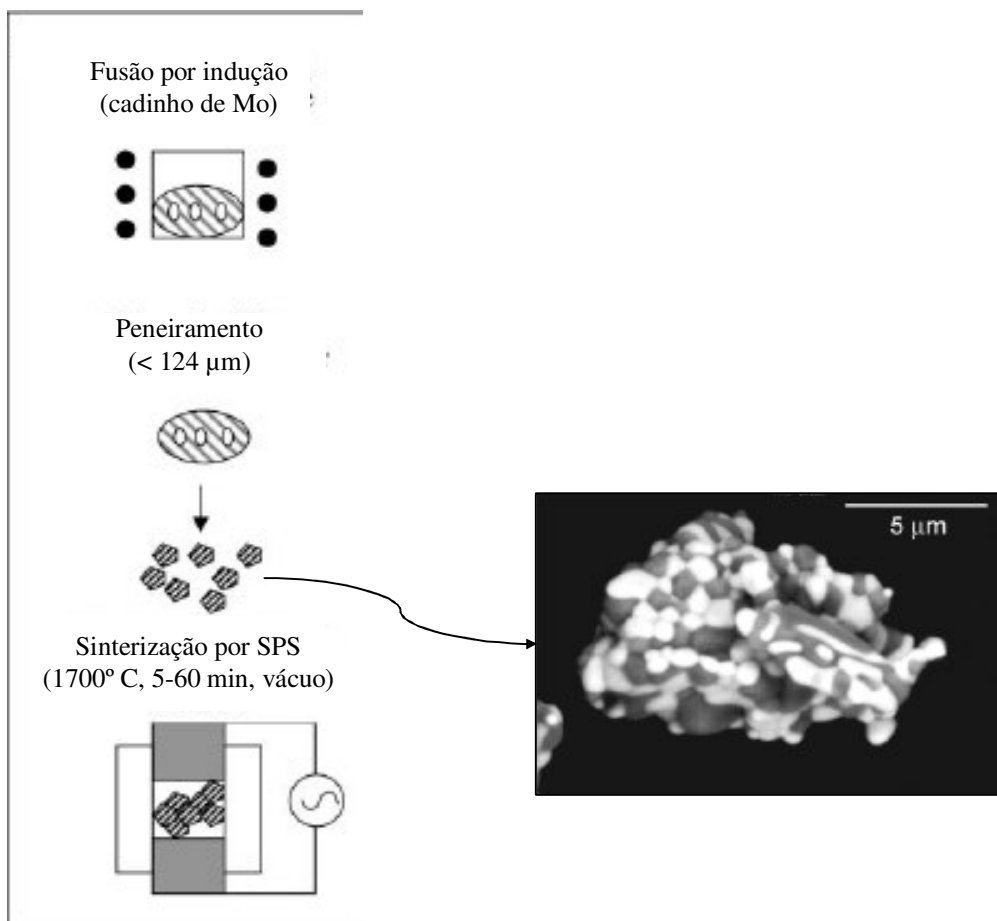


FIG. 2.30 Representação esquemática da produção de polícristais eutéticos e o pó obtido (ISOBE, 2002, p. 2621-2625, PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390)

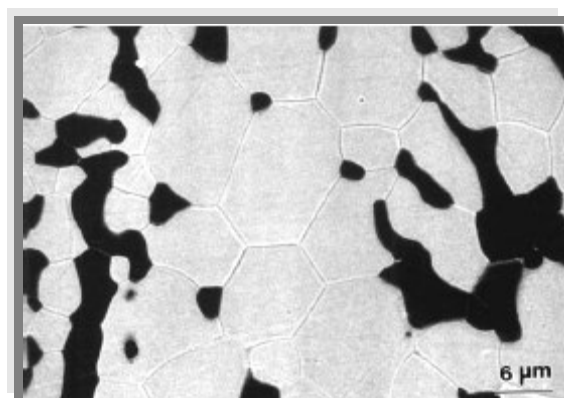


FIG. 2. 31 Microestrutura do eutético policristalino, atacado termicamente (ISOBE, 2002, p. 2621-2625)

2.5.5 DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO BIFÁSICO Al_2O_3 -YAG

Apesar da resistência à flexão à temperatura ambiente poder ser mantida até elevadas temperaturas, como pode ser visto na FIG. 2.32 (WAKU, 1998, p. 1217-25), o compósito eutético possui baixa tenacidade à fratura e o seu processo de fabricação é extremamente complexo. Além disto, o seu desenvolvimento é restrito à composição fixa eutética. Estes fatores incentivaram a pesquisa do compósito Al_2O_3 -YAG bifásico policristalino, que possui resistência à flexão à temperatura ambiente maior do que o compósito eutético, como pode ser observado na FIG. 2.32 (WAKU, 1998, p. 1217-25, LI, 1999, p. 1073-1080, WANG, 1999, 3489-3494).

Este compósito foi investigado inicialmente em 1993, por Duong (1993, p. 173-179), porém, a sua literatura ainda é escassa. Até 1998, além de Duong, apenas Waku (1998, p. 1217-1225) havia realizado estudos sobre as suas propriedades mecânicas. Entre 1999 e 2001, os trabalhos ficaram restritos a um grupo de pesquisadores do Instituto de Cerâmica de Shanghai, da República Popular da China, liderados por H. Wang, L. Li e L. Gao (1999, p. 1073-1080, 2000, p. 155-158, 2000, p. 1107-1110, 2000, p. 169-173, 2001, p. 157-161, 2001, p. 721-723, 2001, p. 169-172, 2001, p. 779-783). O último artigo sobre este material foi publicado em 2002, por Isobe (2002, p. 2621-2625).

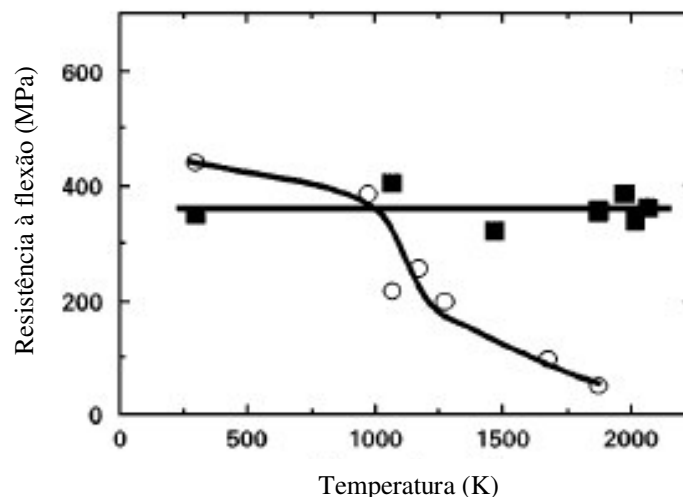


FIG. 2.32 Dependência com a temperatura da resistência à flexão do compósito eutético (■) e do compósito policristalino (○) (WAKU, 1998, p. 1217-25)

DUONG (1993, p. 173-179) investigou o comportamento em fluência do compósito, preparado a partir de pós de Al_2O_3 e YAG, numa faixa de temperaturas de 1400 a 1500° C, sob tensões entre 3 e 20 MPa. A energia de ativação para a fluência situou-se entre 592 e 612 kJ/mol, dentro da faixa de valores do Al_2O_3 e do YAG monofásicos.

WAKU (1998, p. 1217-25) produziu o compósito bifásico por HP a partir de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 na composição eutética. A sinterização foi realizada a 1700° C, por 1h, em vácuo e pressão de 50 MPa. A FIG. 2.33 mostra a microestrutura do compósito sinterizado.

LI (1999, p. 1073-1080, 2000, p. 155-158) e GAO (2000, p. 1107-1110) utilizaram o método de co-precipitação de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ para produzir pós de Al_2O_3 -YAG na razão de 75 para 25% em volume. Os pós foram sinterizados por HP, a 1400° C, por períodos entre 30min e 1h, em N_2 e pressão de 300 MPa. O mesmo processo de produção foi empregado por LI (2001, p. 157-161), porém o pó não foi sinterizado.

WANG (2000, p. 169-173, 2001, p. 721-723, 2001, p. 169-172, 2001, p. 779-783) utilizou a co-precipitação e precipitação heterogênea de nitratos para produzir pós de Al_2O_3 -YAG com 5 e 25% em volume (3,2 e 15,8% em peso) de YAG, além de pós iniciais de Al_2O_3 e YAG. A sinterização foi realizada por HP, entre 1400 e 1650° C, por 1h em N_2 e pressão de 30 MPa.

ISOBE (2002, p. 2621-25) produziu o compósito bifásico a partir de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 na composição do eutético. O produto foi consolidado por SPS a 1700° C, durante 5 a 60 min, em vácuo e entre 20 e 40 MPa de pressão.

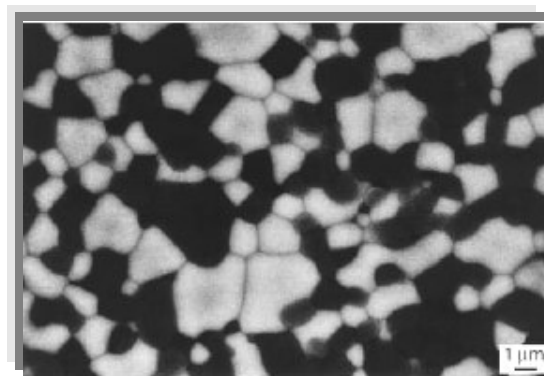


FIG. 2.33 Microestrutura do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG sinterizado (WAKU, 1998, p. 1217-25)

2.5.6 NOVA ROTA DE PRODUÇÃO DO COMPÓSITO BIFÁSICO Al_2O_3 -YAG

Tendo em vista os trabalhos apresentados na seção 2.5.4, é possível verificar algumas particularidades da produção do compósito a partir de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 e por co-precipitação.

Com a pesquisa de WAKU (1998, p. 1217-25) ficou evidenciado que a obtenção do compósito policristalino por HP de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 é viável por reação em estado sólido, por meio da sinterização com aplicação de pressão e calor. Embora o autor não tenha acompanhado esta transformação em etapas intermediárias. O mesmo raciocínio não cabe, entretanto, na sinterização por SPS no trabalho de ISOBE (2002, p. 2621-25), pois neste caso, é possível que localmente a temperatura exceda a temperatura de fusão do material (PARTHASARATHY, 2004, p. 380-390).

A sua produção por co-precipitação, nas investigações de LI (1999, p. 1073-1080, 2000, p. 155-158), GAO (2000, p. 1107-1110) e WANG (2000, p. 169-173, 2001, p. 721-723, 2001, p. 169-172, 2001, p. 779-783), acompanhou a rota mais utilizada de fabricação de pós de YAG.

É importante ressaltar que, apesar da produção de YAG em pó ser realizada principalmente por métodos químicos, tais como co-precipitação (LI, 2004, p. 407-412, LI, 2000, p. 2395-2405) e sol-gel (TACHIWAKI, 2001, p. 603-606), além de SHS (RAMANATHAN, 2003, p. 477-484), dentre outros (LI, 2004, p. 407-412, LI, 2000, p. 2395-2405), o método por reação em estado sólido, mais convencional, ainda é utilizado (WEN, 2004, p. 2681-2688). A reação em estado sólido requer pós iniciais altamente sinterizáveis, altas temperaturas e tempos prolongados (LI, 2000, p. 2395-2405, WEN, 2004, p. 2681-2688, TACHIWAKI, 2001, p. 603-606). O método químico, por sua vez, permite uma mistura mais eficaz dos pós iniciais e proporciona um aumento da taxa de reação e uma diminuição do tempo e da temperatura de síntese (LI, 2004, p. 407-412). Entretanto, as partículas nanométricas produzidas por este método sofrem severa aglomeração, o que ocasiona uma baixa densificação do produto final (LI, 2000, p. 2395-2405).

A produção do compósito bifásico Al_2O_3 -YAG por HP de Al_2O_3 e Y_2O_3 , a obtenção do compósito em pó a partir de co-precipitação e a produção de YAG por reação em estado sólido, permitiram vislumbrar uma nova forma de obtenção: em pó, por reação em estado sólido, sem aplicação de pressão, a partir de pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 .

Esta tese apresenta como novidade não somente o novo método de produção, mas também o acompanhamento da reação entre o Al_2O_3 e o Y_2O_3 por meio da quantificação de fases pelo método de Rietveld, o estudo da moagem do compósito e sua caracterização microestrutural. Além disto, também é inédita a sinterização do SiC com a adição do compósito Al_2O_3 -YAG e o estudo comparativo com o uso do aditivo convencional de Al_2O_3 e Y_2O_3 .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ASPECTOS GERAIS

Após a caracterização dos pós de SiC, Al₂O₃ e Y₂O₃ como recebidos, foram preparadas duas misturas de aditivos. Uma delas, formada por Al₂O₃ e Y₂O₃, foi moída em moinho planetário e adicionada ao SiC em diferentes quantidades. A outra mistura foi formada a partir de pós de Al₂O₃ e Y₂O₃, que foram moídos e posteriormente tratados termicamente para transformação em estado sólido em Al₂O₃ e YAG. Este compósito foi cominuído e adicionado ao SiC, nas mesmas quantidades que o aditivo anterior. Corpos verdes de SiC com ambos os sistemas de adição foram sinterizados em diferentes temperaturas e caracterizados. Os resultados foram analisados estatisticamente com o programa Statistica 5.0. A FIG. 3.1 apresenta um resumo esquemático dos materiais e métodos empregados nesta pesquisa.

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

3.2.1 SiC

O SiC utilizado foi o da Saint-Gobain, do tipo verde, com 97,72% de pureza, micronizado. A micronização é um processo de moagem ultrafina por meio de moinhos com ar comprimido, no qual as partículas se chocam com velocidades de até 500 m/s (www.microservices.com.br). A FIG. 3.2 apresenta o equipamento de micronização. A análise química, fornecida pelo fabricante, encontra-se na TAB 3.1. De acordo com a empresa micronizadora, o tamanho de partículas d₉₉ é de 2 µm, ou seja, 99% das partículas têm tamanho inferior a 2 µm.

3.2.2 Al₂O₃

O Al₂O₃ empregado foi a Alumina Calcinada APC-2011 SG, da Alcoa Alumínio S/A. A TAB 3.2 apresenta a sua análise química e distribuição de tamanho de partículas, fornecidas pelo fabricante.

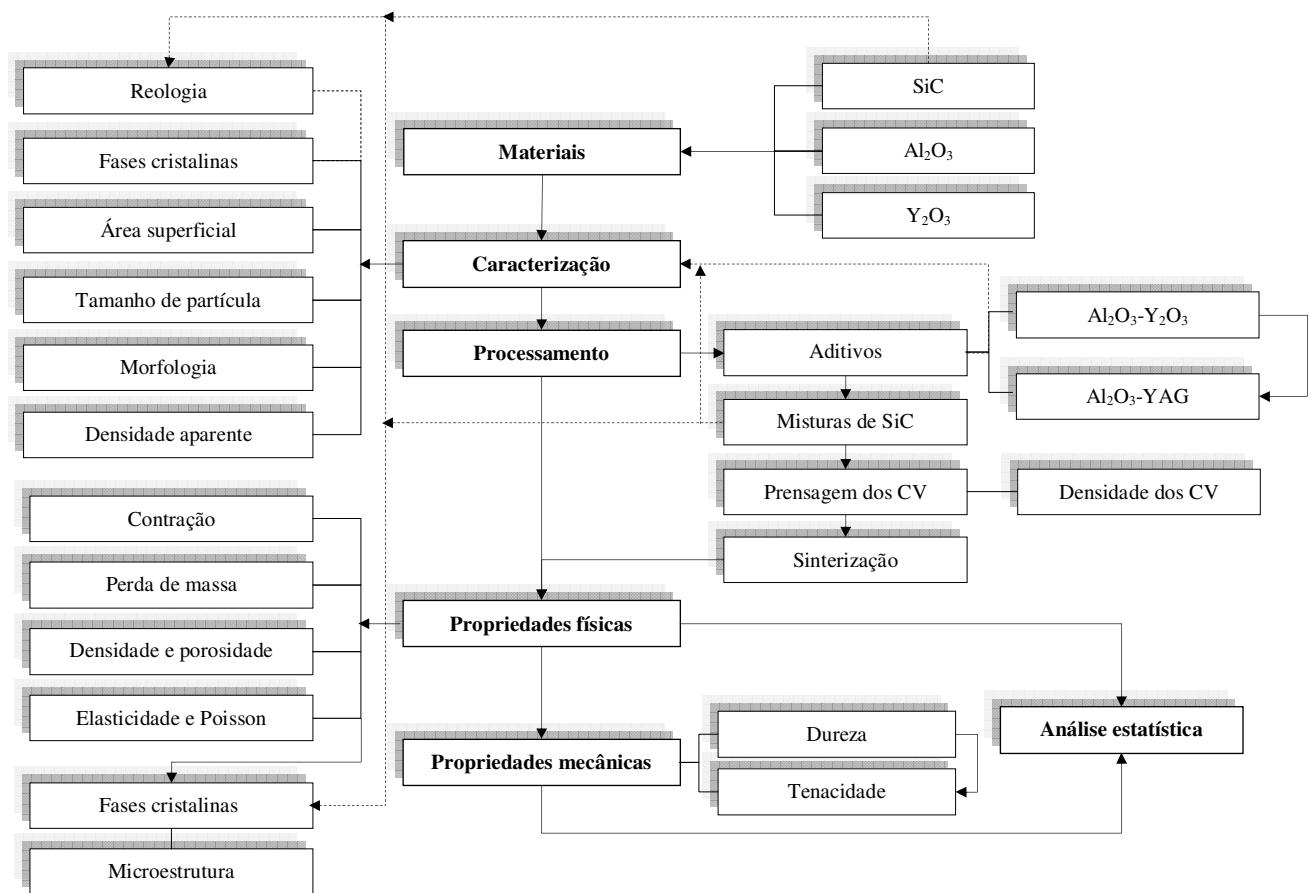


FIG. 3.1 Resumo esquemático dos materiais e métodos empregados nesta tese



FIG. 3.2 Equipamento de micronização (www.microservices.com.br)

TAB. 3.1 Análise química do SiC micronizado (fornecida pelo fabricante)

Fases	Quantidade (%)
SiC	97,72
Si	0,93
C	0,50
SiO ₂	0,50
Al ₂ O ₃	0,20
Fe ₂ O ₃	0,15

TAB. 3.2 Análise química e distribuição do tamanho de partículas do Al₂O₃ (fornecida pelo fabricante)

Análise química		
Fases	Típico (%)	Específico (%)
Al ₂ O ₃	99,40	Min. 99,10
Na ₂ O	0,11	Máx. 0,15
SiO ₂	0,04	Máx. 0,06
Fe ₂ O ₃	0,04	Máx. 0,06
Tamanho de partículas (µm)		
d ₉₀	d ₅₀	d ₁₀
5,80	2,60	1,20

3.2.3 Y₂O₃

O Y₂O₃ utilizado nesta pesquisa foi do tipo REO, da Alfa Aesar. De acordo com informações do fabricante, o Y₂O₃ é 99,9% puro e possui distribuição de tamanho de partículas d₅₀ de 4,40 µm. A sua análise química está apresentada na TAB 3.3.

TAB. 3.3 Impurezas metálicas e de terras raras do Y₂O₃, em ppm (fornecida pelo fabricante)

Metais			
Ca	< 10	Si	28
Fe	2	Ni	3
Cu	2	Pb	2
Terras raras			
La	< 0,5	Ce	< 0,5
Pr	< 0,5	Nd	< 0,5
Sm	< 0,5	Eu	4,9
Gd	< 0,5	Tb	< 0,5
Dy	< 0,5	Ho	< 0,5
Er	< 0,5	Tm	< 0,5
Yb	< 0,5	Lu	< 0,5

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

3.3.1 REOLOGIA

As medidas reológicas caracterizam o comportamento de materiais submetidos a esforços de deformação, tais como ocorrem na moagem. O comportamento reológico dos fluidos é usualmente descrito por meio das equações de estado reológico, relações matemáticas entre a tensão aplicada (τ) e sua respectiva taxa de deformação ou fluxo ($\dot{\gamma}$), além de suas alterações com o tempo (OLIVEIRA, 2000).

Os procedimentos experimentais utilizados para as medidas de reologia, realizadas no pó de SiC como recebido, foram descritas por LIMA et al., 2005, assim como a determinação do modelo reológico.

3.3.2 FASES CRISTALINAS

As fases cristalinas presentes nos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 , como recebidos e após processados, foram determinadas qualitativamente por difração de raios-X. A difração é um fenômeno onde um feixe monocromático de raios-X incidente sofre interferência construtiva após atingir planos cristalográficos específicos, sob determinados ângulos (REED, 1995). O fenômeno, descrito pela Lei de Bragg (EQ. 3.1), está representado na FIG. 3.3.

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (3.1)$$

onde: θ é a metade do ângulo que o feixe difratado forma com o feixe original,
 λ , o comprimento de onda,
 n , ordem de difração,
 d_{hkl} , a distância interplanar

Foi utilizado um difratômetro PANalytical, do INT (Instituto Nacional de Tecnologia), usando-se radiação $CuK\alpha$, com uma tensão de tubo de 40 kV, 30 mA, um tempo de coleta de 1 s, 0,05 ° de passo e varredura com 2θ entre 20 e 80°. A identificação das fases foi realizada por meio do programa X'Pert HighScore, cujos resultados foram comparados automaticamente com os dados de posição e intensidade dos picos de difração fornecidos pelo

ICSD (“Inorganic Crystal Structure Database” – Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas).

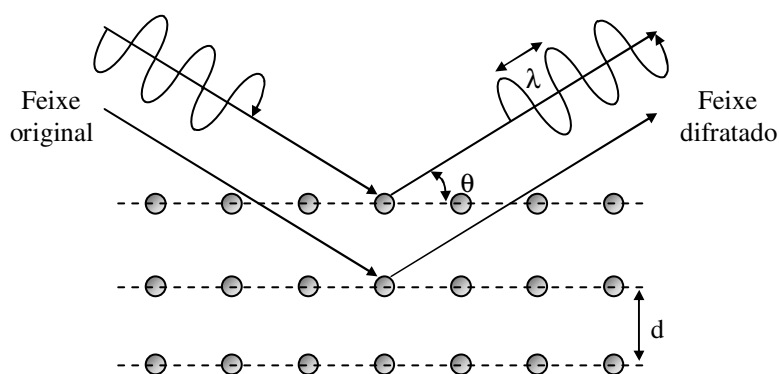


FIG. 3.3 Esquema da difração de raios-X

3.3.3 ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL

As medidas de área superficial específica, que corresponde à área da superfície das partículas por unidade de massa (ou de volume), foram realizadas nos pós como recebidos e após processados, por meio do método BET.

Este método baseia-se na medida da adsorção física de um gás, normalmente o N₂, a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido (-198° C), com o uso da EQ. 3.2 (REED, 1995). Esta equação é conhecida como Equação BET.

$$\frac{P/P_s}{V_{ad}(1-P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)(P/P_s)}{V_m C} \quad (3.2)$$

onde: P é a pressão do gás sobre a amostra,
P_s, a pressão de saturação do gás,
V_{ad}, o volume de gás adsorvido na superfície da amostra,
V_m, o volume de gás adsorvido em uma monocamada,
C, constante relacionada com a energia de adsorção

A EQ. 3.2 é utilizada para determinar V_m por regressão linear, em um gráfico $\frac{P/P_s}{V_{ad}(1-P/P_s)}$ vs. $\frac{P}{P_s}$, na região em que $0,05 < \frac{P}{P_s} < 0,35$. A área superficial por unidade de massa, S_M , em g/m^2 , é calculada pela multiplicação de V_m por uma constante de recobrimento monocamada do gás adsorvido, de acordo com a EQ. 3.3.

$$S_M = \frac{N_A A_m V_m}{V_{mol} M_s} \quad (3.3)$$

onde: N_A é o número de Avogadro,
 A_m , a área ocupada por uma molécula de gás,
 V_{mol} , o volume de 1 mol de gás à pressão e temperatura padrão de V_m ,
 M_s , a massa da amostra

Foi utilizado o analisador de superfície específica Micromeritics, modelo Gemini 2375, do IEN (Instituto de Energia Nuclear). Para a realização das medidas, as amostras foram tratadas em estufa a 110°C por 24 horas para retirar umidade e em seguida desgaseificadas com nitrogênio a 200°C por 3 horas.

3.3.4 TAMANHO DE PARTÍCULA

A distribuição de tamanho de partículas dos pós como recebidos e após processados, foi determinada por difração de laser, com o analisador de partícula CILAS (Company Industrielle des Lasers), modelo 1064, do INT.

A técnica de difração de laser baseia-se no fato de que partículas passantes por um feixe laser espalham luz em ângulos e intensidades relacionados com o seu tamanho, sendo maiores e menos intensos para as partículas pequenas (REED, 1995). No equipamento utilizado, mostrado esquematicamente na FIG. 3.4, duas fontes lasers seqüenciais, posicionadas a 0 e 45° , produzem um padrão de difração analisado em um detector de silício com 64 canais. Por meio de um programa proprietário, a curva de distribuição é representada por 100 classes ao longo da faixa de $0,04$ a $500 \mu\text{m}$ (<http://www.cilas.com>).

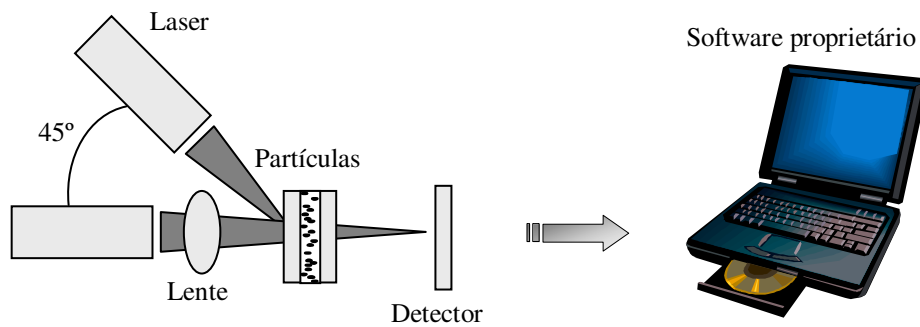


FIG. 3.4 Representação esquemática da análise de tamanho de partícula (<http://www.cilas.com>)

3.3.5 MORFOLOGIA

A morfologia dos pós, como recebidos e após processados, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A imagem gerada no MEV é o resultado da captura e medição das radiações provenientes das interações que ocorrem entre os elétrons primários emitidos pelo equipamento e a amostra, conforme esquematizado na FIG. 3.5 (PADILHA, 1985).

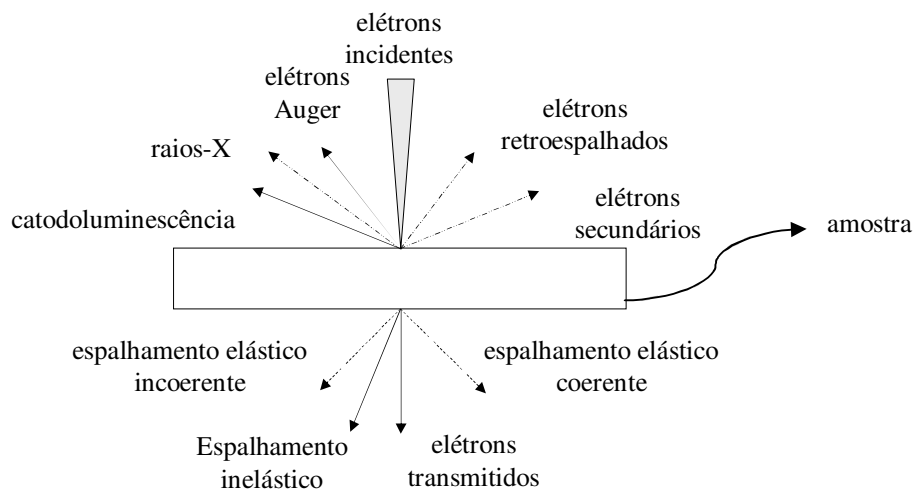


FIG. 3.5 Interação dos elétrons com a matéria (PADILHA, 1985)

Os raios-X emitidos, característicos dos elementos sobre os quais o feixe incide, permitem determinar a composição de uma região de interesse. Os raios-X são normalmente identificados e quantificados por suas energias (microanálise de energia dispersiva), por meio de espectrômetros. As radiações emitidas pela amostra são separadas, com base em suas energias, habitualmente utilizando-se um detector de Si dopado com Li. Cada fóton produz um par elétron-buraco e a corrente produzida é amplificada, acumulada e representada na proporção de cada elemento presente, na forma de um espectro (MANNHEIMER, 1993, PADILHA, 1985).

O esquema de funcionamento do MEV está mostrado na FIG. 3.6 (MANNHEIMER, 1993). Um feixe de elétrons é gerado por um canhão, colimado pelas lentes condensadoras e focalizado pela objetiva sobre a amostra. Bobinas de varredura controlam a deflexão do feixe num padrão igual ao padrão de luz defletido no tubo de raios catódicos, pela sincronia com as bobinas de varredura do tubo. Os elétrons emitidos pela amostra são coletados pelos detectores, a corrente gerada é amplificada, aplicada ao tubo e modula a intensidade de luz, o que forma a imagem final (MANNHEIMER, 1993, PADILHA, 1985).

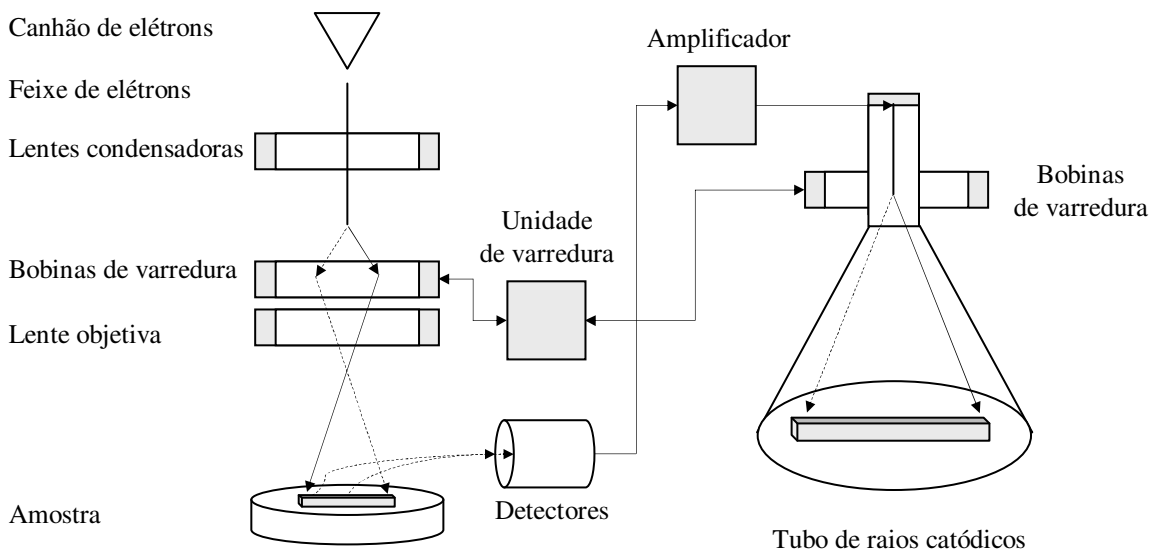


FIG. 3.6 Representação esquemática do MEV (MANNHEIMER, 1993)

Foram utilizados os microscópios JEOL JSM – 5800LV, do IME e JEOL JSM – 6460LV, da COPPE (Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia da UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro), ambos equipados com o espectrômetro de dispersão de energia (“energy dispersive X-ray spectrometer – EDS”) Noran System SIX, Modelo 200. As imagens dos pós foram obtidas com elétrons secundários.

Os pós foram preparados em solução aquosa com 0,1% em volume, em agitador magnético. Entre 3 e 5 gotas de cada solução foi depositada com uma seringa sobre suportes de latão, à temperatura ambiente. Os suportes eram levados para uma estufa à 120° C para que a rápida evaporação minimizasse a aglomeração (REED, 1995). As amostras foram recobertas com um filme de Au, com 1 min de deposição, em evaporadora Balzers Union, modelo FL-9496, do IME.

3.3.6 DENSIDADE APARENTE

As medidas de densidade aparente foram realizadas nos pós como recebidos e após processados, por meio de picnometria de gás, com o uso do método de deslocamento. A densidade aparente corresponde à razão entre a massa das partículas e o volume do material sólido e dos poros fechados (REED, 1995).

A amostra, com volume aparente desconhecido V_{ap} , é colocada em uma câmara com volume V_s e submetida a uma pressão P_s de gás He. A pressão é equilibrada com a pressão P_c de uma câmara de referência de volume V_c , de acordo com a condição de equilíbrio da EQ. 3.4 (<http://www.micromeritics.com>):

$$P_s(V_s - V_{ap}) + P_c V_c = nRT \quad (3.4)$$

onde: n é o número de moléculas gasosas,
 R , a constante universal dos gases
 T , a temperatura do sistema

Uma nova pressão P_{sys} é determinada, o que permite calcular o volume da amostra, em cm^3 , como apresentado na EQ. 3.5.

$$V_{ap} = \frac{(P_{sys}V_s + P_{sys}V_c - P_sV_c - P_cV_c)}{(P_{sys} - P_s)} \quad (3.5)$$

Foi utilizado o picnômetro Micromeritics, modelo ACCuPyc 1330, do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral). As amostras foram colocadas em estufa a 60° C, sob vácuo, por 3h. Os valores de massa, m, medidos com aproximação de $1,0 \times 10^{-4}$ g, são dados de entrada do equipamento. A densidade, ρ_a , fornecida pelo equipamento e expressa como a média de 5 leituras e com a mesma aproximação, foi calculada pela EQ. 3.6 e expressa em g/cm^3 :

$$\rho_a = \frac{m}{V_{ap}} \quad (3.6)$$

3.4 PROCESSAMENTO

3.4.1 PREPARAÇÃO DOS ADITIVOS

3.4.1.1 PRODUÇÃO DA MISTURA Al_2O_3 - Y_2O_3

A mistura dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 , identificada como mistura AYO, foi preparada na composição estequiométrica correspondente ao eutético, na razão de 63,65 para 36,35% em peso, conforme a TAB 3.4.

O limite inferior de 79,5% em moles de Al_2O_3 , da faixa de composição eutética de 79,5 a 81,5%, foi escolhido para que uma contaminação não intencional de Al_2O_3 , oriunda dos corpos de moagem, ainda mantivesse a composição da mistura dentro desta faixa. A composição eutética pode ser conservada se a contaminação não for superior a 2% em moles, ou aproximadamente 2,9% em peso, de Al_2O_3 .

TAB. 3.4 Proporção estequiométrica em peso da mistura AYO

Mistura AYO	Densidade (g/cm^3)	Moles (%)	Peso Molecular (g)	Peso (%)
Y_2O_3	5,03	20,50	46,29	36,35
Al_2O_3	3,97	79,50	81,06	63,65
	4,30	Total	127,35	1

A densidade da mistura foi calculada por meio da regra das misturas (EQ. 3.7), onde i é a i -ésima fase e w_i , o percentual em peso da fase i . Como os pós possuem pureza acima de 99,4%, foi utilizada a densidade teórica de cada fase (ICSD) e o valor determinado foi de $4,2993 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (3.7)$$

A redução do tamanho de partículas foi realizada por meio de moagem de alta energia. O princípio de funcionamento consiste no movimento rotacional relativo entre os copos de moagem e o disco central, mostrados na FIG. 3.7 (<http://www.retsch.de>), que giram em direções opostas. A força centrífuga produzida empurra a amostra e os corpos moedores contra a parede dos copos, onde a redução de tamanho ocorre principalmente por pressão e fricção. Na continuidade do movimento rotacional, a aceleração de Coriolis atua sobre os corpos e os desloca contra a parede oposta do copo, produzindo impacto sobre a amostra. A eficiência da moagem é o resultado da combinação das forças de impacto e de fricção dos corpos de moagem sobre a amostra. A moagem foi realizada em moinho de bolas planetário Retsch, modelo PM-400, da COPPE, equipado com copos de aço de 10 cm de diâmetro interno e volume de 500 ml, revestido com WC.

A literatura não é precisa ao descrever a mistura e secagem dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 . Entretanto, é possível verificar, na TAB. 3.5, que das diferentes condições empregadas, as mais utilizadas são: a moagem com moinho de bolas, em álcool, com tempos acima de 12 h.

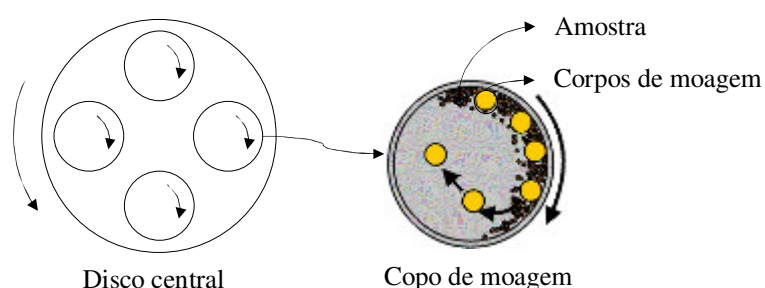


FIG. 3.7 Esquema de funcionamento do moinho planetário (<http://www.retsch.de>)

TAB. 3.5 Condições de moagem e secagem dos pós de Al₂O₃ e Y₂O₃

Referência	Moagem	Copo de Moagem	Meio	Corpos de moagem	Tempo (h)	Secagem
a	Moinho de bolas	Polietileno	Etanol	Bolas de aço **	24	ND
b	Moinho de bolas	ND*	Etanol	ND	ND	Vácuo
c	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	ND
d	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	ND
e	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	Evaporador rotatório
f	Moinho de bolas	ND	Etanol	ND	ND	Vácuo
g	Moinho de bolas	ND	Etanol	Bolas de ZrO ₂	24	ND
h	Moinho de bolas	Polietileno	Etanol	Bolas de aço **	24	ND
i	Moinho de bolas	ND	Etanol	Bolas de ZrO ₂	12	ND

* ND – não disponível, ** recobertas com polietileno

^a(ISOBE, 2002, p. 2621-2625), ^b(MIZUTANI, p. 384-392, 2002), ^c(OCHIAI, 2001, p. 2117-2128), ^d(WAKU, 1998, p. 1217-1225), ^e(YOSHIDA, 2001, p. 957-963), ^f(YASUDA, 2001, p. 67-71), ^g(WEN, 2004, p. 2681-2688), ^h(WANG, 1999, p. 3489-3494), ⁱ(WANG, 2001, p. 779-783)

Experiências anteriores com este moinho indicam que os copos devem ser preenchidos com um volume de até aproximadamente 50%, 250 ml, e que cerca de 60% deste volume, 150 ml, deve ser completado com os corpos moedores (SANTOS, 2003, MATOS, 2002). Foram utilizados corpos de moagem de Al₂O₃, com cerca de 2 a 3 mm de diâmetro, em uma suspensão com 20% em volume em álcool isopropílico. O valor de 20% foi definido a partir dos resultados do estudo de reologia do SiC executados neste trabalho e revelaram-se, no curso da pesquisa, adequados também na moagem dos aditivos.

Anteriormente à moagem propriamente dita, após uma lavagem cuidadosa dos copos e corpos moedores, foi realizada uma descontaminação de corridas anteriores por meio de uma moagem de pós de Al₂O₃ por 30 min, com velocidade de rotação de 250 rpm e nas condições descritas na TAB. 3.6.

TAB. 3.6 Condições experimentais de descontaminação

Descontaminação	Volume (ml)	Volume (%)	Massa (g)
Volume total dos copos	500	-	-
Volume preenchido	250	50*	-
Corpos moedores de Al ₂ O ₃	150	60 [‡]	347
Suspensão	100	40 [‡]	-
Pós de Al ₂ O ₃	20	20 [¶]	80
Isopropanol	80	80 [¶]	-

Em relação ao: * volume total, [‡] volume preenchido, [¶] volume da suspensão

Condições similares foram utilizadas para a moagem da mistura de Al₂O₃ e Y₂O₃. Entretanto, para manter a condição de 20% em volume da suspensão e uma produção de cerca de 100 g de pós, foi necessário realizar algumas correções em relação à descontaminação, de acordo com a TAB. 3.7. O tempo de moagem foi de 2 h, pois tempos maiores em moinho planetário ocasionam grande contaminação, além de não serem proporcionalmente tão eficazes na redução do tamanho de partícula (SANTOS, 2003, MATOS, 2002).

Amostras foram retiradas em tempos de moagem de 1, 30 e 60 min, para análise de tamanho de partícula e área superficial e a mistura final foi também analisada por picnometria de gás e MEV.

Após a moagem, o pó foi seco em estufa a 120° C por 48 h, em bandejas de vidro do tipo Pirex® recobertas com folha de papel alumínio. Após a secagem, o pó foi desaglomerado em gral e pistilo de Al₂O₃ e passado em peneira de 65 mesh, por meio de um vibrador de peneiras, marca Produtest, da COPPE, em nível de agitação máxima, por 40 min.

TAB. 3.7 Condições experimentais de moagem da mistura AYO

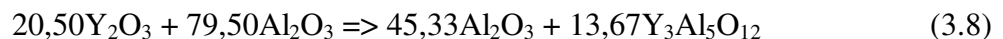
Moagem	Volume (ml)	Volume (%)	Massa (g)
Volume total dos copos	500	-	-
Volume preenchido	275	55*	-
Corpos moedores de Al ₂ O ₃	150	55 [‡]	347
Suspensão	125	45 [‡]	-
AYO	25	20 [¶]	108
Isopropanol	100	80 [¶]	-

Em relação ao: * volume total, [‡] volume preenchido, [¶] volume da suspensão

3.4.1.2 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -YAG

O método de produção do compósito Al_2O_3 -YAG empregado nesta tese não foi encontrado na literatura. Os procedimentos experimentais iniciais utilizados foram descritos anteriormente (LIMA et al., 2005, p. 316) e consistiram em determinar a temperatura a partir da qual o composto era formado por reação em estado sólido. As amostras foram identificadas como SR seguido pelo número correspondente à temperatura de tratamento. Das temperaturas utilizadas, a de 1400°C (amostra SR 1400) apresentou uma transformação completa. Assim, o procedimento foi repetido, nesta temperatura, para a produção de 100 g do compósito.

O compósito foi preparado na composição eutética, na razão de 36,30 para 63,70% em peso de Al_2O_3 e YAG, de acordo com o balanço da EQ. 3.8 e conforme a TAB 3.8. Após a moagem, a mistura foi identificada como AYE. A densidade foi calculada por meio da regra das misturas (EQ. 3.7) a partir da densidade teórica de cada fase (ICSD) e o valor determinado foi de $4,3266\text{ g/cm}^3$.



O material produzido foi cominuído em gral e pistilo de Al_2O_3 e moído em moinho planetário. As condições de descontaminação e de moagem, devido aos valores próximos de densidade, foram as mesmas da produção da mistura AYO (TAB. 3.6 e 3.7). Os mesmos procedimentos foram seguidos para a secagem, desaglomeração e peneiramento. Amostras foram retiradas em tempos de moagem de 30 e 60 min, para análise de tamanho de partícula e área superficial. A mistura final foi também analisada por picnometria de gás, MEV e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O MET distingue-se do MEV basicamente pela maneira como é obtida a imagem. O MET fornece imagens diretas, ou seja, o feixe primário atravessa e interage com uma amostra transparente aos elétrons (FIG. 3.5). Os elétrons que atravessam a amostra possuem direções e intensidades controladas pelo espalhamento, que cresce com o número atômico e espessura da amostra e pela difração, imposta pelo arranjo cristalino. As lentes objetivas formam tanto uma imagem quanto uma figura de difração em seu plano focal. Lentes intermediárias e projetoras adquirem esta imagem inicial e constroem a imagem final projetada em uma tela fluorescente, resultando em aumentos de até $1.000.000\text{X}$ (MANNHEIMER, 1993).

TAB. 3.8 Proporção estequiométrica em peso da mistura AYE

Mistura AYE	Densidade (g/cm ³)	Número de moles	Peso Molecular (g)	Peso (%)
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4,56	13,67	81,13	63,70
Al ₂ O ₃	3,97	45,33	46,22	36,30
	4,33	Total	127,35	1

Foi utilizado o microscópio JEOL EM – 2010, do IME, equipado com EDS Noran System SIX, Modelo 200. O pó foi preparado em solução com 0,01% em volume em 50 ml de acetona e disperso em 12 min de ultra-som. Uma gota da solução foi depositada por uma pipeta em uma grade de Cu para suporte de pó.

3.4.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE SiC

Os aditivos AYO e AYE foram misturados ao SiC nas proporções de 5, 10 e 15% em peso, como apresentado na TAB. 3.9. De acordo com o ANEXO I, esta é a faixa mais utilizada de aditivção do SiC. A densidade teórica (ρ_t) de cada composição foi calculada pela regra das misturas, expressa na EQ. 3.7. Como o pó de SiC não é puro, foi utilizada a densidade teórica de cada fase apresentada na TAB 3.1 (ICSD) para o cálculo de sua densidade e o valor determinado pela regra das misturas foi de 3,19 g/cm³. Os valores das densidades utilizadas para o Si, C, SiO₂ e Fe₂O₃ foram de 2,33, 2,25, 2,65 e 5,24 g/cm³, respectivamente.

A literatura é diversificada (TAB. 3.10) ao descrever a mistura, secagem e peneiramento dos pós de SiC aditivados com Al₂O₃ e Y₂O₃ ou YAG. Entretanto, é possível verificar, nesta tabela, que das diferentes condições empregadas, as mais utilizadas são: a moagem com moinho de bolas, em álcool ou água, com tempos acima de 12 h e desaglomeração com peneiras entre 60 e 75 mesh.

TAB. 3.9 Composições das misturas de SiC

Mistura	% SiC (em peso)	% AYO (em peso)	% AYE (em peso)	% AYO (em volume)	% AYE (em volume)	ρ_t (g/cm ³)
SO1	95	5	-	3,77	-	3,25
SO2	90	10	-	7,64	-	3,29
SO3	85	15	-	11,61	-	3,34
SE1	95	-	5	-	3,75	3,25
SE2	90	-	10	-	7,60	3,30
SE3	85	-	15	-	11,56	3,34

TAB. 3.10 Condições de preparação dos pós de SiC aditivados com Al₂O₃ e Y₂O₃ ou YAG citadas na literatura

Referência	Moagem	Meio	Corpos de moagem	Tempo (h)	Secagem	Peneiramento (mesh)
A	Moinho de bolas	Água deionizada	Bolas de Si ₃ N ₄	70 h	Granulação por congelamento	ND
b	Moinho de bolas	Água deionizada	Bolas de SiC	48 h	Em estufa, 120° C, 48 h	ND
C	Moinho de bolas	Água deionizada	ND	24 h	Barbotina	ND
d	Moinho de bolas	Etanol	Bolas de Al ₂ O ₃	12-15 h	ND	ND
E	Moinho de bolas	Etanol	Bolas de SiC	24 h	ND	ND
F	Moinho de bolas	Metanol	ND	24 h	Placa quente	ND
g	Moinho de bolas	Metanol	ND	24 h	ND	ND
h	Moinho de bolas planetário	Acetona	Bolas de Al ₂ O ₃	12 h	ND	ND
i	Moinho de bolas planetário	Acetona	Bolas de Al ₂ O ₃	12 h	ND	60
j	Moinho de bolas planetário	Isopropanol	Bolas de ZrO ₂	0-6 h	Em estufa, 70° C, 24h	ND
k	Moinho vibratório	ND	Bolas de Al ₂ O ₃	15 min	-	60
l	ND	Água deionizada	ND	ND	Ao ar	ND
M	ND	Etanol	Bolas de SiC	ND	Placa quente, 70° C, 8h	ND
n	Moinho de bolas planetário	Etanol	Bolas de Al ₂ O ₃	5	ND	75
o	Moinho de bolas planetário	ND	Bolas de SiC	20	ND	ND
p	Moinho de bolas planetário	Etanol	Bolas de SiC	20	ND	ND
q	Moinho de bolas planetário	Água	Bolas de SiC	1	Granulação por congelamento	ND

^a (LIDÉN, 1995, p. 1761-68), ^b (LIU, 1996, p. 101-106), ^c (LEE, 2004, p. 151-156), ^d (GRANDE, 1997, p. 1047-52), ^e (KIM, 1998, p. 3136-40), ^f (PADTURE, 1994, p. 519-23), ^g (PUJAR, 2000, p. 1011-1014), ^h (LEE, 1994, p. 5321-26), ⁱ (LEE, 1994, p. 1655-58), ^j (SANTOS, 2003), ^k (KIM, 1990, p. 1431-34), ^l (SAMANTA, 2000, p. 831-838), ^m (SHE, 1999, p. 139-142), ⁿ (LEE, 2002, p. 203-208), ^o (LEE, 1996, p. 135-142), ^p (LEE, 1997, p. 1958-60), ^q (SCITTI, 2000, p. 3849-55)

A moagem de cada mistura, após o procedimento de descontaminação descrito anteriormente (TAB. 3.6), foi realizada segundo as condições da TAB. 3.11, por 1 h e velocidade de 250 rpm. A produção de aproximadamente 100 g de cada mistura com 20% em volume, resultou em algumas correções em relação à moagem das misturas AYO e AYE. A água destilada foi utilizada por ter sido o meio empregado nos experimentos de reologia.

Os mesmos procedimentos anteriores foram seguidos para a secagem (exceto pelo tempo, de 96 h), desaglomeração e peneiramento. As misturas foram analisadas por picnometria de gás.

