

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

MAGNO TORRES CARVALHO

**SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO COM VITROCERÂMICA DO
SISTEMA LAS**

**RIO DE JANEIRO
2020**

MAGNO TORRES CARVALHO

SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO COM VITROCERÂMICA DO
SISTEMA LAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Eduardo de Sousa Lima, D.Sc.
Francisco Cristovão Lourenço de Melo,
D.Sc.

Rio de Janeiro

2020

©2020

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, microfilmear 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(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Carvalho, Magno Torres.

Sinterização de carbetos de silício com vitrocerâmica do sistema LAS / Magno Torres Carvalho. – Rio de Janeiro, 2020.

96 f.

Orientador(es): Eduardo de Sousa Lima e Francisco Cristovão Lourenço de Melo.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2020.

1. Sinterização. 2. carbetos de silício. 3. vitrocerâmica. 4. *SiC*. 5. *LAS*. i. Lima, Eduardo de Sousa (orient.) ii. Melo, Francisco Cristovão Lourenço de (orient.) iii. Título

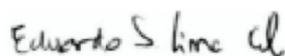
MAGNO TORRES CARVALHO

Sinterização de carbetos de silício com vitrocerâmica do sistema LAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Eduardo de Sousa Lima e Francisco Cristovão Lourenço de Melo.

Aprovado em Rio de Janeiro, 29 de dezembro de 2020, pela seguinte banca examinadora:



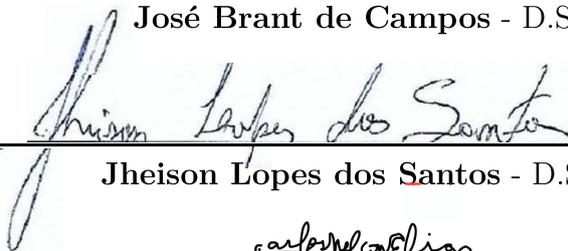
Eduardo de Sousa Lima - D.Sc. do IME - Presidente



Francisco Cristovão Lourenço de Melo - D.Sc. do IAE



José Brant de Campos - D.Sc. da UERJ



Jheison Lopes dos Santos - D.Sc. da UFRRJ



Carlos Nelson Elias - D.Sc. do IME

Rio de Janeiro
2020

*Este trabalho é dedicado à minha família,
sobretudo à minha mãe, por todo esforço que me manteve na vida acadêmica.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha família, em especial minha mãe, por todo amor, carinho e suporte.

Ao meu tio, José Emídio de Araujo Neto, pelo incentivo, apoio e conversas em momentos difíceis.

Ao meu primo, Ramon Torres Araujo, pelas conversas, apoio e revisão textual.

Ao meu orientador, Cel Eduardo de Sousa Lima, meus sinceros agradecimentos pela orientação, dedicação e discussão dos resultados.

Ao meu coorientador, Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo, pelo acolhimento da pesquisa, produção da vitrocerâmica e suporte em momentos decisivos da pesquisa.

Ao CNPq, pelo financiamento do projeto, assim como a todos os órgãos de fomento à pesquisa, permitindo a produção de conhecimento que fortalece e perpetua a ciência brasileira.

À Fiven, por fornecimento do carbetto de silício e apoio à pesquisa.

Ao Rodrigo Dias, do laboratório de difração de raios X, e todo o CEPEL, pelo tempo e empenho despendido na realização dos ensaios de difração de raios X.

Ao Professor Dr. José Brant de Campos, da UERJ, pela análise de Rietveld e pelas fundamentais discussões dos resultados.

A todo corpo técnico da seção de ensino de Engenharia e Ciência dos Materiais do IME.

À Banca, pela disponibilidade da data e todos os pontos de discussão que engrandecem o trabalho.

*"Se eu vi mais longe, foi por estar no ombro de gigantes".
(Isaac Newton)*

RESUMO

É crescente o interesse pelo uso do carbetto de silício (*SiC*) nos diversos segmentos industriais e nas pesquisas, devido às diversas possibilidades de aplicações. Inicialmente, seu uso era restrito como abrasivo, mas pesquisas desenvolvidas na última década mostraram inúmeras aplicações, como na indústria eletrônica e quando é necessário resistência química e térmica. Devida sua elevada dureza e boa relação entre resistência mecânica e densidade, este material tem destaque para uso como proteção balística. O objetivo do presente trabalho é caracterizar as propriedades físicas e mecânicas do pó comercial de designação SIKA[®] Densitec L com a adição de 1, 5 e 15% em peso da vitrocerâmica do sistema lítio-silício-alumínio (LAS). A mistura ocorreu a seco em moinho vertical por uma hora, as misturas foram prensadas uniaxialmente com pressão de 175 MPa. Os corpos verdes foram submetidos a sinterização com patamar de 1 h à 1800°C e mais 1 h em 850°C em atmosfera de argônio sem pressão. A temperatura de 850°C teve o objetivo de cristalizar o LAS, uma vez que análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) sugeriu estabilidade das fases nesta temperatura. Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, antes e depois da sinterização. Após a consolidação, as amostras foram submetidas aos ensaios mecânicos, como dureza e susceptibilidade ao corte, e também medidas de propriedades físicas, como ensaio de arquimedes, perda de massa e retração. Os valores encontrados tiveram médias comparadas pela análise de variância (ANOVA) e posterior teste de Tukey para inferência estatística. Resumidamente, o grupo de amostras contendo 1% de LAS apresentou propriedades físicas e mecânicas superiores aos demais, com baixa susceptibilidade ao corte, porosidade aparente abaixo de 2% e dureza de até 31 GPa.