TAB. 3.11 Condições experimentais de moagem das misturas de SiC

Moagem	Volume (ml)	Volume (%)	Massa (g)
Volume total dos copos	500	-	-
Volume preenchido	300	60*	-
Corpos moedores de Al ₂ O ₃	150	50 [‡]	347
Suspensão	150	50 [‡]	-
Misturas de SiC	30	20 [¶]	99
Água destilada	120	80 [¶]	-

Em relação ao: * volume total, [‡] volume preenchido, [¶] volume da suspensão

3.4.3 PRENSAGEM DOS CORPOS VERDES

A prensagem é o processo de conformação mais empregado em materiais cerâmicos e consiste na compactação e modelagem simultânea de um pó, confinado em um molde flexível ou matriz rígida (REED, 1995).

A prensagem realizada por meio de punções e matriz, chamada de prensagem uniaxial, é normalmente utilizada para a conformação de formas simples e razão de aspecto próximo a 1. A prensagem na qual ambos os punções se movem em relação à matriz, fixa, é chamada por dupla ação e resulta em gradientes de pressão no compacto da ordem de 50% menores do que a prensagem por ação simples, na qual apenas um dos punções se movimentam. As pressões de compactação uniaxial estão usualmente situadas na faixa de 20 a 100 MPa (REED, 1995).

A prensagem isostática, realizada em molde flexível, é utilizada para conformações de alta razão de aspecto (maior do que 1), formas complexas e grandes volumes. Nesta prensagem, o molde preenchido é evacuado, submerso em um meio líquido de uma câmara e prensado. Os gradientes são menores do que na prensagem uniaxial e as pressões utilizadas são de até 500 MPa (REED, 1995).

A literatura mostra (TAB. 3.12) que a conformação de pós de SiC com adições de Al_2O_3 e Y_2O_3 ou YAG é normalmente realizada com 5 a 15g, por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática, em faixas entre 3 a 100 e 172 a 350 MPa, respectivamente. A densidade a verde se situa entre 52 e 65%, dentro da faixa usual dos materiais cerâmicos (BARSOUM, 1997, REED, 1995). Para evitar os defeitos comuns de compactação decorrentes dos gradientes de pressão, como laminação e trincas (REED, 1995), foram adotados nesta pesquisa valores situados próximos aos limites inferiores dentro de cada faixa: prensagem uniaxial de 30 MPa e isostática de 200 MPa. Para que o volume do compacto produzido fosse pequeno, a massa de pó prensada foi de aproximadamente 5 g.

A prensagem uniaxial foi realizada em prensa hidráulica manual Feed S. Caver, modelo C, da COPPE, em matriz e punções de aço temperado de dupla ação, com 19,87 mm de diâmetro interno, com 1 min de aplicação de carga.

Posteriormente as amostras foram prensadas isostaticamente, também com 1 min da aplicação de carga, com os compactos envolvidos em moldes de látex, sem lubrificante e em vácuo parcial, como mostrado na FIG. 3.8. A prensagem isostática foi realizada utilizando as prensas ABB Autoclave Systems, modelo CIP62330, do IPqM, e a prensa Paul Weber, do CTA (Centro Técnico Aeroespacial). Foram preparados 9 corpos de prova para cada uma das composições da TAB. 3.9.

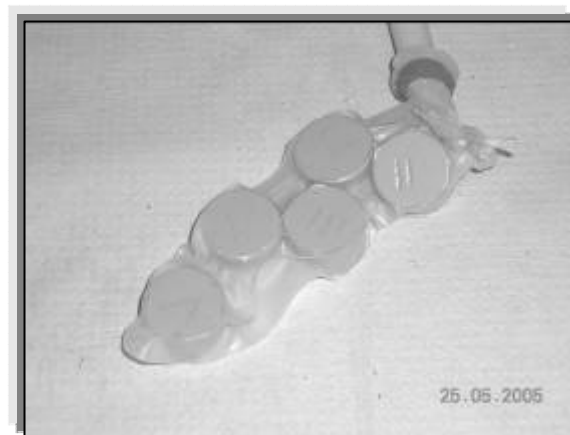


FIG. 3.8 Compactos envolvidos em moldes de látex, sob vácuo, para a prensagem isostática

3.4.4 DENSIDADE DOS CORPOS VERDES

A densidade a verde foi calculada por meio da medida de densidade geométrica, pela razão massa/volume (EQ. 3.6) e expressa como percentual da densidade teórica (TAB 3.9).

A precisão das medidas de massa e de dimensões foi de $1,0 \times 10^{-2}$ g e $1,0 \times 10^{-2}$ mm, respectivamente. Foram realizadas duas medidas de cada uma das dimensões, altura e diâmetro, com um paquímetro.

3.4.5 SINTERIZAÇÃO

A TAB. 3.13 apresenta as condições de sinterização de diversas pesquisas realizadas com o SiC aditivado com Al_2O_3 e Y_2O_3 na faixa do eutético e as desta tese.

ANGELO (1997) observou, em sua dissertação, que uma rápida taxa de aquecimento inicial era mais eficaz do que uma taxa constante. Por isto, a taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$ na primeira série de sinterizações foi substituída por uma taxa inicial de $40^\circ C/min$ até $1000^\circ C$ seguida por uma taxa de $10^\circ C/min$ de $1000^\circ C$ até o patamar. Segundo o autor, uma rápida taxa inicial diminui a oxidação do C livre presente no SiC e a conseqüente geração de CO. A taxa posterior mais lenta, por sua vez, permite a evolução do gás porventura formado no interior dos poros e favorece a sinterização. Ao realizar esta mudança, o autor também aumentou o tempo de patamar de 5 para 20 min e desta forma não é possível atribuir o aumento de densidade, entre 5 e 12%, somente à mudança da taxa.

GRANDE (1997, p. 1047-1052) também utilizou uma rápida taxa inicial, mas não justificou o seu uso, embora a sua pesquisa tivesse como objetivo a redução da perda de massa. Além disto, observou uma estabilização dos valores de densidade após o patamar de $1800^\circ C$ e tempos de 30 min e um aumento de densidades após o uso do leito de pó.

MULLA (1994, p. 934-938) utilizou esta mesma taxa no estudo da sinterização sem pressão do β -SiC com Al_2O_3 , cuja meta principal era a inibição das reações entre ambos e a conseqüente perda de massa. Mas o autor também não explicou o seu uso.

Recentemente, SANTOS (2003) sinterizou o α -SiC nacional com densidades de 99% com $1780^\circ C$ por 30 min, mesmo tendo utilizado uma composição de Al_2O_3 e Y_2O_3 próxima ao YAG, cuja temperatura de formação é de $1940^\circ C$.

TAB. 3.12 Condições de prensagem dos pós de SiC aditivados com Al₂O₃ e Y₂O₃ ou YAG

Referência	Massa (g)	Dimensões (mm)	Uniaxial (MPa)	Isostática (MPa)	Densidade (%)
a	ND	-	67	250	ND
b	ND	45 x 8 x 6,5	3	200	ND
c	ND	50 x 50 x 5	30	150	ND
d	7	25 (diâmetro) x 7	50	350	ND
e	ND	ND	ND	200	ND
f	5	ND	30	300	ND
g	ND	Triangular 22 (lado) x 2	100	-	65
h	ND	ND	100	-	52
i	ND	ND	40	-	ND
j	ND	ND	ND	200	ND
k	ND	3,50 x 4,5 x 30	30	200	58
l	7	25 (diâmetro) x 7	50	350	ND
m	7	25 (diâmetro) x 7	50	350	ND
n	ND	60 x 20 x 20	ND	200	ND
o	ND	20 x 3,5 x 2,5	30	200	58
p	15	ND	50	350	ND
q	ND	ND	94	172	ND

^a (MAGNANI, 2000, p. 495-500), ^b (SHE, 1999, p. 139-142), ^c (KIM, 1998, p. 3136-40), ^d (YE, 1999, p. 481-487), ^e (LEE, 1996, p. 135-142), ^f (SANTOS, 2003), ^g (ANGELO, 1997), ^h (LIDÉN, 1995, p. 1761-68), ⁱ (OMORI, 1982, p. C-92), ^j (LEE, 1997, p. 1958-60), ^k (LEE, 1994, p. 5321-26), ^l (PADTURE, 1994, p. 2518-22), ^m (PADTURE, 1994, p. 519-23), ⁿ (SIGL, 1993, p. 773-76), ^o (LEE, 1994, p. 1655-58), ^p (PUJAR, 2000, p. 1011-1014), ^q (FOSTER, 1999, p. 2823-2831)

A taxa de aquecimento empregada nesta tese foi a mesma utilizada por ANGELO (1997). As temperaturas utilizadas estão no limite inferior da faixa usual, bem como o tempo de patamar, como pode ser observado na TAB. 3.13. As temperaturas usadas foram de 1800, 1850 e 1900° C, por 30 min, em Ar a 1 atm e sem leito de pó. Uma taxa de resfriamento inicial lenta, de 5° C/min (ou 0,083° C/s) até 1500° C, foi adotada para evitar a formação

metaestável de Al_2O_3 e YAP (seção 2.5.2). Após 1500°C , a taxa foi de aproximadamente $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

TAB. 3.13 Condições de sinterização do SiC aditivado com Al_2O_3 e Y_2O_3 na faixa do eutético

Referência	Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Temperatura de patamar ($^\circ\text{C}$)	Tempo de patamar (min)	Taxa de resfriamento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Atmosfera	Leito de pó
a	ND	2000	2	ND	Ar	-
b	10	1850 1900 1950 2000	1	ND	Ar	-
c	ND	1900	2	ND	Vácuo	-
d	ND	1880	120 240	ND	Ar	-
e	40 até 1000°C e 10 de 1000°C até patamar	2050	5 20	15	Ar	Grafite
f	33 até 1350°C e 11 de 1350°C até patamar	1500-1900	0-360	100	Ar	SiC e Al_2O_3
g	1,7 até 500°C e 3,3 de 500°C até patamar	2100	30	ND	N_2	-
h	ND	2000	60 120 180 300	ND	Ar	Mesma composição
i	ND	2000	60 120 180 300	ND	Ar	Mesma composição
Esta tese	40 até 1000°C e 10 de 1000°C até patamar	1800 1850 1900	30	5 até 1500°C e 40 após	Ar	-

^a (LEE, 2004, p. 151-156), ^b (SHE, 1999, p. 139-142), ^c (LIU, 1996, p. 101-106), ^d (FALK, 1997, p. 983-994), ^e (ANGELO, 1997), ^f (GRANDE, 1997, p. 1047-1052), ^g (OMORI, 1982, p. C-92), ^h (LEE, 1994, p. 5321-26), ⁱ (LEE, 1994, p. 1655-58)

À identificação das misturas da TAB. 3.9 foi acrescentada a letra A, B ou C de acordo com a temperatura de sinterização, respectivamente, 1800, 1850 ou 1900° C. A amostra SO1As, por exemplo, é a mistura SO1 sinterizada à 1800° C. Três compactos foram produzidos para cada temperatura de sinterização.

A sinterização foi realizada em forno tubular do CTA, de construção própria, com revestimento interno de grafite, projetado para temperaturas de até 2500° C (FIG. 3.9). As amostras foram depositadas sobre uma tira de grafite flexível (Papiex®, da Carbono Lorena Ltda.) e posicionadas dentro de um cadinho de grafite rosqueado.

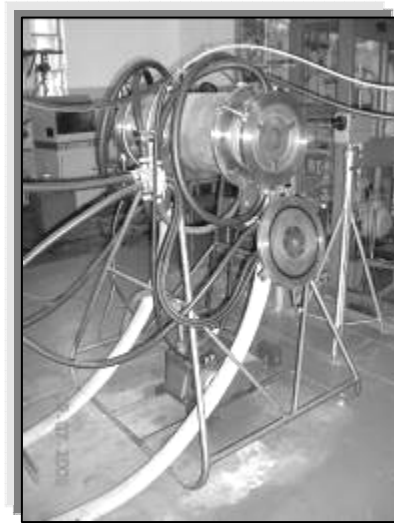


FIG. 3.9 Forno tubular utilizado nas sinterizações

3.5 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

3.5.1 ASPECTOS GERAIS

Após a sinterização, as amostras foram lixadas, imersas em acetona e submetidas a ultrassom por 15 min, para a limpeza da superfície. Depois de realizadas as medidas de contração, perda de massa, densidade, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson, os corpos de prova foram seccionados de acordo com o esquema da FIG. 3.10. O corte 1, a seção transversal da amostra, foi utilizado para a análise das fases cristalinas e o corte 2, a metade da seção transversal, para a caracterização microestrutural e determinação das propriedades mecânicas. As amostras foram seccionadas com uma cortadeira Buehler, modelo Isomet

4000, da COPPE, de disco diamantado, com velocidade de rotação de 3000 rpm e taxa de avanço do disco sobre a amostra de 6,3 mm/min. A outra metade do corte 2 foi fraturada, à temperatura ambiente, para a caracterização microestrutural. A fratura resultou em fragmentos de diferentes tamanhos e foi realizada por meio de um dispositivo de impacto manual (FIG. 3.11), do IME. O dispositivo consiste em uma base e trilhos verticais de aço que guiam uma placa deslizante que colide contra a amostra por ação da gravidade.

3.5.2 FASES CRISTALINAS

A quantificação dos polítipos de SiC presentes no pó como recebido, nos pós aditivados e nos produtos sinterizados foi realizada pelos métodos de Rietveld e polimórfico (RUSKA, 1979, p. 2013-17). A determinação semiquantitativa da proporção entre os polítipos α e β -SiC foi determinada pelo método de Hubbard (1982, p. 131-132). As demais fases presentes e as fases dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 processados foram quantificadas pelo método de Rietveld. A análise quantitativa das fases cristalinas é fundamentada no cálculo das intensidades dos picos difratados, sendo que as intensidades de cada fase são proporcionais a sua quantidade (ORTIZ, 2001, p. 1237-1248).

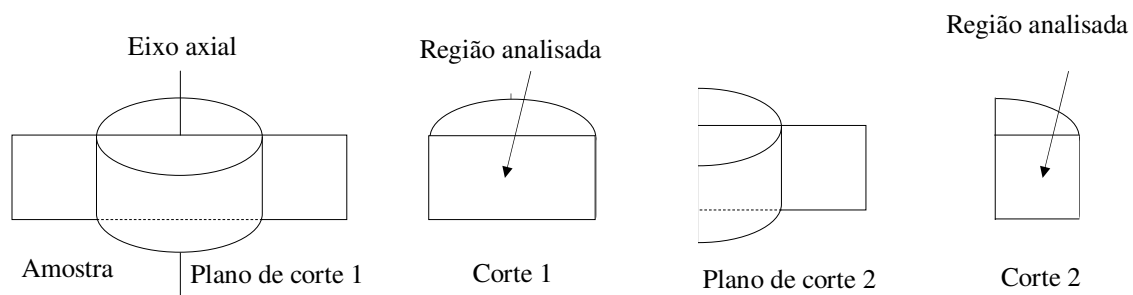


FIG. 3.10 Esquema de corte das amostras sinterizadas



FIG. 3.11 Dispositivo de impacto

Os espectros de raios-X foram obtidos por um difratômetro Carl Zeiss Inc., modelo HZG-4, do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas), usando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, com uma tensão de tubo de 40 kV, 40 mA e varredura com 2θ entre 20 e 80°. O tempo de coleta dos pós foi de 1 s, com 0,02° de passo e dos produtos sinterizados, 5s, com 0,05° de passo.

O método de Rietveld foi originalmente utilizado no refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios-X e de nêutrons em 1969, e somente foi aplicado na análise quantitativa de fases a partir da década de 80 (ORTIZ, 2001, p. 1237-1248). O método compara o espectro de difração experimental observado no i -ésimo ponto, y_i^{OBS} , e o calculado, y_i^{CAL} , e ajusta os parâmetros utilizados no cálculo pelo método estatístico dos mínimos quadrados. O espectro calculado, uma vez ajustado, fornece os parâmetros do material com um erro mínimo (YOUNG, 1993). Foi utilizado o programa TOPAS Bruker 2.1, da PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro), que utiliza para o ajuste do espectro a metodologia por parâmetros fundamentais.

A intensidade calculada é determinada a partir de modelos estruturais e de perfis e da contribuição da radiação de fundo, de acordo com a EQ. 3.9 (JIMENEZ, 2004, p. 943-949):

$$y_i^{CAL} = \sum_j S_j \sum_g M_{jg} LP_{jg} F_{jg}^2 A_{jg} \Omega_{jg} (2\theta_i - 2\theta_{jg}) + b_i \quad (3.9)$$

onde: o subscrito j refere-se às diferentes fases cristalinas,
o subscrito g, aos índices de Miller para as reflexões de Bragg,
 S_j é o fator de escala para a j-ésima fase,
 M_{jg} , o fator de multiplicidade,
 LP_{jg} , o fator de polarização de Lorentz,
 F_{jg} , o fator de estrutura,
 A_{jg} , o fator de absorção,
 Ω , a função do perfil de reflexão (normalizada por área unitária com máximo em $2\theta_{jg}$),
 b_i , a intensidade da radiação de fundo do i-ésimo passo

O processo de refinamento de Rietveld trata os parâmetros calculados pelo método dos mínimos quadrados até que o melhor ajuste entre y_i^{OBS} e y_i^{CAL} seja atingido. A quantidade a ser minimizada é o indicador S de qualidade do refinamento (“goodness of fit” – GOF), descrito pela EQ. 3.10 (YOUNG, 1993, JIMENEZ, 2004, p. 943-949):

$$S^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i^{OBS} - y_i^{CAL})^2}{N - P} \quad (3.10)$$

onde: $w_i = 1/y_i^{OBS}$ é o percentual em peso da fase i
N, o número de pontos de dados,
P, o número de parâmetros refinados,

O indicador S é um critério numérico que deve se situar entre 1,0 e 1,5, sendo que valores abaixo de 1,0 e acima de 1,7 são geralmente considerados insatisfatórios (YOUNG, 1993, JIMENEZ, 2004, p. 943-949).

O uso deste método na determinação dos politipos de SiC resulta em um erro muito pequeno, entre 0,5 e 0,9 % em peso (ORTIZ, 2001, p. 1237-1248, JIMENEZ, 2004, p. 943-949). Os dados cristalográficos utilizados nestas pesquisas, assim como nesta tese, foram os referentes aos politipos mais comumente encontrados: 3C, 4H, 6H e 15R.

No desenvolvimento do método de RUSKA (1979, p. 2013-17), o método polimórfico mais conhecido (ORTIZ, 2001, p. 1237-1248), os dados de difração dos politipos 3C, 4H, 6H e 15R foram calculados para a radiação $CuK\alpha$. Uma curva de calibração obtida com a mesma radiação e a partir de pós com diferentes quantidades dos politipos 6H e 3C foi utilizada para ajustar os picos calculados. Apenas as intensidades dos picos relativos aos ângulos 2θ de $33,6^\circ$, $34,0^\circ$, $34,8^\circ$, $35,6^\circ$, $38,2^\circ$ e $41,4^\circ$ foram considerados na obtenção das quantidades dos politipos. Como diversos picos são sobrepostos, um sistema de seis equações e quatro

incógnitas foi derivado (TAB. 3.14). Utilizou-se o programa Microsoft Excel 2003 para a quantificação das fases.

TAB. 3.14 Sistema final do método de Ruska

15R	6H	4H	3C	Pico	2θ (°)
3,2	-	9,9	-	A	33,6
11,2	19,4	-	-	B	34,0
26,0	-	38,9	-	C	34,8
31,1	59,2	25,1	100	D	35,6
-	18,1	34,1	-	E	38,2
2,4	6,5	-	13,1	F	41,4

RUSKA, 1979, p. 2013-17

No método de HUBBARD (1982, p. 131-132), o pico 2θ de 34,0° foi o escolhido por ser distinto para o α-SiC e ser prontamente identificado mesmo em baixas concentração deste politipo. A calibração da curva de ajuste (EQ. 3.11) foi realizada com 5 varreduras para cada uma das 3 réplicas das 7 misturas padrão preparadas com diferentes quantidades de α e β-SiC. Os espectros de raios-X foram obtidos usando-se radiação CuKα, para uma varredura com 2θ entre 33,7 e 34,5°. Esta técnica possui uma precisão de ± 5% com 95% de confiança.

$$\% \alpha\text{-SiC} = 2,04X - 26,64 \quad (3.11)$$

onde: X é a intensidade do pico de 34,0°

3.5.3 DENSIDADE E POROSIDADE

A densidade e a porosidade das amostras sinterizadas foram calculadas por meio da norma NBR 6220, da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), baseada no princípio de Arquimedes. As massas foram medidas com aproximação de 1×10^{-4} g, sob temperatura constante, com uma balança Mettler, modelo AE 200, do IPqM (Instituto de Pesquisas da Marinha), própria para medidas de densidade.

As amostras foram fervidas por 1h em água destilada e resfriadas até a temperatura ambiente. A massa imersa (mi) foi medida com a amostra mergulhada em 200 ml de água destilada. Após a leitura, as amostras foram retiradas com uma pinça e envolvidas em um pano úmido (Perfex ®) para a remoção do excesso de água de sua superfície e medida da

massa úmida (m_u). Em seguida, os corpos de prova foram secos em estufa a 145°C , por 2h, para a medida de massa seca (m_s).

A massa específica aparente, Me_a , expressa em g/cm^3 , é definida pela norma como o quociente da massa seca pelo volume aparente (V_a), que é o volume do material sólido mais o volume dos poros abertos e fechados, em cm^3 . Usaram-se as EQ. 3.12 e 3.13:

$$Me_a = \frac{m_s}{V_a} \quad (3.12)$$

$$V_a = \frac{m_u - m_i}{m_e} \quad (3.13)$$

onde: m_e é a massa específica da água com o valor de 1 g/cm^3 , de acordo com a norma

O valor de densidade percentual foi expresso de duas formas. Uma delas, ρ_{mr} , como o quociente de Me_a pela densidade calculada pelo método de Rietveld (ρ_r , ver APÊNDICE 3). A outra, ρ_{mt} , por meio do quociente de Me_a pela densidade teórica (ρ_t) da TAB 3.9. A densidade geométrica, ρ_g , expressa em g/cm^3 , foi calculada pela razão entre m_s e o volume calculado a partir das medidas dimensionais.

A porosidade medida foi a porosidade aparente, Pa , que a norma define como o quociente do volume dos poros abertos pelo volume aparente, de acordo com a EQ. 3.14:

$$Pa = \left(\frac{m_u - m_s}{m_e} \right) \times 100(\%) \quad (3.14)$$

3.5.4 CONTRAÇÃO E PERDA DE MASSA

As medidas de dimensão e m_s das amostras sinterizadas, juntamente com as medidas correspondentes do corpo verde, foram utilizadas para os cálculos de contração volumétrica e perda de massa. Foram realizadas duas medidas de cada uma das dimensões das amostras sinterizadas, altura e diâmetro, com um paquímetro com precisão de $1,0 \times 10^{-2}\text{ mm}$.

3.5.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE E COEFICIENTE DE POISSON

As medidas de módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson foram realizadas por meio da técnica ultra-sônica de pulso-eco superposto. Esta técnica mede o tempo entre pulsos ultra-sônicos consecutivos que se propagam pela amostra, refletem na superfície oposta e são detectados pelos mesmos transdutores que os emitiram. Com o conhecimento da espessura da amostra, é possível calcular as velocidades das ondas longitudinais e cisalhantes, que por sua vez são utilizadas para o cálculo das propriedades elásticas do material.

A análise foi realizada na COPPE por meio de um gerador de ultra-som Ecograph 1080, da Karl Deutsch, transdutores transversais e longitudinais Kraufkramer, de 4 MHz, modelos MB4Y e MB4S, respectivamente e um osciloscópio Tektronix modelo TDS 420A.

A velocidade das ondas elásticas longitudinais (C_L) e cisalhantes (C_S), em m/s, foi calculada pela razão entre a distância percorrida e o tempo entre o sinal recebido e enviado, por meio das EQ. 3.15 e 3.16:

$$C_L = \frac{2e}{t_L} \quad (3.15)$$

$$C_S = \frac{2e}{t_S} \quad (3.16)$$

onde: e é a espessura do corpo de prova (m),
 t_L e t_S , os tempos dos pulsos longitudinais e transversais, respectivamente (s)

Foram realizadas pelo menos três medidas de tempo para cada corpo de prova. As superfícies de contato foram untadas com mel para melhorar o acoplamento entre o transdutor e os corpos de prova. O diâmetro das amostras se situou no limite de uso dos transdutores, como pode ser observado na FIG. 3.12.

Os valores das velocidades de onda foram utilizados para o cálculo do coeficiente de Poisson (ν) e do módulo de Elasticidade (E), em GPa, determinados pelas EQ. 3.17 e 3.18 (MEYERS, 1994), respectivamente:

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{C_S}{C_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{C_S}{C_L}\right)^2} \quad (3.17)$$

$$E = \rho C_L^2 \frac{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (3.18)$$

onde: ρ é a densidade do material, sendo utilizado o valor de Mea (kg/m^3)



FIG. 3.12 Amostra posicionada sobre o transdutor

3.5.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A microestrutura das amostras sinterizadas foi analisada por microscopia óptica e MEV (elétrons secundários e retroespalhados) e a análise química, por EDS. A microscopia óptica foi realizada em um microscópio Olympus, modelo BX 60M, da COPPE.

Para a microscopia óptica, as amostras originadas do corte 2 (FIG. 3.10) foram embutidas em baquelite. Segundo LEE (1994), a preparação superficial do SiC pelas técnicas ceramográficas usuais de lixamento e polimento é extremamente trabalhosa e o lixamento não é aconselhável.

De fato, foram inúmeras as dificuldades encontradas. Os lixamentos realizados nas preparações superficiais preliminares foram danosos à superfície pelo intenso arrancamento e não puderam ser corrigidos com o polimento subsequente. Com isto, optou-se por retificar as amostras e realizar o polimento em seguida.

Foram realizadas três operações de retífica, em equipamentos diferentes. A primeira foi realizada em uma retífica modelo T-31, da Ferdimat, do CTA, com rebolo diamantado. Os passos utilizados foram de 0,02 mm. A superfície como retificada de uma das amostras está mostrada na FIG. 3.13 (a), na qual são nítidas as marcas produzidas, tanto no suporte de baquelite quanto na amostra. As marcas das amostras não puderam ser retiradas com polimento subsequente e com isto, a observação da microestrutura ao microscópio óptico não foi possível.

A segunda tentativa foi feita em uma retificadora plana de precisão P-36, da Mello S/A, do AGRJ (Arsenal de Guerra do Rio de Janeiro). O tempo de operação foi de cerca de 20 a 30 min por amostra. Após uma retirada inicial de material de 0,2 a 0,3 mm, os passos finais foram de 0,005 mm. Embora o aspecto da superfície das amostras tenha melhorado em relação à primeira retífica, como mostrado na FIG. 3.13 (b), os sulcos produzidos ainda eram evidentes após o polimento.

A terceira tentativa foi realizada em uma retífica de superfície plana com rebolo do tipo copo, modelo RC-310, da Indústria de Máquinas Chinelatto Ltda, do IME. Este equipamento produziu uma superfície melhor, apresentada na FIG. 3.13 (c), porém ainda com sulcos, embora uniformes e menos espaçados. As condições foram similares à retífica anterior, entretanto, o número de passos finais foi maior, assim como o tempo total despendido por amostra, principalmente o tempo de passagem do rebolo sobre a amostra nos passos finais.



FIG. 3.13 Superfície após retífica em equipamentos diferentes (a) CTA, (b) AGRJ, (c) IME

Após esta última retífica, as amostras foram polidas em pastas de diamante com granulometrias decrescentes, de 15, 9, 6, 3, 1 e 0,25 μm , com solução lubrificante. A solução foi preparada com quantidades iguais de fluido lubrificante DP-Azul, da Struers, água destilada e etanol. Foi utilizada a politriz Arotec, modelo APL-4, do IME, que possui

capacidade de polimento simultâneo de 6 amostras. As melhores condições de polimento foram obtidas com velocidade mínima e 2 pesos-padrão por amostra. A cada duas horas de polimento, os panos de polimento eram lavados e a pasta era novamente aplicada. As amostras também eram lavadas e observadas ao microscópio óptico para verificação do progresso do polimento. Posteriormente, este procedimento pôde ser substituído pela observação a olho nú, por meio da avaliação da intensidade de reflexão da luz na superfície da amostra. O tempo de polimento da pasta inicial, de 15 μm , variou conforme o progresso de cada amostra e situou-se entre 6 e 22h. Nas pastas seguintes, o tempo foi de 4h.

Algumas amostras foram polidas sem retífica anterior e a sua qualidade ficou um pouco abaixo das amostras oriundas da última retífica. É possível que uma menor velocidade de avanço do disco de corte produzisse uma superfície até melhor, mas esta condição não pôde ser testada, por problemas operacionais da cortadeira.

Para o MEV, os fragmentos oriundos da fratura do corte 2 (FIG. 3.10 e 3.11), foram imersos em acetona e submetidos a ultra-som por 15 min. As amostras foram fixadas em suportes de latão por meio de uma fita adesiva de grafite e analisadas com recobrimento de filme de Au, com 3 e 1 min de deposição e sem recobrimento.

3.6 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.6.1 DUREZA

A dureza foi calculada por meio da norma ASTM C 1327-03 (American Standard for Testing Materials), baseada nas medidas de indentação Vickers. O método consiste na penetração, na superfície polida do material a ser testado, de um indentador de diamante piramidal, mostrado na FIG. 3.14, de dimensões e ângulos de face padronizados, sob cargas e tempos específicos. A indentação produz tipicamente uma impressão quadrada, mostrada esquematicamente na FIG. 3.14 (EVANS, 1976, p. 371-372, NIIHARA, 1982, p. 13-16), a partir da qual dois comprimentos de diagonais projetadas na superfície são medidos e 4 trincas radiais são produzidas. Caso ocorra trincamento excessivo, impressões assimétricas, fragmentação lateral, arrancamento de grãos, estilhaçamento, dentre outros, as indentações não são aceitáveis. O valor da dureza Vickers (HV) em GPa é calculado pela EQ. 3.19:

$$HV = \frac{0,0018544P}{d^2} \quad (3.19)$$

onde: P é a carga de indentação (N),
d, o comprimento médio das duas diagonais de indentação, d1 e d2 (mm)

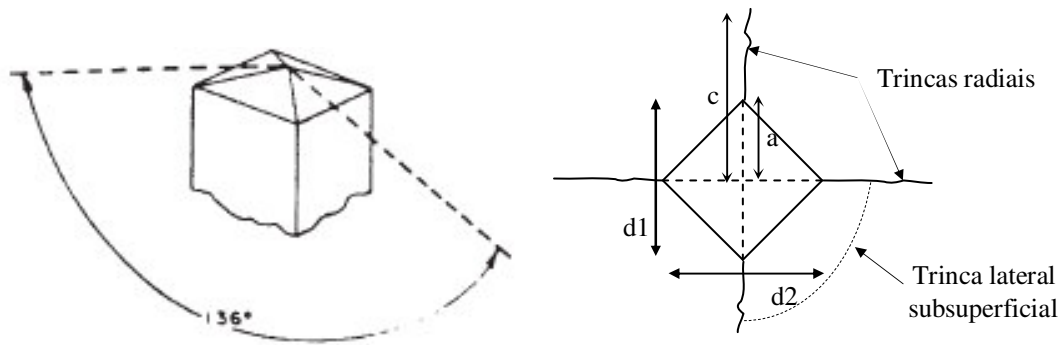


FIG. 3.14 Indentador e impressão Vickers (ASTM C-1327-03, EVANS, 1976, p. 371-372, NIIHARA, 1982, p. 13-16)

As medidas de microdureza foram realizadas em um microdurômetro HMV-2, da Shimadzu, com cargas de 200, 300 e 500 g (1,96, 2,94 e 4,90 N) e aumento de 400X. Cargas acima de 500 g não foram adequadas, por produzirem fragmentação e trincamento excessivos. O tempo de aplicação de carga foi de 15 s. As medidas foram realizadas com a distância entre os centros das indentações de pelo menos 5 vezes a semidiagonal de indentação mais o comprimento de trinca (5c). No mínimo 5 indentações aceitáveis, feitas em áreas representativas, foram obtidas para cada carga aplicada.

3.6.2 TENACIDADE À FRATURA

Existem diversas técnicas de medida de tenacidade à fratura, ou fator de intensidade de tensão crítico em Modo I de abertura, K_{IC} . Algumas, tais como SENB (“single edge notched beam” – viga entalhada em um único lado), CNB (“chevron notched beam” – viga entalhada Chevron) e SEVNB (“single edge v-notched beam” – viga entalhada em V em um único lado) requerem um procedimento experimental complexo e um número mínimo de 10 amostras (LIANG, 1990, p. 201-214). Outro método, baseado nas medidas de indentação Vickers, é chamado de IF (“indentation fracture” – fratura por indentação) ou DCM (“direct crack

measurement” – medida direta de trinca). Esta técnica demanda apenas uma pequena área polida, a partir da qual numerosos pontos de dados podem ser gerados rapidamente, e utilizam amostras de pequenos tamanhos e procedimentos experimentais simples (LIANG, 1990, p. 201-214, WANG, 2002, p. 643-646).

O método IF requer a medida do tamanho das trincas radiais (FIG. 3.14), formadas pela indentação em cargas acima de um valor crítico, necessário para iniciar as trincas em torno do indentador. A forma geométrica das trincas permite classificá-las em 2 sistemas: sistema mediano, radial mediano ou “half-penny”, formado pelas trincas medianas e radiais e sistema Palmqvist, formado pelas trincas radiais. A FIG. 3.15 apresenta ambos os sistemas (NIIHARA, 1982, p. 13-16, LIANG, 1990, p. 201-214).

As trincas medianas são desenvolvidas abaixo do ponto de contato com o indentador, durante a aplicação da carga, e tem um formato de duas trincas semicirculares, perpendiculares entre si. Uma trinca mediana, mc , está mostrada na FIG. 3.15 (a). As trincas radiais (FIG. 3.14) são formadas durante a remoção da carga, pela propagação das trincas medianas em direção à superfície.

As trincas Palmqvist, mostradas na FIG. 3.15 (b), são formadas pelas trincas radiais de superfície (rc), rasas, que podem ser geradas durante o carregamento.

As trincas laterais (lc), mostradas nas FIG. 3.14 e 3.15, são formadas durante o descarregamento, se propagam paralelamente à superfície e podem até atingi-la, causando fragmentação lateral.

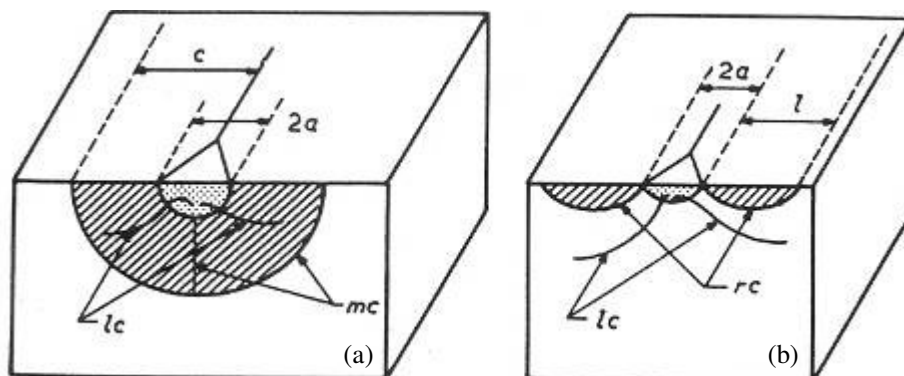


FIG. 3.15 Sistemas de trincas (a) Mediano e (b) Palmqvist (NIIHARA, 1982, p. 13-16)

Segundo NIIHARA (1982, p. 13-16), o sistema mediano é observado quando $c/a \geq 2,5$ (em altas cargas) e o sistema Palmqvist, quando $c/a < 2,5$ (em baixas cargas). No SiC e em outros materiais frágeis, trincas Palmqvist são observadas em baixas cargas. Entretanto, em alguns materiais com alta tenacidade, como o WC-Co, somente trincas Palmqvist são formadas, mesmo em altas cargas.

Existem inúmeras expressões desenvolvidas por diversos autores para o cálculo de K_{IC} por meio do método IF. Entretanto, existem condições e limites para o uso de cada uma delas, pois algumas foram desenvolvidas com base em um dos sistemas de trincas e outras são restritas para determinados materiais (LIANG, 1990, p. 201-214). As EQ. 3.20, 3.21 e 3.22, empregadas nesta tese, apresentam as expressões utilizadas em diversas pesquisas para o cálculo de tenacidade à fratura do SiC. As equações foram deduzidas, respectivamente, por NIIHARA (1984, p. C-13-C-14), ANSTIS (1981, p. 533-538) e LIANG (1990, p. 201-214).

$$K_{IC} = 0,203Ha^{0,5} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,5} \quad (3.20)$$

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0,5} \left(\frac{P}{c^{1,5}} \right) \quad (3.21)$$

$$K_{IC} = \left(\frac{0,517}{\alpha} \right) Ha^{0,5} \left(\frac{E}{H} \right)^{0,4} \left(\frac{c}{a} \right)^{[(c/18a)-1,51]} \quad (3.22)$$

onde: a é a semidiagonal de indentação (FIG. 3.14 e 3.15),
 α é dado pela EQ. 3.17

$$\alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right) \right] \quad (3.23)$$

Enquanto as EQ. 3.14 e 3.15 foram desenvolvidas para as trincas radiais, a EQ. 3.16 foi calculada para ser utilizada independentemente do sistema de trincas ou da carga aplicada.

A razão E/H, utilizada nas EQ. 3.15 e 3.16, foi calculada de duas formas. Uma delas, pelo método de indentação Knoop (MARSHALL, 1982, p. C-175-C-176) e a outra, com os valores calculados de E (EQ. 3.12) e H (EQ. 3.13). O valor de v , utilizado pela EQ. 3.23, foi determinado pela EQ. 3.17. A TAB. 3.15 apresenta um resumo das cargas e métodos de levantamento de E e H utilizados na determinação da tenacidade à fratura do SiC, assim como as equações utilizadas.

TAB. 3.15 Equações e condições de cálculo da tenacidade à fratura do SiC

Referência	Equação	Carga (N)	E	H	E/H
a	EQ. 3.20	2,9-196	-	EQ. 3.13	-
b	EQ. 3.21	4,9-294	Ultra-som	EQ. 3.13	Calculado
c	EQ. 3.21	98,1	Ultra-som	EQ. 3.13 (9,81N)	Calculado
d	EQ. 3.21	98,1	ND	ND	ND
e	EQ. 3.21	20-80	-	-	Knoop
f	EQ. 3.21	98,1	ND	ND	ND
g	EQ. 3.21	9,8-294	ND	ND	ND
h	EQ. 3.21	98,1	Ultra-som	EQ. 3.13 (9,81N)	Calculado
i	EQ. 3.21	5-200	ND	ND	ND
j	EQ. 3.21	98,1	-	-	Knoop
k	EQ. 3.22	5-300	ND	ND	ND

^a (MAGNANI, 2000, P. 495-500), ^b (ORANGE, 1987, p. 159-165), ^c (SCITI, 2001, p. 621-632), ^d (KIM, 1998, p. 3136-40), ^e (KIM, 1990, p. 1431-34), ^f (LEE, 1994, p. 5321-26), ^g (KIM, 1995, p. 3145-48), ^h (SCITI, 2000, p. 3849-55), ⁱ (PADTURE, 1994, p. 519-23), ^j (LEE, 1994, p. 1655-58), ^k (LIANG, 1990, p. 201-214)

As indentações realizadas para as medidas de dureza foram utilizadas para as medidas de tenacidade. As medidas foram realizadas imediatamente após a indentação para evitar as forças residuais de abertura de trinca (ANSTIS, 1981, p. 533-538, CHANTIKUL, 1981, p. 539-543).

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O uso de métodos estatísticos na análise de resultados experimentais tem como resultado o aumento da eficiência da pesquisa e a validação das conclusões obtidas (MONTGOMERY, 1997). Os resultados de porosidade aparente, dureza e tenacidade à fratura foram analisados estatisticamente por meio do programa Statistica 5.0, da Statsoft.

Considerando a tratamentos de um único fator e n réplicas, os valores y_{ij} correspondem aos valores experimentais da variável de resposta e podem ser expressos pela EQ. 3.24, conhecida como análise de variância univariável (CALADO, 2003):

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (3.24)$$

onde: μ é a média global,
 τ_i , o efeito do i -ésimo tratamento,
 ε_{ij} , o componente do erro

Os tratamentos podem ser, por exemplo, as diferentes temperaturas (ou quantidade de aditivos) de um único fator, a temperatura de sinterização (ou um dos aditivos) e a variável de resposta é o valor observado, como a densidade.

Uma vez determinadas as médias dos tratamentos, deve-se saber se há alguma diferença entre estes valores, com o uso das hipóteses estatísticas descritas pelas EQ. 3.25 e 3.26:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_a \quad (3.25)$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j, \text{ para pelo menos um par } (i, j) \quad (3.26)$$

onde: $\mu_i = \mu + \tau_i$ é a média do i-ésimo tratamento

Segundo a hipótese nula, EQ. 3.25, as médias dos tratamentos são iguais e de acordo com a hipótese alternativa, EQ. 3.26, existe pelo menos um par de médias que diferem significativamente.

Uma das formas de reportar os resultados do teste de hipótese é afirmar que a hipótese nula foi ou não rejeitada em um nível de significância específico, α . O nível adotado neste trabalho foi de 0,05. E uma das maneiras de rejeitar a hipótese nula é por meio do p-valor, calculado pelo programa. Para um p-valor menor do que 0,05 é possível afirmar, com um nível de 95% de confiança, que há diferenças significantes entre pelos menos duas médias dos tratamentos.

A determinação das diferenças significantes entre as médias é realizada pelo método LSD (“least significance difference” – mínimas diferenças significantes). Este método compara o módulo das diferenças observadas entre cada par de médias dos tratamentos com o valor LSD, também calculado pelo programa. Caso seja maior, então é possível afirmar que as médias diferem significativamente, com 95% de confiança.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ASPECTOS GERAIS

Este capítulo seguirá a ordem de realização dos métodos experimentais descritos no capítulo 3, exceto as propriedades físicas, apresentadas na seção 4.3, que mostrarão inicialmente as fases cristalinas e a microestrutura. Para facilitar a comparação entre as propriedades dos pós como recebidos e dos processados, as caracterizações, descritas na seção 4.2, apresentarão ambos os resultados.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.2.1 REOLOGIA

Nesta seção estão mostrados os resultados de reologia mais relevantes, descritos por LIMA et al. (2005).

A FIG. 4.1 apresenta a variação da viscosidade aparente com o percentual de sólidos em volume. O SiC apresentou um comportamento pseudoplástico, caracterizado pela diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. Com 10% em volume de teor de sólidos já ocorre uma queda de duas ordens de grandeza na viscosidade com a taxa de cisalhamento, o que indica a presença de aglomerados fortes (OLIVEIRA, 2000, RAO, 1999, p. 223-230). A gradual destruição dos aglomerados torna a viscosidade fortemente dependente da taxa de cisalhamento e dá origem ao comportamento pseudoplástico (OLIVEIRA, 2000).

É importante ressaltar que o comportamento dilatante, caracterizado pelo aumento da viscosidade com a taxa de cisalhamento, é causado pela presença de aglomerados muito fortes na suspensão (OLIVEIRA, 2000). Embora estes aglomerados ainda permitam um fluxo de líquido relativamente fácil a baixas taxas de cisalhamento, o aprisionamento de líquido em seus poros internos torna difícil o fluxo em taxas intensas. Assim, os aglomerados não podem ser destruídos, o que resulta em um aumento da viscosidade. Desta forma, as partículas de SiC apresentaram aglomerados fortes, mas não o suficiente para resultar em um comportamento dilatante.

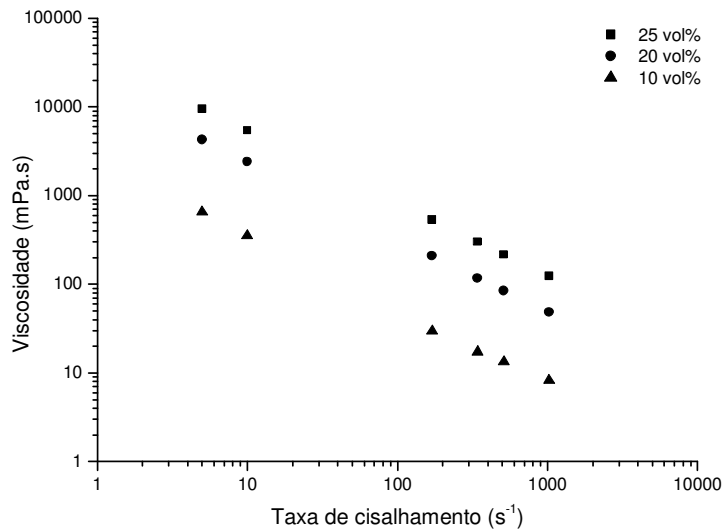


FIG. 4.1 Variação da viscosidade aparente com o percentual de sólidos

A equação de estado reológico que descreve o comportamento do SiC desta pesquisa é a da Lei de Potência com limite de escoamento, ou de Herschel-Bulkley (REED, 1994), descrito pela EQ. 4.1.

$$\tau = \tau_Y + K \dot{\gamma}^n \quad (4.1)$$

onde: τ é a tensão de cisalhamento,
 τ_Y , o limite de escoamento,
 K , uma constante,
 $\dot{\gamma}$, a taxa de cisalhamento,
 n , o índice de fluxo

A tixotropia, redução da viscosidade aparente (ou tensão de cisalhamento) com o tempo, em suspensões submetidas a uma taxa de cisalhamento constante, é freqüentemente observada em fluidos pseudoplásticos, em virtude da lenta destruição dos aglomerados (OLIVEIRA, 2000). O SiC apresentou um comportamento tixotrópico mais acentuado para as maiores concentrações e taxas de cisalhamento, como pode ser visto na FIG. 4.2. Este gráfico apresenta o comportamento de cada concentração, sendo o limite superior e inferior as taxas de 1022 e 5 s⁻¹.

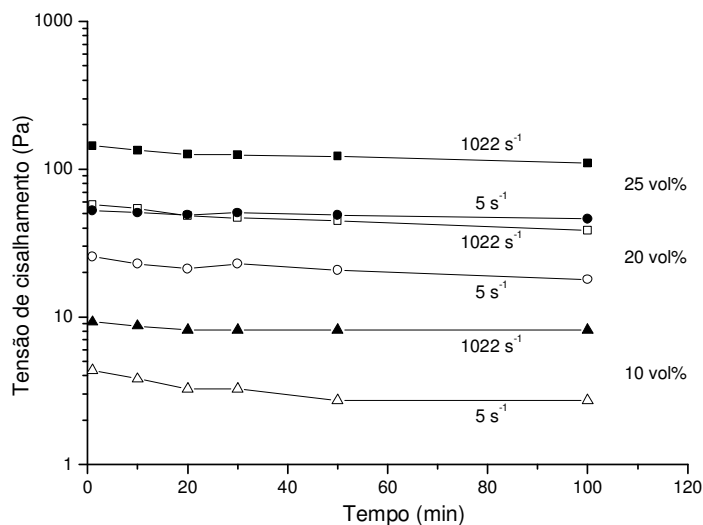


FIG. 4.2 Redução da tensão de cisalhamento com o tempo

O comportamento tixotrópico também pode ser observado pelas medidas de limite de escoamento e índice de fluxo, mostradas nas FIG. 4.3 e 4.4, respectivamente. O limite de escoamento diminui com o tempo na concentração de 25% e é praticamente constante nas demais. E embora o aumento de índice de fluxo seja perceptível para as três soluções, os valores se sobrepõem para as concentrações de 10 e 20%.

A FIG. 4.5 apresenta as medidas de viscosidade aparente desta pesquisa e os resultados da literatura, para fins de comparação. Os limites superior e inferior do gráfico correspondem às medidas após intervalo de 1 min na taxa de cisalhamento de 5 s^{-1} e após 100 min na taxa de 1022 s^{-1} . Neste gráfico, o aumento de viscosidade com a concentração de sólidos é exponencial para ambas as taxas. Este importante resultado serviu como apoio para a determinação da concentração volumétrica mais adequada para a moagem do SiC desta pesquisa em moinho de bolas, como será apresentado ao fim desta seção.

O aumento da concentração favorece a atuação de forças atrativas de Wan der Waals e a formação de aglomerados, com o conseqüente aumento de viscosidade e limite de escoamento (OLIVEIRA, 2000, REED, 1994). Os resultados apresentados estão de acordo com a literatura, pois indicam que o acréscimo do teor de sólidos possui um efeito marcante no comportamento reológico das suspensões. Além disto, apontam para um comportamento distinto do limite de escoamento e índice de fluxo na concentração de 25%.

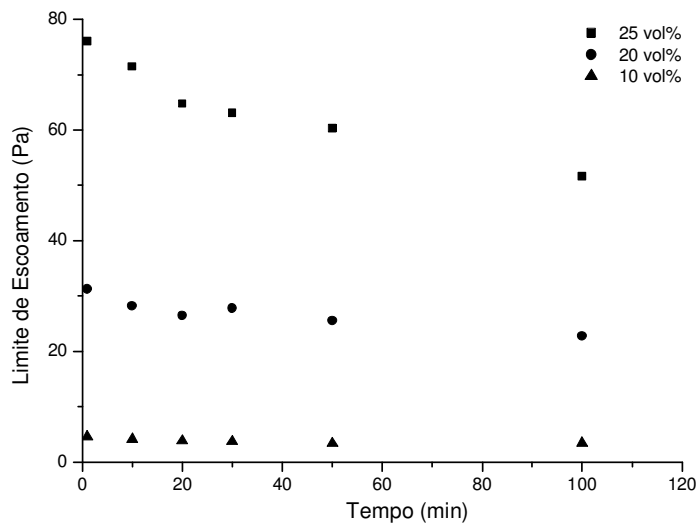


FIG. 4.3 Redução do limite de escoamento com o tempo

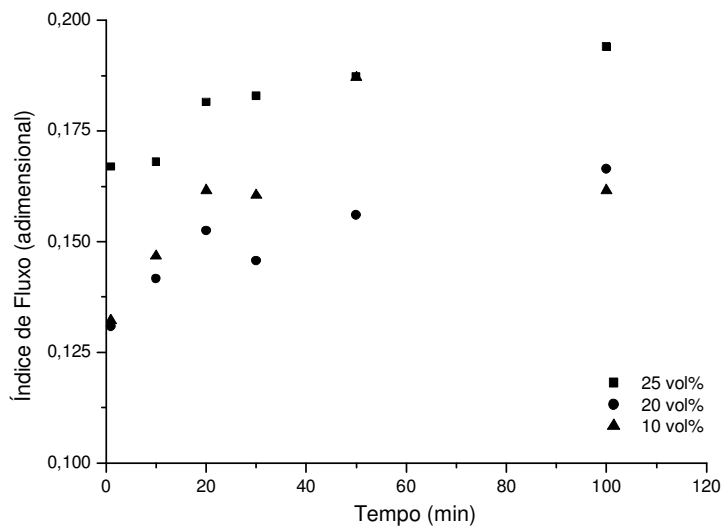


FIG. 4.4 Aumento do índice de fluxo com o tempo

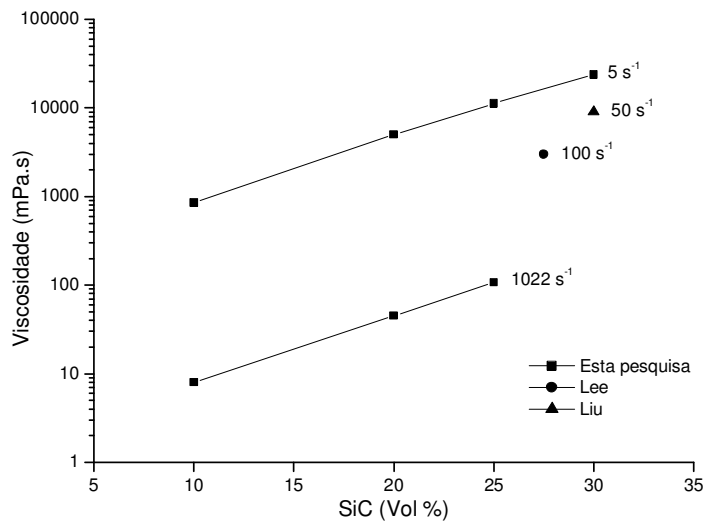


FIG. 4.5 Aumento da viscosidade aparente com a concentração de sólidos

O estudo reológico permitiu determinar que o volume de 20% seja um limite eficaz de destruição dos aglomerados por meio de cisalhamento, tendo em vista 2 aspectos. Um deles é o comportamento distinto do limite de escoamento e do índice de fluxo quando o percentual de sólidos aumenta de 20 para 25%. Enquanto o limite de escoamento praticamente não varia nos percentuais de 10 e 20%, o índice de fluxo se sobrepõe para ambos os percentuais. O outro é o aumento exponencial da viscosidade com o teor de sólidos. Em consequência, este valor foi empregado na moagem das misturas SO e SE.

4.2.2 FASES CRISTALINAS

As fases cristalinas presentes nos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 foram, respectivamente, o corundum (ICSD 01-088-0826) e a cúbica (ICSD 00-041-1105) e estão mostradas nas FIG. 4.6 e 4.7. Os difratogramas apresentaram o perfil de difração típico das fases e desta forma, todos os picos foram identificados. Este resultado é compatível com a alta pureza dos pós, acima de 99,4%.

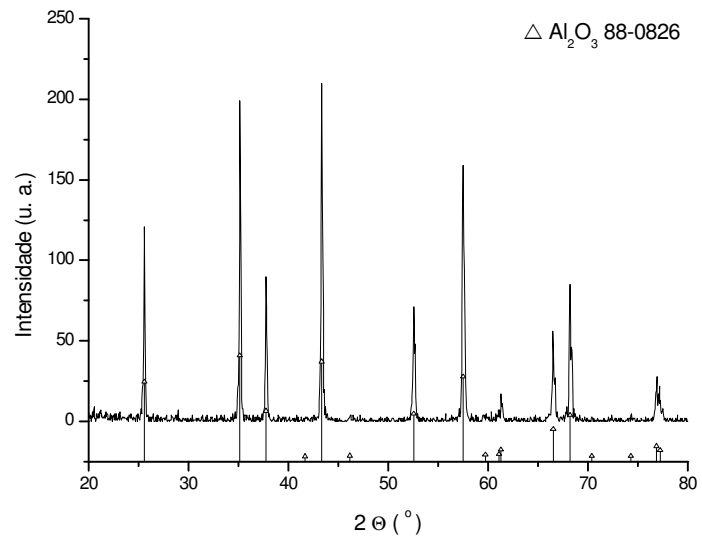


FIG. 4.6 Difratoograma do Al_2O_3

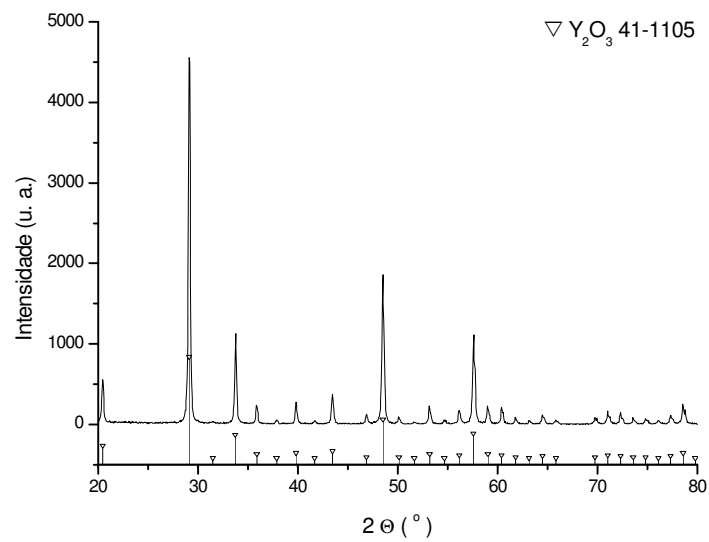


FIG. 4.7 Difratoograma do Y_2O_3

4.2.3 ÁREA SUPERFICIAL

A FIG. 4.8 apresenta a variação da área superficial com o tempo de moagem dos aditivos AYO e AYE e dos pós iniciais de SiC, Al₂O₃ e Y₂O₃. De acordo com o gráfico, 1 min de moagem não foi suficiente para promover o aumento da área superficial do aditivo AYO, o que somente foi realizado com 30 min de moagem. No entanto, o aumento de área superficial do aditivo AYE foi menor para os mesmos tempos de moagem.

A FIG. 4.9 apresenta a derivada das curvas de área superficial dos aditivos. É possível verificar que a variação da área do aditivo AYO em relação ao tempo tende a estabilizar em 120 min, o que indica que este tempo está próximo do limite de eficiência da moagem deste aditivo. Os valores decrescentes da derivada do aditivo AYE, por outro lado, indicam que este limite ainda não havia sido atingido em 120 min. A análise e discussão dos valores de área superficial será complementada à luz dos resultados de tamanho de partícula e morfologia, nas seções 4.2.4 e 4.2.5, respectivamente.

A TAB. 4.1 apresenta os valores mostrados nos gráficos, exceto o valor do SiC, apresentado na TAB. 4.3.

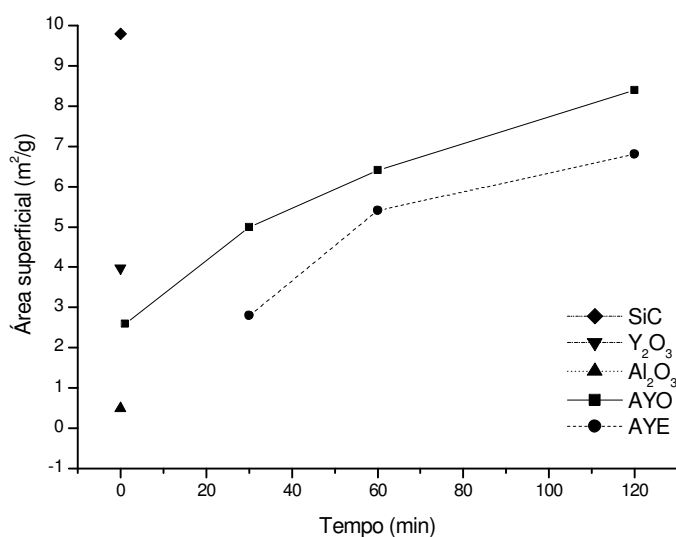


FIG. 4.8 Área superficial dos aditivos e dos pós iniciais

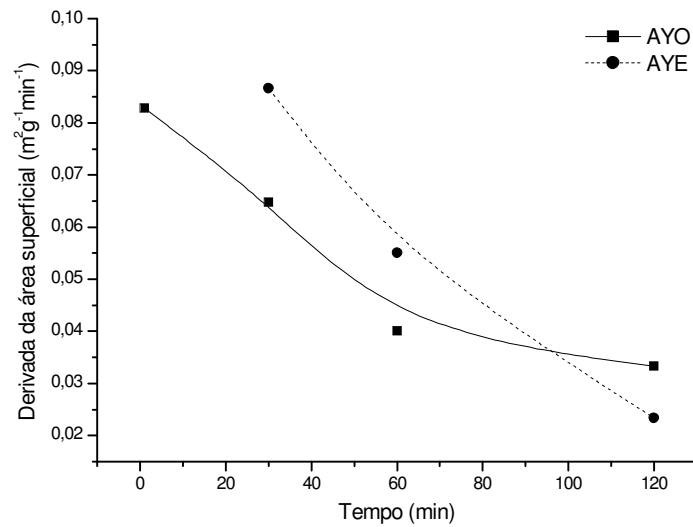


FIG. 4.9 Derivada da área superficial dos aditivos

TAB. 4.1 Valores de área superficial e derivada dos aditivos e dos pós iniciais

Composto	Tempo (min)	Área superficial (m ² /g)	Derivada (10 ⁻² m ² .g ⁻¹ .min ⁻¹)
Al ₂ O ₃	-	0,50	-
Y ₂ O ₃	-	3,97	-
AYO	1	2,60	8,27
	30	5,00	6,47
	60	6,40	4,00
	120	8,40	3,33
AYE	30	2,80	8,67
	60	5,40	5,55
	120	6,80	2,33

4.2.4 TAMANHO DE PARTÍCULA

A FIG. 4.10 apresenta o tamanho de partícula em 90, 50 e 10% passante (d_{90} , d_{50} e d_{10}) para o SiC, Al₂O₃ e Y₂O₃. A TAB. 4.2 mostra os valores passantes dos pós como recebidos e dos aditivos AYO e AYE em função do tempo de moagem.

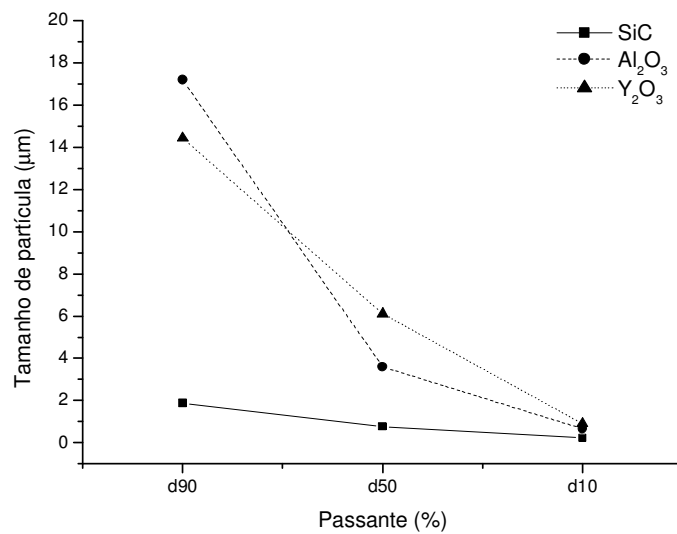


FIG. 4.10 Tamanho de partícula em função do percentual passante dos pós como recebidos

TAB. 4.2 Distribuição de tamanho de partícula

Composto	Tempo (min)	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
SiC	-	0,22	0,77	1,87
Al ₂ O ₃	-	0,67	3,59	17,19
Y ₂ O ₃	-	0,90	6,11	14,43
AYO	1	0,63	2,53	7,91
	30	0,60	1,28	3,33
	60	0,47	1,05	1,96
	120	0,43	0,99	2,02
AYE	30	0,41	0,94	1,73
	60	0,36	0,85	1,60
	120	0,23	0,64	1,36
SO3	60	0,22	0,74	1,78

O valor medido de d_{99} do SiC ($4,01 \mu\text{m}$), foi o dobro do fornecido pelo fabricante, como citado no item 3.2.1. A comparação entre os percentuais passantes do Al_2O_3 e Y_2O_3 medidos e os valores fornecidos (itens 3.2.2 e 3.2.3) também apresenta diferenças significativas, geralmente para maior. A discrepância entre os resultados pode ser devido aos métodos utilizados pelos fabricantes, os quais não foram informados.

A FIG. 4.11 apresenta a distribuição granulométrica do aditivo AYO com diferentes tempos de moagem, em minutos, e dos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 . Observa-se uma diminuição progressiva dos tamanhos correspondentes aos volumes passantes, a partir de 1 min, o que também pode ser verificado na TAB. 4.2. É possível ainda constatar que ocorre um ponto de pivotamento entre as curvas de 60 e 120 min, sugerindo um limite de moabilidade para este material, nas condições utilizadas (MATOS, 2002). O ponto de pivotamento, indicado por setas, corresponde a aproximadamente d_{86} , com tamanho de partícula $1,8 \mu\text{m}$. Conforme pode ser verificado na FIG. 4.12 e na TAB. 4.2, os valores de d_{90} e d_{50} para ambos os tempos tendem a estabilizar e podem constituir indícios do limite citado. Os valores de d_{10} apresentam uma variação muito reduzida.

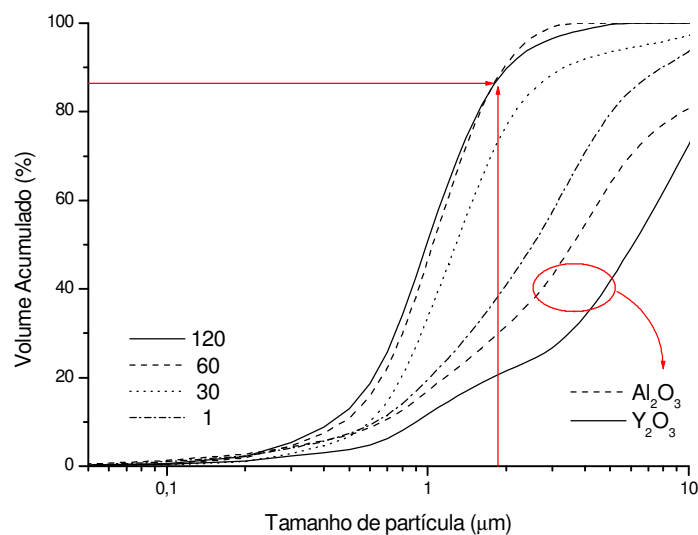


FIG. 4.11: Distribuição granulométrica do aditivo AYO com diferentes tempos de moagem, em min

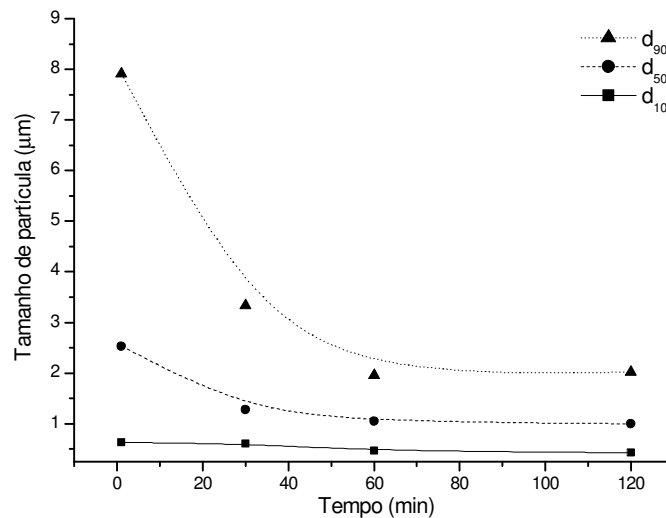


FIG. 4.12: Tamanho de partícula em função do percentual passante do aditivo AYO

A FIG. 4.13 apresenta a distribuição granulométrica do aditivo AYE com diferentes tempos de moagem, em minutos. Observa-se uma diminuição progressiva dos tamanhos correspondentes aos volumes passantes, o que também pode ser verificado na TAB. 4.2. É possível ainda constatar que o afastamento entre as curvas correspondentes aos tempos de 60 e 120 min sugere que um aumento do tempo de moagem poderia promover uma diminuição ainda maior do tamanho de partícula. Conforme pode ser verificado na FIG. 4.14 e na TAB. 4.2, as diferenças entre os valores passantes para ambos os tempos ainda são relevantes.

A FIG. 4.15 mostra a distribuição granulométrica do SiC, dos aditivos com 120 min de moagem e da mistura SO₃, cujos valores passantes estão apresentados na TAB. 4.2. A distribuição da mistura está praticamente superposta à do SiC. Considerando os maiores tamanhos passantes do aditivo AYO em relação ao SiC e o volume adicionado de 11,61% (TAB. 3.9), é possível verificar que os 60 min de moagem da mistura SO₃ teve uma significativa influência na redução do tamanho de partícula.

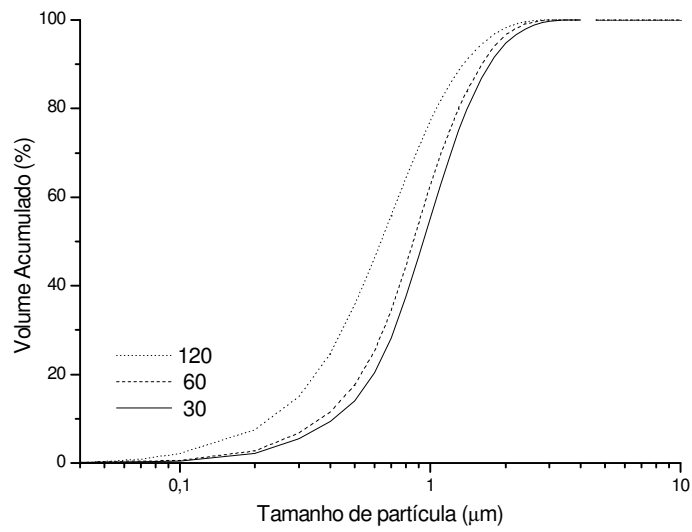


FIG. 4.13: Distribuição granulométrica do aditivo AYE com diferentes tempos de moagem, em min

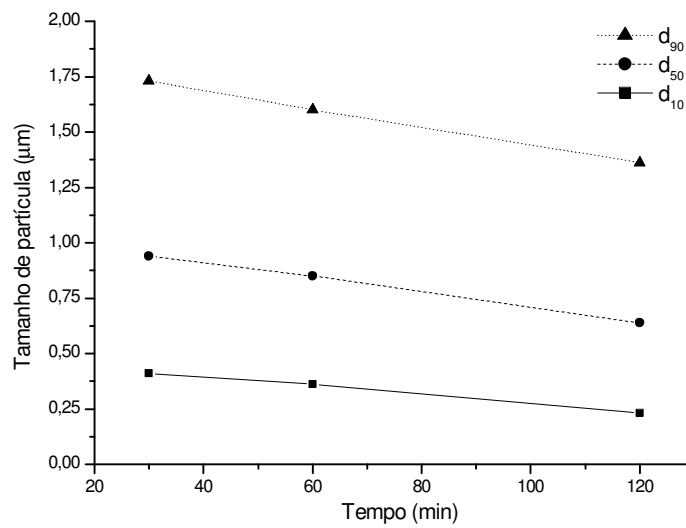


FIG. 4.14: Tamanho de partícula em função do percentual passante do aditivo AYE

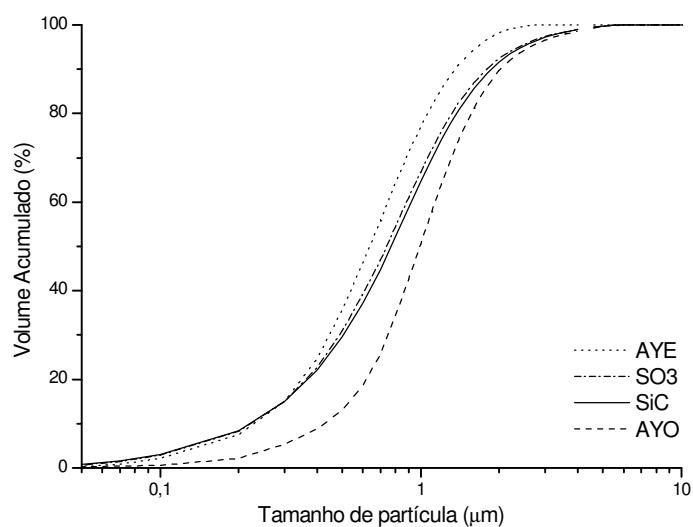


FIG. 4.15: Distribuição granulométrica do SiC, dos aditivos e da mistura SO3

A TAB. 4.3 apresenta as características dos pós utilizados em diversas pesquisas de sinterização do SiC com Al_2O_3 e Y_2O_3 e os deste trabalho. O tamanho médio de partículas do SiC desta tese é cerca de 35% maior do que a média dos valores encontrados na literatura, $0,57 \mu\text{m}$. O tamanho de partículas dos aditivos está dentro da faixa aplicada, assim como a pureza do Y_2O_3 . A pureza do SiC e do Al_2O_3 , por outro lado, encontram-se no limite inferior dos valores utilizados, respectivamente 97,50% e 99,00%.

Os resultados de área superficial e de tamanho de partícula concordam entre si parcialmente. De acordo com o primeiro, a moagem do aditivo AYO foi mais eficaz do que a moagem do aditivo AYE, por promover um maior aumento da área superficial (FIG 4.8 e 4.9 e TAB. 4.1). Entretanto, conforme os resultados de tamanho de partícula, a moagem do aditivo AYE foi mais eficiente (FIG. 4.15 e TAB. 4.2). Esta discrepância entre os resultados pode ser devido à aglomeração das menores partículas. Enquanto na técnica de difração de laser os aglomerados são medidos como uma única partícula, na técnica de adsorção de N_2 as moléculas são capazes de penetrar nos aglomerados e fornecer um valor mais preciso. Porém, se estes aglomerados não forem quebrados, se comportam quase que como uma partícula única na sinterização.

TAB. 4.3 Características dos pós iniciais de diversas pesquisas

Referência	Área superficial SiC (m ² /g)	d ₅₀ (µm)			Pureza (%)		
		SiC	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiC	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
a	ND	ND	ND	ND	98,8	ND	ND
b	ND	0,21 0,48	0,50	1,00	> 99,00	> 99,00	> 99,00
c	11,59	0,72	< 0,30	3,5-4,3	≥ 97,50	99,99	99,99
d	ND	0,60	0,50	0,80	98,00	ND	ND
e	11,60 42,00	0,72 ND	0,10	0,70	≥ 97,50	99,70	> 99,95
f	15,00	0,43	ND	ND	98,10	99,90	99,90
g	9-11	0,70	0,3-0,5	0,70	ND	> 99,99	> 99,95
h	ND	0,48	0,50	1,00	> 99,00	> 99,00	> 99,00
i	11,50	0,68	2,36	2,31	98,71	ND	ND
j	13,00	0,60	0,3-0,6	0,25	> 99,00	> 99,80	> 99,80
k	14,20	0,45	0,32	0,36	ND	> 99,99	> 99,95
l	ND	0,60	0,3-0,5	ND	98,90	> 99,90	> 99,90
m	11,60 42,00	0,72 ND	0,10	0,70	98,00	99,70	> 99,95
Esta tese	9,79	0,77		0,64 0,99	97,72	99,4	99,9

^a (SAMANTA, 2000, p. 831-838), ^b (LEE, 2004, p. 151-156), ^c (MAGNANI, 2000, p. 495-500), ^d (SHE, 1999, p. 139-142), ^e (SCITI, 2001, p. 621-632), ^f (KIM, 1998, p. 3136-40), ^g (YE, 1999, p. 481-487), ^h (LIU, 1996, p. 101-106), ⁱ (SANTOS, 2003), ^j (GRANDE, 1997, p. 1047-52), ^k (LIDÉN, 1995, p. 1761-68), ^l (KIM, 1990, p. 1431-34), ^m (SCITI, 2000, p. 3849-3855)

Além disto, partículas com muitas porosidades ou irregularidades também podem levar à oposição de resultados, ou seja, grande tamanho médio de partícula e grande área superficial, como é o caso do Y_2O_3 utilizado nesta pesquisa. As TAB. 4.1 e 4.2 permitem comparar ambos os resultados entre o Y_2O_3 e o Al_2O_3 e verificar que o primeiro possui área superficial e tamanho médio de partícula maiores do que o segundo.

Quanto ao limite de eficiência de moagem, os resultados de área superficial e de tamanho de partícula apontam na mesma direção. Ou seja, indicam um limite de moabilidade para o aditivo AYO com o tempo de moagem de 120 min e a necessidade de um tempo maior para aumentar a eficiência de moagem do aditivo AYE.

4.2.5 MORFOLOGIA

O SiC, mostrado na FIG. 4.16 sob aumento de 10.000 X, apresenta partículas de tamanho variável, inclusive submicrométricas. As partículas possuem aspecto poligonal irregular. Algumas, com grandes ângulos formados entre as faces, apresentam arestas pontiagudas.

As análises de morfologia do SiC caracterizam uma microestrutura compatível com os resultados de grande área superficial (TAB. 4.2) e tamanho médio de partícula submicrométrico (TAB. 4.3).

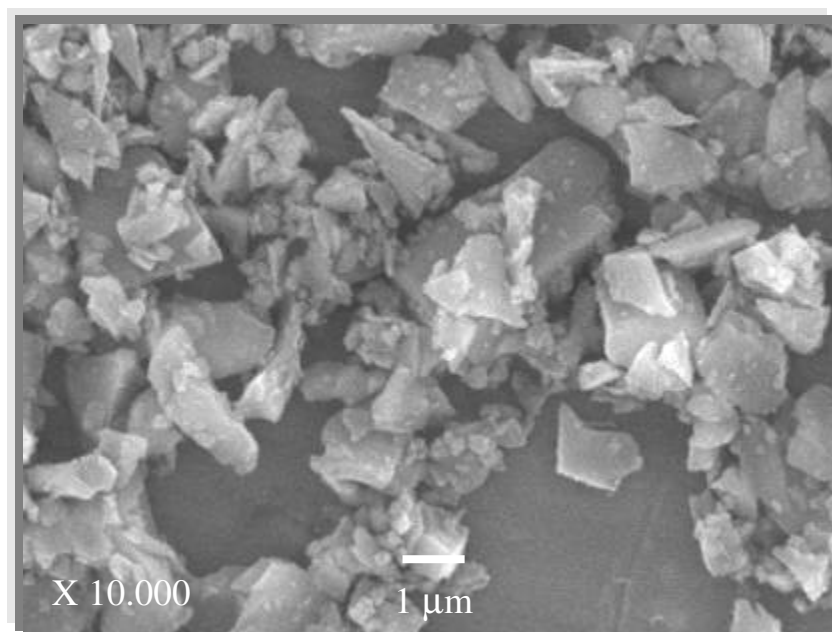


FIG. 4.16 Micrografia do SiC como recebido

O Al_2O_3 está apresentado na FIG. 4.17, com aumento de 10.000 X. As partículas possuem um formato poligonal regular, com faces definidas e tamanho micrométrico variável.

As FIG. 4.18 e 4.19 mostram a mesma região de partículas de Y_2O_3 sob aumentos de 5.000 e 10.000 X, respectivamente. As partículas apresentam tamanho micrométrico, com aspecto irregular e ao contrário das demais, reentrâncias abertas.

As micrografias do Al_2O_3 e do Y_2O_3 permitem uma importante observação. As suas imagens caracterizam uma morfologia compatível com os resultados de área superficial (TAB. 4.2) e tamanho médio de partícula (TAB. 4.3). As partículas de Y_2O_3 apresentam irregularidades que justificam a maior área superficial em relação ao Al_2O_3 , apesar do maior tamanho médio de partícula.

Os aditivos AYO e AYE, ambos com 120 min de moagem, são mostrados comparativamente nas FIG. 4.20 e 4.21 e nas FIG. 4.22 e 4.23, sob aumentos de 10.000 e 20.000 X, respectivamente. É possível verificar a redução do tamanho médio de partícula do aditivo AYO em relação aos pós iniciais de Al_2O_3 e Y_2O_3 .

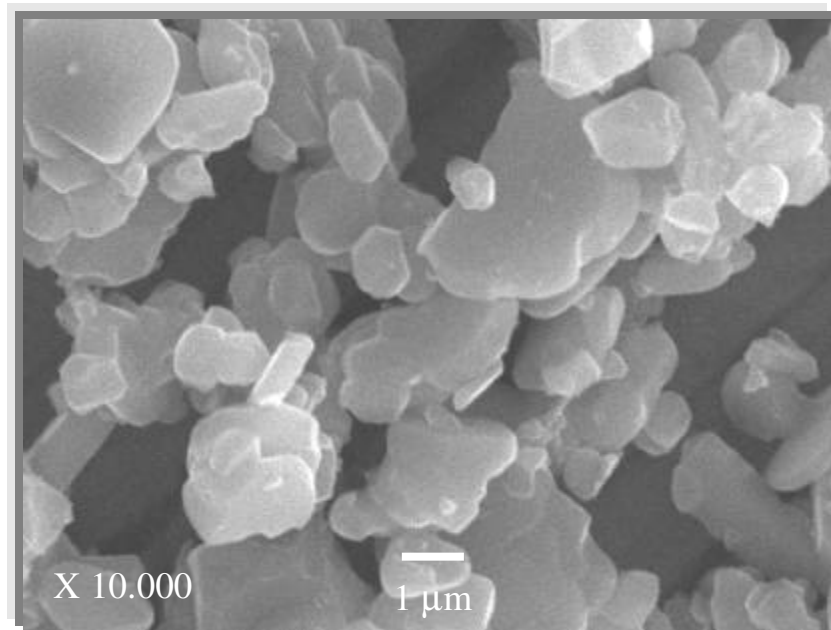


FIG. 4.17 Micrografia do Al_2O_3 como recebido

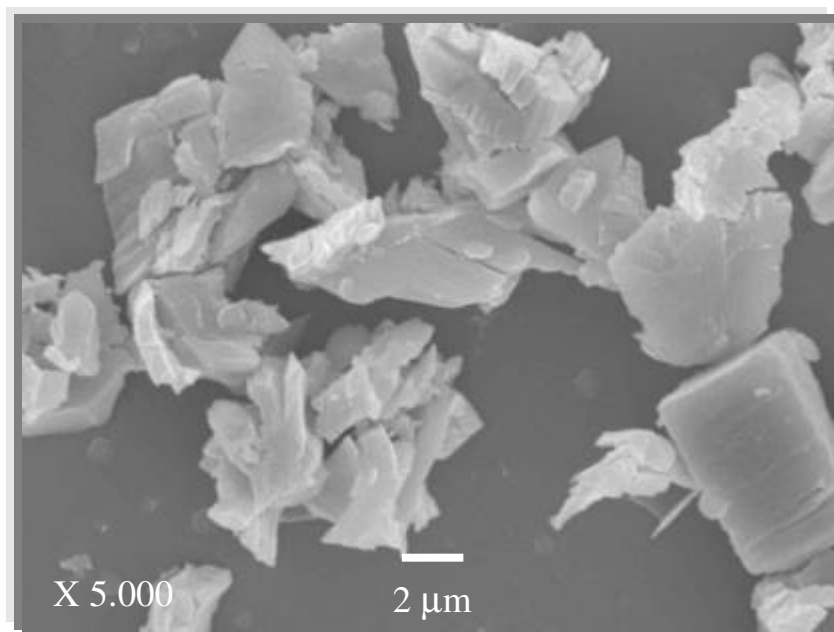


FIG. 4.18 Micrografia do Y₂O₃ como recebido, com 5.000 X de aumento

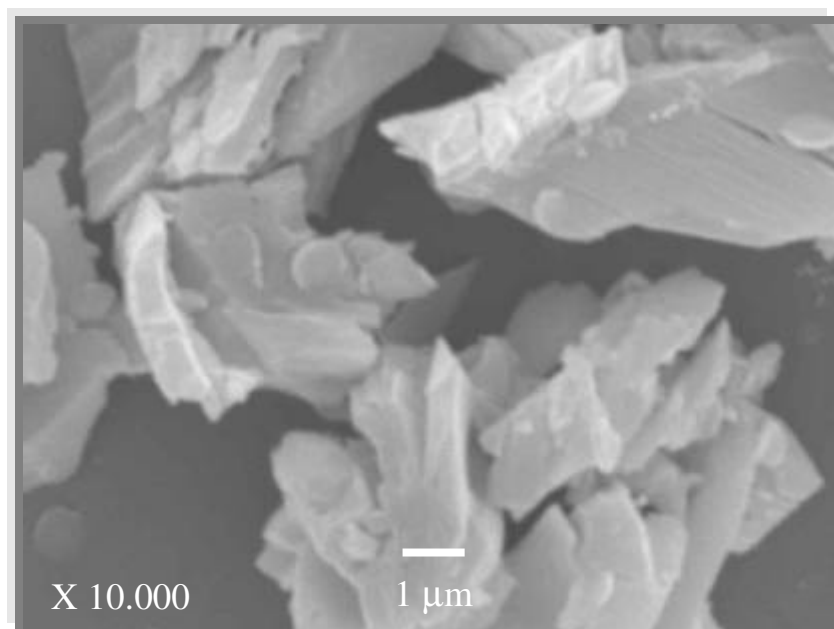


FIG. 4.19 Micrografia do Y₂O₃ como recebido; mesma região da FIG. 4.18, com 10.000 X de aumento

O aditivo AYO apresenta partículas submicrométricas de formato muito irregular, com diversas razões de aspecto e arestas arredondadas. Cabe ressaltar que as irregularidades dos pós iniciais foram preservadas. O aditivo AYE, por outro lado, mostra partículas submicrométricas com formato bem menos irregular, arestas mais arredondadas e razão de aspecto próxima a 1. A faixa de distribuição de tamanho de partículas é menor do que a do aditivo AYO, cujas menores partículas aparentemente são ainda menores do que as do aditivo AYE.

Desta forma, as micrografias comprovam a existência de partículas finas no aditivo AYO cuja aglomeração seria responsável pelos resultados discrepantes de área superficial e tamanho médio de partícula entre ambos os aditivos. Estes resultados podem ser também originados do formato irregular de suas partículas e de porosidades ainda existentes nas partículas de Y_2O_3 .

As FIG. 4.24 (a) e (b) apresentam as partículas do aditivo AYE (com 120 min de moagem) em MET, sob aumento de 40.000 e 80.000 X, respectivamente, e as FIG 4.25 a 4.28, os espectros de EDS das partículas numeradas. O pequeno contraste observado nas partículas são atribuídos à diferenças pontuais de espessura. Os espectros de EDS permitem identificar que a partícula número 1 é Al_2O_3 e as demais (2, 3 e 4), YAG. A morfologia não permitiu estabelecer diferenças entre as partículas de Al_2O_3 e YAG. Entretanto, a ausência de contraste de fases e os resultados de EDS permitem definir que tratam-se de partículas homogêneas e distintas. Com o uso do MET, foi possível constatar que as partículas não são formadas por lamelas eutéticas (Al_2O_3 e YAG), mas por uma única fase. Este resultado é válido para a observação do pó, por meio da técnica de produção utilizada. A ausência de outras fases foi confirmada por Rietveld, como será observado na seção 4.3.1.1, item c.

4.2.6 DENSIDADE APARENTE

A TAB. 4.4 apresenta os valores de densidade teórica (ρ_t , ver TAB. 3.4, 3.8 e 3.9) e densidade aparente (ρ_a), medida por picnometria, dos pós utilizados nesta tese, assim como a sua diferença percentual em valor absoluto. A densidade do SiC foi apresentada no item 3.4.2. As densidades teórica (ρ_t) e aparente (ρ_a) são similares, com uma diferença média de 1,95%.

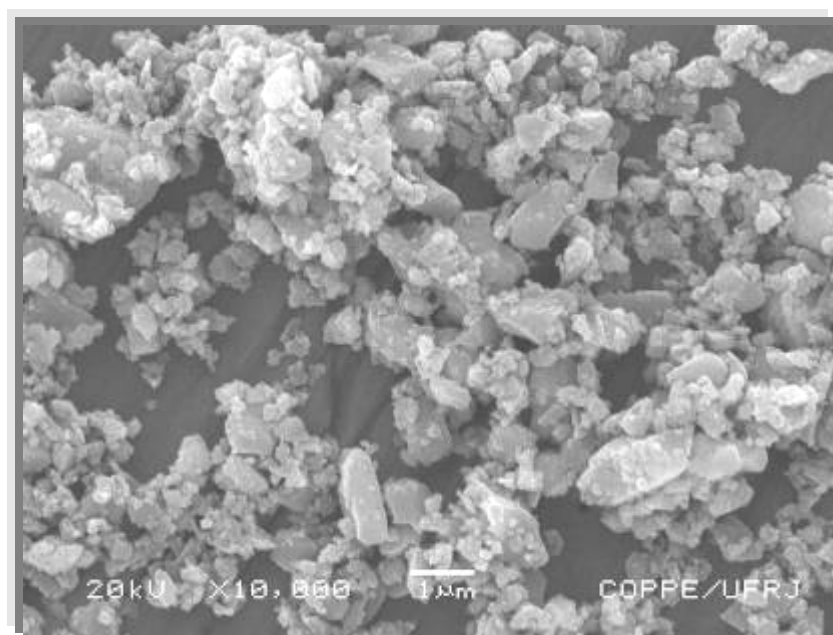


FIG. 4.20 Micrografia do aditivo AYO, com 10.000 X de aumento e após 120 min de moagem

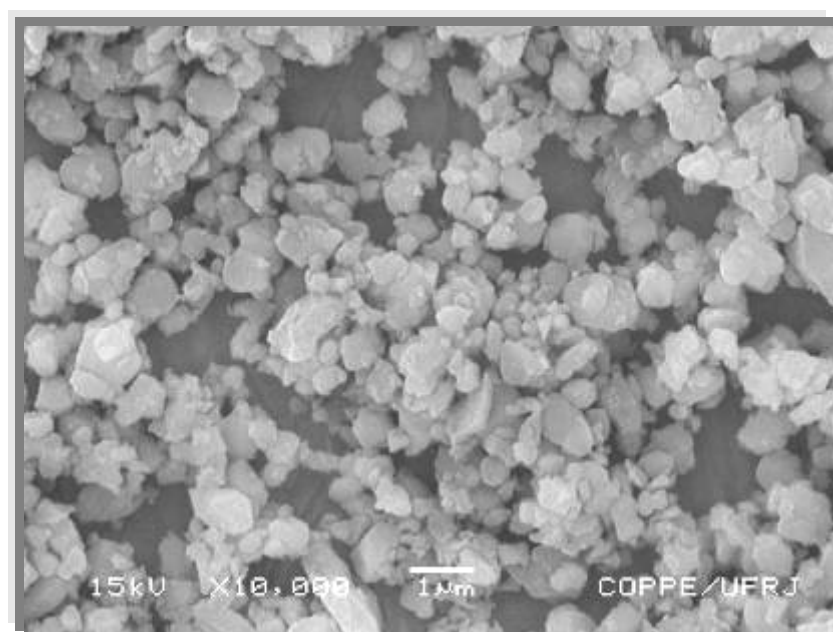


FIG. 4.21 Micrografia do aditivo AYE, com 10.000 X de aumento e após 120 min de moagem

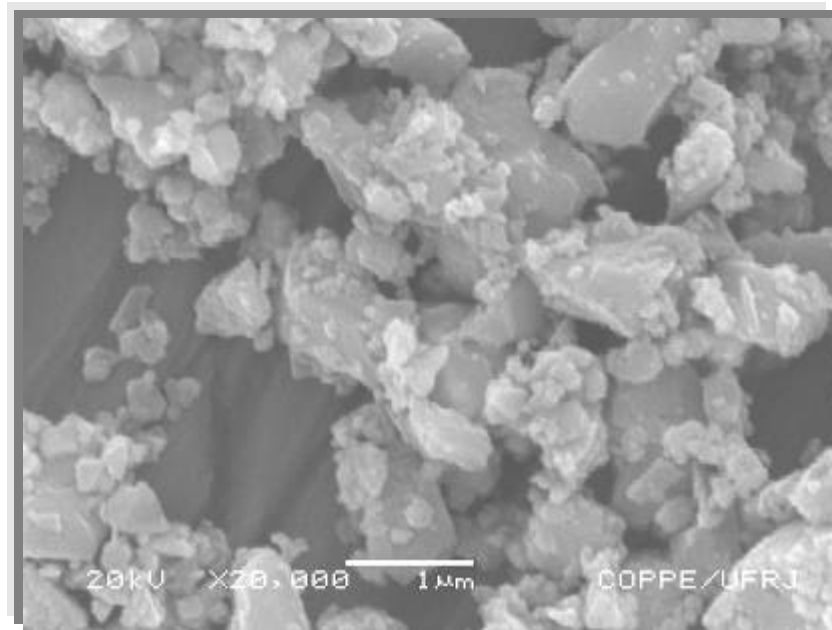


FIG. 4.22 Micrografia do aditivo AYO; mesma região da FIG. 4.20, com 20.000 X de aumento e após 120 min de moagem

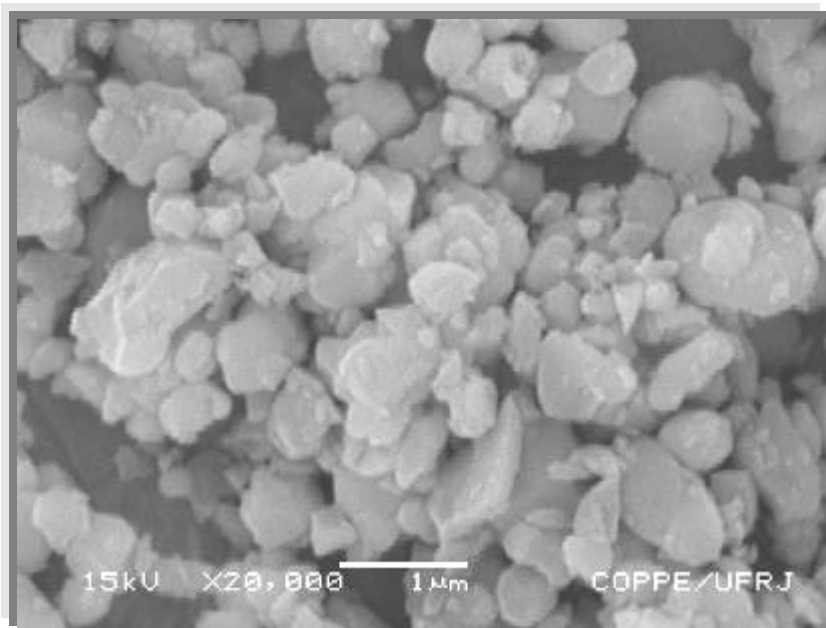


FIG. 4.23 Micrografia do aditivo AYE; mesma região da FIG. 4.21, com 20.000 X de aumento e após 120 min de moagem

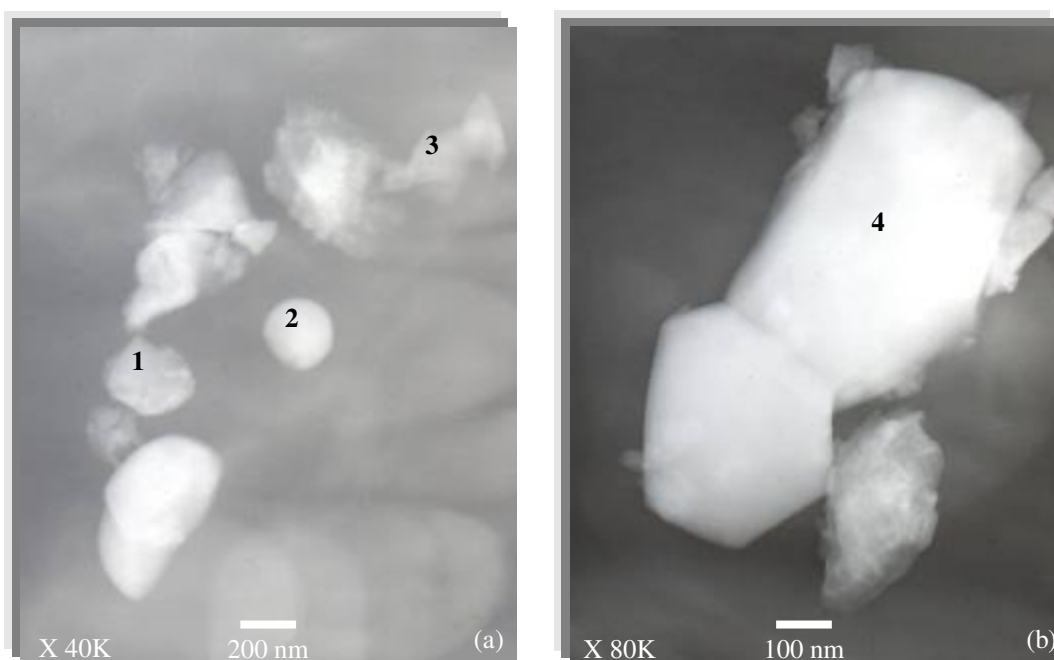


FIG. 4.24 (a) e (b) Micrografias de MET do aditivo AYE, com 40.000 e 80.000 X de aumento, respectivamente

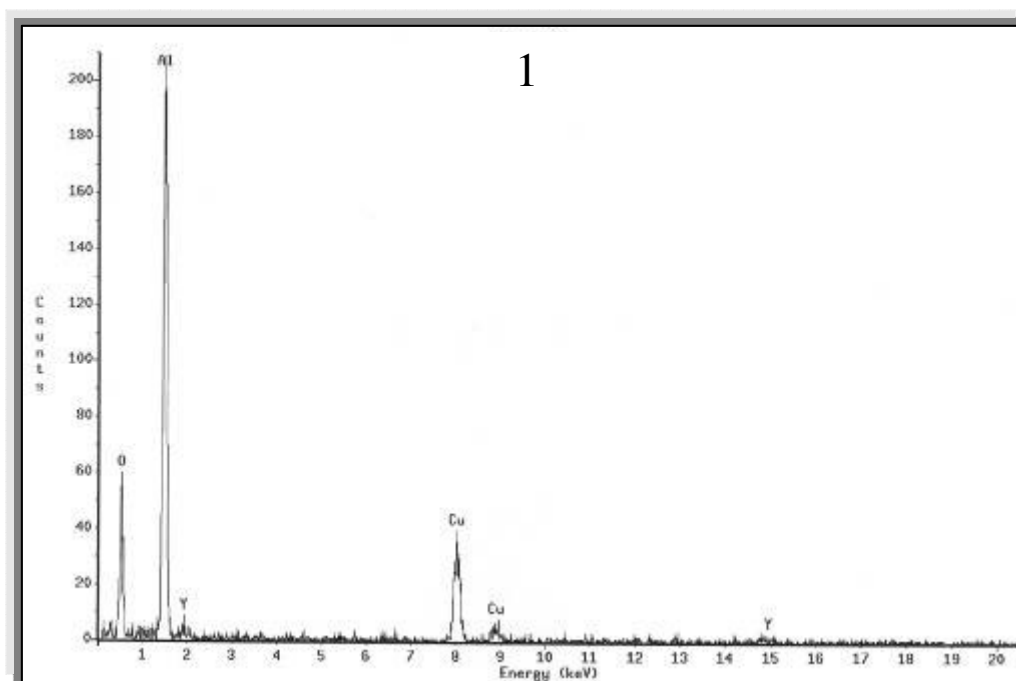


FIG. 4.25 Espectro de EDS da partícula 1

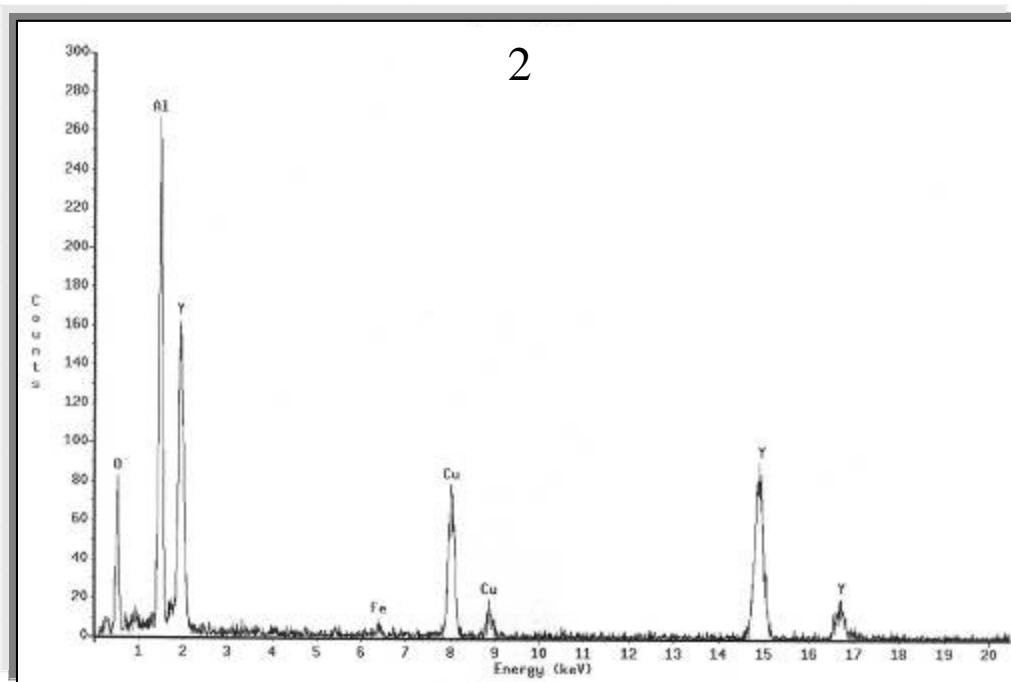


FIG. 4.26 Espectro de EDS da partícula 2

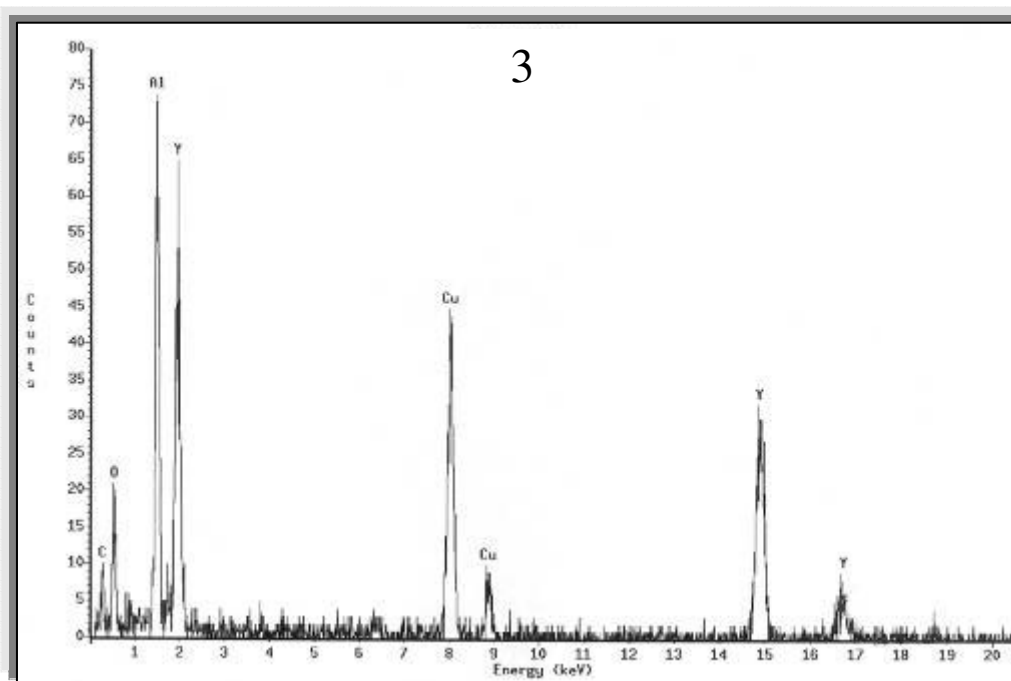


FIG. 4.27 Espectro de EDS da partícula 3

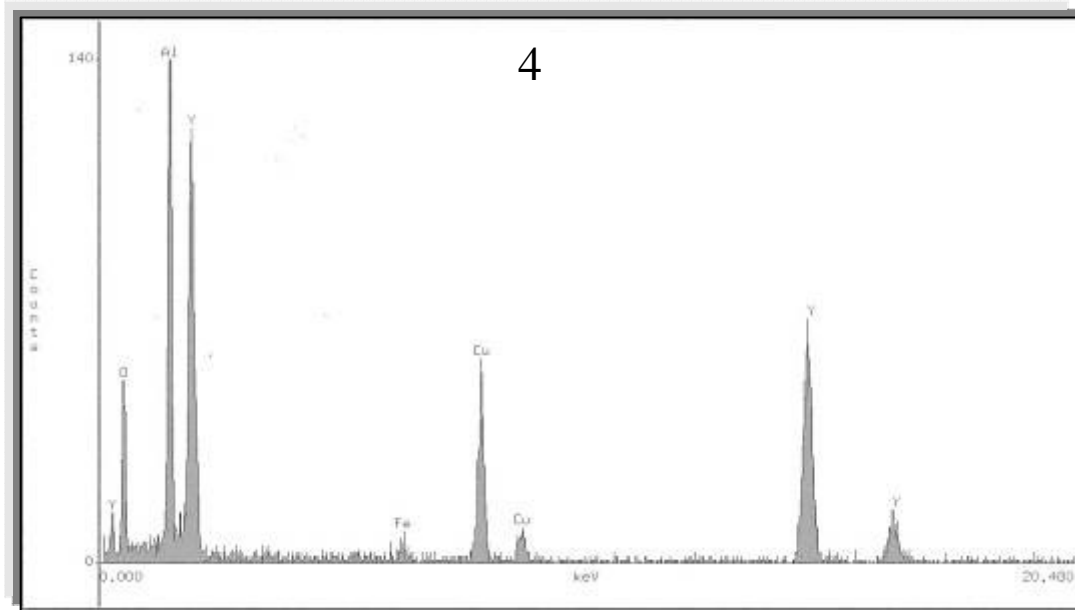


FIG. 4.28 Espectro de EDS da partícula 4

A maior diferença foi observada para o SiC, provavelmente pela fato da quantidade de impurezas mais densas do que o SiC, tais como o Al_2O_3 ou o Fe_2O_3 , ser maior do que a informada pelo fabricante (TAB 3.1). Os valores medidos situaram-se acima dos calculados, exceto para o aditivo AYE.

4.2.7 DENSIDADE DOS CORPOS VERDES

Os resultados de densidade dos corpos verdes estão mostrados na TAB. 4.5. Os valores se situaram entre 52 e 55%, dentro da faixa verificada na literatura (TAB. 3.12 e seção 3.4.3). Normalmente, uma alta densidade a verde irá resultar em alta densidade do produto sinterizado, pois haverá um menor volume de poros a ser eliminado (BARSOUM, 1997).

TAB. 4.4 Densidade teórica (ρ_t) e aparente (ρ_a) dos pós (g/cm^3)

Composto	ρ_t	ρ_a	DP* ($\times 10^2$)*	Diferença (%)
SiC	3,19	3,30	0,56	3,40
Al ₂ O ₃	3,97	4,08	1,73	2,74
Y ₂ O ₃	5,03	5,13	0,68	2,02
AYO	4,30	4,31	0,36	0,36
AYE	4,33	4,29	0,13	0,88
SO1	3,25	3,32	0,31	2,13
SO2	3,29	3,36	0,17	2,10
SO3	3,34	3,43	0,41	2,84
SE1	3,25	3,30	0,29	1,33
SE2	3,30	3,35	0,04	1,66
SE3	3,34	3,41	0,08	1,97

* Desvio padrão

TAB. 4.5 Densidade dos corpos verdes

Composto	Densidade (%)	DP
SO1	52,25	0,44
SO2	53,72	1,46
SO3	53,07	0,19
SE1	53,90	1,29
SE2	54,63	2,22
SE3	54,49	1,54

4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

4.3.1 FASES CRISTALINAS

4.3.1.1 MÉTODO DE RIETVELD

a) Aspectos gerais

O APÊNDICE 1 apresenta os difratogramas de saída do programa TOPAS Bruker 2.1, utilizado no método de Rietveld. A linha azul no campo superior representa o espectro de difração experimental, ou a intensidade observada, y_i^{OBS} da EQ. 3.9. A linha vermelha, no mesmo campo e sobreposta à azul, representa espectro de difração calculado, ou o padrão da intensidade calculada, y_i^{CAL} da EQ. 3.9. A diferença, intensidade observada menos calculada,

é mostrada logo abaixo, na forma de uma linha horizontal serrilhada. As barras verticais no campo inferior indicam as posições das possíveis reflexões de Bragg de cada fase quantificada. As fases são identificadas na legenda acima e à direita, juntamente com o resultado. A quantificação em peso das fases presentes foi realizada nos pós de Al_2O_3 e Y_2O_3 processados, no pó de SiC como recebido, nas misturas e nos produtos sinterizados.

O APÊNDICE 2, do qual as tabelas apresentadas nesta seção foram extraídas, mostra a quantificação das fases dos difratogramas do APÊNDICE 1, assim como o valor do indicador S.

As observações resultantes da análise das fases cristalinas por meio do método de Rietveld serão apresentadas nos itens descritos a seguir.

b) Processamento do aditivo AYO

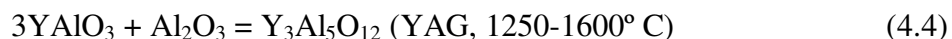
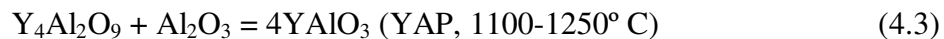
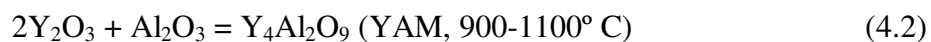
O aditivo AYO, com 70,64% em peso de Al_2O_3 , como mostrado no APÊNDICE 2, apresentou um acréscimo de 6,99% em relação ao percentual calculado de 63,65% (TAB. 3.4). Este aumento foi atribuído à aditivação secundária de Al_2O_3 oriundo da moagem. Contudo, este acréscimo não comprometeu a formação das fases esperadas, como será visto nos itens c e g desta seção.

O valor do indicador S foi de 2,05 como pode ser verificado no APÊNDICE 2, fora portanto da faixa de validação de 1,0 a 1,7, tal como explicado no item 3.5.2. Entretanto, este resultado não foi considerado inválido devido ao ajuste correto dos picos, como pode ser observado no APÊNDICE 1, exceto pelas intensidades dos maiores, por efeito de orientação preferencial.

c) Produção do compósito Al_2O_3 -YAG

A amostra SR 1200 indicou que a 1200° C o YAG já havia começado a se formar, com 53,88% em peso e uma pequena quantidade de YAlO_3 , 5,52% (APÊNDICE 2). A amostra SR 1400, por sua vez, apresentou uma formação completa de YAG a 1400° C, com 61,29%, valor bem próximo ao esperado para o compósito, de 63,70% (TAB. 3.8).

De acordo com a literatura, independentemente da razão molar utilizada entre os pós iniciais de Al_2O_3 e Y_2O_3 , a reação em estado sólido se desenvolve em 3 estágios (NEIMAN, 1980, p. 2340-45, WEN, 2004, p. 2681-88), descritos pelas EQ. 4.2 a 4.4:



As temperaturas entre parênteses indicam a faixa de início de formação da fase. As reações ocorrem pela difusão dos íons de O e Al em direção às demais fases. Entretanto, a transformação completa exige tempo, temperaturas maiores e reatividade dos pós. A formação completa do YAG por reação em estado sólido só é possível com aquecimento a 1600° C por 20 h ou a 1700° C (LI, 2000, p. 2395-2405, WEN, 2004, p. 2681-2688, TACHIWAKI, 2001, p. 603-606, NEIMAN, 1980, p. 2340-45).

A menor temperatura de formação completa do YAG foi obtida pelo método de co-precipitação por LI (2004, p. 407-412), a 800° C, com 2 h de tratamento térmico. Não houve formação de fases intermediárias. Segundo o autor, a menor temperatura de formação foi possível graças à boa homogeneidade dos reagentes, da ordem de nanômetros.

WEN (2004, p. 2681-88) utilizou um processo misto, com o uso do método químico e a reação em estado sólido. Inicialmente foi produzido o Y₂O₃ nanométrico por método químico, que posteriormente foi misturado ao pó de Al₂O₃ comercial com 220 nm de tamanho médio de partícula. O YAG foi produzido por reação em estado sólido por aquecimento da mistura a 1300° C por 2 h. De acordo com o pesquisador, uma boa mistura e alta dispersão e atividade dos pós iniciais foram responsáveis pela baixa temperatura de formação do YAG em relação ao método de reação em estado sólido convencional.

Os resultados deste trabalho mostraram um comportamento diferente daquele apresentado na literatura para a reação em estado sólido convencional. Não foi possível estabelecer o início da formação do YAG, mas a 1200° C já havia uma formação majoritária em relação ao YAlO₃, de quase 10 vezes maior. Segundo a literatura, o início da formação ocorre a 1250° C. A temperatura de transformação completa do YAG também não foi determinada, mas a 1400° C já havia sido inteiramente formado, contra os 1600 e 1700° C da literatura. Os pós processados de Al₂O₃ e Y₂O₃ desta tese apresentaram características extremamente

favoráveis, com desempenho superior ao relatado na literatura, com alta sinterabilidade e excelente homogeneização.

A análise de Rietveld confirmou a existência das duas fases somente, Al_2O_3 e YAG, como havia sido definido pela análise de MET na seção 4.2.5.

d) Polítipos de SiC

O APÊNDICE 2 permite verificar que o polítipo de SiC presente em maior quantidade, em todas as amostras, é o 6H, seguido pelo 4H (exceto na amostra SE1B, onde o 4H não foi encontrado). Estes dados estão coerentes com a literatura, que indica que entre os polítipos de α -SiC, o 6H é o mais comum (WACHTMAN, 1989).

Pode ser observado também um aumento da relação 4H/6H com a temperatura, nas amostras SO e SE3, como apresentado na TAB. 4.6. As amostras SE1 também indicam um aumento, exceto pela amostra SE1B, que, no entanto, possui um valor alto do indicador S (1,62, conforme o APÊNDICE 2). Provavelmente a relação 4H/6H nesta amostra aumentaria com um ajuste mais apurado da análise de Rietveld. Este resultado é confirmado pela literatura, segundo a qual a presença de fontes de Al no SiC sinterizado, tal como o Al_2O_3 , favorece a ocorrência do polítipo 4H (WACHTMAN, 1989).

A TAB 4.7 revela que não houve variação da relação β/α -SiC com a temperatura de sinterização ou tipo e quantidade de aditivo. O percentual em peso do β -SiC em relação ao α -SiC situou-se entre 0 e 9,57%. Tal fato realmente não era esperado, uma vez que a transformação $\beta \Rightarrow \alpha$ -SiC ocorre a temperaturas entre 1950 e 2000° C (WACHTMAN, 1989, IZHEVSKYI, 2000), acima das temperaturas utilizadas nesta investigação.

TAB. 4.6 Relação percentual 4H/6H

Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
Corpo verde	12,16	13,16	6,14	11,64	24,75	23,44
A	15,75	17,64	19,84	19,28	16,71	21,50
B	24,92	25,53	18,69	0,00	-	28,62
C	45,71	87,70	64,93	38,34	48,84	47,23

TAB. 4.7 Relação percentual β/α -SiC

Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
Corpo verde	4,47	4,99	3,13	5,30	3,02	9,57
A	3,46	2,56	6,05	2,87	3,98	4,82
B	4,35	1,15	5,63	0,00	-	1,86
C	5,23	4,45	4,50	4,29	4,82	2,37

e) Aditivação secundária causada pela moagem

A TAB 4.8 apresenta a quantidade de Al_2O_3 em peso percentual usada para cada condição das misturas de SiC (ver TAB. 3.4 e 3.9), a quantidade calculada por Rietveld (ver APÊNDICE 2) e diferença entre ambas (coluna “Aditivada”). Esta diferença corresponde à aditivação secundária total causada pela moagem. Os valores de aditivação secundária situaram-se entre 5,77 e 8,51% em peso percentual de Al_2O_3 , em relação à mistura.

Com base nesta tabela, é também possível calcular a aditivação parcial das misturas SO em cada etapa de moagem (a etapa inicial de moagem de AYO e a etapa final de moagem de SO1, SO2 e SO3). A TAB. 4.9 mostra a quantidade de Al_2O_3 em peso percentual prevista para cada mistura de SiC (ver TAB. 3.4 e 3.9), a aditivação secundária da moagem do aditivo AYO (coluna “Aditivação 1”, ver item b desta seção) e a diferença entre esta e a coluna “Aditivada” da TAB. 4.8 (coluna “Aditivação 2”). Segundo a TAB. 4.9, a contribuição da moagem das misturas foi mais significativa para a aditivação secundária do que a moagem do aditivo AYO.

TAB. 4.8 Aditivação secundária percentual

Condição	Usada	Calculada		Aditivada	
		SO	SE	SO	SE
SO1	3,18	8,95	-	5,77	
SO2	6,37	12,66	-	6,29	
SO3	9,55	17,35	-	7,80	
SE1	1,82	-	10,33		8,51
SE2	3,63	-	9,89		6,26
SE3	5,45	-	13,41		7,96

TAB. 4.9 Aditivação parcial percentual das amostras SO

Condição	Prevista	Aditivação 1	Aditivação 2
SO1	3,18	0,35	5,42
SO2	6,37	0,70	5,59
SO3	9,55	1,05	6,75

f) Variação de massa

A TAB. 4.10 mostra o percentual em peso dos aditivos e da segunda fase calculada por Rietveld (ver APÊNDICE 2). É necessário ressaltar que as condições previstas de 5, 10 e 15% em peso de aditivos das condições 1, 2 e 3 (TAB. 3.9) inicialmente já apresentaram valores mais altos para o corpo verde., como pode ser observado nesta tabela. É possível verificar também a maior perda de massa da segunda fase em relação à matriz nas amostras sinterizadas, pela queda apresentada nos valores de percentual em peso dos aditivos com o aumento de temperatura. Esta queda é maior para as amostras SO. Em 1900° C, exceto pelas amostras SE1C e SE2C, as amostras apresentaram um percentual de segunda fase menor do que as quantidades inicialmente previstas (TAB. 3.9).

BAUD (2003, p. 1-8, p. 9-18, p. 19-27, p. 29-36) realizou uma análise termodinâmica muito abrangente do comportamento de vaporização do sistema SiC-Al₂O₃/Y₂O₃ em temperaturas de até 2027° C. Seus resultados foram confirmados por análise por espectroscopia de massa. De acordo com o autor, as principais fases gasosas formadas são: Al(g), Al₂O(g), SiO(g) e CO(g). As fases Y(g) e YO(g) estão presentes em menor quantidade e diminuem ainda mais com a formação dos compostos resultantes da reação entre o Y₂O₃ e o Al₂O₃. A reação geral de vaporização é descrita pela EQ. 4.5:



TAB. 4.10 Variação de massa dos aditivos e da segunda fase em função do processamento

Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
Corpo verde	9,97	15,21	19,77	12,96	14,90	20,79
A	7,74	13,09	15,09	12,57	14,47	19,93
B	5,54	9,16	16,15	11,36	-	18,05
C	3,21	0,85	4,33	6,51	11,72	12,49

Neste sistema, as perdas de massa que ocorrem por meio das fases gasosas não levam à formação de fases diferentes das iniciais ou resultantes da reação entre o Al_2O_3 e o Y_2O_3 , como foi observado neste trabalho. Desta forma, segundo o mesmo pesquisador, para misturas ricas em SiC (acima de 50,6% em moles), o sistema tende ao SiC puro e esta característica explica as perdas de massa, principalmente de Al_2O_3 , durante a sinterização. Por isto as amostras SO, com maior área superficial (seção 4.2.3), apresentaram maior perda de massa da segunda fase em relação à matriz, como pode ser verificado na TAB. 4.10. Nesta pesquisa as amostras apresentaram uma tendência geral de maior perda de Al_2O_3 em relação à quantidade total de segunda fase, o que corrobora a mesma tendência observada por BAUD (2003, p. 1-8, p. 9-18, p. 19-27, p. 29-36). Embora esta perda não apresentasse um comportamento linear, como pode ser observado na TAB 4.11 (ver APÊNDICE 2).

g) Fases presentes

O pó de SiC como recebido apresentou uma quantidade de impurezas pouco menor (98,36%, APÊNDICE 2) do que aquela fornecida pela análise química do fabricante (97,72%, TAB. 3.1). É provável que as diferenças sejam devido ao uso de métodos de análise distintos. As quantidades de SiO_2 e de Si foram de 0,77 e 0,88% em peso, respectivamente. Não foram identificadas outras fases.

O SiO_2 não foi identificado nas amostras sinterizadas (APÊNDICE 2), provavelmente pela formação de fase vítrea com os aditivos ou por formação de fases gasosas. A formação de fase amorfa já foi observada anteriormente na sinterização do SiC por fase líquida (SCITI, 2001, p. 621-632). As temperaturas eutéticas do sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 são baixas, sendo a menor 1345° C (FALK, 1997, p. 983-994, LEE, 1996, p. 135-142), bem abaixo da menor temperatura de sinterização utilizadas nesta pesquisa.

TAB. 4.11 Percentual em peso de Al_2O_3 em relação à quantidade total de aditivos ou segunda fase

Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
Corpo verde	89,73	83,23	87,77	79,68	66,38	64,51
A	66,41	64,79	46,32	84,40	67,71	56,74
B	66,99	59,84	81,22	68,42	-	47,93
C	52,99	84,52	30,22	66,12	57,35	43,64

Segundo BAUD (2003, p. 9-18), o SiO₂ pode ser consumido por vaporização de SiO(g) e CO(g). A provável reação está descrita pela EQ. 4.6 (GRANDE, 1997, p. 1047-50, MISRA, 1991, p. 345-351):



O Si foi observado até a temperatura de 1800° C (APÊNDICE 2). É provável que forme silicatos amorfos com os aditivos em temperaturas superiores ou mesmo vaporize. Ambos os casos são possíveis, pois o Si é solúvel em fase líquida que contenha Al (MISRA, 1991, p. 345-351) e de acordo com BAUD (2003, p. 9-18) o Si também pode ser consumido por vaporização de SiO(g) e CO(g).

A determinação das fases gasosas não foi realizada nesta tese e por isto a vaporização do SiO₂ e do Si não pode ser constatada. Porém a provável formação de silicatos foi demonstrada na seção 4.3.2.

A formação de YAG nas amostras SO sinterizadas foi observada somente na temperatura de 1800° C enquanto nas demais temperaturas, foi produzido o YAP (APÊNDICE 2). As EQ. 4.2 a 4.4 indicam a formação do YAP como fase intermediária para a produção do YAG. A TAB. 4.11, por outro lado, mostra que ainda havia Al₂O₃ suficiente para reagir com o YAP e formar o YAG, reação descrita pela EQ. 4.4. É provável que a falta de homogeneidade das misturas, aliada ao aumento da perda de massa nas temperaturas de 1850 e 1900° C, tenha desviado localmente a razão molar prevista na TAB. 3.4. Conforme as FIG. 2.24 e 2.25, um desvio de massa para a região rica em Y₂O₃ forma YAP preferencialmente em relação ao YAG e ao eutético Al₂O₃-YAG.

Cabe ressaltar que as taxas de aquecimento e resfriamento previstas (TAB. 3.13) foram controladas indiretamente, por meio do ajuste manual da potência do forno. Embora seja menos provável, é possível que a formação de YAP tenha sido resultante de uma rápida taxa de resfriamento momentânea, tal como apontado na seção 2.5.2.

O APÊNDICE 3 apresenta a densidade teórica de cada amostra (ρ_r), com a aplicação da regra das misturas (EQ. 3.7). Os valores de densidade de cada fase (ρ_i), foram gerados pela análise de Rietveld e a quantidade percentual em peso de cada fase (w_i) foi extraída do APÊNDICE 2. É possível observar, por comparação com a TAB. 4.4, que ρ_r forneceu valores

mais próximos da densidade teórica (ρ_t) do que a densidade aparente (ρ_a), medida por picnometria.

4.3.1.2 MÉTODO DE RUSKA

O APÊNDICE 4, do qual as tabelas apresentadas nesta seção foram extraídas, mostra a quantificação dos politipos de SiC no pó de SiC como recebido, nas misturas e nas amostras sinterizadas.

Para algumas amostras, o método de Ruska forneceu um valor negativo para pelo menos um dos politipos e desta forma o resultado não convergiu, ou seja, não foi possível ajustar o sistema da TAB. 3.14 para obter somente valores positivos. A não convergência pode ocorrer com o uso deste método (ORTIZ, 2001, p. 1237-48) e foi indicada por “NC”. Isto é devido à sobreposição das reflexões de Bragg dos diferentes politipos de SiC, além da limitação inerente do processo (ORTIZ, 2001, p. 1237-48, RUSKA, 1979, p. 2013-17). O método convergiu para o pó de SiC como recebido e para as amostras com 5% de aditivos (SO1 e SE1). Aparentemente, as reflexões causadas pelas demais fases presentes também contribuíram para a inconsistência da análise.

O APÊNDICE 4 permite verificar que o politipo de SiC presente em maior quantidade, em todas as amostras que puderam ser analisadas, é o 6H. Além disto, constata-se que ocorreu um aumento da relação percentual 4H/6H com a temperatura (apenas nas amostras SO) e que não houve tendência de crescimento da relação β/α -SiC, que situou-se entre 0,75 e 21,40 como pode ser verificado nas TAB. 4.12 e 4.13, respectivamente. Embora o método de Ruska não seja preciso (ORTIZ, 2001, p. 1237-48), foi possível observar semelhança de comportamento, nas amostras cujos politipos puderam ser quantificados, em relação aos resultados da análise de Rietveld (seção 4.3.1.1, item d), que por sua vez concordaram com a literatura.

TAB. 4.12 Relação percentual 4H/6H pelo método de Ruska

Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
Corpo verde	11,12	8,71	0,35	4,04	NC*	NC
A	8,68	NC	NC	15,46	4,48	NC
B	20,05	23,60	1,98	15,05	-	NC
C	38,97	76,99	4,96	8,41	17,56	NC

* NC – não convergência

TAB. 4.13 Relação percentual β/α -SiC pelo método de Ruska

Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
Corpo verde	11,52	10,02	9,90	14,80	NC	NC
A	5,62	NC	NC	1,50	21,24	NC
B	0,45	1,09	1,98	0,50	-	NC
C	6,01	7,42	4,96	4,05	11,46	NC

4.3.1.3 MÉTODO DE HUBBARD

A TAB. 4.14 permite verificar a relação percentual β/α -SiC obtida pelo método de Hubbard. Embora apenas a amostra SO2C não tenha convergido, as demais apresentaram uma relação maior do que a verificada pelos métodos anteriores, como pode ser observado nas TAB. 4.7 e 4.13. Os valores situaram-se entre 12,02 e 138,41%.

No desenvolvimento deste método, o pesquisador utilizou um tempo de coleta de 10 s com 0,05° de passo. O tempo de coleta foi superior ao utilizado nesta pesquisa, como apresentado na seção 3.5.2. É provável que este método possa ser utilizado somente com a reprodução das mesmas condições, ou, pelo menos, com o emprego de um tempo de coleta maior.

TAB. 4.14 Relação percentual β/α -SiC pelo método de Hubbard

Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
-	39,02	40,62	159,90	14,91	12,02	41,84
A	27,79	59,88	55,81	18,23	45,63	74,07
B	12,02	22,98	85,96	65,83	-	138,41
C	40,62	NC	57,82	65,27	50,09	121,20

4.3.2 MICROESTRUTURA

As FIG. 4.29 a 4.31 mostram uma seqüência de imagens obtidas por microscopia óptica da amostra SO1A com aumentos sucessivos, de 50 a 1.000X, de uma mesma região. A área pontilhada de uma imagem encontra-se ampliada na figura seguinte. A análise sob aumentos a partir de 500X revelou a presença de fases claras, cinza claro (matriz), escuras e cinza escuro. As fases estão indicadas por setas na FIG. 4.31. A fase cinza escuro apresentou uma morfologia de padrões constituídos por linhas contínuas, semelhantes a rios com ramificações, visíveis com aumentos a partir de 50X, como indicado na FIG. 4.29.

As FIG. 4.32 a 4.39 mostram imagens das amostras SO sob aumento de 100X, nas quais é observada a fase cinza escuro. Os padrões desta fase, dependendo das amostras, possuíam uma linha de espessura mais fina (aproximadamente 10 μm), mais espessa (aproximadamente 30 μm) ou degenerada, em formato alveolar. Algumas amostras, devido ao grande arrancamento e à presença de porosidades, não apresentaram a formação de padrões, embora possuíssem todas as fases descritas. A TAB. 4.15 apresenta um resumo da estrutura dos padrões apresentados pelas amostras SO e SE, nas quais também foram observadas a presença de padrões e as mesmas fases. A partir desta tabela, é possível verificar que a espessura dos padrões aumenta com o aumento da quantidade de aditivos e da temperatura.

Aumentos de 1.000X permitiram verificar que as fases escuras e cinza escuro possuem o mesmo formato da fase clara, à qual se conectam, tal como mostrado nas FIG. 4.31, 4.40 e 4.41. As duas últimas são imagens das amostras SO2B e SE1B, respectivamente. A FIG. 4.42, imagem da amostra SO2C com aumento de 1.000X, apresenta as fases clara e escura conectadas e com o mesmo formato. Estas observações indicaram que as fases escura e cinza escuro são produzidas pelo arrancamento da fase clara, sendo todas correspondentes aos aditivos. O que justifica o crescimento da espessura dos padrões com a quantidade de aditivos e com a temperatura. Uma fase escura arredondada, como indicada por setas na FIG. 4.43 (amostra SO2C com aumento de 1.000X), indica a presença de porosidades ou arrancamento mais severo, que inclui grãos de SiC.

GRANDE (1997, p. 1047-52) observou a formação de padrões na microestrutura do SiC sinterizado com Al_2O_3 e Y_2O_3 . Segundo o autor, estes padrões são oriundos de segregação heterogênea da segunda fase. Deste modo, a observação de padrões nesta tese encontra antecedentes na literatura.

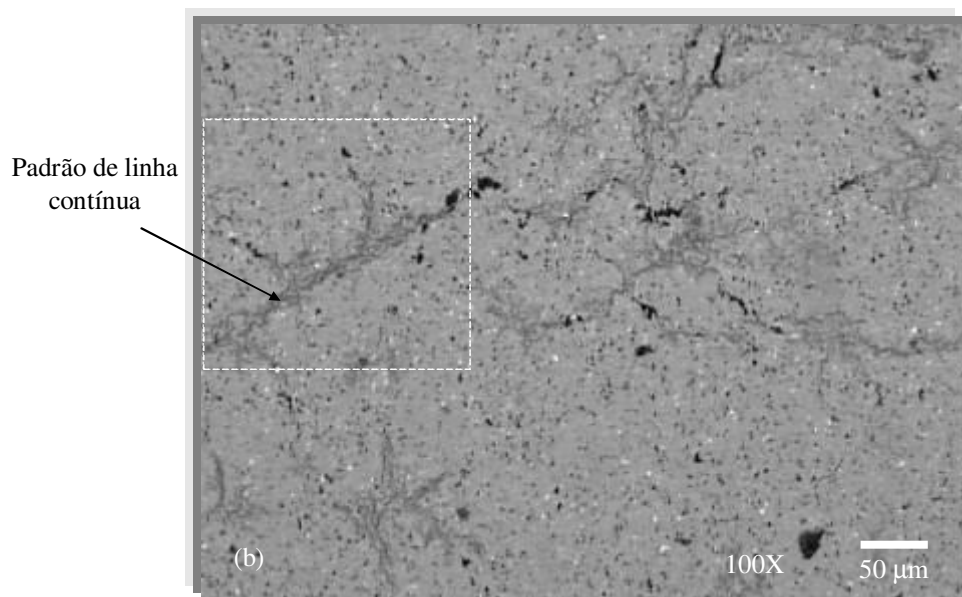
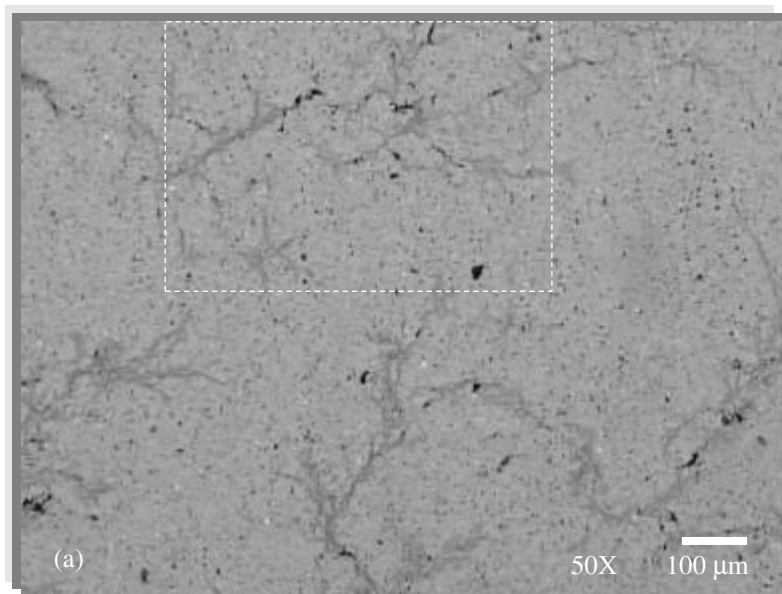


FIG. 4.29 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1A, com aumentos de (a) 50X e (b) 100X

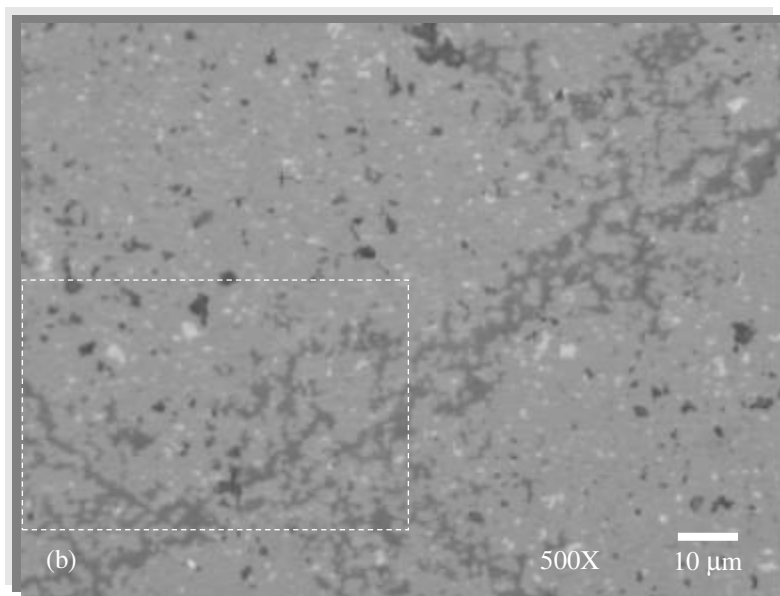
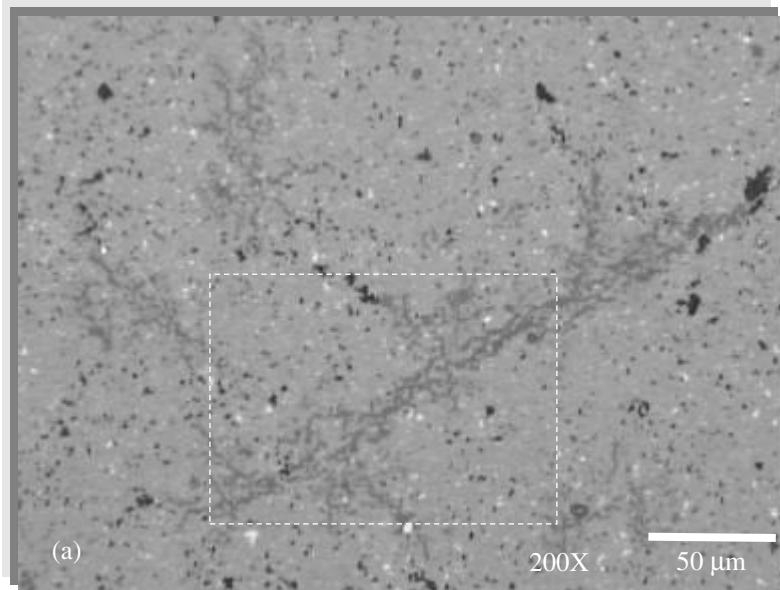


FIG. 4.30 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1A, com aumentos de (a) 200X e (b) 500X

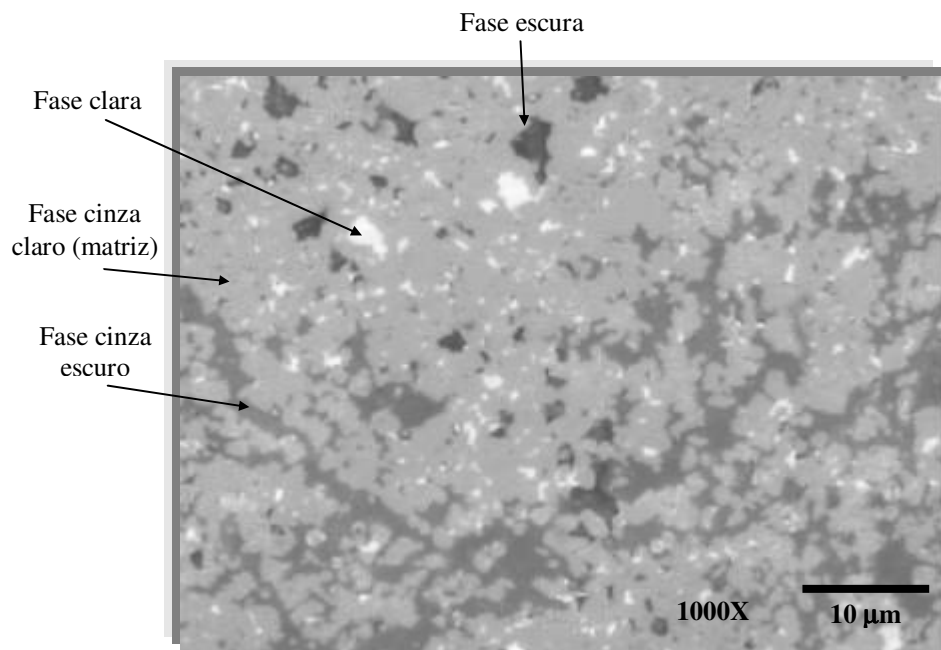


FIG. 4.31 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1A, com aumento de 1000X

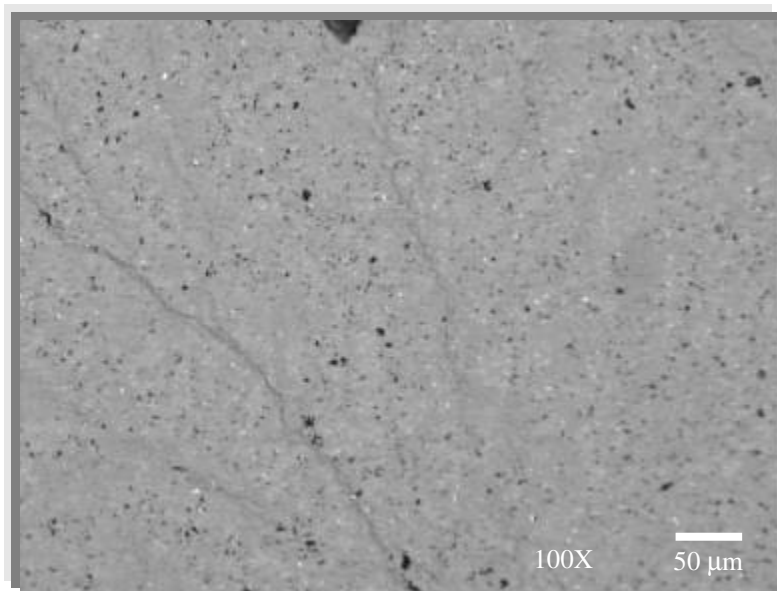


FIG. 4.32 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1B, com aumento de 100X (linha fina)

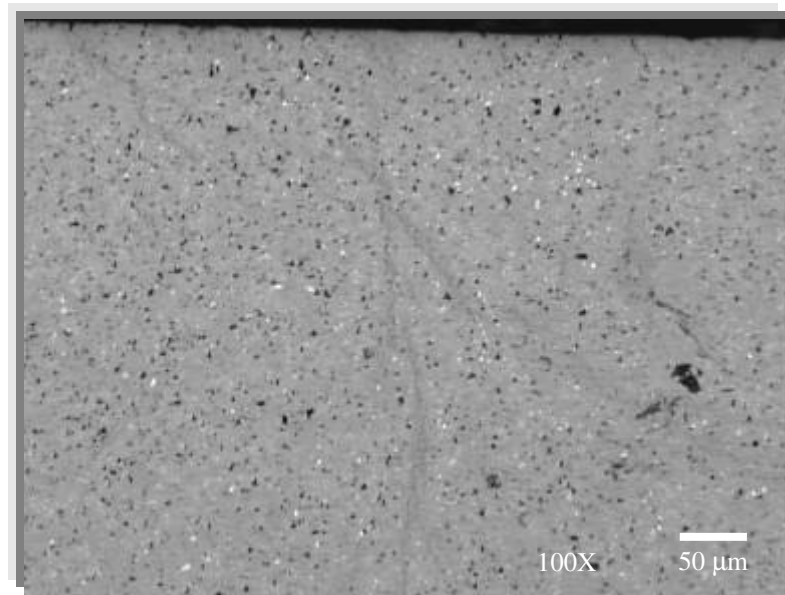


FIG. 4.33 Imagem por microscopia óptica da amostra SO1C, com aumento de 100X (linha fina)

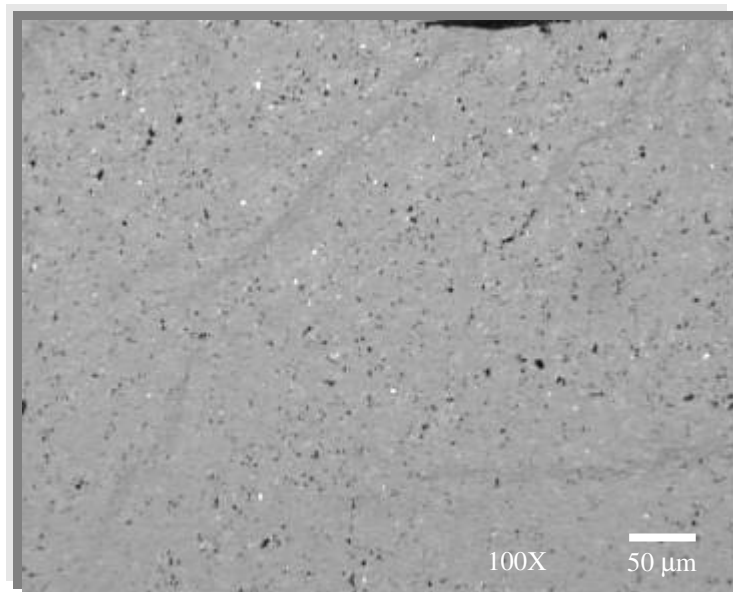


FIG. 4.34 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2A, com aumento de 100X (linha fina)

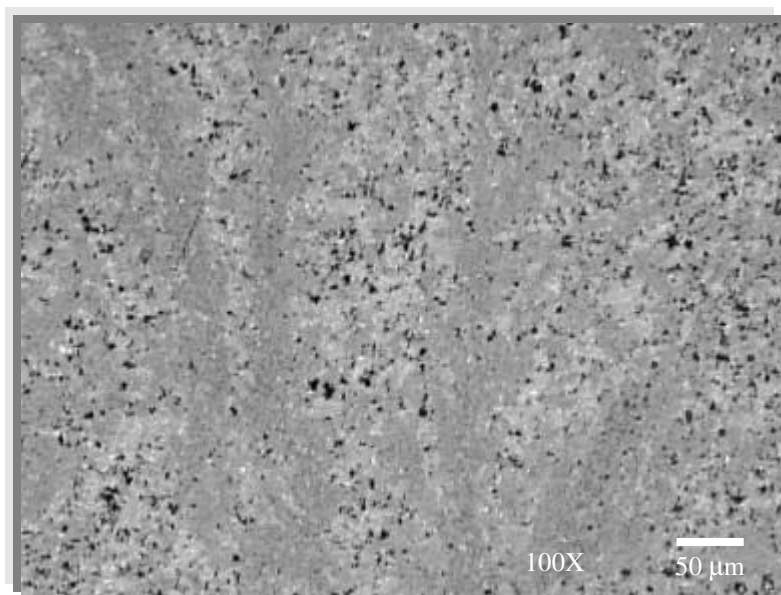


FIG. 4.35 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2B, com aumento de 100X (linha espessa)

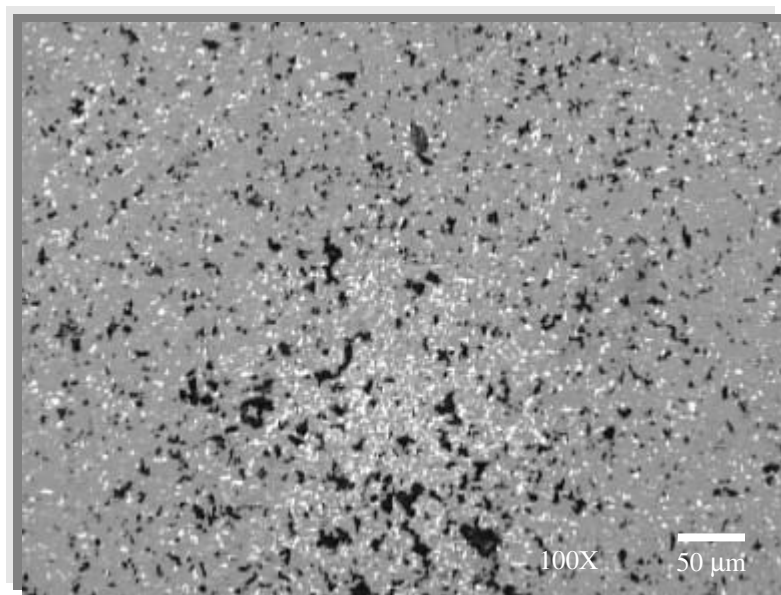


FIG. 4.36 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2C, com aumento de 100X (sem padrão)

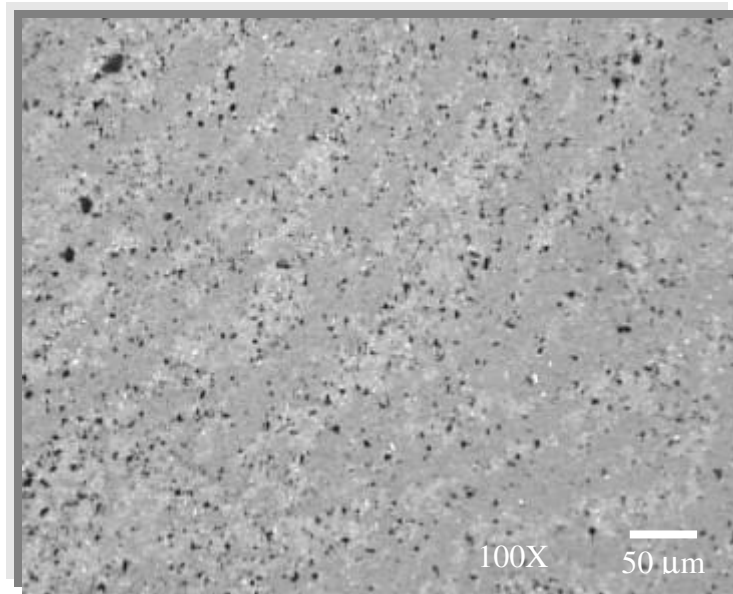


FIG. 4.37 Imagem por microscopia óptica da amostra SO3A, com aumento de 100X (alveolar)

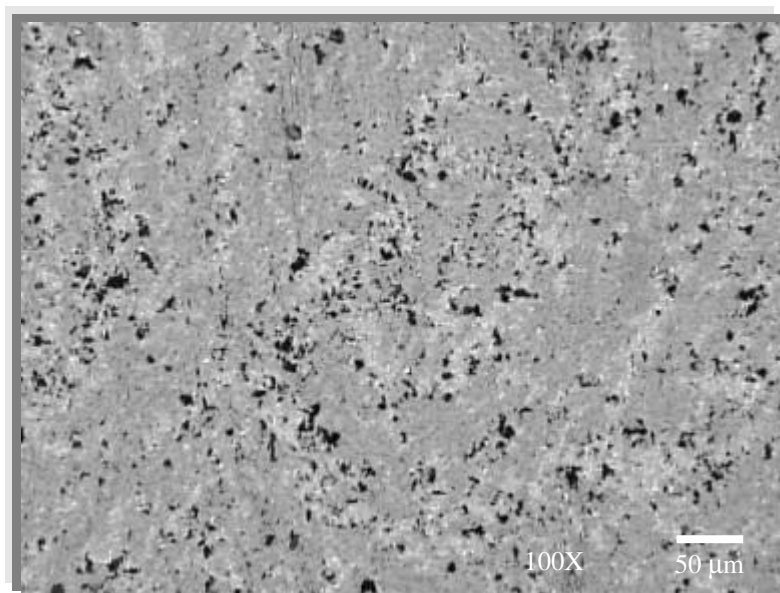


FIG. 4.38 Imagem por microscopia óptica da amostra SO3B, com aumento de 100X (alveolar)

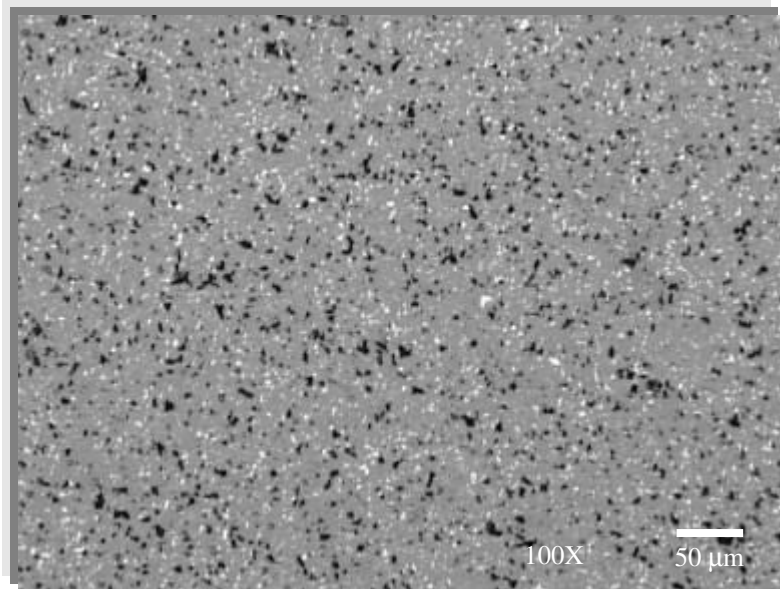


FIG. 4.39 Imagem por microscopia óptica da amostra SO3C, com aumento de 100X (sem padrão)

TAB. 4.15 Formato dos padrões das amostras SO e SE

Amostra	Fina	Espessa	Alveolar	Sem padrão
SO1A	■			
SO1B	■			
SO1C	■			
SO2A	■			
SO2B		■		
SO2C				■
SO3A			■	
SO3B			■	
SO3C				■
SE1A	■			
SE1B	■			
SE1C	■			
SE2A				■
SE2B		■		
SE2C		■		
SE3A				■
SE3B			■	
SE3C		■		

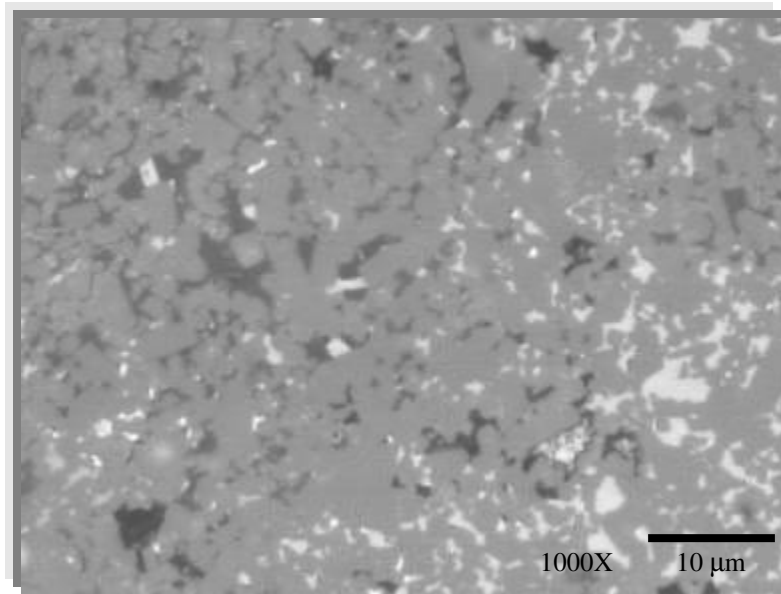


FIG. 4.40 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2B, com aumento de 1.000X

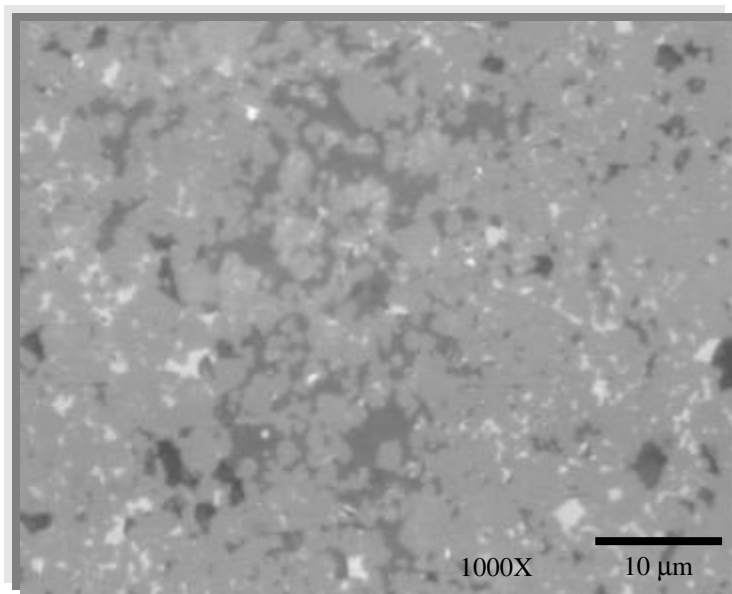


FIG. 4. 41 Imagem por microscopia óptica da amostra SE1B, com aumento de 1.000X

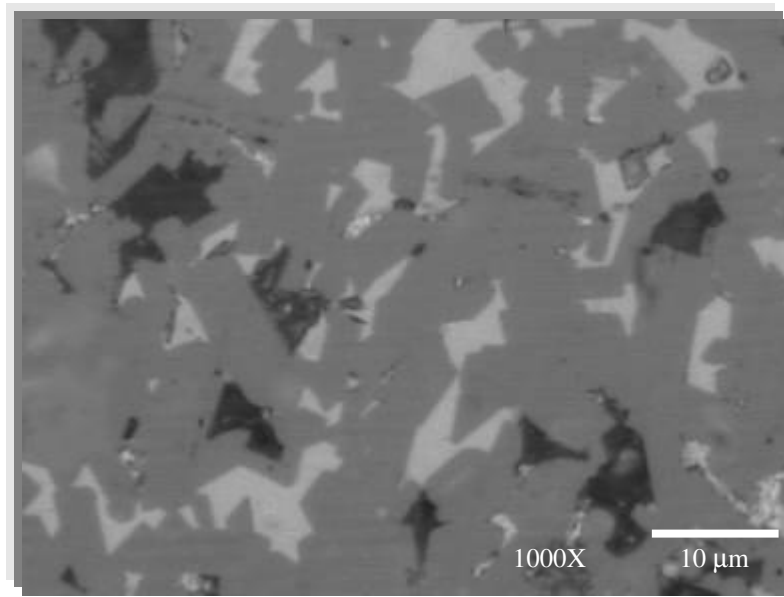


FIG. 4.42 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2C, com aumento de 1.000X

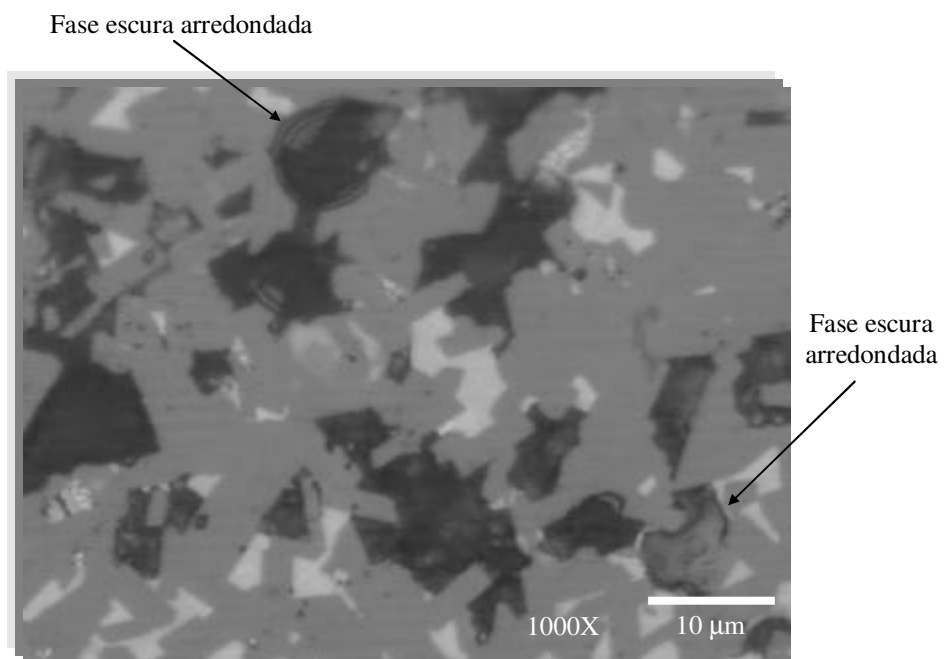


FIG. 4. 43 Imagem por microscopia óptica da amostra SO2C, com aumento de 1.000X

As amostras SO recobertas com 3 min de deposição de Au apresentaram 2 aspectos morfológicos peculiares, quando observadas com elétrons secundários. Um deles é o aparente microtrincamento da superfície dos grãos de SiC, mostrados com 20.000X nas FIG. 4.44 (amostra SO2A) e 4.45 (amostra SO1A). Esta característica era perceptível somente a partir de 10.000X.

Outra particularidade era o aspecto em relevo da segunda fase intergranular, destacada da matriz, com aparência similar a fios contínuos. Isto permitiu a sua identificação com muita facilidade, como pode ser verificado nas FIG. 4.46 a 4.48, que são imagens da amostra SO2C. Dependendo da amostra e da região, com 10.000X de aumento era possível verificar o aspecto granuloso da segunda fase, como nas FIG. 4.49 (ampliação da FIG. 4.48), 4.50 (amostra SO2C) e 4.51 (amostra SO3C).

Estes 2 aspectos morfológicos não foram observados nas amostras SO recobertas com 1 min de deposição de Au, como pode ser verificado na FIG. 4.52, imagem da mesma amostra e aumento da FIG. 4.45. É provável que uma deposição excessiva de Au ou que a diferença entre o seu coeficiente de expansão térmica, aproximadamente $14,2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (<http://www.matls.com>), e o do SiC (TAB. 2.1) tenha sido responsável pelas peculiaridades mostradas, pois o processo de deposição gera calor (MANNHEIMER, 1993). Desta forma, o aparente microtrincamento do SiC é na verdade da camada de Au.

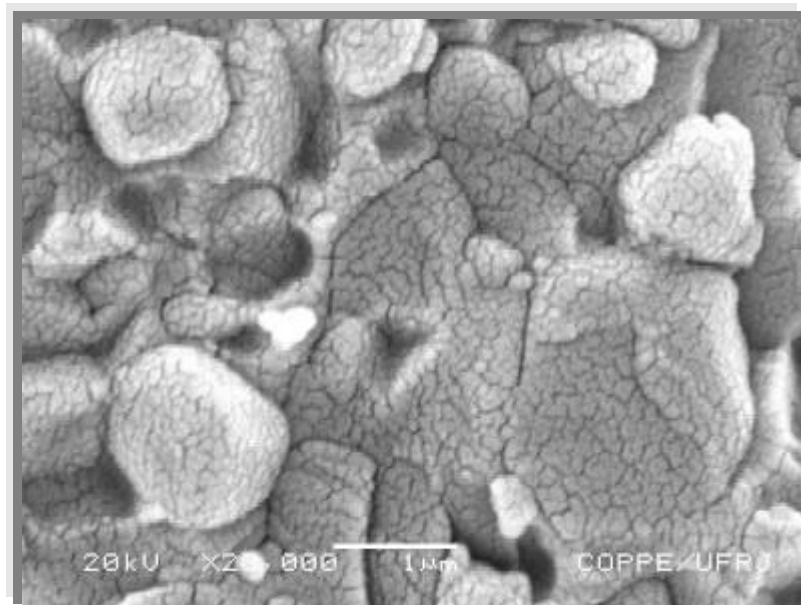


FIG. 4.44 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2A; 3 min de deposição de Au e aparente microtrincamento

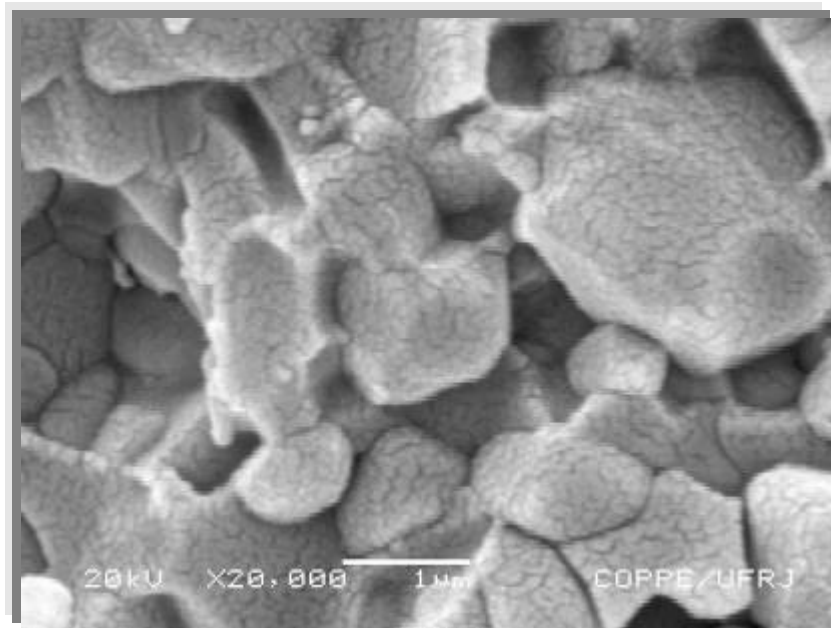


FIG. 4.45 Imagem por elétrons secundários da amostra SO1A; 3 min de deposição de Au e aparente microtrincamento

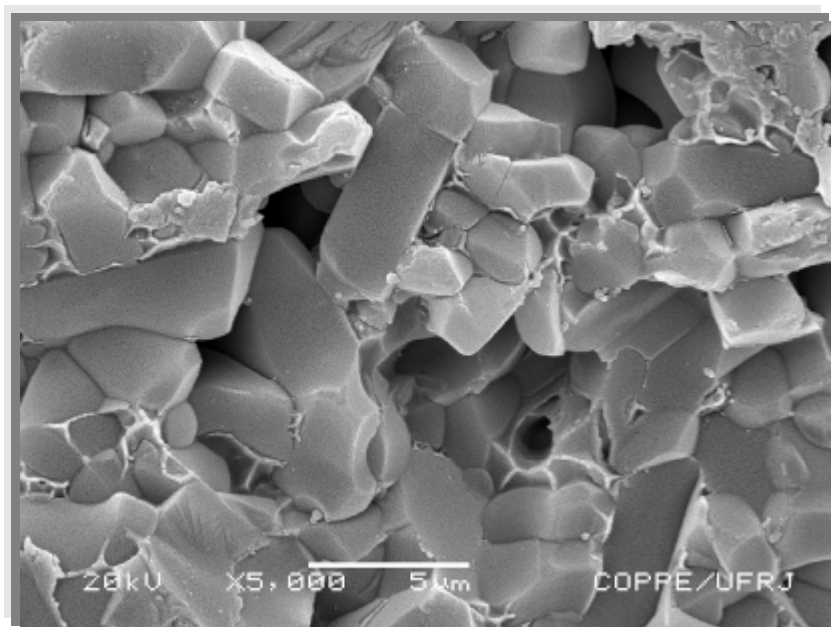


FIG. 4.46 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2C; 3 min de deposição de Au e segunda fase destacada da matriz

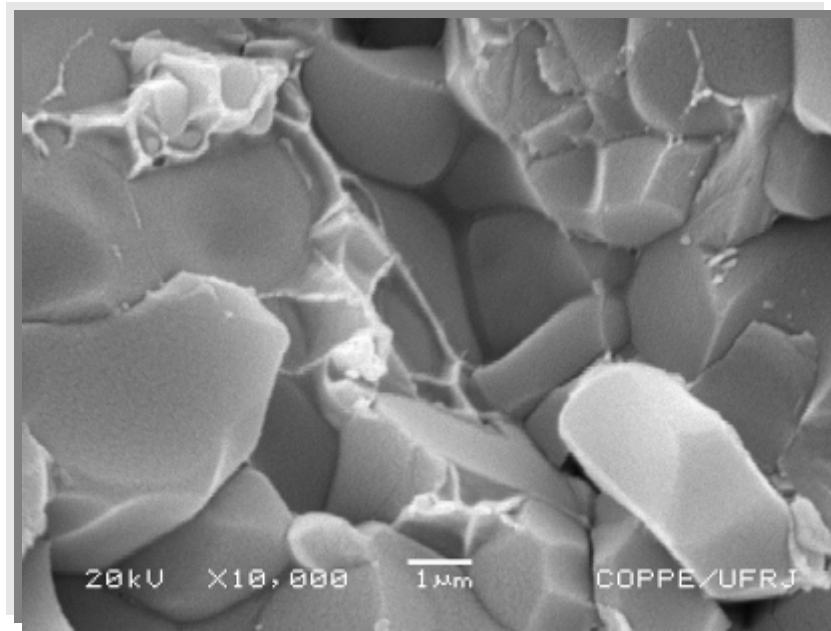


FIG. 4.47 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2C; 3 min de deposição de Au e segunda fase destacada da matriz

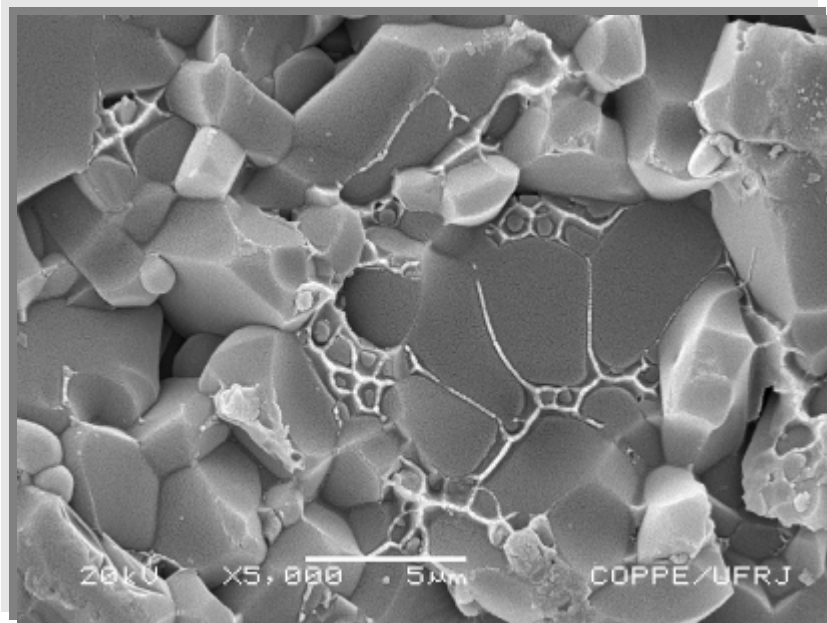


FIG. 4.48 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2C; 3 min de deposição de Au e segunda fase destacada da matriz

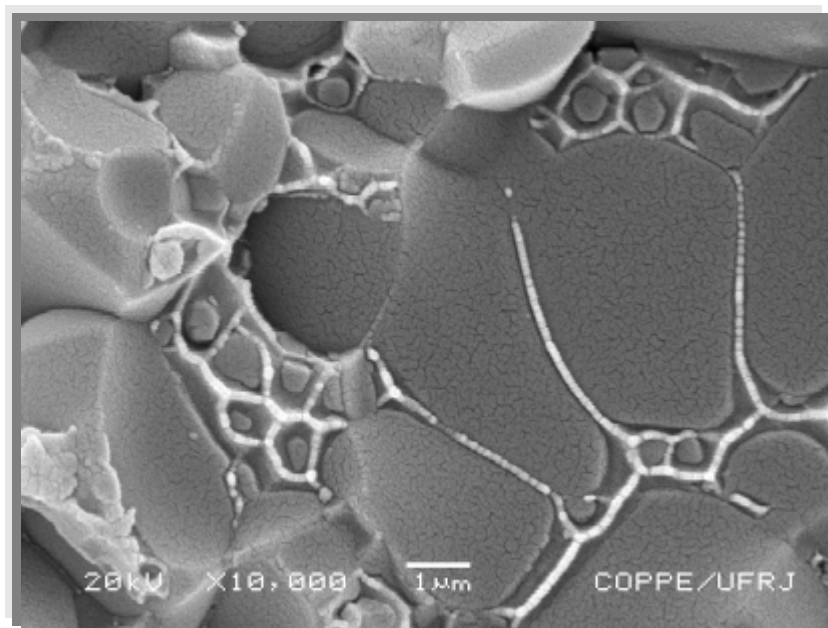


FIG. 4.49 Imagem por elétrons secundários da amostra SO₂C; 3 min de deposição de Au e ampliação da FIG. 4.48

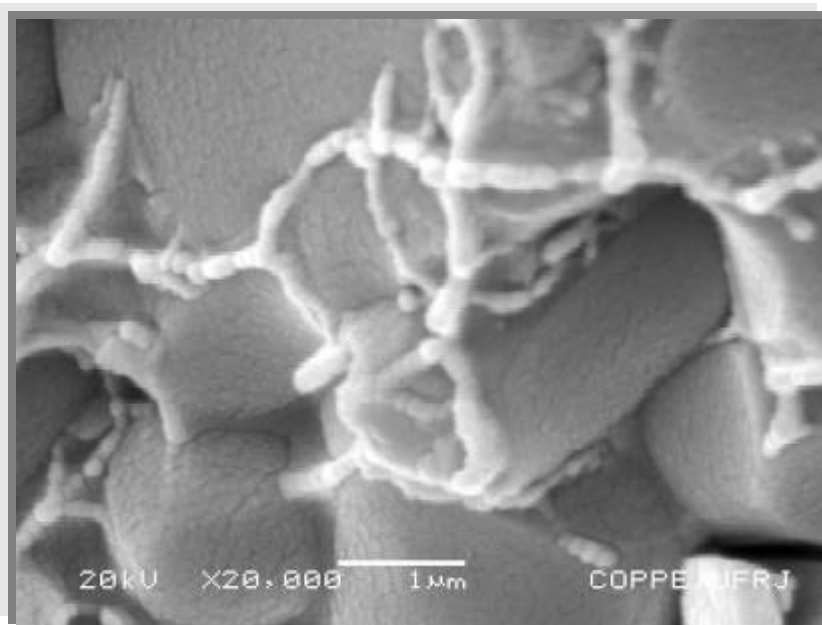


FIG. 4.50 Imagem por elétrons secundários da amostra SO₂C; 3 min de deposição de Au e aparência granulada da segunda fase

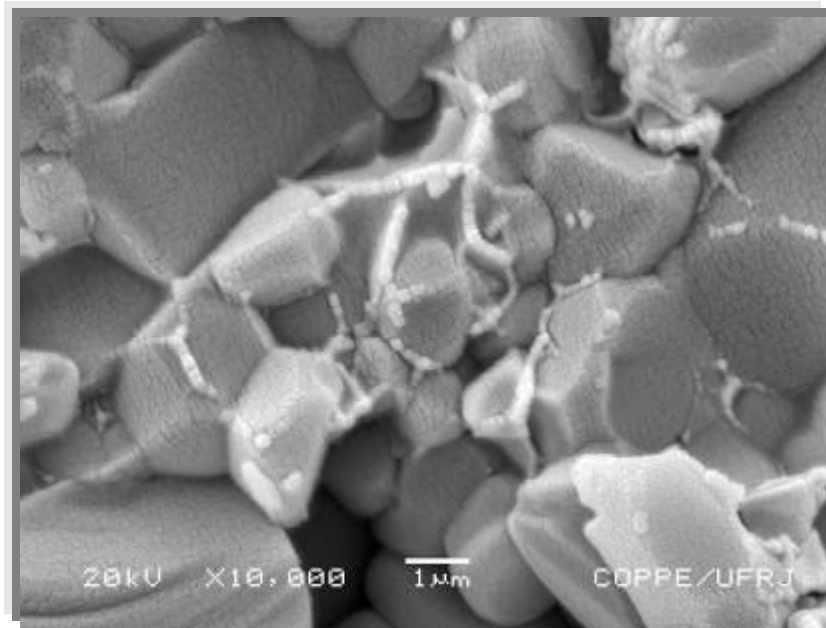


FIG. 4.51 Imagem por elétrons secundários da amostra SO3C; 3 min de deposição de Au e aparência granulada da segunda fase

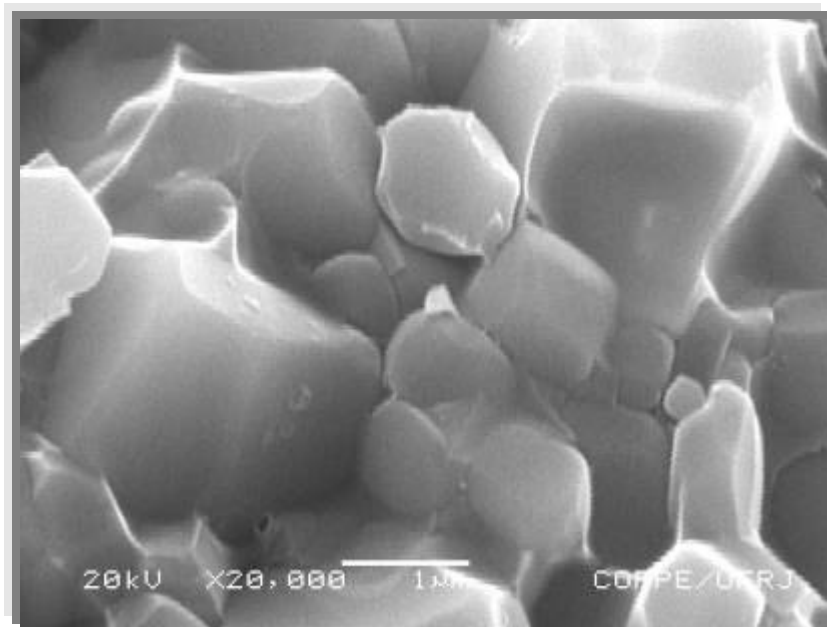


FIG. 4.52 Imagem por elétrons secundários da amostra SO1A; 1 min de deposição de Au e sem peculiaridades morfológicas

Com 3 min de deposição não houve geração de contraste com elétrons retroespalhados, como pode ser verificado na FIG. 4.53 (amostra SO1B). Nas amostras com 1 min de deposição um baixo contraste é possível, conforme mostrado na FIG. 4.54 (amostra SO1A).

As FIG 4.55 e 4.56 apresentam a imagem da amostra SO2A sem recobrimento, com 10.000X de aumento, com elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente. Na primeira figura não foram observados os aspectos morfológicos particulares das amostras SO recobertas com 3 min de deposição de Au. Por outro lado, o contraste gerado na FIG. 4.56 permite observar a presença de fases cinza escuro, a matriz, e fases claras, a segunda fase.

A FIG.4.57 (a) e (b) apresenta a imagem da amostra SO3A sem recobrimento, com 5.000X de aumento, com a indicação dos pontos de análise por EDS. Os espectros dos pontos 1 a 5 estão mostrados nas FIG. 4.58 a 4.62, respectivamente. Os pontos 1, 2 e 3, sobre as partículas claras, mostram picos predominantes de Y e Al em relação aos picos de Si e O na FIG. 4.57 (a) e picos predominantes de Si na FIG 4.57 (b). O ponto 4, sobre a partícula cinza claro, revela a presença majoritária de Si e traços de C e Al. O ponto 5, sobre a partícula clara menor da FIG. 4.57 (a), mostra um pico majoritário de Si em relação aos picos de Al, Y e O. O ponto 5 sobre a partícula cinza claro da FIG. 4.57 (b) apresenta majoritariamente Si e traços de Al e C. Os picos de Fe, observados tanto nas partículas claras e quanto nas cinza claro, provavelmente são devidos à contaminação oriunda da moagem.

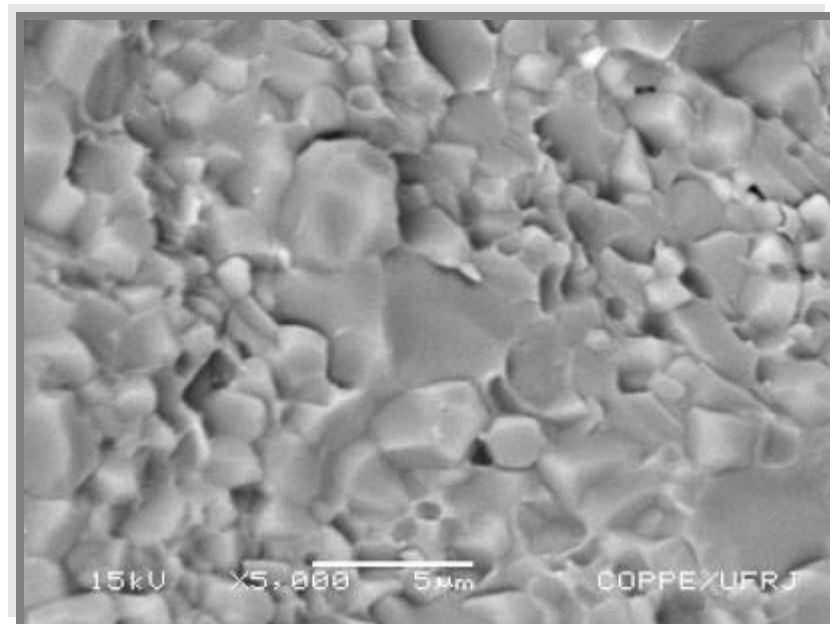


FIG. 4.53 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO1B; 3 min de deposição de Au e sem contraste

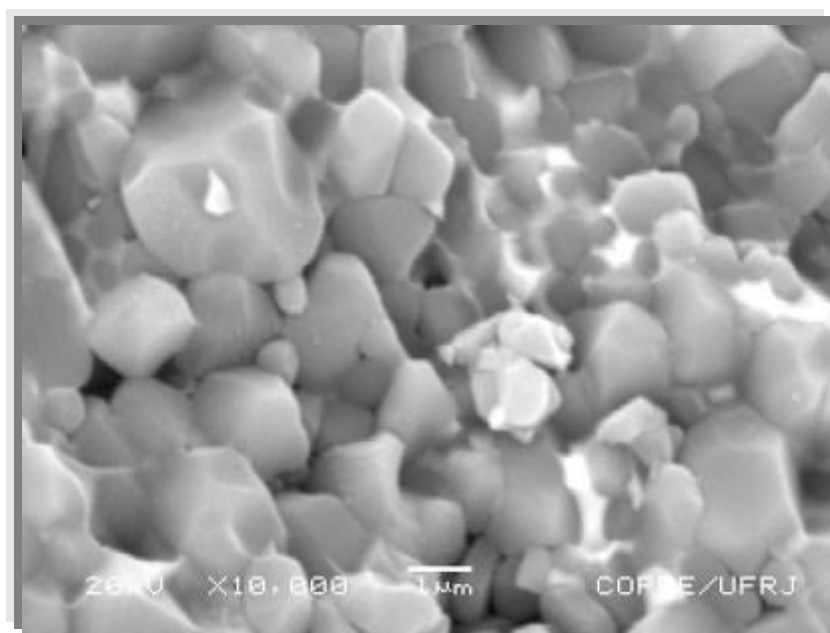


FIG. 4.54 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO1A; 1 min de deposição de Au e baixo contraste

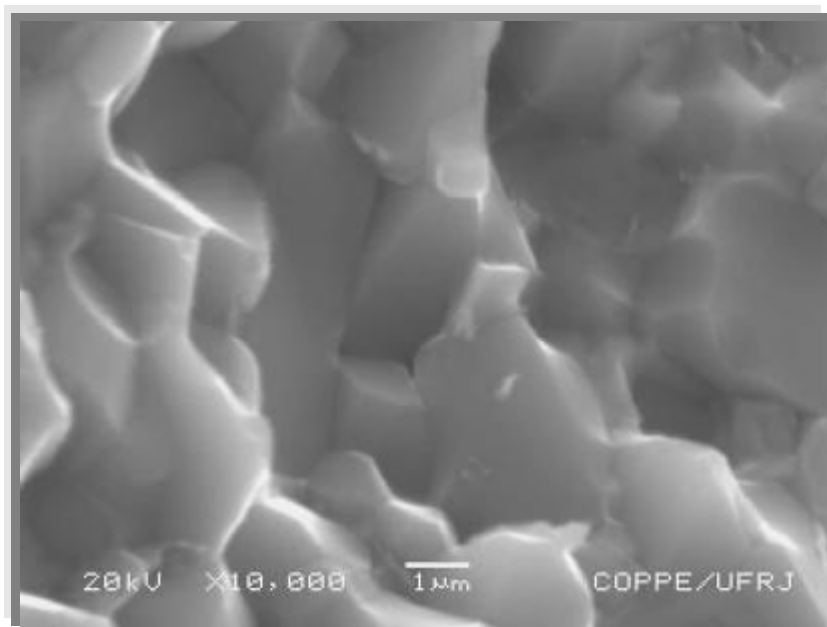


FIG. 4.55 Imagem por elétrons secundários da amostra SO2A; sem deposição e sem peculiaridades morfológicas

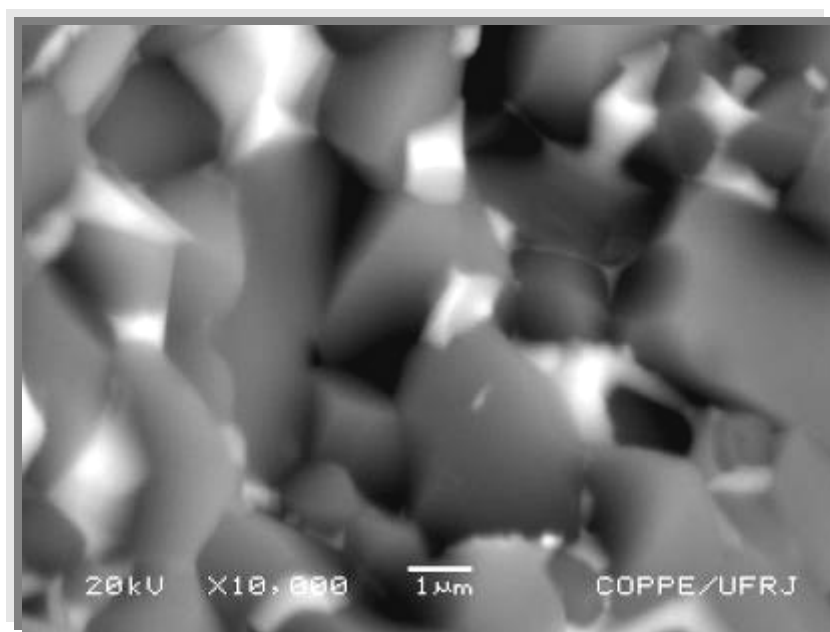


FIG. 4.56 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO2A; sem deposição e com geração de contraste

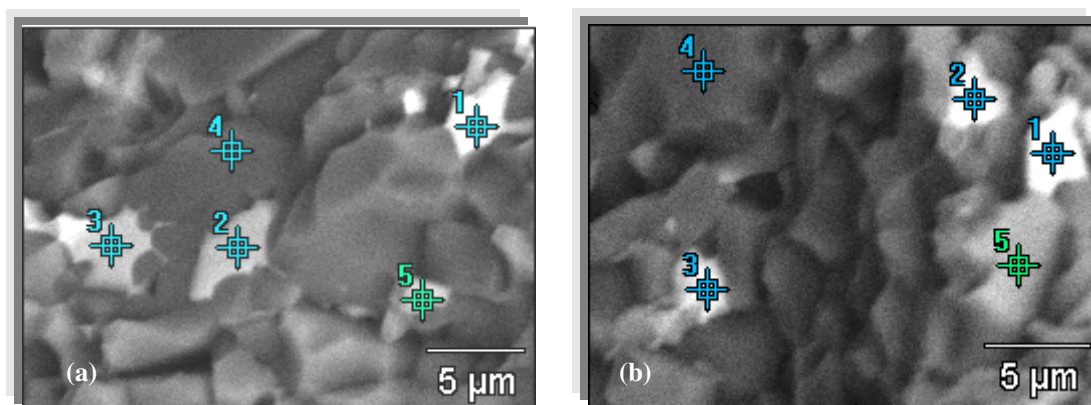


FIG. 4.57 (a) e (b) Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO3A sem deposição; pontos são indicativos de análise por EDS

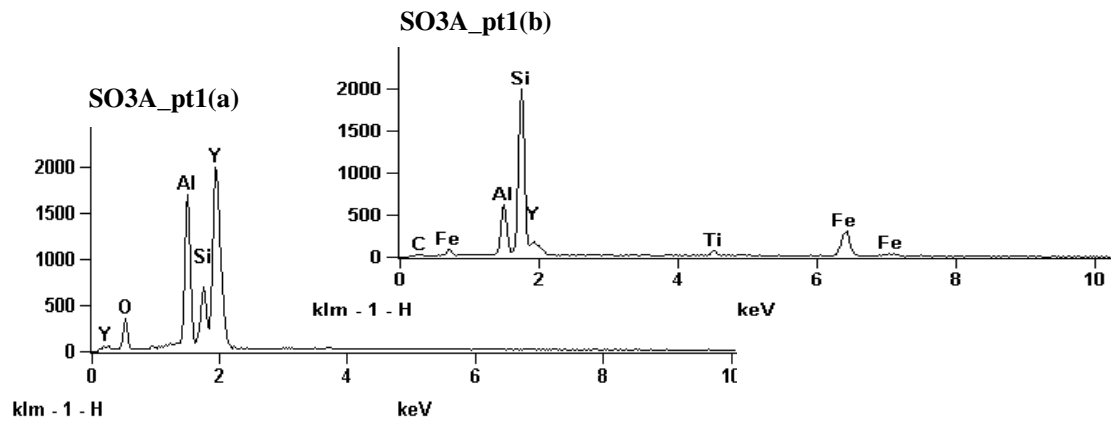


FIG. 4.58 Espectro de EDS; ponto 1 da FIG. 4.57

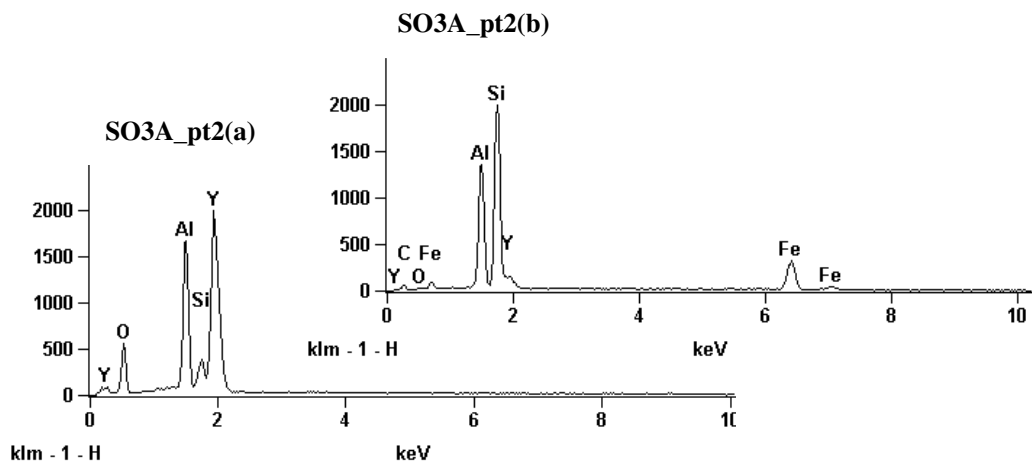


FIG. 4.59 Espectro de EDS; ponto 2 da FIG. 4.57

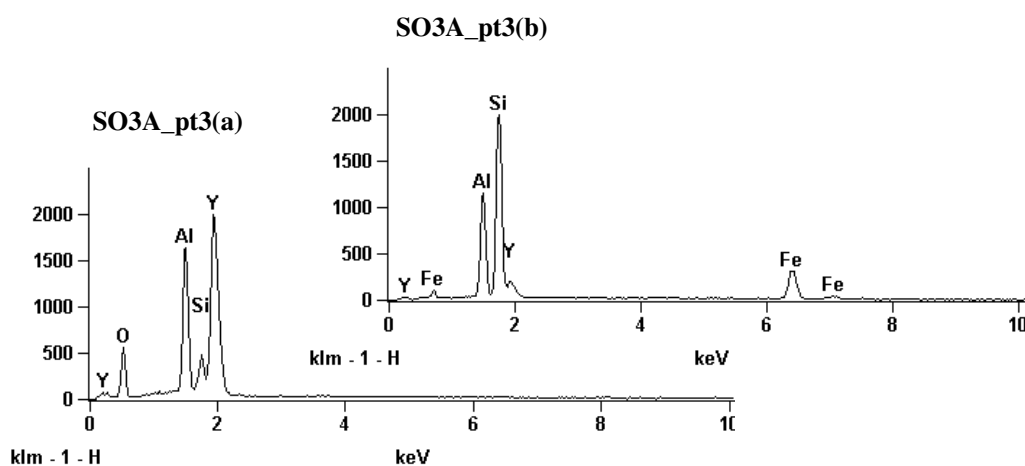


FIG. 4.60 Espectro de EDS; ponto 3 da FIG. 4.57

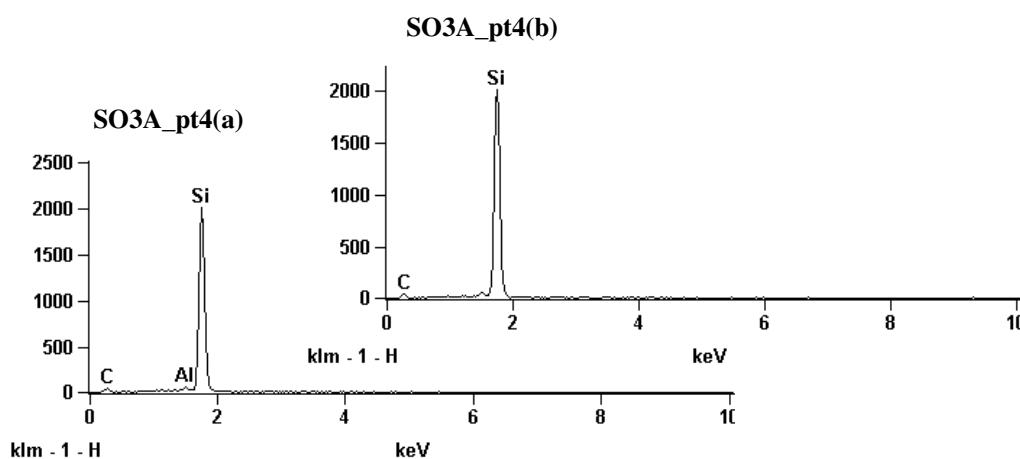


FIG. 4.61 Espectro de EDS; ponto 4 da FIG. 4.57

Os resultados de EDS permitiram confirmar as fases cinza claro e clara como o SiC e a segunda fase, respectivamente. Além disto, a presença de Si nas fases claras é uma forte evidência da formação de silicatos amorfos, o que permite confirmar as discussões sobre o SiO₂ e o Si na seção 4.3.1.1, item g. Por outro lado, a presença de Si pode ser originada da matriz de SiC, uma vez que o volume de interação do feixe incidente com a amostra é da ordem de 1 a 5 μm (MANNHEIMER, 1993), mesma ordem de grandeza das partículas assinaladas.

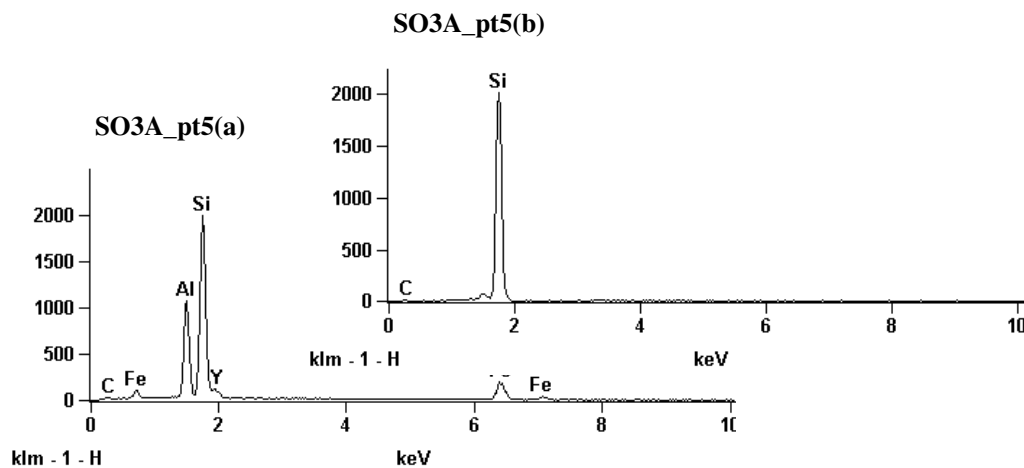


FIG. 4.62 Espectro de EDS; ponto 5 da FIG. 4.57

A análise das amostras SO sem recobrimento com elétrons retroespalhados permitiu verificar um molhamento não homogêneo da segunda fase. A FIG 4.63 apresenta a imagem da amostra SO3B com 5.000X de aumento. Esta figura mostra a segunda fase presente na região central e superior. Aparentemente, a segunda fase está ausente nas demais regiões, mas a sua observação por meio de MEV não é possível. A região central da mesma imagem pode ser observada com 10.000X na FIG. 4.64, na qual a presença da segunda fase pode ser observada no lado esquerdo.

As heterogeneidades evidenciadas pelas amostras SO tornam possível o desvio local da razão molar prevista na TAB. 3.4. E desta forma permitem justificar a falta de homogeneidade das misturas como uma das duas possíveis causas da formação do YAP, preferencialmente ao YAG, como apresentado no item g da seção 4.3.1.1,

O molhamento heterogêneo também foi observado nas amostras SE, como pode ser verificado nas FIG. 4.65 e 4.66. Ambas são imagens da amostra SE3C, com 5.000 e 10.000X de aumento, respectivamente. Em ambas as figuras, há extensas regiões nas quais não é possível identificar molhamento dos grãos de SiC.

Oura hipótese que deve ser considerada é que o restante da fase intergranular tenha ficado na metade complementar da fratura observada, uma vez que o modo de fratura foi totalmente intergranular. É recomendável que para estudo de superfícies de fratura seja utilizada a norma ASTM C 1322-05b, que fornece uma metodologia para caracterizar superfícies de fratura de materiais cerâmicos.

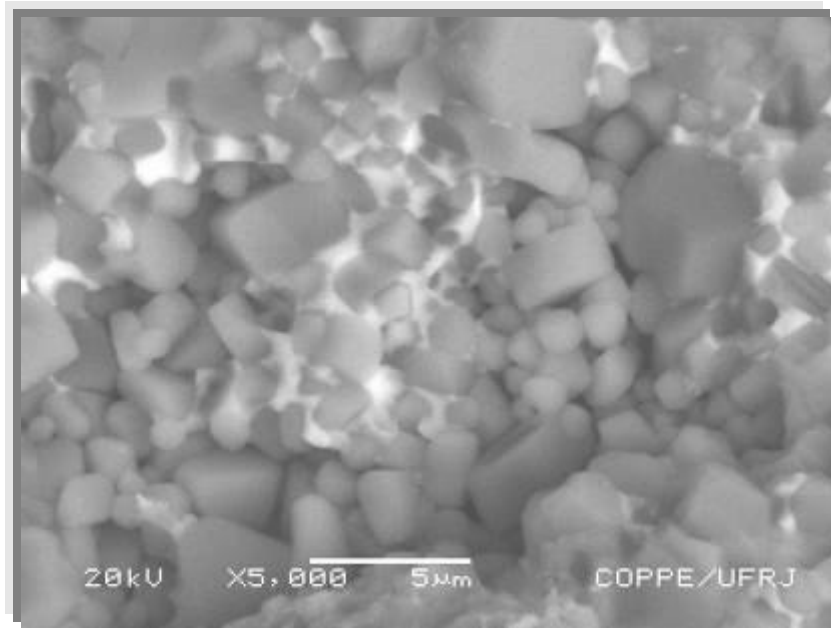


FIG. 4.63 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO3B sem deposição; molhamento heterogêneo

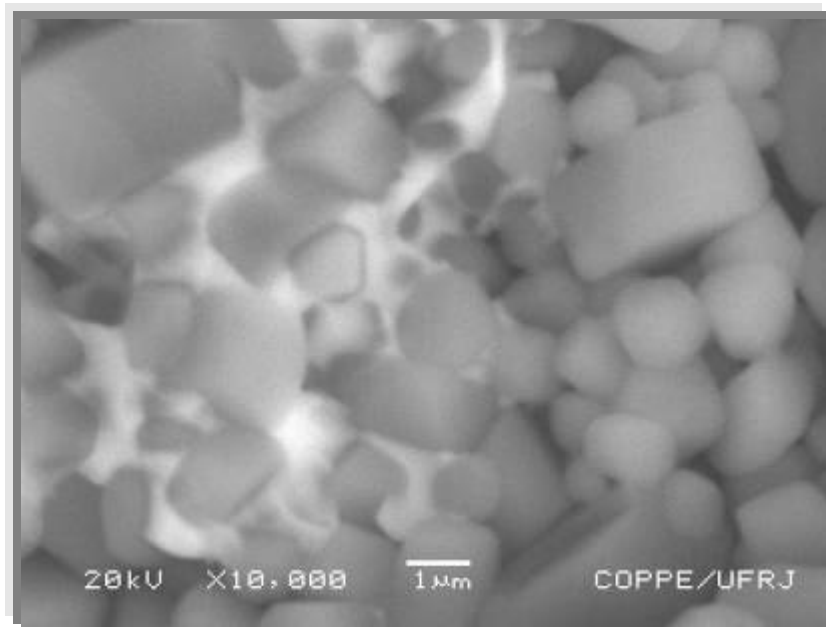


FIG. 4.64 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SO3B sem deposição; molhamento heterogêneo

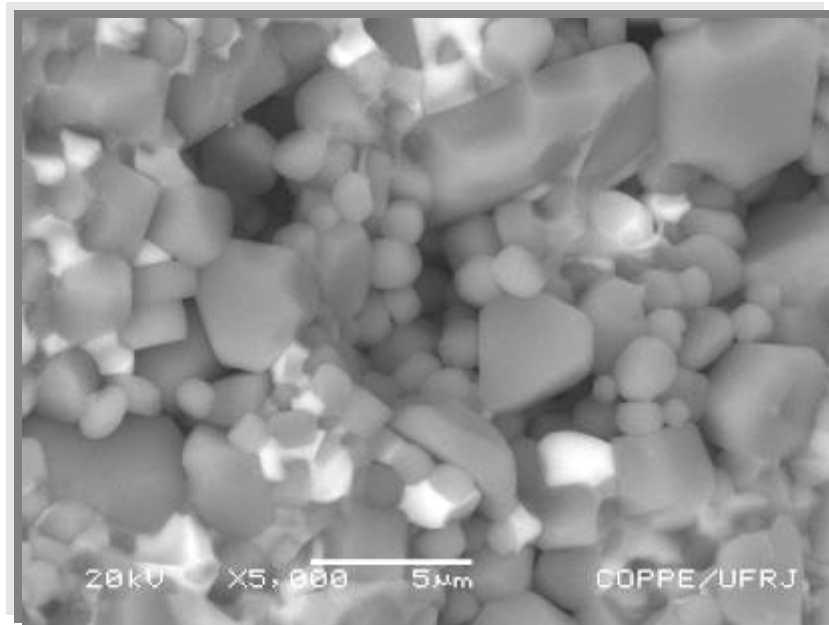


FIG. 4.65 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SE3C sem deposição; molhamento heterogêneo

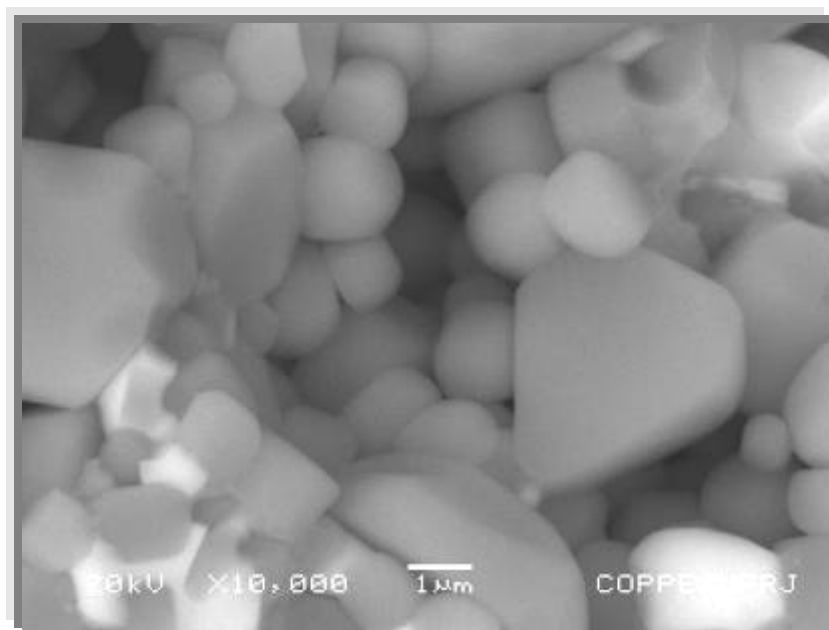


FIG. 4.66 Imagem por elétrons retroespalhados da amostra SE3C sem deposição; molhamento heterogêneo

4.3.3 DENSIDADE E POROSIDADE

O APÊNDICE 5 apresenta os resultados de Mea (massa específica aparente), ρ_g (densidade geométrica), ρ_{mr} (densidade percentual determinada pelo quociente entre Mea e a densidade teórica calculada por Rietveld, ρ_r), ρ_{mt} (densidade percentual determinada pelo quociente entre Mea e a densidade teórica calculada pela regra das misturas, ρ_t) e Pa (porosidade aparente) das amostras SO e SE sinterizadas. A FIG. 4.67 mostra os valores de Mea e ρ_g para a amostra SE1. A linha pontilhada representa a densidade teórica (ρ_t), fornecida pela TAB. 3.9. Os valores de Mea situaram-se acima de ρ_g e abaixo de ρ_t , praticamente sem variar com a temperatura. A diferença média entre ambos os valores (coluna “Dif 1” do APÊNDICE 5) foi de 2,64 e 3,14% para as amostras SO e SE, respectivamente. O gráfico da FIG. 4.67 é representativo do comportamento das demais amostras, exceto por SO2 (mostrada na FIG. 4.68) e SO3, que apresentaram queda do valor de Mea e ρ_g com a temperatura.

Os resultados de ρ_{mr} e ρ_{mt} apresentaram um comportamento similar ao de Mea, ou seja, praticamente invariáveis com a temperatura para todas as amostras, exceto novamente para as amostras SO2 e SO3. Porém, os valores resultaram em uma diferença bem menor entre si, como pode ser verificado pela coluna “Dif 2” do APÊNDICE 5.

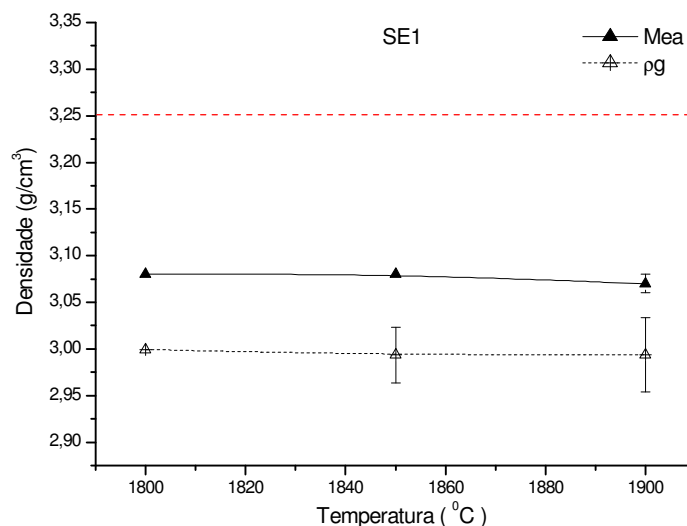


FIG. 4.67 Valores de Mea e ρ_g da amostra SE1; a linha pontilhada representa a densidade teórica

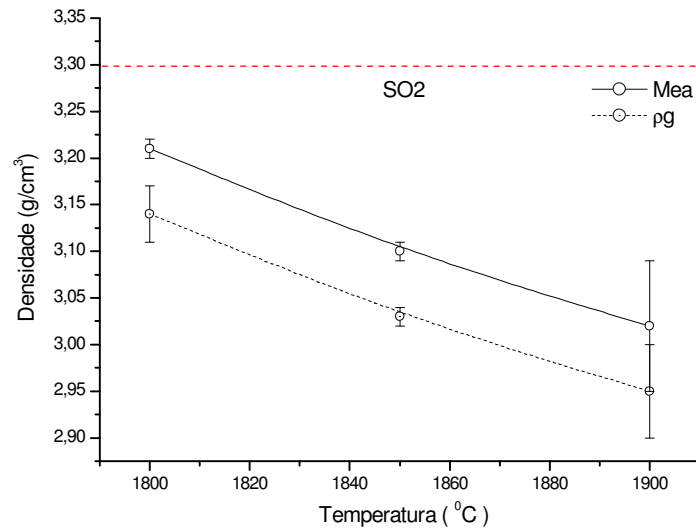


FIG. 4.68 Valores de Mea e ρ_g da amostra SO2; a linha pontilhada representa a densidade teórica

A FIG. 4.69 apresenta os valores de ρ_{mr} e ρ_{mt} praticamente sobrepostos para as amostras SO1 e SE2. Na FIG. 4.70 pode ser observada a queda dos valores de ρ_{mr} e ρ_{mt} com a temperatura na amostra SO2.

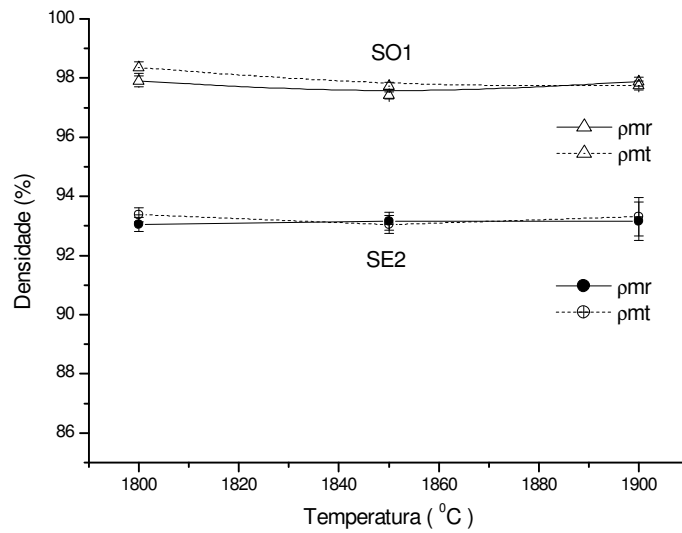


FIG. 4.69 Valores de ρ_{mr} e ρ_{mt} da amostras SO1 e SE2

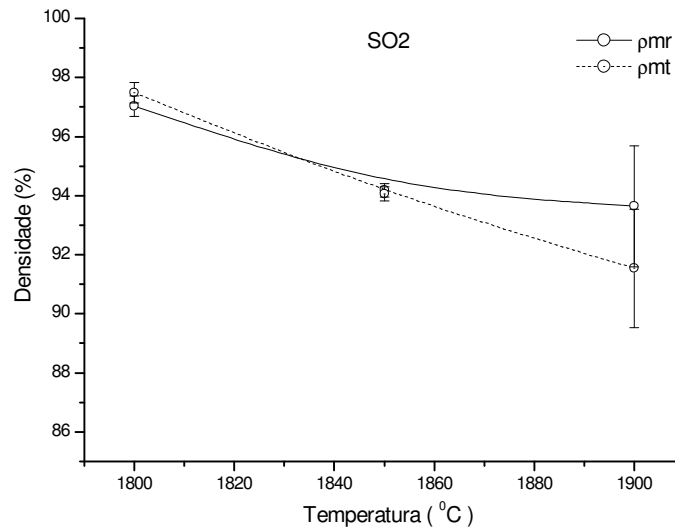


FIG. 4.70 Valores de ρ_{mr} e ρ_{mt} da amostra SO2

É possível constatar, pelos resultados do APÊNDICE 5, que, independentemente do tipo de aditivo, os melhores resultados de densificação estão no sentido da menor quantidade de aditivo e temperatura. Os maiores valores de ρ_{mt} pertencem às amostras SE1 e as menores, às amostras SE2 e SE3. O valor médio foi de 93,76%. Para as amostras SO, o maior valor de ρ_{mt} foi de 98,35% (amostra SO1A) e o menor valor, 91,54% (SO2C). O valor médio foi de 95,75%.

As FIG. 4.71 e 4.72 apresentam os valores de P_a das amostras SE e SO, respectivamente. É importante observar nestas figuras como a temperatura de 1850° C (condição B) proporcionou o maior valor de P_a para ambas as amostras, SO e SE. A análise estatística permitiu confirmar este fato, utilizando-se apenas o fator temperatura de sinterização, como pode ser verificado no APÊNDICE 6.

Com base no p-valor de P_a das amostras SE ($8,0E-07 < 0,05$), a hipótese H_0 de médias iguais (EQ. 3.25) deve ser rejeitada. Assim é possível afirmar, com 95% de confiança, que há diferenças significantes entre pelo menos duas médias. As diferenças significantes, determinadas por meio do método LSD, são referenciadas pelo símbolo #. Com este método, pode-se afirmar, com 95% de confiança, que o valor da condição B (1850° C), com 4,27%, difere significativamente das demais condições, A (1800° C) e C (1900° C), com 2,33 e 2,73%, respectivamente, que por sua vez não diferem entre si. A condição B apresentou o maior valor, e as demais, os menores.

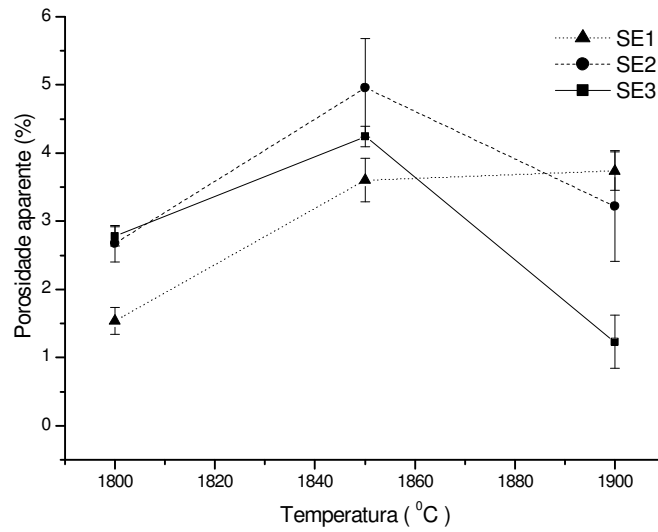


FIG. 4.71 Porosidade aparente (Pa) das amostras SE

A amostra SO, por sua vez, apresentou diferenças significantes entre as condições A, B e C, sendo que B obteve o maior valor, com 2,23%. O aumento de Pa para a temperatura de 1850° C pode ser outra causa para a não formação do YAG nas amostras SO (além daquelas discutidas na seção 4.3.1.1, item g), ao contribuir para o desvio local da razão molar prevista na TAB. 3.4.

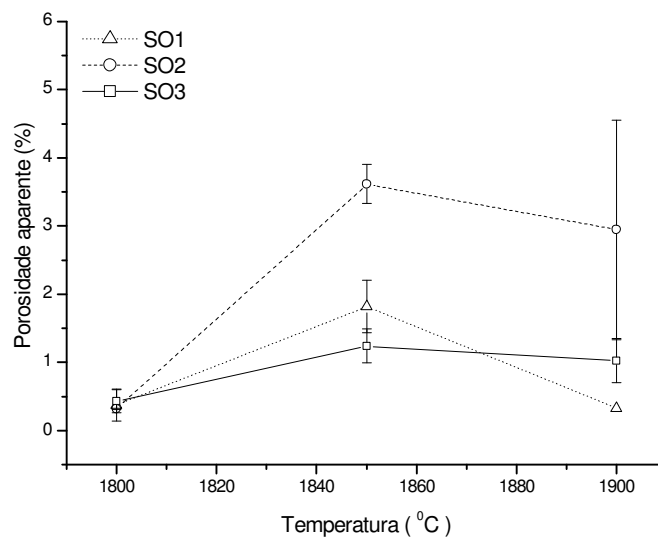


FIG. 4.72 Porosidade aparente (Pa) das amostras SO

4.3.4 CONTRAÇÃO E PERDA DE MASSA

O APÊNDICE 7 mostra os resultados percentuais de contração volumétrica, perda de massa, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson das amostras SO e SE.

As FIG. 4.73 a 4.76 apresentam a variação de contração e perda de massa com a temperatura para as amostras SO e SE, respectivamente.

A contração das amostras aumentou com a temperatura pelo efeito da sinterização, embora as amostras SE apresentassem um crescimento mais uniforme e contínuo. Esta uniformidade pode ser devido à ausência de transformação de fases, ocorrida nas amostras SO. Estas amostras (SO), por sua vez, apresentam uma queda na contração para a temperatura de 1850° C nas condições SO₂ e SO₃, o que pode ser devido à formação de YAlO₃ preferencialmente ao YAG a partir desta temperatura (seção 4.3.1.1, item g).

A perda de massa aumentou com a temperatura, sendo menor para 5% de aditivos, tanto para as amostras SO quanto para as SE. Isto ocorreu pelo fato do aumento da temperatura e a quantidade de aditivos incrementarem a reação geral de vaporização descrita pela EQ. 4.5, o que é bastante observado na literatura (BAUD, 2003, p. 1-8, SHE, 1999, p. 139-142).

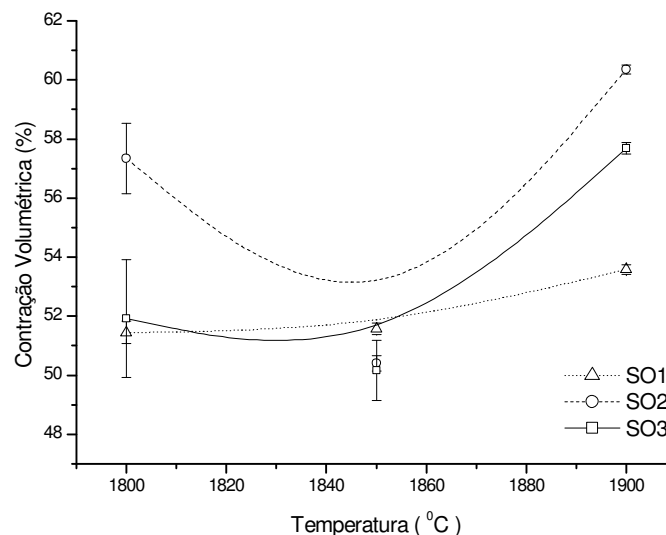


FIG. 4.73 Contração volumétrica das amostras SO

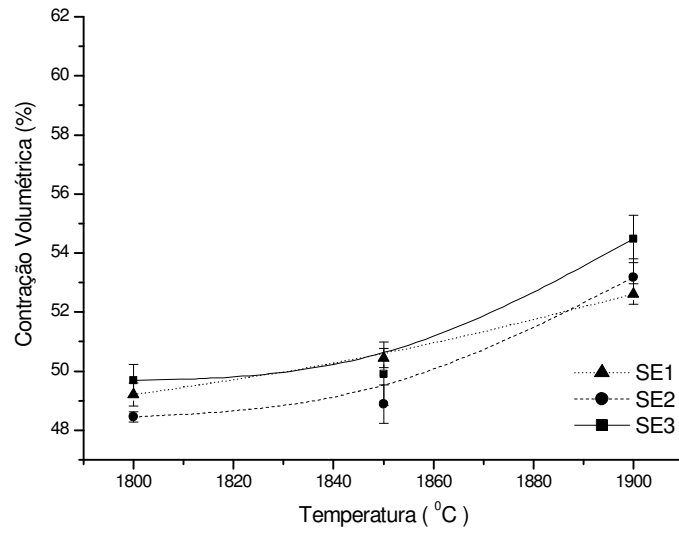


FIG. 4.74 Contração volumétrica das amostras SE

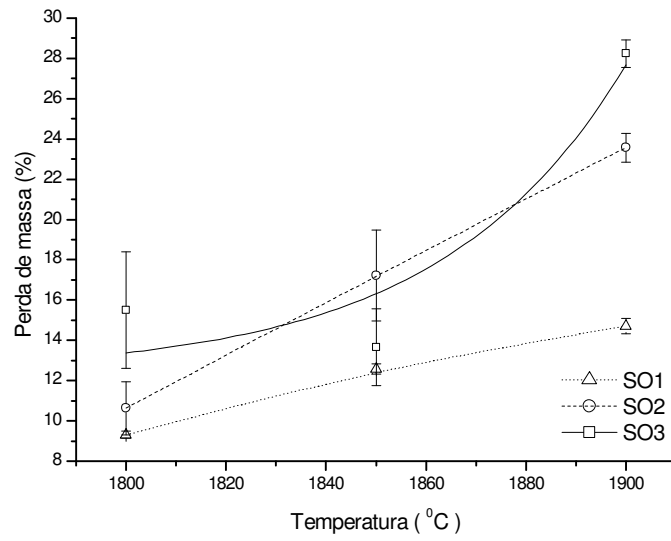


FIG. 4.75 Perda de massa das amostras SO

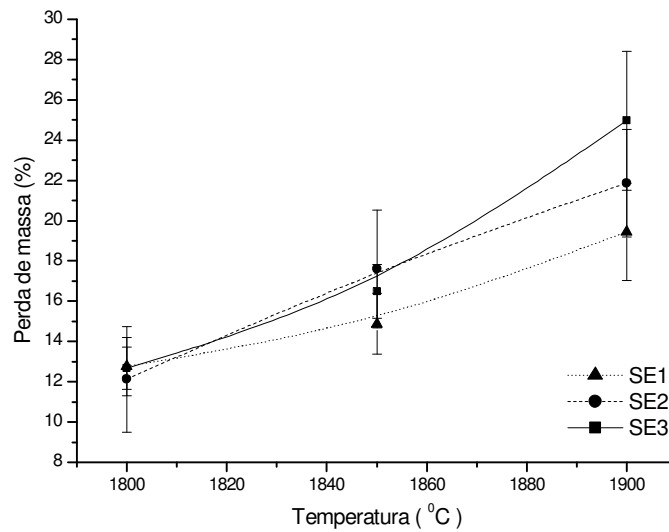


FIG. 4.76 Perda de massa das amostras SE

É importante observar que, apesar das máximas contrações terem sido atingidas nas maiores temperaturas, a densidade não seguiu a mesma dependência, como foi verificado na seção 4.3.3, devido ao aumento da perda de massa. Nas amostras SO2 e SO3, provavelmente a queda da densidade com a temperatura pode estar relacionada com a alta volatilização.

4.3.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE E COEFICIENTE DE POISSON

As FIG. 4.77 e 4.78 mostram os resultados de módulo de elasticidade das amostras SO e SE, respectivamente. A linha pontilhada do gráfico representa o limite mínimo dos valores encontrados na literatura, entre 368 e 436 GPa (TAB. 2.1).

Os resultados estão coerentes com os valores de densidade (seção 4.3.3). As amostras SO1, com as mais altas densidades (acima de 97,50%) apresentaram os melhores valores, entre 394 e 401 GPa. Estas amostras foram as únicas cujo módulo de elasticidade ficou acima do limite citado. As amostras SO2 e SO3 apresentaram queda do módulo com a temperatura, mesmo comportamento apresentado para a densidade.

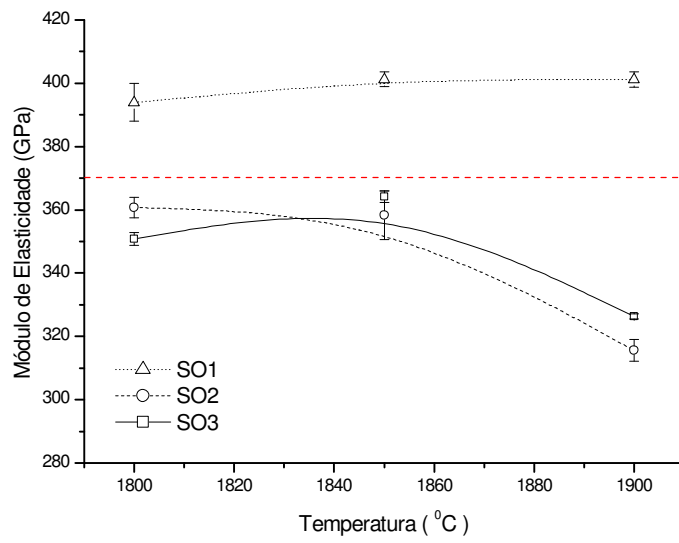


FIG. 4.77 Módulo de elasticidade das amostras SO; a linha pontilhada indica o limite inferior dos valores encontrados na literatura

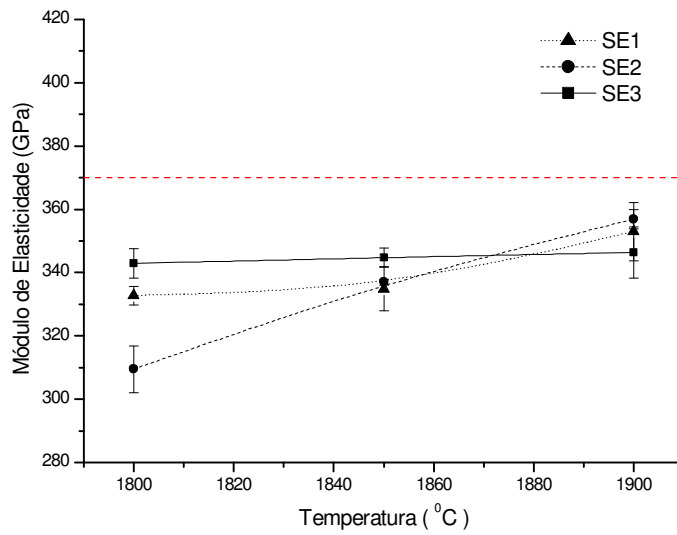


FIG. 4.78 Módulo de elasticidade das amostras SE; a linha pontilhada indica o limite inferior dos valores encontrados na literatura

Todas as amostras SE ficaram abaixo da faixa de 368 a 436 GPa, seguindo portanto os valores de densidade, cujos melhores resultados situaram-se abaixo de 95% (para a condição SE1).

A presença de silicatos amorfos intergranulares, que possuem baixos valores de módulo de elasticidade, afetam intensamente o módulo de elasticidade do SiC sinterizado, mesmo em pequenas quantidades (SCITI, 2001, p. 621-623). A presença de silicatos foi verificada na seção 4.3.1.1, item g e na seção 4.3.2. De fato, o maior valor de E entre as amostras SO foi encontrado para a amostra com menor quantidade de segunda fase (SO1).

Os valores do coeficiente de Poisson das amostras SO e SE se situaram dentro dos limites da literatura, entre 0,13 e 0,22 (TAB. 2.1), exceto pela amostra SE3A (0,11).

Outras propriedades elásticas, tais como Módulo de Cisalhamento (G) e Módulo Volumétrico (K) (MEYERS, 1994) também foram levantados por meio da técnica ultrassônica (seção 3.4.5). Entretanto, apesar de não terem sido utilizados nesta tese, constam do APÊNDICE 10, para utilização em simulações de impacto balístico em futuras consultas a este trabalho.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.4.1 DUREZA

A análise estatística dos resultados de dureza está mostrada no APÊNDICE 8. Esta análise permitiu determinar 3 tipos de comportamento da dureza em relação à carga, exemplificados pelas FIG. 4. 79 a 4.82. Estas figuras apresentam, respectivamente, a dureza das amostras SE1A, SO1A, SO1B e SO3B.

As duas primeiras figuras mostram o comportamento denominado nesta tese de tipo F, segundo o qual, de acordo com a análise estatística, não há diferenças significantes entre as médias de dureza de cada carga. Desta forma, não há variação da dureza com a carga. Este comportamento foi observado nas amostras SO1A, SO3A e amostras SE, exceto nas condições SE2A e SE3B.

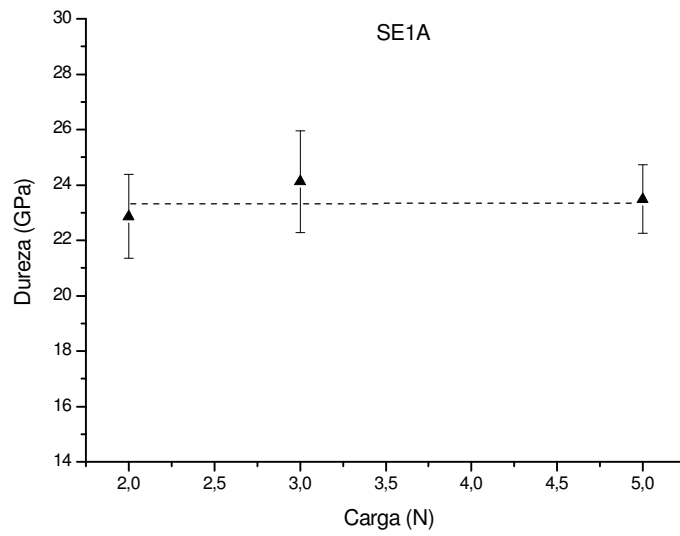


FIG. 4.79 Valores de dureza da amostra SE1A; comportamento tipo F

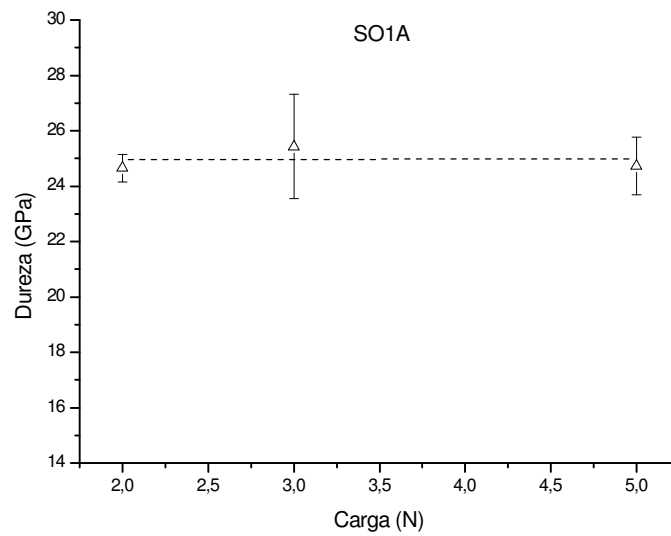


FIG. 4.80 Valores de dureza da amostra SO1A; comportamento tipo F

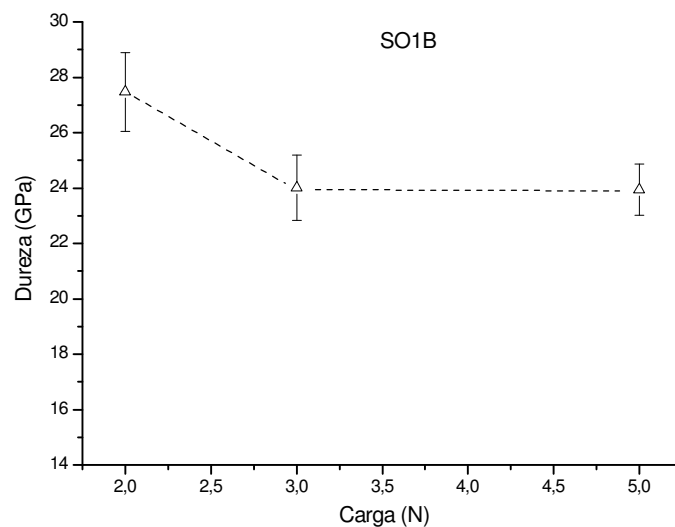


FIG. 4.81 Valores de dureza da amostra SO1B; comportamento tipo G

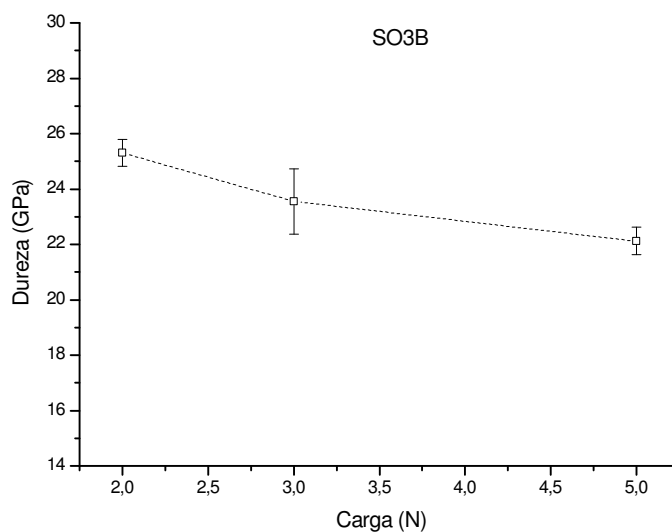


FIG. 4.82 Valores de dureza da amostra SO3B; comportamento tipo H

A FIG. 4.81 é representativa das amostras com comportamento tipo G, que não apresenta diferenças significantes entre as cargas de 2,96 e 4,90 N. A análise estatística indicou este comportamento nas amostras SO1B, SO1C, SO2A, SO2B, SE2A e SE3B.

As amostras SO2C e SO3B, esta última apresentada na FIG. 4.82, apresentaram o comportamento tipo H, que mostra diferenças significantes entre as médias das cargas de 2,96 e 4,90 N.

A TAB. 4.16 mostra um resumo dos comportamentos mostrados. A maioria das amostras SE apresentou o comportamento tipo F.

A dependência dos valores de dureza com a carga é notada geralmente em baixas cargas, nas quais o valor da dureza tende a cair com o seu aumento até tornar-se constante. Este efeito é chamado de ISE (“indentation size effect” – efeito da carga de indentação) (QUINN, 1997, p. 4331-46, GONG, 1999, p. 197-201).

Diversos fatores foram propostos para a origem do ISE, tais como a recuperação elástica, defeitos superficiais, dissipação de energia e erros experimentais (QUINN, 1997, p. 4331-46, GONG, 1999, p. 197-201).

A transição da dureza dependente da carga para a dureza independente da carga, provocada pelo ISE, pode ser gradual ou abrupta. No caso do α -SiC, os pontos de transição ISE apontados foram de 5,0 e 3,1 N, para durezas de 20 e 27 GPa, respectivamente (QUINN, 1997, p. 4331-46, QUINN, 2002, p. 209-306). Materiais com dureza menor, tal como o Al_2O_3 (18 GPa), apresentam um ponto de transição maior, de 21 N (QUINN, 1997, p. 4331-46).

Nesta pesquisa, foi possível observar que o comportamento tipo F possui um ponto ISE menor do que 2,96 N. O comportamento tipo G indica um ponto ISE da ordem de 2,96 N. Não foi possível observar o ponto de transição no comportamento tipo H em 4,96 N pela falta de dados de durezas maiores.

A fim de correlacionar a variação do ponto ISE com a dureza, as amostras foram agrupadas por tipo de comportamento e analisadas estatisticamente com os valores de dureza com carga de 4,96 N, HV 0,5 (variável de resposta ISE do APÊNDICE 8). A FIG. 4.83 permite a visualização do resultado. Não houve variação significativa entre os valores do comportamento tipo F e G, embora F apresente um valor maior. Por outro lado, ambos diferem significativamente do comportamento H. Este resultado permite indicar que as maiores durezas observados nesta pesquisa estão associadas aos menores pontos de transição ISE, tal como observado anteriormente para o α -SiC (QUINN, 2002, p. 209-306).

A TAB. 4.17 mostra os valores de HV 0,5 das amostras SO e SE, que se situaram dentro dos limites de literatura, entre 20 e 27 GPa (TAB. 2.1).

TAB. 4.16 Tipos de comportamento de dureza das amostras

Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
A	F	G	F	F	G	F
B	G	G	H	F	F	G
C	G	H	-	F	F	F

F: constante; G: queda inicial e constante; H: queda contínua

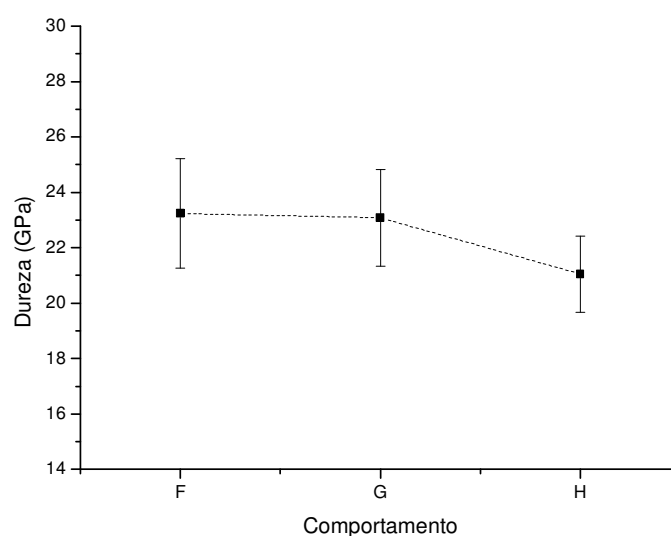


FIG. 4.83 Variação da dureza de todas as amostras com o tipo de comportamento

4.4.2 TENACIDADE À FRATURA

4.4.2.1 MEDIDA DA RAZÃO E/H

O APÊNDICE 9 apresenta os valores e a análise estatística referentes aos resultados de tenacidade. As medidas da razão E/H (APÊNDICE 9: tabela 1), estão mostradas na FIG. 4.84 sem as barras de erro, para facilitar a visualização. O símbolo cheio (■) representa a razão E/H medida pelo método de indentação Knoop (MARSHALL, 1982, p. C-175-6). O símbolo vazio (□), por sua vez, representa a razão E/H calculada por meio do quociente de E fornecido por ultra-som (APÊNDICE 7) e HV 0,5 fornecido pela TAB. 4.17. As linhas pontilhadas representam os limites inferior e superior desta razão com o uso dos valores

máximo e mínimo de módulo de elasticidade e dureza da TAB. 2.1 (13,6 e 21,8, respectivamente).

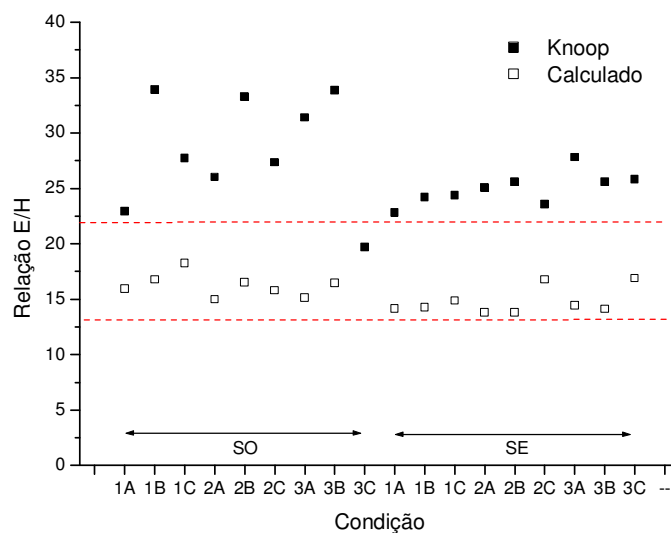


FIG. 4.84 Valores da relação E/H determinados pelo método Knoop e calculado; as linhas pontilhadas indicam os limites inferior e superior extraídos da literatura

TAB. 4.17 Valores de HV 0,5 das amostras SO e SE

Condição	Média (GPa)	DP
SO1A	24,73	1,05
SO1B	23,94	0,92
SO1C	21,96	1,70
SO2A	24,08	1,02
SO2B	21,69	1,53
SO2C	19,98	0,90
SO3A	23,18	0,70
SO3B	22,12	0,50
SO3C	-	-
SE1A	23,49	1,23
SE1B	23,46	2,45
SE1C	23,73	1,65
SE2A	22,40	1,29
SE2B	24,42	1,26
SE2C	21,28	1,37
SE3A	23,78	1,65
SE3B	24,42	1,26
SE3C	20,50	1,21

Nesta figura pode ser verificado que os valores calculados pelo método Knoop situaram-se acima do limite máximo e com maior espalhamento. Apesar de a indentação Knoop exibir menos trincamento do que as indentações Vickers sob a mesma carga, com também verificado por QUINN (1997, p. 4331-46), é provável que a carga utilizada (9,81 N), tenha sido alta para as condições da superfície da amostra. O excessivo trincamento e estilhaçamento provavelmente acarretaram erros na leitura correta das medidas das indentações. Esta carga já havia se mostrado inadequada para as indentações Vickers, tal como apresentado na seção 3.6.1.

As medidas da razão E/H calculada situaram-se dentro dos limites indicados. Por isto, estes foram os resultados utilizados nas EQ. 3.21 e 3.22.

4.4.2.2 SISTEMA DE TRINCAS

O APÊNDICE 9: tabela 2 mostra os valores médios de c/a e K_{IC} para cada condição de sinterização e carga aplicada, assim como as médias de K_{IC} de todas as cargas para cada amostra. É de extrema importância constatar que todos os valores de c/a situaram-se abaixo de 2,5. Desta forma, o sistema de trincas deste material é Palmqvist, tal como observado na literatura para o SiC em baixas cargas (NIIHARA, 1982, p. 13-16).

Os valores de K_{IC} , quando calculados pela média de todas as cargas, de um modo geral apresentaram-se maiores para a EQ. 3.20 (K_{IC} Niihara) do para as EQ. 3.22 (K_{IC} Liang) e EQ. 3.21 (K_{IC} Anstis), que indicaram valores semelhantes. Apesar da EQ. 3.21 ter sido desenvolvida originalmente para o sistema mediano, assim como a EQ. 3.20, os resultados foram similares à EQ. 3.22, que pode ser empregada independentemente do sistema de trincas.

Como pode ser observado na TAB. 3.15, a EQ. 3.21 é a mais empregada para o SiC, mas as referências não apontam sistematicamente o sistema de trincas do material. Nesta tabela, o sistema de trincas somente foi aferido para as referências (a), (e) e (i), sendo determinado como mediano. Por isto, é razoável supor que a EQ. 3.22 seja a mais indicada para o material desta tese, pois pode ser utilizada no sistema de trincas observado nesta pesquisa.

4.4.2.3 COMPORTAMENTO DA CURVA-R

O APÊNDICE 9:tabela 3 mostra a análise estatística dos resultados de K_{IC} determinado pela EQ. 3.22 (K_{IC} Liang). A maioria das amostras não apresentou diferenças significativas entre as médias, como pode ser observado no teste de hipótese nula.

O método LSD, realizado nas amostras cujo p-valor situou-se abaixo de 0,05 (SO2B, SE1C, SE2C e SE3B), não apresentou diferenças significantes entre 3 pares de médias sucessivamente maiores. Desta forma, pode-se afirmar que não houve aumento do valor de K_{IC} com a carga, para todas as condições, o que caracterizou um comportamento de curva-R plana (GONG, 2002, p. 767-772). Este fato pode ser verificado na FIG. 4.85, que mostra o comportamento de curva-R plana das amostras SO1B e SE1A, representativo das demais amostras.

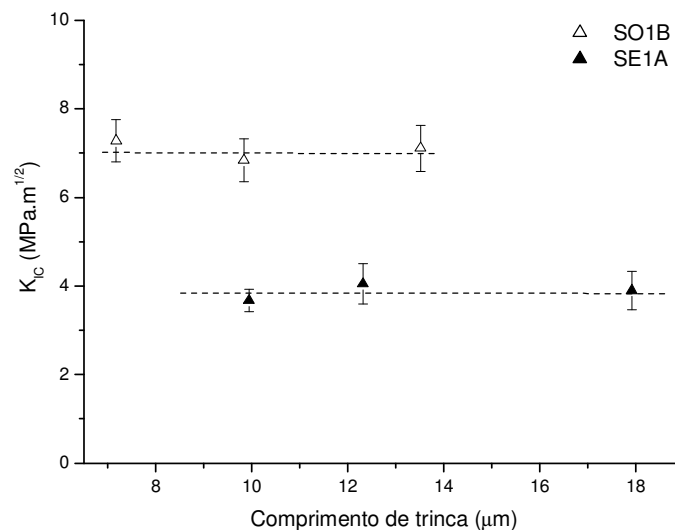


FIG. 4.85 Comportamento de curva-R plana das amostras SO1B e SE1A

A FIG. 4.86 apresenta os resultados de K_{IC} , obtidos pela EQ. 3.22, de todas as amostras, com a média dos valores de todas as cargas. As linhas pontilhadas indicam os limites inferior e superior dos valores típicos de literatura para o SiC (2 e 4 MPa.m^{1/2}, respectivamente), como apresentado na TAB. 2.1. As amostras SO apresentaram valores médios de 5,98 MPa.m^{1/2}, um pouco maiores do que as amostras SE, com 4,63 MPa.m^{1/2}. O maior e menor valores foram das amostras SO2B e SE1A, com 8,18 e 3,87 MPa.m^{1/2}, respectivamente.

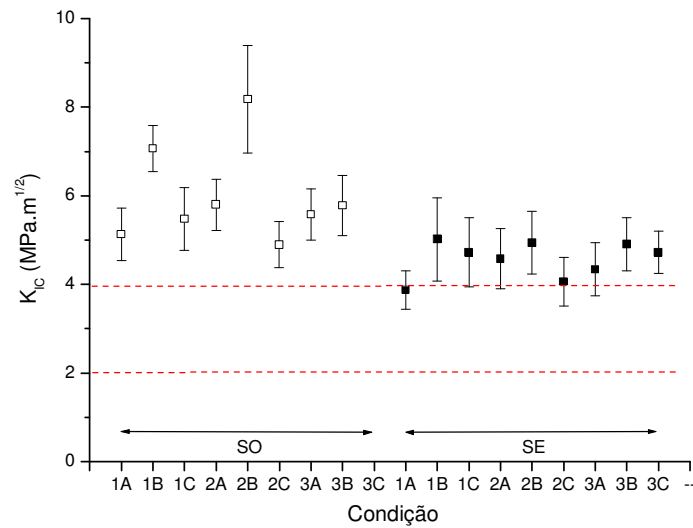


FIG. 4.86 Valores de K_{IC} das amostras SO e SE

A tenacificação observada tem sido explicada pela fraca interface criada devido às diferenças entre o coeficiente de expansão térmica do SiC e da segunda fase (SCITI, 2001, p. 621-632, KIM, 1998, p. 3136-40). As TAB. 2.1 e 2.3 mostram diferenças de 60 a 120% entre os coeficientes. Esta diferença resulta em tenacificação por mecanismos tais como o microtrincamento na região na ponta da trinca, bem como deflexão e ponteamento de trincas (LEE, 1994, p. 1655-58).

Outros autores também apresentaram valores maiores do que $4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, tais como LEE (1994, p. 1655-58), PADTURE (1994, p. 519-523) e SCITI (2001, p. 621-632), com 8,3, 8,0 e $5,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$, respectivamente, pelo método IF. Desta maneira, os resultados aqui obtidos encontram respaldo na literatura.

É importante frisar que os valores de K_{IC} desta tese em relação aos da literatura devem ser observados com cautela. Diferentes métodos de medida conduzem a resultados distintos, pois os resultados são válidos para as condições específicas de cada técnica (ASTM C 1421-01b). E no caso do método IF, nem sempre há referência das cargas usadas e uma caracterização por meio das curvas de tenacidade com a carga raramente é realizada (QUINN, 1997, p. 4331-46). Além disto, este método apresenta grande dispersão dos valores, da ordem de 30 a 40% (MARSHALL, 1979, p. 2001-12). Desta maneira, deve-se ressaltar que os valores desta pesquisa são válidos para as amostras ensaiadas e para equação e cargas

utilizadas. Uma avaliação por meio de outros métodos, tais como SENB, CNB ou SEVNB e mesmo um número maior de amostras nas mesmas condições deste trabalho seriam necessários para confirmar os valores apresentados.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu obter as seguintes conclusões:

Esta tese foi pioneira na sinterização do SiC com adições do compósito Al_2O_3 -YAG, cujo método de obtenção, reação em estado sólido sem pressão, não tem registro na literatura. Além disto, a temperatura de formação do YAG também foi a mais baixa até então encontrada, com a aplicação desta técnica de produção.

O estudo preliminar da reologia do SiC foi essencial nesta pesquisa, pois permitiu determinar o percentual em volume de sólidos (20%) a ser utilizado no moagem das misturas do carbetto com os aditivos. Além disto, revelou que o SiC utilizado forma aglomerados fortes em suspensão.

Os resultados de tamanho de partícula e área superficial mostraram-se complementares e indicaram que a morfologia das partículas foi determinante na sua correta interpretação.

A quantificação de fases pelo método de Rietveld foi de suprema importância para a realização das análises de processamento do aditivo Al_2O_3 e Y_2O_3 , da produção do compósito, da aditivação secundária e para a constatação da perda de massa de segunda fase em relação ao SiC com a temperatura, em particular do Al_2O_3 .

O processamento em moinho planetário do aditivo Al_2O_3 e Y_2O_3 resultou em acréscimo de 6,99% de Al_2O_3 em relação ao percentual calculado, com um d_{50} de 0,99 μm e área superficial de 8,40 m^2/g . Contudo, este acréscimo não comprometeu as transformações de fase esperadas. A aditivação secundária de Al_2O_3 , oriunda da moagem, foi da ordem de 5 a 8% em peso nas misturas com o SiC.

Este trabalho mostrou ser fundamental otimizar o processo de preparação da superfície das amostras. Esta etapa foi a mais demorada, pelo uso de retíficas e politrizes pouco adequadas. Diversas amostras não puderam ser observadas por microscopia óptica. Outras, apresentaram arrancamento excessivo, impedindo o uso de cargas de indentação acima de 500 g.

A segunda fase segregou nas amostras sinterizadas com ambos os aditivos, em padrões cuja forma foi dependente da quantidade de aditivos e da temperatura de sinterização.

As densidades percentuais das amostras de SiC sinterizadas com aditivos de Al₂O₃ e Y₂O₃ foram superiores às aquelas sinterizadas com o aditivo Al₂O₃-YAG. Os valores médios foram de 95,76 e 93,76%, respectivamente. A maior densidade foi obtida com o aditivo de Al₂O₃ e Y₂O₃, com 98,35%.

As amostras sinterizadas com 5% em peso de Al₂O₃ e Y₂O₃ foram as únicas cujo módulo de elasticidade permaneceu dentro da faixa prevista na literatura para o SiC, com resultados entre 394 e 401 GPa.

Os valores de dureza situaram-se dentro da faixa da literatura, sendo o maior valor de 24,73 GPa, obtido para a amostra sinterizada com Al₂O₃ e Y₂O₃.

Os resultados de K_{IC} ficaram situados entre 3,87 e 8,18 MPa.m^{1/2}, plenamente compatíveis com a literatura.

O SiC nacional micronizado provou possuir um bom desempenho em relação às propriedades obtidas. Apesar das condições de aditivação e sinterização terem sido idênticas para as amostras de SiC com ambos os aditivos, a morfologia dos aditivos foi diferente. Entretanto, esta variável não foi avaliada nesta pesquisa. É razoável supor que os melhores resultados obtidos para as amostras aditivadas com Al₂O₃ e Y₂O₃ (densidade, porosidade aparente, módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura) tenham sido função de sua maior área superficial em relação ao aditivo de Al₂O₃-YAG. Este fato pode ser corroborado pelo resultado da sinterabilidade do aditivo Al₂O₃ e Y₂O₃ ter sido suficiente para que sua reação em estado sólido apresentasse o melhor resultado até então encontrado na literatura.

A amostra sinterizada com 5% em peso do aditivo Al₂O₃ e Y₂O₃ com 1800° C apresentou os melhores resultados, maior densidade, baixa porosidade, menor perda de massa, alto módulo de elasticidade, alta dureza e tenacidade. Além disto, menor temperatura e quantidade de aditivo diminuem a relação custo/benefício da produção deste material.

O tempo de moagem do aditivo Al₂O₃-YAG foi insuficiente para atingir um tamanho de partícula inferior a 0,64 µm e área superficial acima de 6,80 m²/g. Este fato foi decisivo nas propriedades das amostras sinterizadas. A estabilidade da fase YAG, aparentemente, permitiu um comportamento mais uniforme de densidade, contração, perda de massa e dureza do que o uso do aditivo de Al₂O₃ e Y₂O₃. Esta característica mostra que o material desenvolvido é promissor para aplicações estruturais, face a uniformidade das propriedades.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sinterização em menores temperaturas (1750 e 1700° C) e tempos (15 min e sem patamar) na melhor condição, 5% em peso do aditivo Al_2O_3 e Y_2O_3 .

Utilização de leito de pó de mesma composição na sinterização.

Realização de ensaios mecânicos, tais como tenacidade à fratura pelo método pelo método SENB e resistência à flexão, na melhor condição.

Redução do tamanho de partícula e aumento da área superficial do aditivo Al_2O_3 -YAG com tempos maiores de moagem, tais como 180 e 240 min, para repetição da sinterização na melhor condição dos aditivos Al_2O_3 e Y_2O_3 .

Realização de ensaios mecânicos em alta temperatura (1500° C).

Alteração do pH da suspensão para a melhoria da dispersão e homogeneização das misturas.

Utilização do composto eutético policristalino como aditivo.

Com vistas ao emprego deste cerâmico em blindagens balísticas, recomenda-se:

Simulação balística com o uso do programa Autodyne 2D.

Realização de ensaios balísticos com uso da barra Hopkinson, do CTE_x (Centro Tecnológico do Exército), para levantamento de propriedades dinâmicas.

Confecção de placas para testes de impacto balístico no CPrM (Campo de Provas da Marambaia).

7 BIBLIOGRAFIA

- ANGELO, J., D., **Influência da Alumina e da Ytria na Sinterização do SiC a Baixas Pressões**, Dissertação – IME – 1997.
- ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R., MARSHALL, D. B., **A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements**, Journal of the American Ceramic Society, v. 64, n. 9, p. 533-8, 1981.
- ASTM C 1322-05b, **Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics**, 2005
- ASTM C 1327-03, **Standard Test Method for Vickers Hardness of Advanced Ceramics**, 2003.
- ASTM C 1421-01b, **Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature**, 2001.
- BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**, The Mc Graw-Hill Companies Inc., 1997.
- BAUD, S., THÉVENOT, F., CHATILLON, C., **High Temperature Sintering of SiC with Oxide Additives: II. Analysis in the SiC–Al₂O₃ and SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ Systems**, Journal of the European Ceramic Society, v. 23, p. 9–18, 2003.
- BAUD, S., THÉVENOT, F., CHATILLON, C., **High Temperature Sintering of SiC with Oxide Additives: III. Analysis in the SiC–Al₂O₃ and SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ Systems**, Journal of the European Ceramic Society, v. 23, p. 19–27, 2003.
- BAUD, S., THÉVENOT, F., CHATILLON, C., **High Temperature Sintering of SiC with Oxide Additives: IV. Analysis in the SiC–Al₂O₃ and SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ Systems**, Journal of the European Ceramic Society, v. 23, p. 29–36, 2003.
- BAUD, S., THÉVENOT, F., PISCH, A., CHATILLON, C., **High Temperature Sintering of SiC with Oxide Additives: I. Analysis in the SiC–Al₂O₃ and SiC–Al₂O₃–Y₂O₃ Systems**, Journal of the European Ceramic Society, v. 23, p. 1-8, 2003.
- CALADO, V., MONTGOMERY, D. C., **Planejamento dos Experimentos usando o Statistica**, E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- 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.
- CASLAVSKY, J. L., VIECHNICKI, D. J., **Melting Behaviour and Metastability of Yttrium Aluminium Garnet (YAG) and YAlO₃ Determined by Optical Differential Thermal Analysis**, Journal of Materials Science, v. 15, p. 1709-18, 1980.

- CHANTIKUL, P., ANSTIS, G. R., LAWN, B. R., MARSHALL, D. B., **A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method**, Journal of the American Ceramic Society, v. 64, n. 9, p. 539-43, 1981.
- CHEN, C., LI, C., LIAO, K., **A Cost-Effective Process for Large-Scale Production of Submicron SiC by Combustion Synthesis**, Materials Chemistry and Physics, v. 73, p. 198-205, 2002.
- CHEN, D., SIXTA, M. E., ZHANG, X. F., et al, **Role of the Grain-Boundary Phase on the Elevated-Temperature Strength, Toughness, Fatigue and Creep Resistance of Silicon Carbide Sintered with Al, B and C**, Acta materialia., v. 48, p. 4599-4608, 2000.
- DUONG, H., HWOLFENSTINE, J., **Creep-Behavior of Fine-Grained 2-Phase Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ Materials**, Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties, v.172, p. 173-179, 1993.
- EVANS, A. G., CHARLES, E. A., **Fracture Toughness Determination by Indentation**, Journal of the American Ceramic Society, v. 59, n. 7, 8, p. 371-2, 1976.
- EVANS, R. S., BOURELL, D. L., BEAMAN, J. J., CAMPBELL, M. I., **Reaction Bonded Silicon Carbide: SFF, Process Refinement And Applications**, Proceeding of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, August 4-6, Paper n. 49, p. 414-22, 2003
- FABER, K. T, EVANS, A. G., **Intergranular Crack-Deflection Toughening in Silicon Carbide**, Journal of the American Ceramic Society, p. C-94-C-96, 1983.
- FALK, L. K. L., **Microstructural Development during Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics**, Journal of the European Ceramic Society, v. 17, p. 983-94, 1997.
- FOSTER, D., THOMPSON, D. P., **The Use of MgO as a Densification Aid for alpha-SiC**, Journal of the European Ceramic Society, v. 19, p. 2823-31, 1999.
- GADZIRA, M., GNESIN , G., MYKHAYLYK, O., ANDREYEV, O., **Synthesis and Structural Peculiarities of Nonstoichiometric b-SiC**, Diamond and Related Materials, v. 7, p. 1466-70, 1998.
- GAO, L., LI, W. et al., **Preparation and mechanical properties of 25 vol% YAG-Al₂O₃ nanocomposites**, Journal of Inorganic Materials, v. 15, p. 1107-10, 2000.
- GAO, L., WANG, H., KAWAOKA, H., et al, **Fabrication of YAG–SiC Nanocomposites by Spark Plasma Sintering**, Journal of the European Ceramic Society, v. 22, p. 785–9, 2002.
- GOMEZ, E., ECHEBERRIA, J., ITURRIZA, I. et al., **Liquid phase sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂**, Journal of the European Ceramic Society, v. 24, p. 2895-2903, 2004.
- GONG, J., WU, J., GUAN, Z., **Analysis of the indentation size effect on the apparent hardness for ceramics**, Materials Letters, v. 38, p. 197-201, 1999.

- GRANDE, T., SOMMERSET, H, HAGEN, E., WIJK, K. and EINARSRUD, M., **Effect of Weigth Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide**, Journal of the American Ceramic Society, v. 80, n. 4, p. 1047–52, 1997.
- HESS, N. J., MAUPIN, G. D., CHICK, L. A. at al, **Synthesis and Crystallization of Yttrium-Aluminium Garnet and Related Compounds**, Journal of Materials Science, v. 29, p. 1873-8, 1994.
- HOME PAGE: [http:// www.plasmachem.com / contentenglish / nanopowders_nanoceramics .html](http://www.plasmachem.com/contentenglish/nanopowders_nanoceramics.html) (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: <http://neon.mems.cmu.edu/skowronski/skowronski.html> (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: <http://www.carbo.com/> (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: <http://www.carbon.co.jp/english/products/develop/develop.html> (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: <http://www.ceramics.nist.gov/> (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: <http://www.cilas.com> (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: <http://www.cvdmaterials.com/sicoptic.htm> (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: <http://www.korth.de/eng/503728952d091450d/50372895520c49901.htm> (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: [http://www.lphotonics.com / products / laser%20crystal / Product-2-2. htm](http://www.lphotonics.com/products/laser%20crystal/Product-2-2.htm) (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: <http://www.matls.com/index.asp?ckck=1> (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: http://www.microservices.com.br/port_serv.htm (capturado em 11/02/2006).
- HOME PAGE: <http://www.retsch.de> (capturado em 11/02/2006).
- HOUIVET, D., FALLAH, J. and HAUSSONNE, J., **Dispersion and Grinding of Oxide Powders into an Aqueous Slurry**, Journal of the American Ceramic Society, v. 85, n. 2, p. 321–8, 2002.
- HUANG, Z. H., JIA, D. C., ZHOU, Y., LIU, Y. G., **A New Sintering Additive for Silicon Carbide Ceramic**, Ceramics International, n. 29, p. 13-7, 2003.
- HUBBARD, F. H., **An X-ray diffraction procedure for the estimation of the alpha and beta polymorphic proportion in sintered silicon carbide**, Journal of Materials Science Letters, v, 1, p. 131-132, 1982.
- ISOBE, T., HIRAI, T., OMORI, M., SATO, T., UCHIDA, S., **Consolidation of Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ (YAG) Eutectic Powder Prepared from Induction-Melted Solid and**

- Strength at High Temperature**, Journal of the European Ceramic Society, v. 22, p. 2621-5, 2002.
- 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, 2000.
- JIMÉNES, A. H., ORTIZ, A. L., **Determination of Lattice Parameters of Politypes in Liquid-Phase-Sintered SiC Using the Rietveld Method**, Journal of the American Ceramic Society, v. 87, n. 5, p. 943-949, 2004.
- KIM, D., KIM, C. H., **Toughening Behavior of Silicon Carbide with Additions of Yttria and Alumina**, Journal of the American Ceramic Society, v. 73, n. 5, p. 1431-4, 1990.
- KIM, Y., MITOMO, M., EMOTO, H. AND LEE, J., **Effect of Initial α -Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide**, Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n. 12, p. 3136-40, 1998.
- KIM, Y., MITOMO, M., HIROTSURU, H., **Grain Growth and Fracture Toughness of Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics**, Journal of the American Ceramic Society, v. 78, n. 11, p. 3145-8, 1995.
- LAWN, B. R., EVANS, A. G., **A Model for Crack Initiation in Elastic/Plastic Indentation Fields**, Journal of Materials Science, v. 12, p. 2195-99, 1977.
- LAWN, B. R., EVANS, A. G., MARSHALL, D. B., **Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System**, Journal of the American Ceramic Society, v. 63, n. 9-10, p. 574-81, 1980.
- LEE, J. K., KIM, Y. J., KIM, H., **Formation of Self-Reinforced Microstructure by the Control of Starting Phase in Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide Ceramics**, Journal of Materials Science Letters, v. 16, p. 1958-60, 1997.
- LEE, J., PARK, J., LEE, E. et al, **Effect of Starting Phase on Microstructure and Fracture Toughness of Hot-Pressed Silicon Carbide**, Materials Letters, v. 57, p. 203-8, 2002.
- LEE, J., TANAKA, H., KIM, H., KIM, D., **Microstructural Changes in Liquid-Phase Sintered α -Silicon Carbide**, Materials Letters, v. 29, p. 135-42, 1996.
- LEE, S. K., KIM, C. H., **Effects of α -SiC versus β -SiC Starting Powders on Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with Al_2O_3 - Y_2O_3 Additives**, Journal of the American Ceramic Society, v. 77, n. 6, p. 1655-8, 1994.
- LEE, S. K., KIM, Y. C., KIM, C. H., **Microstructural Development and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered SiC with Plate-Like Grains Using Al_2O_3 - Y_2O_3 Additives**, Journal of Materials Science, v. 29, p. 5321-6, 1994.
- LEE, S. Y., FU, C. T., **The Effect of Rheological Behavior of Tape Casting on the Green Sheet and Sintered Silicon Carbide**, Ceramics International, v. 30, p. 151-6, 2004.

- LEE, W. E., RAINFORTH. W. M., **Ceramic Microstructures - Property Control by Processing**, Chapman & Hall, 1994.
- LI, J., IKEGAMI, T., LEE, J., et al, **Co-Precipitation Synthesis and Sintering of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders: the Effect of Precipitant**, Journal of the European Ceramic Society, v. 20, p. 2395-405, 2000.
- LI, W. Q., GAO, L., **Co-Precipitation Processed Needle-Like YAG Dispersed in Alumina Powder**, Materials Letters, v. 48, p. 157-61, 2001.
- LI, W. Q., GAO, L., **Processing, Microstructure and Mechanical Properties of 25 vol% YAG-Al₂O₃ Nanocomposites**, NanoStructured Materials, v. 11, n. 8, p. 1073-80, 1999.
- LI, W., GAO, L., et al., **Synthesis of YAG-Al₂O₃ nanocomposite powders by co-precipitation methods**, Journal of Inorganic Materials, v. 15, p. 155-158, 2000.
- LI, W., GAO, L., **Processing, Microstructure and Mechanical Properties of 25 vol% YAG-Al₂O₃ nanocomposites**, NanoStructured Materials, v. 11, n. 8, p. 1073-80, 1999.
- LI, X., LIU, H., WANG, J., ZHANG, X., CUI, H., **Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent**, Optical Materials, v. 25, p. 407-412, 2004.
- LIANG, K. M., ORANGE, G., FANTOZZI, G., **Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramics**, Journal of Materials Science, v. 25, p. 207-14, 1990.
- LIDÉN, E., CARLLTRÖM, E., EKLUND, L., NYBERG, B. and CARLSSON, R., **Homogeneous Distribution of Sintering Additives in Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide**, Journal of the American Ceramic Society, v. 78, n. 7, p. 1761-8, 1995.
- LIMA, E. S., **Produção de Carbetto de Silício por SHS**, Projeto de Final de Curso, IME, 1996.
- LIMA, E. S., LOURO, L. H. L., et al., **Comportamento Reológico do Carbetto de Silício em Meio Aquoso**, Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, CD-ROM.
- LIMA, E. S., LOURO, L. H. L., et al., **Microstructure of Al₂O₃/YAG Eutectic Composite**, Brazilian Journal of Morphological Sciences, Supplement, p. 316, 2005.
- LIU, D. and FU, C., **Effect of Rheological Behavior on Properties of Cast and Sintered Silicon Carbide**, Ceramics International, v. 22, p. 101-6, 1996.
- MAGNANI, G., MINOCCARI, G.L., PILOTTI, L., **Flexural Strength and Toughness of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide**, Ceramics International, v. 26, p. 495-500, 2000.
- MANNHEIMER, W. A., **Microscopia dos Materiais, Uma Introdução**, E-Papers Serviços Editoriais, 1993.

- MARSHALL, D. B., NOMA, T., EVANS, A. G., **A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements**, Journal of the American Ceramic Society, v. 64, n. 10, p. C-175-6, 1982.
- MATOS, B. B., **Influência do Meio na Moagem Ultrafina de Carbetto de Silício**, Projeto de Final de Curso, COPPE, 2002.
- MERZANOV, A. G., **Reviews - Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion**, Russian Chemical Bulletin, v. 46, p. 1-27 1997.
- MEYERS, M. A., **Dynamic Behavior of Materials**, John Wiley & Sons, 4^a ed., 1997.
- MISRA, A. K., **Thermochemical Analysis of the Silicon Carbide-Alumina Reaction with Reference to Liquid-Phase Sintering of Silicon Carbide**, Journal of the American Ceramic Society, v. 74, n. 2, p. 345-51, 1991.
- MIZUTANI, Y., MAEDA, N., OHNAKA, I., WAKU Y., YASUDA, H., **Coupled Growth of Unidirectionally Solidified Al₂O₃-YAG Eutectic Ceramics**, Journal of Crystal Growth, v. 244, p. 384-92, 2002.
- MIZUTANI, Y., YASUDA, H., OHNAKA, I. et al, **Coupled Growth of Unidirectionally Solidified Al₂O₃-YAG Eutectic Ceramics**, Journal of Crystal Growth, v. 244, p. 284-92, 2002.
- MONTGOMERY, D. C., **Design and Analysis of Experiments**, John Wiley & Sons, 1997.
- MOORE, J. J., FENG, H. J., **Combustion synthesis of advanced materials: Part I, Reaction parameters**, Progress in Materials Science, v. 39, p. 243-73, 1995.
- MORANCAIS, A., LOUVET, F., SMITH, D. S., BONNET, J. P., **High Porosity SiC Ceramics Prepared via a Process Involving an SHS Stage**, Journal of the European Ceramic Society, v. 23, p. 1949-56, 2003.
- MULLA, M. A., KRSTIC, V. D., **Mechanical Properties of β -SiC Pressureless Sintered With Al₂O₃ Additions**, Acta metallurgica et materialia., v. 42, n. 1, p. 303-8, 1994.
- MULLA, M. A., KRSTIC, V. D., **Pressureless Sintering of Beta-SiC with Al₂O₃ Additions**, Journal of Materials Science, v. 29, p. 934-8, 1994.
- MUNIR, Z. A., Anselmi-Tamburini U., **Self-Propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion**, Materials Science Reports, v. 3, p. 277-365, 1989.
- MUNIR, Z. A., **Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods**, Ceramic Bulletin, v. 67, p. 342-9, 1988.
- NARAYAN, J., RAGHUNATHAN, R., CHOWDHURY, R., JAGANNADHAM, J., **Mechanism of Combustion Synthesis of Silicon Carbide**, J. Appl. Phys., v. 75, n. 11, p. 7252-7, 1994.

- NBR 6220, **Material refratário denso – Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção e massa específica aparente da parte sólida**, ABNT, 1990.
- NEIMAN, A. Y., TKACHENKO, E. V., et al., **Conditions and Macromechanism of the Solid-phase Synthesis of Yttrium Aluminates**, Russian Journal of Inorganic Chemistry, v. 25, n. 9, p. 2340-45, 1980.
- NIIHARA, K., MORENA, R., HASSELMAN, D. P. H., **Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with low Crack-to-Indent Ratios**, Journal of Materials Science Letters, v. 1, p. 13-6, 1982.
- OCHIAI, S., HOJO, M., MITANI, A., NAKAGAWA, N., SAKATA, S., SATO, K., TAKAHASHI, T., UEDA, T., WAKU, Y., **Deformation and Fracture Behavior of an Al_2O_3 /YAG Composite from Room Temperature to 2023 K**, Composites Science and Technology, v. 61, p. 2117-28, 2001.
- OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C., **Dispersão e Empacotamento de Partículas**, Fazenda Arte, 2000.
- OMORI, M., TAKET, H., **Pressureless Sintering of SiC**, Journal of the American Ceramic Society, p. C-92, 1982.
- ORANGE, G., TANAKA, H., FANTOZZI, G., **Fracture Toughness of Pressureless Sintered Silicon Carbide: A Comparison of KIC Measurement Methods**, Ceramics International, v. 13, p. 159-65, 1987.
- ORTIZ, A. L., SÁNCHEZ-BAJO, F., PADTURE, N. P., CUMBRERA, F. L., GUIBERTEAU, F., **Quantitative Polytype-Composition Analyses of SiC Using X-Ray Diffraction: a Critical Comparison Between the Polymorphic and the Rietveld Methods**, Journal of the European Ceramic Society, v. 21, p. 1237-48, 2001.
- PADILHA, A. F., FILHO, F. A., **Técnicas de Análise Microestrutural**, Hemus, 1985.
- PADTURE, N. P., **In Situ-Toughened Silicon Carbide**, Journal of the American Ceramic Society, v. 77, n.2, p. 519-23, 1994.
- PADTURE, N. P., LAWN, B. R., **Toughness Properties of a Silicon Carbide with an In Situ Induced Heterogeneous Grain Structure**, Journal of the American Ceramic Society, v. 77, n. 10, p. 2518-22, 1994.
- PAMPUCH, R., **Advanced HT Ceramic Materials via Solid Combustion**, Journal of the European Ceramic Society, v. 19, p. 2395-404, 1999.
- PAMPUCH, R., STOBIERSKI, L., LIS, J., RACZKA, M., **Solid Combustion Synthesis of β -SiC Powders**, Mar. Res. Bull, v. 22, p. 1225-31, 1987.
- PARTHASARATHY, T. A., MAH, T., MATSON, L.E., **Processing, Structure and Properties of Alumina-YAG Eutectic Composites**, Journal of Ceramic Processing Research, v. 5, n. 4, p. 380-90, 2004.

- PENG, J., BINNER, J., BRADSHAW, S., **Microwave Initiated Self-Propagating High-Temperature Synthesis of SiC**, Journal of Materials Synthesis and Processing, v. 9, n. 6, p. 363-8, 2001.
- PUJAR, V. V., JENSEN R. P., PADTURE, N. P., **Densification of Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide**, J. Mater. Sci Letters, v. 19, p. 1011-4, 2000.
- QUINN, G. D., PATEL, P. J., LLOYD, I., **Effect of Loading Rate Upon Conventional Ceramic Microindentation Hardness**, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, v. 107, p. 299-306, 2002.
- QUINN, J. B., QUINN, G. D., **Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach**, Journal of Materials Science, v. 32, p. 4331-36, 1997.
- RADOVANOVIC, E., **Utilização de Polímeros de Silício como Precursores de SiC e SiC_xO_y na Obtenção de Compósitos Contendo Fibras de Carbono**, Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química, 2000.
- RAMANATHAN, S., KAKADE, M. B., ROY, S. K., KUTTY, K. K., **Processing and Characterization of Combustion Synthesized YAG Powders**, Ceramics International, v. 29, p. 477-84, 2003.
- REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons, 1995
- RUSKA, J., GAUCKLER, L. I., LORENZ, J., REXER, H. U., **The Quantitative Calculation of SiC Polytypes from Measurements of X-Ray Diffraction Peak Intensities**, Journal of Materials Science, v. 14, p. 2013-7, 1979.
- SAMANTA, A. K., DHARGUPTA, K. K., GHATAK, S., **SiC-YAG Sintered Composites from Hydroxy Hydrogel Powder Precursors**, Ceramics International, v. 26, p. 831-8, 2000.
- SANTOS, M. A. P., **Processamento e Caracterização de Carbetos de Silício Nacional**, Tese - UFRJ/COPPE – 2003.
- SCITI, D., BELLOSI, A., **Effects of Additives on Densification, Microstructure and Properties of Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide**, Journal of Materials Science, v. 35, p. 3849-55, 2000.
- SCITI, D., GUICCIARDI, S., BELLOSI, A., **Effect of Annealing Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide**, Journal of the European Ceramic Society, v. 21, p. 621-32, 2001.
- SHE, J. H., UENO, K., **Densification Behavior and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina and Yttria Additions**, Materials Chemistry and Physics, v. 59, p. 139-142, 1999.
- SIGL, L. S., KLEEBE, H., **Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide**, Journal of the American Ceramic Society, v. 76, n. 3, p. 773-6, 1993.

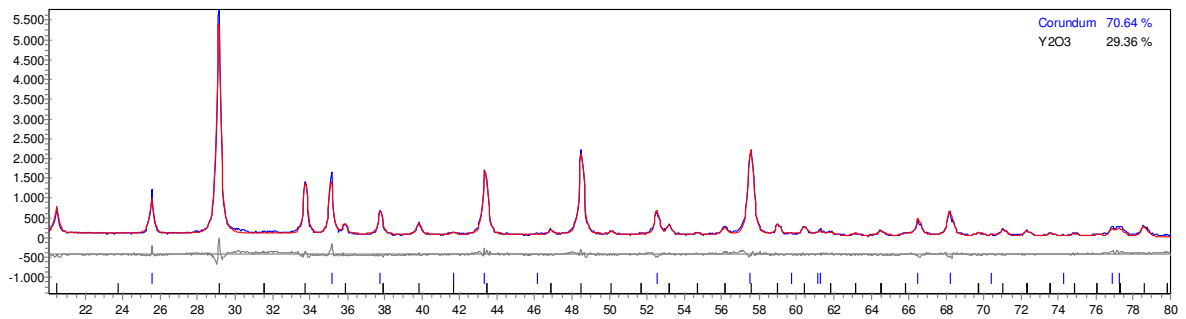
- SUYAMA, S., KAMEDA, T., ITOH, Y., **Development of High-Strength reaction-Sintered Silicon Carbide**, *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 1201-4, 2003.
- SWIHART, M. T., **Vapor-Phase Synthesis of Nanoparticles**, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 8, p. 127-33, 2003.
- TACHIWAKI, T., YOSHINAKA, M., HIROTA, K., IKEGAMI, T., YAMAGUCHI, O., **Novel Synthesis of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) Leading to Transparent Ceramics**, *Solid-State Communications*, v. 119, p. 603-6, 2001.
- WACHTMAN, J. B., **Structural Ceramics**, Academic Press Inc., 1989.
- WAKU, Y., NAKAGAWA, N., WAKAMOTO, T., OTSUBO, H., SHIMIZU, K., KOHTOKU, Y., **High Temperature Strength and Thermal Stability of Unidirectionally Solidified Al_2O_3 /YAG Eutectic Composite**, *Journal of Materials Science*, v. 33, p. 1217-25, 1998.
- WANG, H. Z., GAO, L. et al., **Preparation and microstructure of Al_2O_3 -YAG composites**, *Journal of Inorganic Materials*, v. 16, p. 169-172, 2001.
- WANG, H. Z., GAO, L., LI, W., **Preparation of Al_2O_3 -YAG composite by the heterogeneous precipitation methods**, *Journal of Inorganic Materials*, v. 15, p. 169-173, 2000.
- WANG, H., GAO, L., et al., **Mechanical properties and microstructures of Al_2O_3 -5 vol%-YAG composites**, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 779-783, 2001.
- WANG, H., GAO, L., **Preparation and Microstructure of Polycrystalline Al_2O_3 -YAG Composites**, *Ceramics International*, v. 27, p. 721-3, 2001.
- WANG, J., GONG, J., GUAN, Z., **Variation in the indentation toughness of silicon nitride**, *Materials Letters*, v. 57, p. 643-646, 2002.
- WANG, S., AKATSU, T., TANABE, Y., YASUDA, E., **Phase Compositions and Microstructural Characteristics of Solidified Al_2O_3 -Rich Spinel Solid solution yag composite**, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 39-43, 2000.
- WANG, S., YAMAMOTO, F., et al., **Metastable precipitation in isothermally solidified YAG-alumina composites with off-eutectic composition**, *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 3489-94, 1999.
- WEN, L., SUN, X., XIU, Z., et al, **Synthesis of Nanocrystalline Yttria Powder and Fabrication of Transparent YAG Ceramics**, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 2681-88, 2004.
- YAMADA, O., MIYAMOTO, Y., KOIZUMI, M., **Self-Propagating High-Temperature Synthesis of the SiC**, *Journal of Materials Research*, v. 1, n. 2, p. 275-279, 1986.
- YASUDA, H., MIZUTANI, Y., OHNAKA, I., SUGIYAMA, A., MORIKAWA, T., **Undercooled Melt Formation and Shaping of Alumina-Yttrium Aluminum Garnet**

- Eutectic Ceramics**, Journal of the American Ceramic Society, v. 86, n. 10, p. 1818-20, 2003.
- YASUDA, H., OHNAKA, I., MIZUTANI, Y. and WAKU, Y., **Selection of Eutectic Systems in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ Ceramics**, Science and Techn. of Adv. Mater., v. 2, n. 1, p. 67-71, 2001.
- YE, H., PUJAR, V. V., PADTURE, N. P., **Coarsening in Liquid-Phase-Sintered $\alpha\text{-SiC}$** , Acta mater. v. 47, n. 2, p. 481-7, 1999.
- YE, H., RIXECKER, G., HAUG, S., ALDINGER, F., **Compositional Identification of the Intergranular Phase in Liquid Phase Sintered SiC** , Journal of the European Ceramic Society, v. 22, p. 2379-87, 2002.
- YI, H. C., MOORE, J. J., **Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials**, Journal of Materials Science, v. 25, p. 1159-68, 1990.
- YI, Z., XIE, Z., HUANG, Y., MA, J., CHENG, Y., **Study on Gelcasting and Properties of Recrystallized Silicon Carbide**, Ceramics International, v. 28, p. 369-76, 2002.
- YOSHIDA, H., NAKAMURA, A., et ALL, **Anisotropy in High-Temperature Deformation in Unidirectionally Solidified Eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ Single Crystals**, Scripta Materialia, v. 45, p. 957-63, 2001.
- YOUNG, R. A., **The Rietveld Method**, Oxford University Press, USA, 2005.

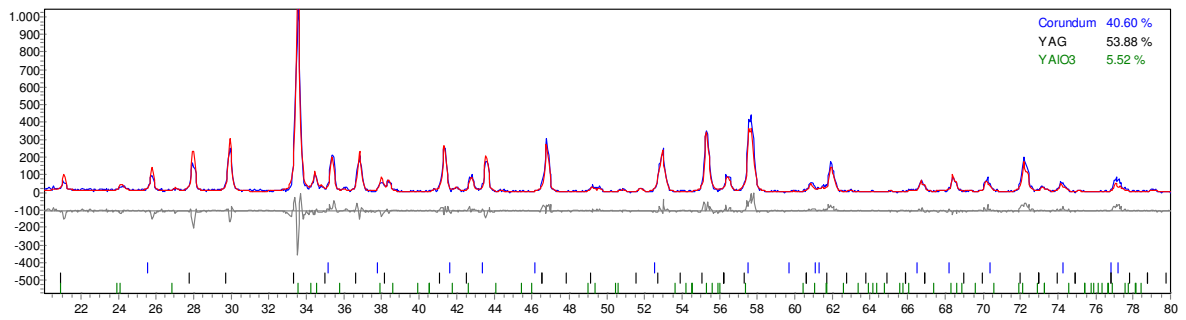
8 APÉNDICES

8.1 APÊNDICE 1: DIFRATOGRAMAS DO MÉTODO DE RIETVELD

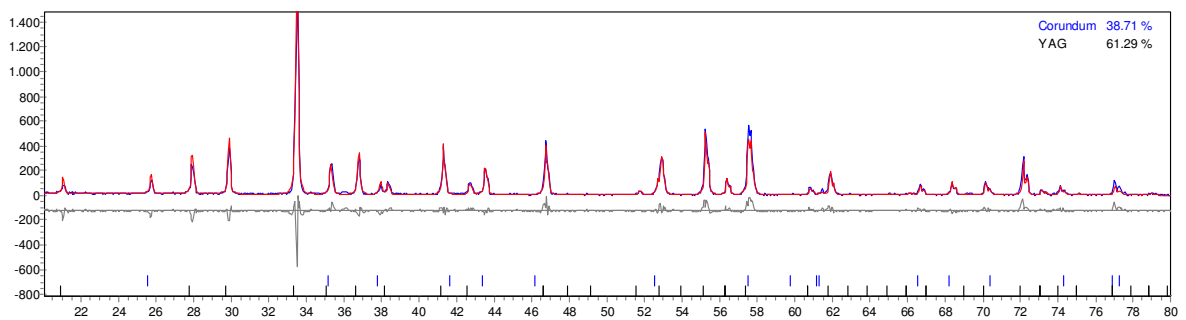
AYO



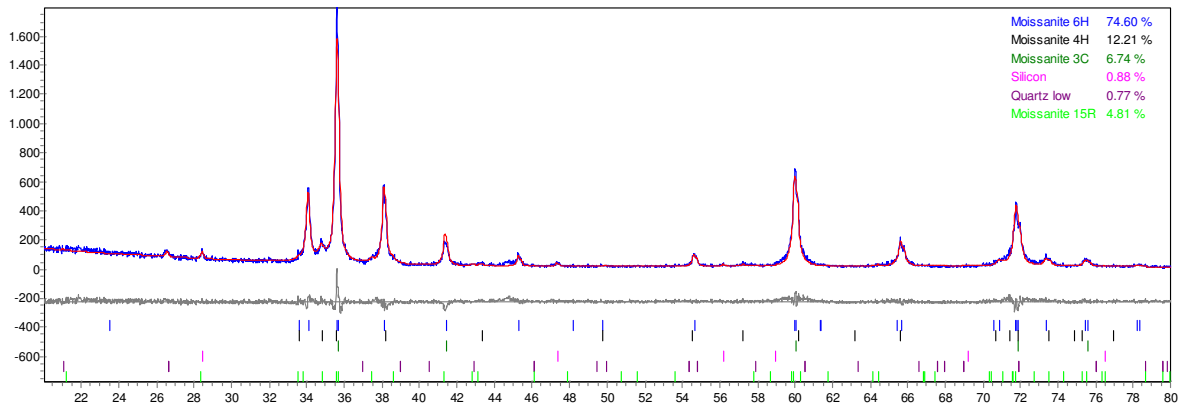
SR1200



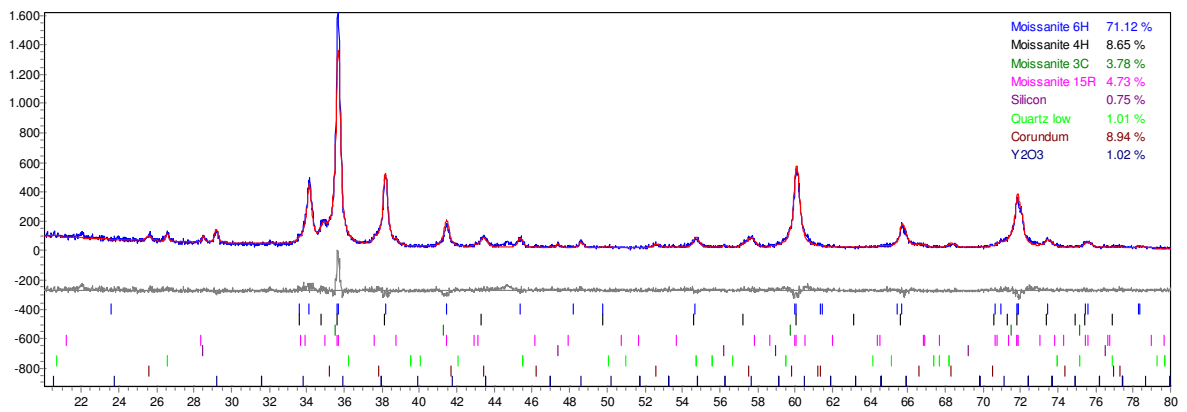
SR1400



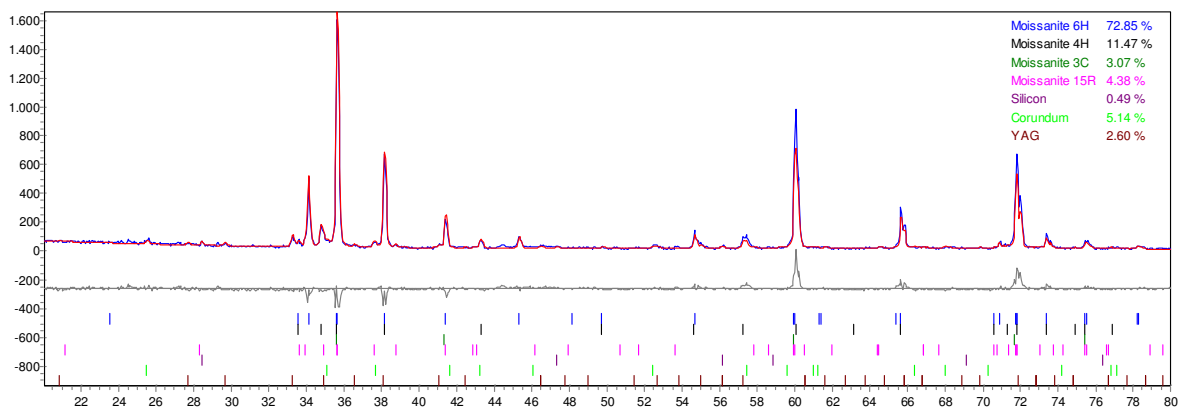
SiC



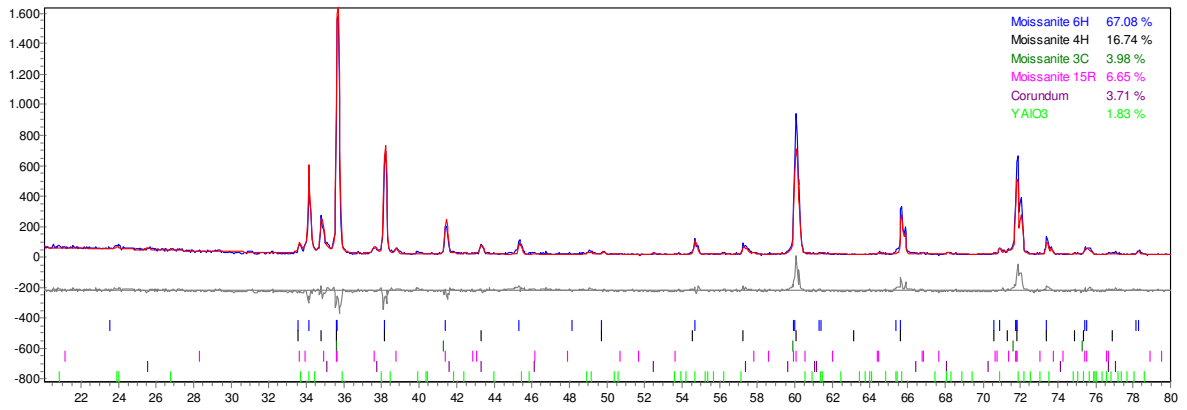
SO1



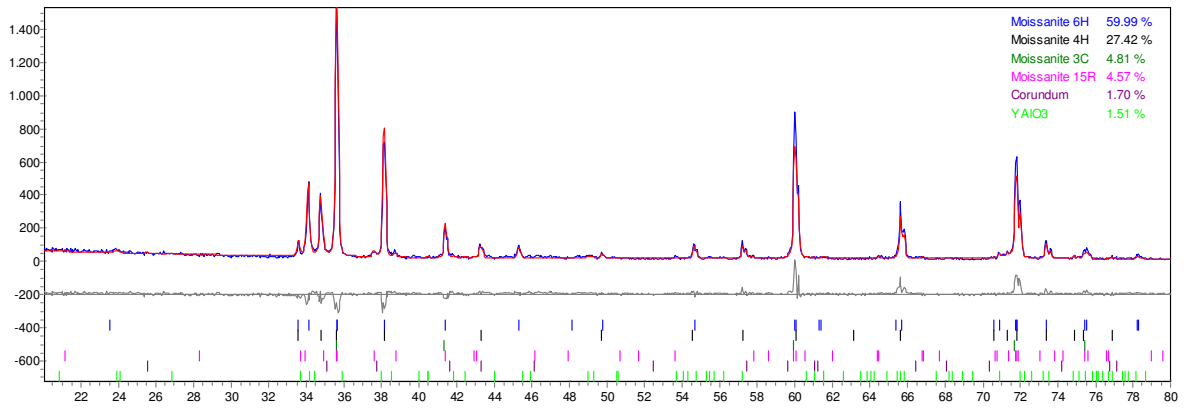
SO1A



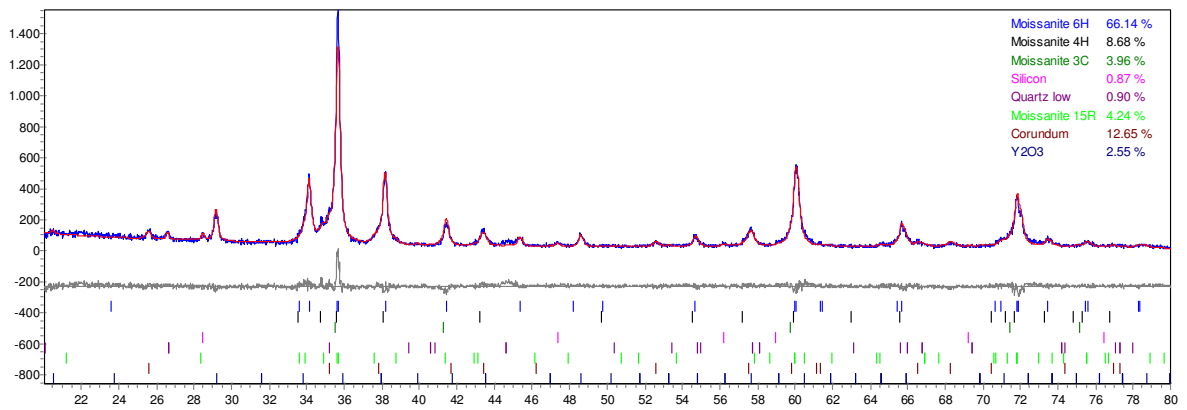
SO1B



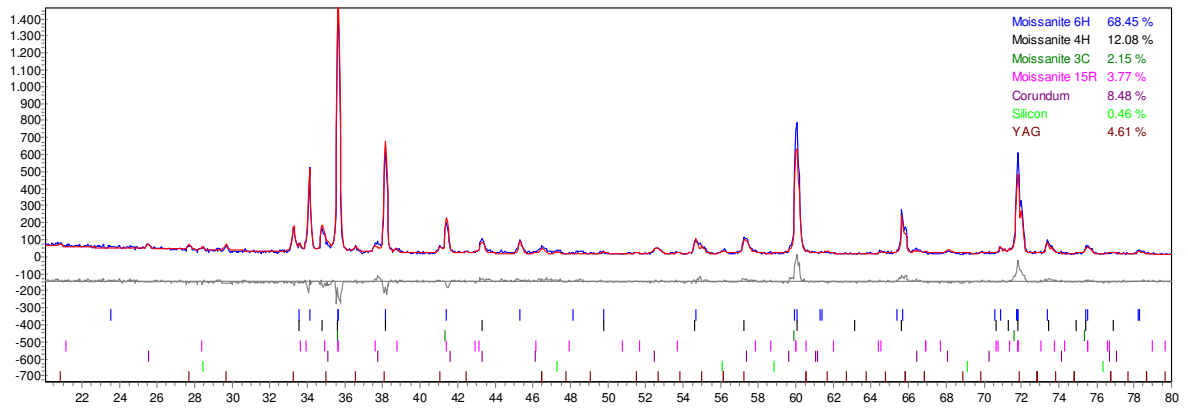
SO1C



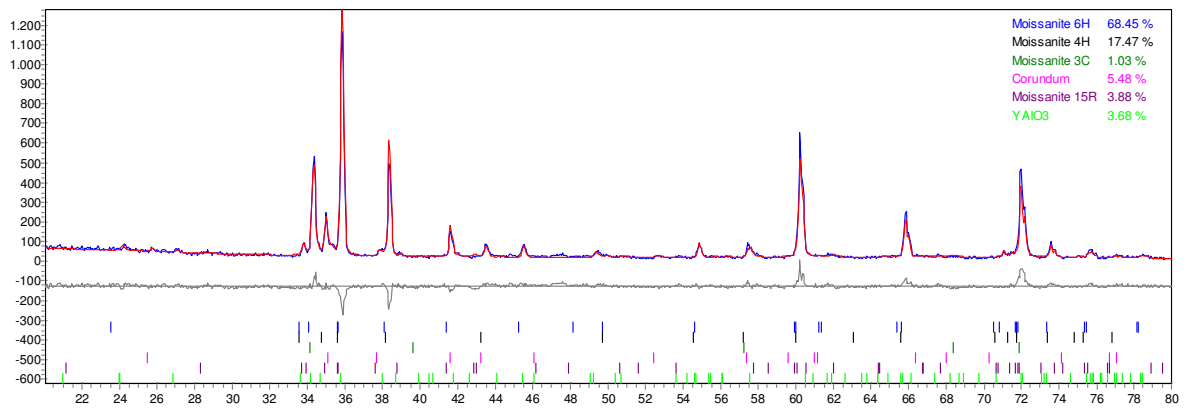
SO2



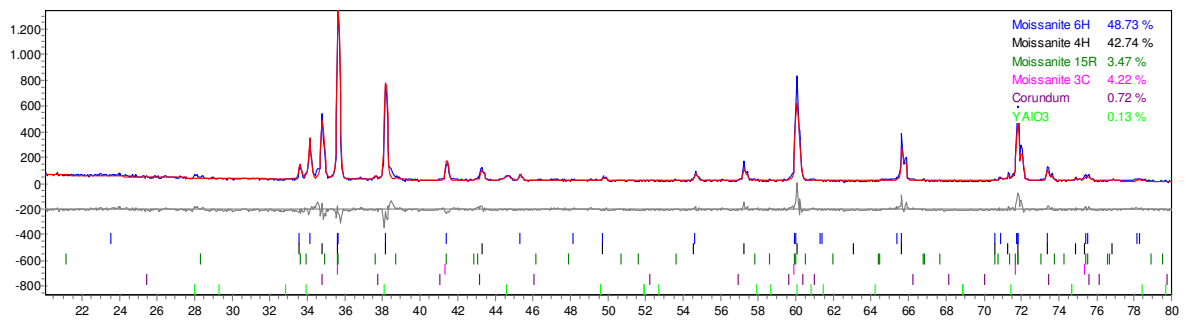
SO2A



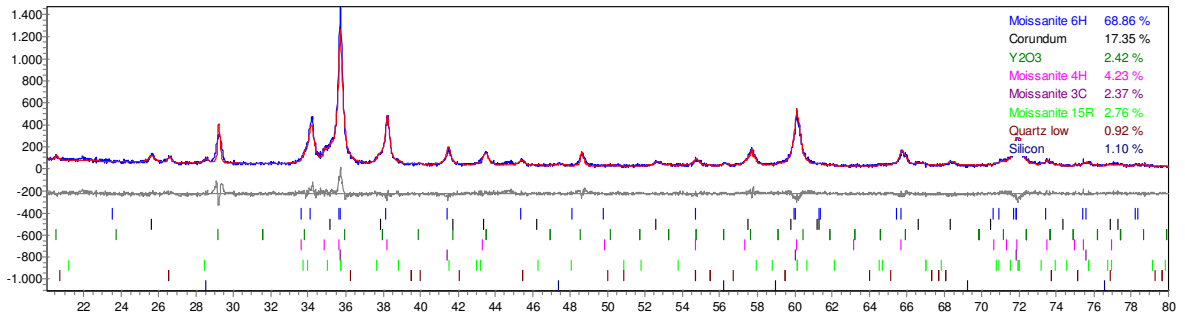
SO2B



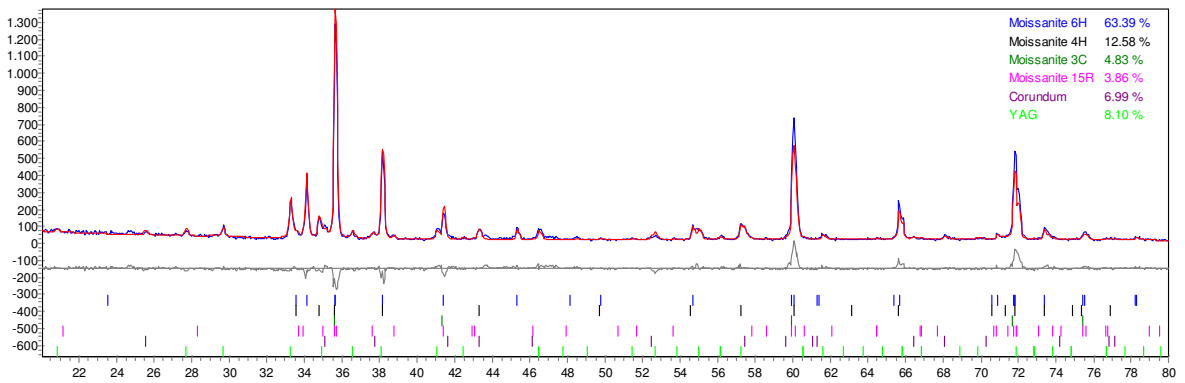
SO2C



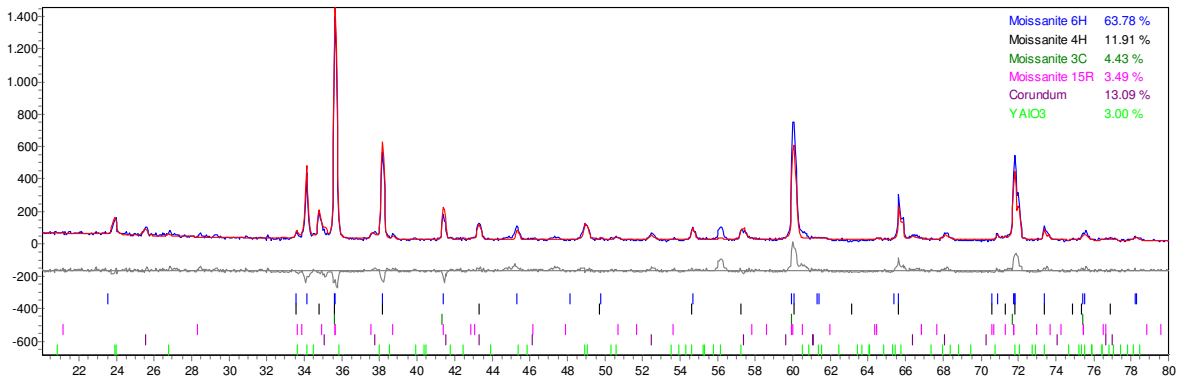
SO3



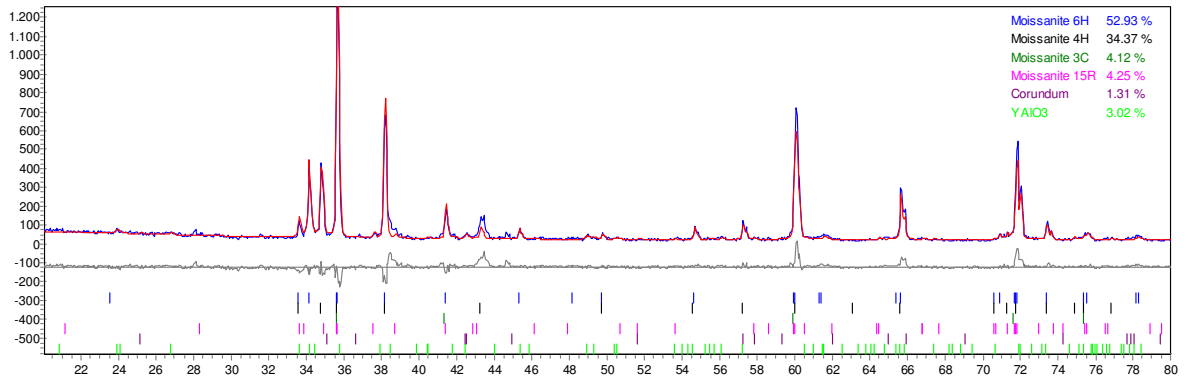
SO3A



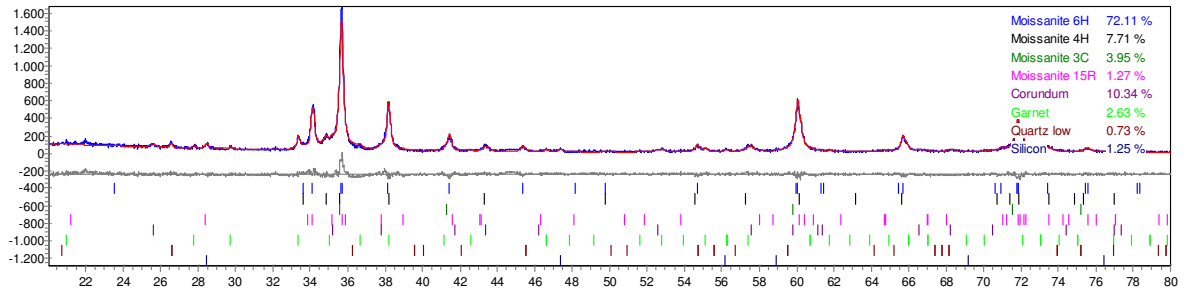
SO3B



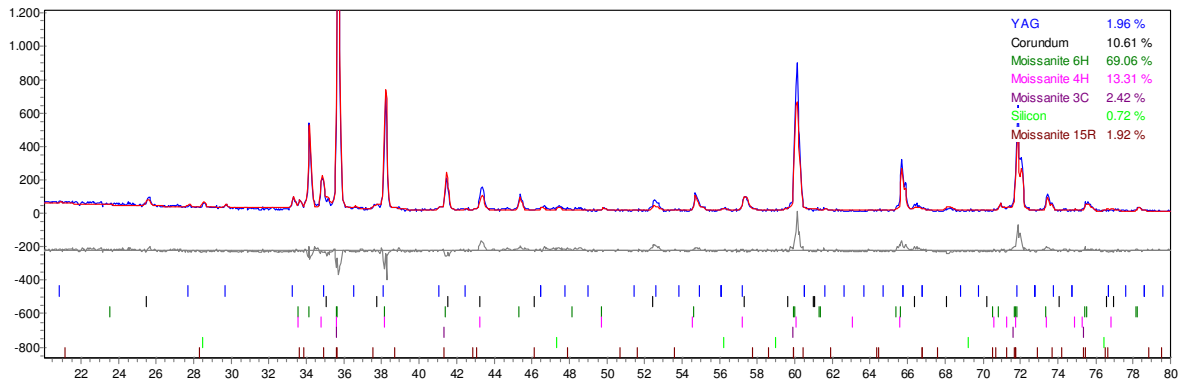
SO3C



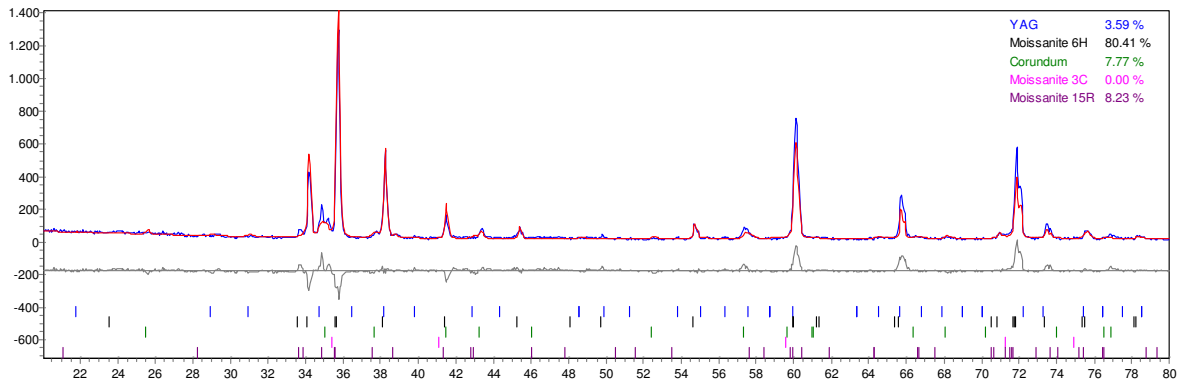
SE1



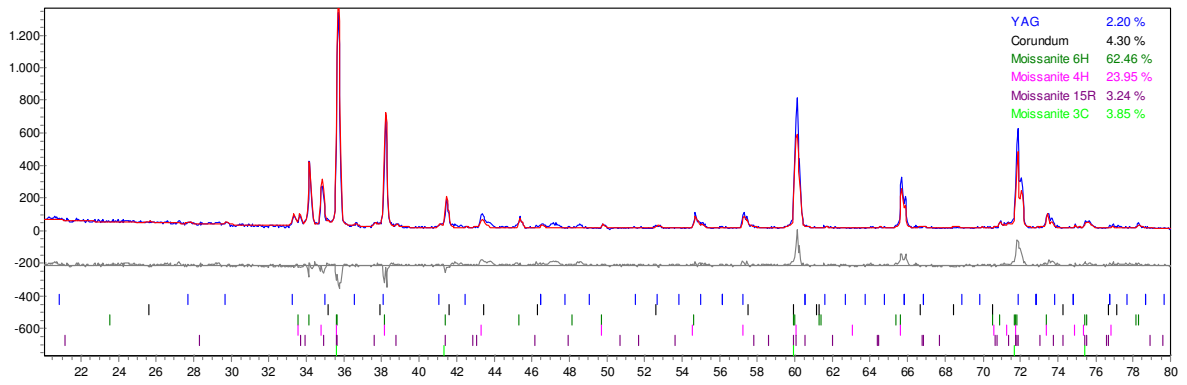
SE1A



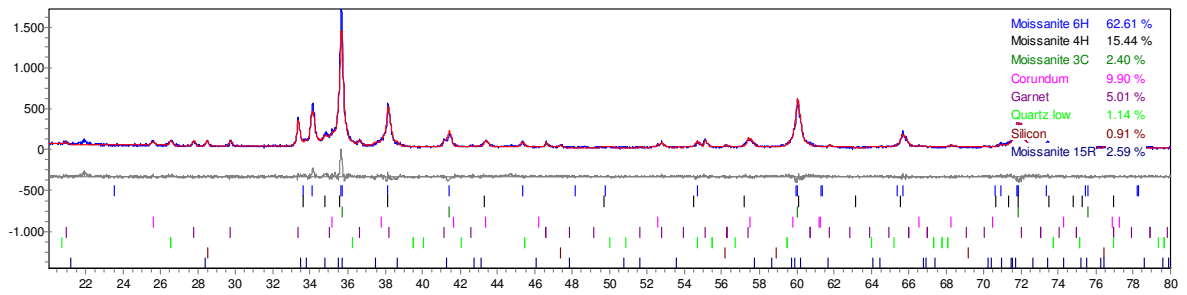
SE1B



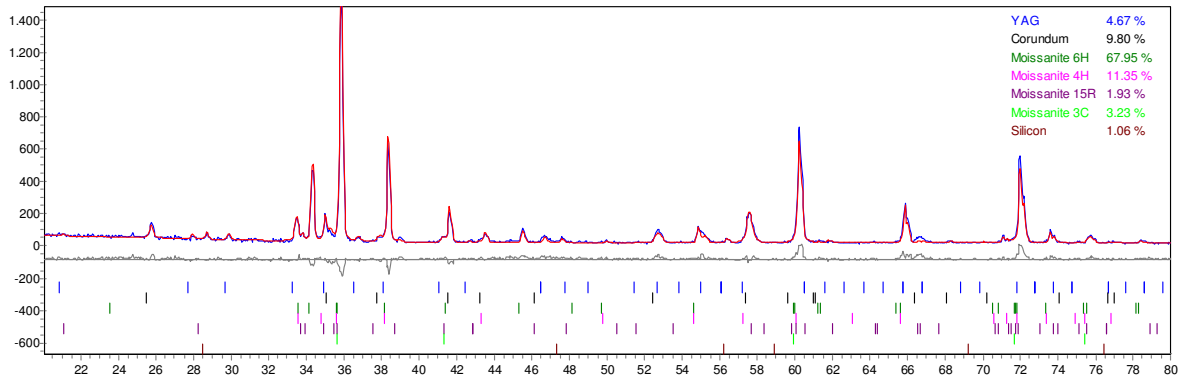
SE1C



SE2

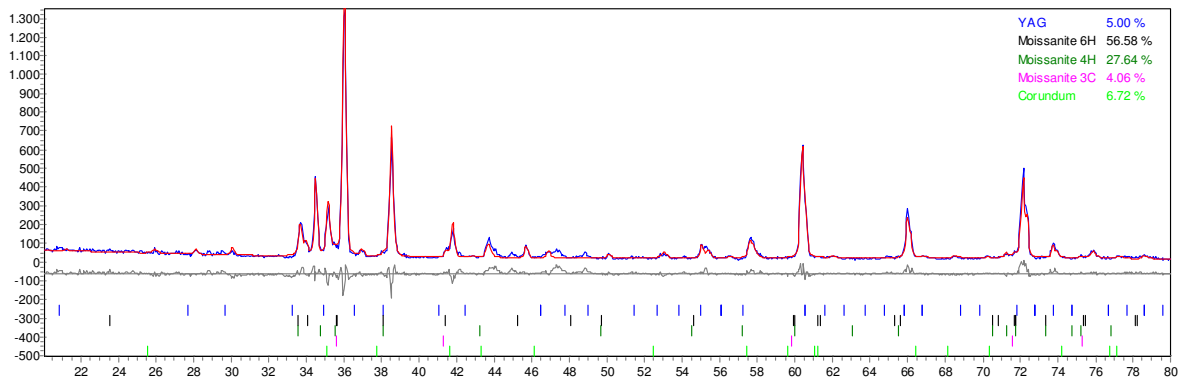


SE2A

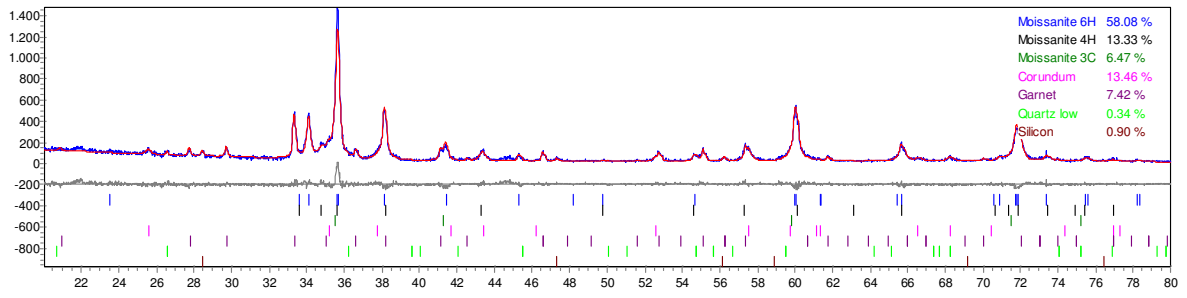


SE2B

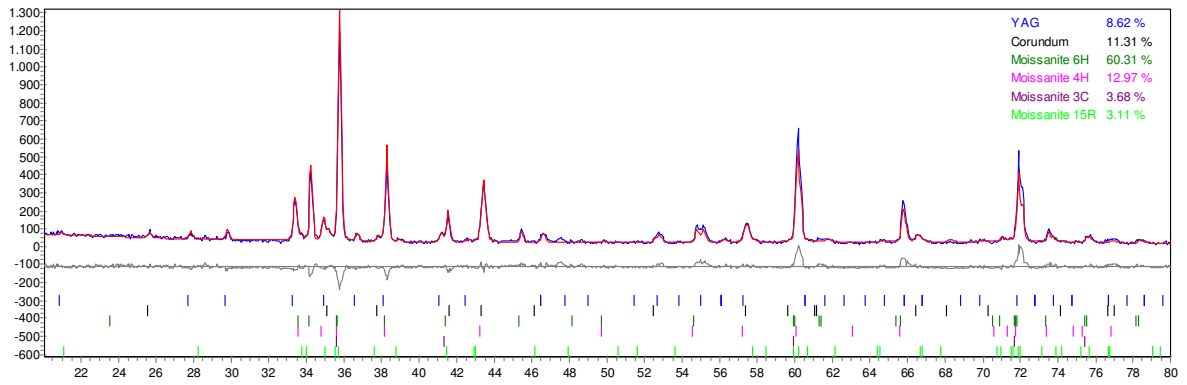
SE2C



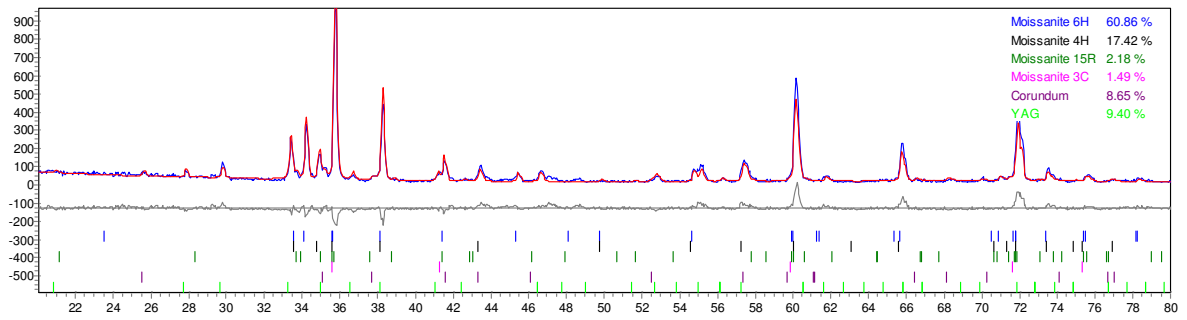
SE3



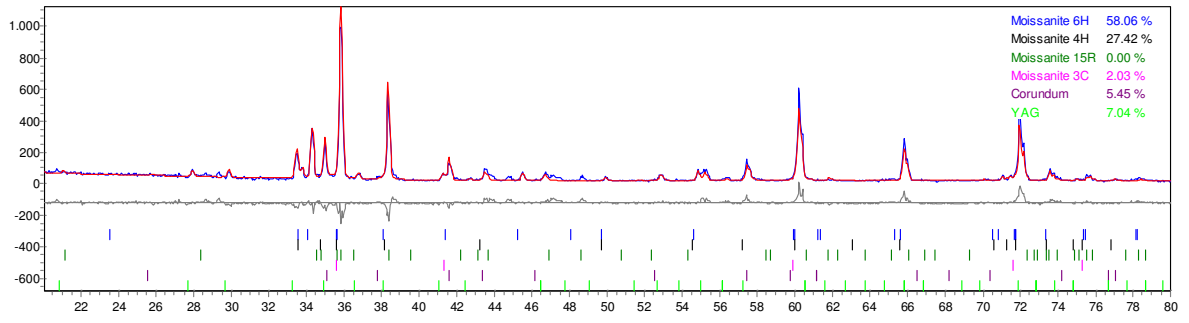
SE3A



SE3B



SE3C



8.2 APÊNDICE 2: QUANTIFICAÇÃO DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD

Fase	AYO	SR 1200	SR 1400
Al ₂ O ₃	70,64	40,60	38,71
Y ₂ O ₃	29,36	0,00	0,00
YAG	0,00	53,88	61,29
YAlO ₃	0,00	5,52	0,00
Total	100,00	100,00	100,00
S	2,04	1,55	1,64

Fase	6H	4H	3C	15R	SiC	SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	YAG	YAlO ₃	Total	S
SiC	74,60	12,21	6,74	4,81	98,36	0,77	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	1,31
SO1	71,12	8,65	3,78	4,73	88,27	1,01	0,75	8,95	1,02	0,00	0,00	100,00	1,29
SO1A	72,85	11,48	3,07	4,39	91,77	0,00	0,49	5,14	0,00	2,60	0,00	100,00	1,32
SO1B	67,14	16,73	3,94	6,65	94,46	0,00	0,00	3,71	0,00	0,00	1,83	100,00	1,33
SO1C	59,99	27,42	4,81	4,57	96,79	0,00	0,00	1,70	0,00	0,00	1,51	100,00	1,25
SO2	66,21	8,71	3,95	4,16	83,02	0,90	0,87	12,66	2,55	0,00	0,00	100,00	1,27
SO2A	68,45	12,08	2,16	3,77	86,45	0,00	0,46	8,48	0,00	4,61	0,00	100,00	1,21
SO2B	68,45	17,47	1,03	3,88	90,83	0,00	0,00	5,48	0,00	0,00	3,68	100,00	1,18
SO2C	48,73	42,74	4,22	3,47	99,15	0,00	0,00	0,72	0,00	0,00	0,13	100,00	1,31
SO3	68,86	4,23	2,38	2,76	78,22	0,92	1,10	17,35	2,42	0,00	0,00	100,00	1,42
SO3A	63,40	12,58	4,83	3,86	84,66	0,00	0,00	6,99	0,00	8,10	0,00	99,75	1,24
SO3B	63,90	11,94	4,47	3,54	83,85	0,00	0,00	13,12	0,00	0,00	3,03	100,00	1,44
SO3C	52,93	34,37	4,12	4,25	95,67	0,00	0,00	1,31	0,00	0,00	3,02	100,00	1,35
SE1	70,73	8,24	4,28	1,74	84,98	0,76	1,30	10,33	0,00	2,63	0,00	100,00	1,41
SE1A	69,06	13,31	2,42	1,92	86,71	0,00	0,72	10,61	0,00	1,96	0,00	100,00	1,32
SE1B	80,41	0,00	0,00	8,23	88,64	0,00	0,00	7,77	0,00	3,59	0,00	100,00	1,62
SE1C	62,46	23,95	3,85	3,24	93,49	0,00	0,00	4,30	0,00	2,20	0,00	100,00	1,36
SE2	62,54	15,48	2,44	2,59	83,05	1,14	0,91	9,89	0,00	5,01	0,00	100,00	1,28
SE2A	67,95	11,35	3,23	1,93	84,47	0,00	1,06	9,80	0,00	4,67	0,00	100,00	1,16
SE2B													
SE2C	56,58	27,64	4,06	0,00	88,28	0,00	0,00	6,72	0,00	5,00	0,00	100,00	1,3
SE3	57,65	13,51	6,81	0,00	77,97	0,34	0,91	13,41	0,00	7,38	0,00	100,00	1,27
SE3A	60,31	12,97	3,68	3,12	80,07	0,00	0,00	11,31	0,00	8,62	0,00	100,00	1,28
SE3B	60,86	17,42	1,49	2,18	81,95	0,00	0,00	8,65	0,00	9,40	0,00	100,00	1,31
SE3C	58,06	27,42	2,03	0,00	87,51	0,00	0,00	5,45	0,00	7,04	0,00	100,00	1,32

8.3 APÊNDICE 3: DENSIDADES CALCULADAS PELO MÉTODO DE RIETVELD

AYO	Fases	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Total
	w _i	70,64	29,36	100,00
pr	ρ _i	3,98	5,03	
4,24	w _i /ρ _i	0,18	0,06	

SR 1200	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	YAlO ₃	Total
	w _i	40,60	53,88	5,52	100,00
pr	ρ _i	3,98	4,54	5,34	
4,33	w _i /ρ _i	0,10	0,12	0,01	

SR 1400	Fases	Al ₂ O ₃	YAG	YAlO ₃	Total
	w _i	38,71	61,29	0,00	100,00
pr	ρ _i	3,99	4,55	5,34	
4,32	w _i /ρ _i	0,10	0,13	0,00	

SiC	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Total
	w _i	74,60	12,21	6,74	4,81	0,88	0,77	100,00
pr	ρ _i	3,22	3,23	3,22	3,20	2,34	2,65	
3,20	w _i /ρ _i	0,23	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	

SO1	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Total
	w _i	71,12	8,65	3,78	4,73	0,75	1,01	8,95	1,02	100,00
pr	ρ _i	3,22	3,22	3,18	3,22	2,34	2,62	4,00	5,05	
3,27	w _i /ρ _i	0,22	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	

SO1A	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	72,85	11,48	3,07	4,39	0,49	0,00	5,14	2,60	100,00
pr	ρ _i	3,22	3,22	3,21	3,22	2,33	2,62	3,96	4,52	
3,27	w _i /ρ _i	0,23	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	

SO1B	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAlO ₃	Total
	w _i	67,14	16,73	3,94	6,65	0,00	0,00	3,71	1,83	100,00
pr	ρ _i	3,22	3,22	3,20	3,22	2,34	2,62	3,97	5,31	
3,26	w _i /ρ _i	0,21	0,05	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	

SO1C	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAlO ₃	Total
	w _i	59,99	27,42	4,81	4,57	0,00	0,00	1,70	1,51	100,00
pr	ρ _i	3,22	3,22	3,21	3,22	2,34	2,62	3,97	5,33	
3,25	w _i /ρ _i	0,19	0,09	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	

SO2	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Total
	w _i	66,21	8,71	3,95	4,16	0,87	0,90	12,66	2,55	100,00
	pr	ρ _i	3,22	3,21	3,18	3,22	2,34	2,59	3,99	5,05
3,31	w _i /ρ _i	0,21	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	
SO2A	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	68,45	12,08	2,16	3,77	0,46	0,00	8,48	4,61	100,00
	pr	ρ _i	3,22	3,22	3,20	3,22	2,33	2,62	3,97	4,53
3,31	w _i /ρ _i	0,21	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	
SO2B	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAlO ₃	Total
	w _i	68,45	17,47	1,03	3,88	0,00	0,00	5,48	3,68	100,00
	pr	ρ _i	3,21	3,21	2,83	3,22	2,34	2,62	3,96	5,34
3,29	w _i /ρ _i	0,21	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	
SO2C	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAlO ₃	Total
	w _i	48,73	42,74	4,22	3,47	0,00	0,00	0,72	0,13	100,00
	pr	ρ _i	3,22	3,22	3,20	3,22	2,34	2,62	3,91	4,41
3,22	w _i /ρ _i	0,15	0,13	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
SO3	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Total
	w _i	68,86	4,23	2,38	2,76	1,10	0,92	17,35	2,42	100,00
	pr	ρ _i	3,22	3,23	3,22	3,24	2,34	2,61	4,00	5,04
3,34	w _i /ρ _i	0,21	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	
SO3A	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	63,40	12,58	4,83	3,86	0,00	0,00	6,99	8,10	99,75
	pr	ρ _i	3,22	3,22	3,21	3,22	2,33	2,62	3,97	4,53
3,35	w _i /ρ _i	0,20	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	
SO3B	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAlO ₃	Total
	w _i	63,90	11,94	4,47	3,54	0,00	0,00	13,12	3,03	100,00
	pr	ρ _i	3,22	3,22	3,21	3,21	2,34	2,62	3,96	5,30
3,34	w _i /ρ _i	0,20	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	
SO3C	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAlO ₃	Total
	w _i	52,93	34,37	4,12	4,25	0,00	0,00	1,31	3,02	100,00
	pr	ρ _i	3,22	3,21	3,20	3,21	2,34	2,62	3,82	5,31
3,26	w _i /ρ _i	0,16	0,11	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	
SE1	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	70,73	8,24	4,28	1,74	1,30	0,76	10,33	2,63	100,00
	pr	ρ _i	3,22	3,23	3,19	3,26	2,33	2,62	3,99	4,56
3,29	w _i /ρ _i	0,22	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01	

SE1A	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	69,06	13,31	2,42	1,92	0,72	0,00	10,61	1,96	100,00
	ρ _r	3,21	3,21	3,20	3,21	2,34	2,62	3,96	4,52	
3,29	w _i /ρ _i	0,21	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	
SE1B	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	80,41	0,00	0,00	8,23	0,00	0,00	7,77	3,59	100,00
	ρ _r	3,21	3,22	3,16	3,20	2,34	2,62	3,95	5,13	
3,30	w _i /ρ _i	0,25	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	
SE1C	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	62,46	23,95	3,85	3,24	0,00	0,00	4,30	2,20	100,00
	ρ _r	3,22	3,22	3,21	3,22	2,34	2,62	4,00	4,53	
3,26	w _i /ρ _i	0,19	0,07	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	
SE2	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	62,54	15,48	2,44	2,59	0,91	1,14	9,89	5,01	100,00
	ρ _r	3,22	3,22	3,22	3,19	2,34	2,62	3,99	4,56	
3,31	w _i /ρ _i	0,19	0,05	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	
SE2A	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	67,95	11,35	3,23	1,93	1,06	0,00	9,80	4,67	100,00
	ρ _r	3,21	3,22	3,21	3,21	2,34	2,62	3,96	4,52	
3,31	w _i /ρ _i	0,21	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	
SE2B	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i									
	ρ _r									
	w _i /ρ _i									
SE2C	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	56,58	27,64	4,06	0,00	0,00	0,00	6,72	5,00	100,00
	ρ _r	3,21	3,21	3,20	3,22	2,34	2,62	3,97	4,52	
3,30	w _i /ρ _i	0,18	0,09	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	
SE3	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	57,65	13,51	6,81	0,00	0,91	0,34	13,41	7,38	100,00
	ρ _r	3,22	3,22	3,19	3,22	2,33	2,62	3,99	4,56	
3,36	w _i /ρ _i	0,18	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	
SE3A	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	60,31	12,97	3,68	3,12	0,00	0,00	11,31	8,62	100,00
	ρ _r	3,22	3,22	3,21	3,22	2,33	2,62	3,96	4,52	
3,37	w _i /ρ _i	0,19	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	

SE3B	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	60,86	17,42	1,49	2,18	0,00	0,00	8,65	9,40	100,00
pr	ρ _i	3,21	3,22	3,20	3,22	2,34	2,62	3,97	4,53	
3,36	w _i /ρ _i	0,19	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	

SE3C	Fases	6H	4H	3C	15R	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	YAG	Total
	w _i	58,06	27,42	2,03	0,00	0,00	0,00	5,45	7,04	100,00
pr	ρ _i	3,21	3,21	3,20	3,22	2,34	2,62	3,98	4,53	
3,31	w _i /ρ _i	0,18	0,09	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	

8.4 APÊNDICE 4: QUANTIFICAÇÃO DOS POLITIPOS DE SIC PELO MÉTODO DE RUSKA

Politipo	6H	4H	3C	15R	Total
SiC	81,11%	6,57%	10,35%	1,97%	100,00%
SO1	74,82%	8,32%	10,33%	6,53%	100,00%
SO1A	85,80%	7,45%	5,32%	1,43%	100,00%
SO1B	79,43%	15,92%	0,45%	4,20%	100,00%
SO1C	64,23%	25,03%	5,67%	5,06%	100,00%
SO2	77,07%	6,71%	9,11%	7,11%	100,00%
SO2A			NC*		
SO2B	78,08%	18,43%	1,08%	2,42%	100,00%
SO2C	51,67%	39,78%	6,91%	1,64%	100,00%
SO3	67,21%	0,23%	9,01%	23,54%	100,00%
SO3A			NC		
SO3B	81,55%	15,68%	1,94%	0,83%	100,00%
SO3C	60,61%	27,11%	4,72%	7,56%	100,00%
SE1	83,55%	3,38%	12,89%	0,18%	100,00%
SE1A	84,92%	13,13%	1,48%	0,46%	100,00%
SE1B	77,97%	11,73%	0,50%	9,79%	100,00%
SE1C	73,55%	6,18%	3,89%	16,38%	100,00%
SE2			NC		
SE2A	78,77%	3,53%	17,52%	0,19%	100,00%
SE2B	-	-	-	-	0,00%
SE2C	75,99%	13,34%	10,28%	0,38%	100,00%
SE3			NC		
SE3A			NC		
SE3B			NC		
SE3C			NC		

* NC – não convergido

8.5 APÊNDICE 5: RESULTADOS DE DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE

Condição	Mea*	DP (x 10 ²)	ρg*	DP (x 10 ²)	Dif 1 [†]	ρmr [†]	DP	ρmt [†]	DP	Dif 2 [†]	Pa [†]	DP
SO1A	3,20	0,62	3,15	1,23	1,47	97,89	0,19	98,35	0,19	-0,46	0,37	0,23
SO1B	3,18	0,40	3,09	1,57	3,01	97,42	0,12	97,73	0,12	-0,32	1,84	0,60
SO1C	3,18	0,49	3,12	0,44	1,75	97,87	0,15	97,75	0,15	0,13	0,33	0,11
SO2A	3,21	1,14	3,14	3,34	2,26	97,03	0,35	97,48	0,35	-0,46	0,32	0,01
SO2B	3,10	0,77	3,03	1,05	2,37	94,18	0,23	94,06	0,23	0,12	3,62	0,29
SO2C	3,02	6,58	2,95	5,45	2,41	93,64	2,04	91,54	2,00	2,29	2,94	1,61
SO3A	3,22	0,60	3,13	5,10	2,85	96,13	0,18	96,42	0,18	-0,30	0,43	0,17
SO3B	3,21	3,97	3,07	1,48	4,35	96,03	1,19	96,03	1,19	-0,01	1,24	0,25
SO3C	3,09	0,30	2,99	2,16	3,28	94,74	0,09	92,47	0,09	2,45	1,02	0,33
SE1A	3,08	0,32	3,00	0,16	2,62	93,60	0,10	94,65	0,10	-1,12	1,54	0,20
SE1B	3,08	0,26	2,99	2,96	3,03	93,37	0,08	94,84	0,08	-1,55	3,61	0,32
SE1C	3,07	1,06	2,99	3,58	2,61	94,13	0,32	94,47	0,33	-0,36	3,73	0,28
SE2A	3,08	0,80	2,99	1,22	2,74	93,05	0,24	93,38	0,24	-0,35	2,67	0,27
SE2B	3,07	1,03	2,96	0,94	3,56	93,16	0,31	93,05	0,31	0,12	4,96	0,73
SE2C	3,07	2,16	2,97	5,63	3,38	93,16	0,65	93,31	0,65	-0,15	3,22	0,81
SE3A	3,12	0,73	3,02	2,09	3,20	92,51	0,22	93,39	0,22	-0,94	2,78	0,14
SE3B	3,11	0,26	3,02	0,19	2,98	92,51	0,08	93,11	0,08	-0,65	4,24	0,15
SE3C	3,13	0,82	3,00	3,56	4,09	94,32	0,25	93,62	0,25	0,75	1,23	0,39

Em: * g/cm³; † %

8.6 APÊNDICE 6: ANÁLISE ESTATÍSTICA DA POROSIDADE

Teste de hipótese nula		
Variável de resposta	Condição	p-valor
Pa	SE (temperatura de sinterização)	8,0E-07
Pa	SO (temperatura de sinterização)	1,3E-04

Método LSD – Variável de resposta Pa - Condição SE (temperatura de sinterização em graus Celsius)				
		{1}	{2}	{3}
		2,33%	4,27%	2,73%
....	1800	{1}	3,6E-07#	1,3E-01
....	1850	{2}	3,6E-07#	7,7E-06#
....	1900	{3}	1,3E-01	7,7E-06#

Método LSD – Variável de resposta Pa - Condição SO (temperatura de sinterização em graus Celsius)				
		{1}	{2}	{3}
		0,37%	2,23%	1,43%
....	1800	{1}	3,1E-05#	5,6E-03#
....	1850	{2}	3,1E-05#	2,9E-02#
....	1900	{3}	5,6E-03#	2,9E-02#

8.7 APÊNDICE 7: RESULTADOS DE CONTRAÇÃO, PERDA DE MASSA, MÓDULO DE ELASTICIDADE E COEFICIENTE DE POISSON

Condição	Contração (%)	DP	Perda de massa (%)	DP	E (GPa)	DP	ν	DP
SO1A	51,45	0,38	9,31	0,17	393,99	5,98	0,19	0,03
SO1B	51,57	0,20	12,57	0,25	401,28	2,30	0,16	0,01
SO1C	53,58	0,16	14,70	0,38	401,18	2,48	0,17	0,01
SO2A	57,34	1,18	10,62	1,32	360,72	3,22	0,18	0,01
SO2B	50,41	0,26	17,23	2,25	358,27	7,71	0,19	0,01
SO2C	60,36	0,15	23,57	0,71	315,59	3,46	0,19	0,01
SO3A	51,92	2,00	15,50	2,89	350,83	1,97	0,19	0,01
SO3B	50,16	1,02	13,66	1,91	364,09	1,83	0,20	0,00
SO3C	57,68	0,20	28,24	0,67	326,38	0,80	0,14	0,00
SE1A	49,21	0,38	12,76	1,45	332,72	2,92	0,19	0,01
SE1B	50,44	0,32	14,88	1,51	334,92	6,90	0,22	0,02
SE1C	52,61	0,34	19,44	2,42	352,98	9,16	0,18	0,01
SE2A	48,45	0,17	12,12	2,62	309,48	7,44	0,21	0,02
SE2B	48,89	0,65	17,60	2,92	336,97	0,92	0,16	0,01
SE2C	53,17	0,65	21,86	2,67	356,85	2,99	0,15	0,01
SE3A	49,69	0,54	12,67	1,04	342,97	4,63	0,11	0,01
SE3B	49,91	1,07	16,50	1,34	344,73	3,08	0,18	0,01
SE3C	54,48	0,80	24,96	3,45	346,33	8,05	0,18	0,01

8.8 APÊNDICE 8: ANÁLISE ESTATÍSTICA DA DUREZA

Teste de hipótese nula (p-valor)						
Variável de resposta Dureza						
Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
A	6,5E-01	3,7E-02	6,1E-01	5,3E-01	2,9E-02	4,0E-01
B	1,6E-03	5,7E-03	3,8E-04	5,1E-01	5,2E-02	2,9E-02
C	3,3E-03	1,1E-02	-	6,7E-01	1,9E-01	1,0E-01

Método LSD – Variável de resposta Dureza
Condição SO1B (carga em N)

	{1}	{2}	{3}
	27,47	24,01	23,94
2 {1}		1,4E-03#	1,2E-03#
3 {2}	1,4E-03#		9,3E-01
5 {3}	1,2E-03#	9,3E-01	

Método LSD – Variável de resposta Dureza
Condição SO1C (carga em N)

	{1}	{2}	{3}
	26,51	24,09	21,96
2 {1}		3,8E-02#	9,2E-04#
3 {2}	3,8E-02#		6,4E-02
5 {3}	9,2E-04#	6,4E-02	

Método LSD – Variável de resposta Dureza
Condição SO2A (carga em N)

	{1}	{2}	{3}
	26,11	25,35	24,08
2 {1}		2,9E-01	1,2E-02#
3 {2}	2,9E-01		9,1E-02
5 {3}	1,2E-02#	9,1E-02	

Método LSD – Variável de resposta Dureza
Condição SO2B (carga em N)

	{1}	{2}	{3}
	25,24	23,38	21,69
2 {1}		5,6E-02	1,6E-03#
3 {2}	5,6E-02		7,8E-02
5 {3}	1,6E-03#	7,8E-02	

Método LSD – Variável de resposta Dureza Condição SO2C (carga em N)			
	{1}	{2}	{3}
	22,53	24,18	19,98
2 {1}		1,8E-01	4,7E-02#
3 {2}	1,8E-01		3,5E-03#
5 {3}	4,7E-02#	3,5E-03#	

Método LSD – Variável de resposta Dureza Condição SO3B (carga em N)			
	{1}	{2}	{3}
	25,31	23,54	22,12
2 {1}		8,1E-03#	9,8E-05#
3 {2}	8,1E-03#		2,6E-02#
5 {3}	9,8E-05#	2,6E-02#	

Método LSD – Variável de resposta Dureza Condição SE2A (carga em N)			
	{1}	{2}	{3}
	25,60	24,12	22,40
2 {1}		1,8E-01	9,2E-03#
3 {2}	1,8E-01		1,2E-01
5 {3}	9,2E-03#	1,2E-01	

Método LSD – Variável de resposta Dureza Condição SE3B (carga em N)			
	{1}	{2}	{3}
	25,70	22,60	24,42
2 {1}		9,3E-03#	2,3E-01
3 {2}	9,3E-03#		9,3E-02
5 {3}	2,3E-01	9,3E-02	

Teste de hipótese nula	
Variável de resposta	p-valor
ISE	3,7E-03

Método LSD – Variável de resposta ISE (tipo de comportamento)			
	{1}	{2}	{3}
	23,24	23,08	21,05
F {1}		7,3E-01	1,0E-03#
G {2}	7,3E-01		3,2E-03#
H {3}	1,0E-03#	3,2E-03#	

8.9 APÊNDICE 9: VALORES E ANÁLISE ESTATÍSTICA DA TENACIDADE

APÊNDICE 9: Tabela 1

Condição	E/H Knoop	DP	E/H ultra-som	DP
SO1A	22,94	2,01	15,93	5,98
SO1B	33,91	2,16	16,76	2,30
SO1C	27,74	3,83	18,26	2,48
SO2A	26,01	5,90	14,98	3,22
SO2B	33,25	1,31	16,52	7,71
SO2C	27,34	6,70	15,80	3,46
SO3A	31,39	4,90	15,13	1,97
SO3B	33,83	7,88	16,46	1,83
SO3C	19,71	6,78	-	
SE1A	22,81	9,35	14,16	2,92
SE1B	24,21	8,25	14,28	6,90
SE1C	24,39	6,82	14,88	9,16
SE2A	25,08	8,34	13,82	7,44
SE2B	25,59	7,91	13,80	0,92
SE2C	23,58	8,31	16,77	2,99
SE3A	27,81	7,92	14,42	4,63
SE3B	25,57	6,54	14,12	3,08
SE3C	25,81	9,44	16,89	8,05

APÊNDICE 9: Tabela 2

Condição	Carga (N)	c/a	DP	K _{IC} Anstis (MPa.m ^{1/2})	DP	K _{IC} Niihara (MPa.m ^{1/2})	DP	K _{IC} Liang (MPa.m ^{1/2})	DP
SO1A	1,96	1,42	0,06	4,96	0,33	7,31	0,49	4,88	0,31
	2,94	1,54	0,16	5,07	1,20	7,47	1,20	5,02	0,75
	4,90	1,54	0,09	5,53	0,77	8,15	0,48	5,48	0,48
SO1B	1,96	1,25	0,06	6,71	0,45	9,64	0,64	7,28	0,47
	2,94	1,30	0,06	6,29	0,67	9,03	0,67	6,84	0,48
	4,90	1,39	0,05	6,50	0,72	9,34	0,52	7,11	0,52
SO1C	1,96	1,45	0,17	5,56	1,02	7,66	1,41	5,88	1,01
	2,94	1,50	0,11	5,36	0,60	7,38	0,60	5,26	0,39
	4,90	1,55	0,08	5,38	0,41	7,40	0,27	5,29	0,27
SO2A	1,96	1,38	0,09	5,27	0,51	8,01	0,77	5,68	0,51
	2,94	1,42	0,09	5,44	0,85	8,27	0,85	5,73	0,55
	4,90	1,47	0,13	5,66	0,96	8,61	0,62	5,99	0,62
SO2B	1,96	1,47	0,13	4,92	0,57	7,12	0,83	7,04	0,80
	2,94	1,37	0,07	5,65	0,65	8,18	0,65	8,17	0,62
	4,90	1,32	0,06	6,48	0,95	9,38	0,91	9,33	0,91
SO2C	1,96	1,38	0,04	4,81	0,26	7,12	0,39	4,89	0,24
	2,94	1,54	0,03	4,76	0,69	7,05	0,69	4,98	0,48
	4,90	1,59	0,20	4,57	1,09	6,77	0,70	4,79	0,70
SO3A	1,96	1,40	0,04	4,76	0,44	7,19	0,67	5,10	0,47
	2,94	1,43	0,10	5,21	0,68	7,88	0,68	5,91	0,48
	4,90	1,57	0,09	4,99	0,65	7,55	0,45	5,72	0,45
SO3B	1,96	1,48	0,12	4,89	0,71	7,09	1,03	5,46	0,75
	2,94	1,46	0,14	5,20	0,84	7,55	0,84	5,95	0,56
	4,90	1,55	0,09	5,13	0,78	7,44	0,58	5,94	0,58
SO3C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SE1A	1,96	1,57	0,04	3,79	0,27	5,92	0,42	3,67	0,25
	2,94	1,63	0,11	4,16	0,79	6,50	0,79	4,05	0,46
	4,90	1,82	0,16	3,95	0,78	6,17	0,44	3,90	0,44
SE1B	1,96	1,40	0,11	4,87	0,56	7,58	0,87	5,26	0,57
	2,94	1,53	0,22	4,73	1,47	7,36	1,47	5,14	0,95
	4,90	1,79	0,29	4,20	1,68	6,54	1,09	4,66	1,09
SE1C	1,96	1,62	0,11	3,88	0,22	5,92	0,33	4,13	0,20
	2,94	1,65	0,13	4,30	0,95	6,56	0,95	4,58	0,62
	4,90	1,56	0,18	5,15	1,11	7,86	0,70	5,45	0,70
SE2A	1,96	1,53	0,10	4,29	0,53	6,80	0,84	4,41	0,51
	2,94	1,53	0,16	4,56	1,07	7,22	1,07	4,68	0,65
	4,90	1,63	0,20	4,50	1,36	7,13	0,82	4,65	0,82
SE2B	1,96	1,51	0,10	4,64	0,65	7,35	1,02	4,55	0,60
	2,94	1,49	0,10	5,06	1,01	8,01	1,01	4,95	0,59
	4,90	1,49	0,14	5,44	1,21	8,62	0,71	5,32	0,71

APÊNDICE 9: Tabela 3

Condição	K _{IC} Anstis (MPa.m ^{1/2})	DP	K _{IC} Niihara (MPa.m ^{1/2})	DP	K _{IC} Liang (MPa.m ^{1/2})	DP
SO1A	5,19	0,64	7,64	0,94	5,13	0,60
SO1B	6,50	0,50	9,34	0,72	7,07	0,52
SO1C	5,43	0,67	7,48	0,92	5,48	0,71
SO2A	5,46	0,59	8,29	0,90	5,80	0,58
SO2B	5,68	0,85	8,23	1,23	8,18	1,22
SO2C	4,71	0,54	6,98	0,79	4,89	0,52
SO3A	4,99	0,48	7,54	0,72	5,58	0,58
SO3B	5,07	0,63	7,36	0,91	5,78	0,68
SO3C	-	-	-	-	-	-
SE1A	3,96	0,46	6,19	0,72	3,87	0,43
SE1B	4,60	0,93	7,16	1,45	5,02	0,94
SE1C	4,45	0,78	6,78	1,18	4,72	0,78
SE2A	4,45	0,71	7,05	1,13	4,58	0,68
SE2B	5,05	0,76	7,99	1,20	4,94	0,71
SE2C	4,55	0,66	6,54	0,94	4,06	0,55
SE3A	4,51	0,67	6,99	1,04	4,34	0,60
SE3B	5,04	0,64	7,89	1,01	4,91	0,60
SE3C	4,70	0,57	6,73	0,82	4,72	0,48

Teste de hipótese nula (p-valor) Variável de resposta K _{IC} Liang						
Condição	SO			SE		
	1	2	3	1	2	3
A	2,9E-01	7,2E-01	6,9E-02	4,3E-01	8,2E-01	4,6E-01
B	4,7E-01	5,1E-03	4,8E-01	6,2E-01	2,7E-01	3,5E-02
C	3,4E-01	8,8E-01	-	1,6E-02	1,5E-02	3,4E-01

Método LSD – Variável de resposta K _{IC} Liang Condição SO2B (carga em N)			
	{1}	{2}	{3}
	7,04	8,17	9,33
2 {1}		6,5E-02	1,4E-03#
3 {2}	6,5E-02		5,9E-02
5 {3}	1,4E-03#	5,9E-02	

Método LSD – Variável de resposta K _{IC} Liang Condição SE1C (carga em N)			
	{1}	{2}	{3}
	4,13	4,58	5,45
2 {1}		2,6E-01	5,4E-03#
3 {2}	2,6E-01		4,6E-02#
5 {3}	5,4E-03#	4,6E-02#	

Método LSD – Variável de resposta K_{IC} Liang			
Condição SE2C (carga em N)			
	{1}	{2}	{3}
	3,50	4,38	4,29
2	{1}	8,2E-03#	1,5E-02#
3	{2}	8,2E-03#	7,4E-01
5	{3}	1,5E-02#	7,4E-01

Método LSD – Variável de resposta K_{IC} Liang			
Condição SE3B (carga em N)			
	{1}	{2}	{3}
	4,93	4,43	5,37
2	{1}	1,4E-01	1,8E-01
3	{2}	1,4E-01	1,1E-02#
5	{3}	1,8E-01	1,1E-02#

8.10 APÊNDICE 10: RESULTADOS DE MÓDULO DE CISALHAMENTO E MÓDULO VOLUMÉTRICO

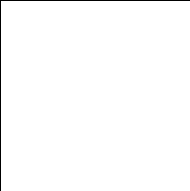
Condição	G (GPa)	DP	K (GPa)	DP
SO1A	165,41	1,34	214,41	21,28
SO1B	152,65	2,41	188,94	3,21
SO1C	147,99	0,00	185,90	4,89
SO2A	173,57	0,00	194,50	4,86
SO2B	151,01	3,16	190,47	6,92
SO2C	151,16	0,61	205,21	1,87
SO3A	170,81	0,00	205,45	5,77
SO3B	133,15	0,00	167,39	8,99
SO3C	143,78	0,00	149,05	1,49
SE1A	139,29	2,06	181,55	2,74
SE1B	128,10	4,91	177,39	6,55
SE1C	155,08	0,00	145,30	7,47
SE2A	137,80	4,24	196,87	10,08
SE2B	145,17	1,13	165,65	5,20
SE2C	145,88	2,30	180,56	3,06
SE3A	149,97	4,22	182,17	5,73
SE3B	154,55	2,56	172,30	3,42
SE3C	146,55	3,28	181,69	9,74

9 ANEXOS

9.1 ANEXO 1: CONDIÇÕES DE ADITIVAÇÃO DO SIC

Referência	Aditivos	Adição (% em peso)	Composição (% em peso)
a	Al ₂ O ₃	5, 10, 15, 20 e 30	-
b	Al ₂ O ₃	5, 10, 15, 20 e 30	-
c	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10, 15, 20, 25 e 30	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
d	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	62:38 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
e	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	40:60 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
f	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	*
g	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	6-10	*
h	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	16	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
i	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	15-50	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
j	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	63:37 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
k	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	1, 3 e 6	*
l	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	0, 6,95 e 13,63	40:60 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
m	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	7,5	63:37 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
n	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	3	2:1 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
o	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	5, 10, 15 e 20	60:40 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
p	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	*
q	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	60:40 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
r	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	26	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
s	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	10	60:40 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
t	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	26	43:57 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃
u	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -B-C	0,8-12	*
v	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -CaO	10	70:20:10 Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃ :CaO
w	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	6-16	*
x	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -MgO	3, 6 e 9	*
y	Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -MgO	6, 9 e 10	*
z	Al-Al ₂ O ₃ -AlN-B ₄ C	3-7	*
aa	Al-B-C	5,6	3:0,6:2 Al:B:C
ab	AlN-Y ₂ O ₃	14	*
ac	B-C	0,3	0,15:0,15 B:C
ad	YAG	23	-
ae	YAG	23	-
af	YAG	7 e 15	-

* Diversas composições – ver referências, ^a (MULLA, 1993, p. 303-308), ^b (MULLA, 1994, p. 934-938), ^c (SAMANTA, 2000, p. 831-838), ^d (LEE, 2004, p. 151-156), ^e (MAGNANI, 2000, p. 495-500), ^f (SHE, 1999, p. 139-142), ^g (SCITTI, 2001, p. 621-632), ^h (KIM, 1998, p. 3136-40), ⁱ (YE, 1999, p. 481-487), ^j (LIU, 1996, p. 101-106), ^k (FALK, 1997, p. 983-994), ^l (SANTOS, 2004), ^m (GRANDE, 1997, p. 1047-52), ⁿ (LIDÉN, 1995, p. 1761-68), ^o (KIM, 1990, p. 1431-34), ^p (OMORI, 1982, p. C-92), ^q (LEE, 1994, p. 5321-26), ^r (PADTURE, 1994, p. 519-523), ^s (LEE, 1994, p. 1655-58), ^t (PUJAR, 2000, p. 1011-14), ^u (ANGELO, 1997), ^v (KIM, 1995, p. 3145-48), ^w (SCITTI, 2000, p. 3849-55), ^x (HUANG, 2003, p. 13-17), ^y (FOSTER, 1999, p. 2823-31), ^z (JIHONG, 1993, p. 523-526), ^{aa} (CHEN, 2000, p. 4599-



4608), ^{ab} (YE, 2002, p. 2379-87), ^{ac} (PEZZOTTI, 1998, p. 3293-99), ^{ad} (LEE, 2002, p. 203-208), ^{ae} (LEE, 1996, p. 135-142), ^{af} (SIGL, 1993, p. 773-776)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)