Palavras-chave: Sinterização. carbetto de silício. vitrocerâmica. *SiC*. LAS.

ABSTRACT

There is growing interest in the use of silicon carbide (*SiC*) in the various industrial segments and in research, due to the various possibilities of applications. Initially, its use was restricted as an abrasive, but research developed in the last decade has shown numerous applications, as in the electronics industry and when chemical and thermal resistance is required. Due to its high hardness and good relation between mechanical strength and density, this material stands out for use in ballistic protection. In this way, the objective of the present work is to characterize the properties of SIKA[®] Densitec L submitted to different additive conditions of the glass-ceramic material (*LAS*). For this, the *LAS*, after being ground, was mixed dry, in a vertical mill, for one hour. Subsequently, the mixtures were pressed, uniaxially, with 175 *MPa*. In addition, the green bodies were sintered at a level of 1800°C for 1 h and another 1 h at 850°C in an argon atmosphere without pressure. The temperature of 850°C was intended to crystallize *LAS*, since thermal analyzes by differential scanning calorimetry (DSC) suggested stability for events that occurred after this level. The materials also underwent scanning electron microscopy and X-ray diffraction characterizations, before and after sintering. In addition, not only mechanical tests, such as hardness and cutting susceptibility, occurred in the samples already consolidated, but also measures of physical properties. Thus, Archimedes' test, retraction and weight loss, were measured in groups that showed integrity after the sintering process. The average values were compared by analysis of variance (ANOVA) and posterior Tukey's test for statistical inference. Summarizing, the group of samples added with 1 % of *LAS* showed presented physical and mechanical properties superior to the others, with low cutting susceptibility, apparent porosity below 2 % and high hardness, showing up to 31 *GPa*.

Keywords: Sintering. silicon carbide. glass-ceramic. *SiC*. *LAS*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Processo de obtenção de materiais vitrocerâmicos	21
Figura 2.2 – Microestrutura do <i>LAS</i>	21
Figura 2.3 – Esquematização das ligações tetraédricas nos politipos do <i>SiC</i>	23
Figura 2.4 – Vistas tetraédricas e empilhamentos atômicos do <i>SiC</i>	24
Figura 2.5 – Forno Acheson	24
Figura 2.6 – Modelo do processo SHS	25
Figura 2.7 – Partículas de <i>SiC</i> produzidas por SHS observadas em MEV	26
Figura 2.8 – Partículas de <i>SiC</i> produzidas pela síntese por fase gasosa observadas em MET	26
Figura 2.9 – Representação simplificada da síntese por fase gasosa	27
Figura 2.10 – Produtos obtidos por conversão polimérica observados em MEV	28
Figura 2.11 – Microscopia de uma peça de <i>SiC</i> produzida por reação por sinterização	30
Figura 2.12 – Exemplo do processo CVD	31
Figura 2.13 – Etapas da densificação microestrutural na sinterização	32
Figura 2.14 – Empescoçamento durante a sinterização	33
Figura 2.15 – Etapas da sinterização em presença de fase líquida	34
Figura 2.16 – "Indentation Size Effect"	35
Figura 2.17 – Modelos dos indentadores	36
Figura 2.18 – Diagrama da vista transversal da ponta do indentador de diamante esferoconico	37
Figura 3.1 – Processo de obtenção do LAS	38
Figura 3.2 – Granulometria heterogênea do <i>LAS</i> como recebido	40
Figura 3.3 – Matriz cilíndrica de 20mm de diâmetro e punções	42
Figura 3.4 – Balança GEHAKA (modelo BK 300) e aparatos	44
Figura 3.5 – Polimento das amostras em politriz Arotec VV com aparato automatizado de polimento	46
Figura 3.6 – Processo de ataque termoquímico	47
Figura 3.7 – Amostras marcadas para ensaio de susceptibilidade ao corte	48
Figura 3.8 – Corte da amostra M0 em cortadora de precisão Struers Minitom	49
Figura 4.1 – <i>LAS</i> exibindo tamanhos de até 0,5 cm	53
Figura 4.2 – <i>LAS</i> pós moagem com corpos moedores	53
Figura 4.3 – Curva de compactação do <i>SiC</i> puro	54
Figura 4.4 – Imagem obtidas em MEV dos pós	55
Figura 4.5 – Mapeamento por EDS do <i>LAS</i>	56
Figura 4.6 – Difratoograma do pó de <i>LAS</i>	56
Figura 4.7 – Análise térmica do <i>LAS</i>	57

Figura 4.8 – Imagens obtidas em MEV das amostras sinterizadas	58
Figura 4.9 – Superfície de fratura da amostra M15	59
Figura 4.10–Imagens obtidas em MEV da amostra M15 sinterizada	60
Figura 4.11–Imagens da trinca obtidas em MEV	61
Figura 4.12–Amostra M0 observada em MEV após ataque termoquímico	61
Figura 4.13–Amostra M1 observada em MEV após ataque termoquímico	61
Figura 4.14–Amostra M5 observada em MEV após ataque termoquímico	62
Figura 4.15–Amostra M15 observada em MEV após ataque termoquímico	62
Figura 4.16–Diagrama de fases Al_2O_3 - Y_2O_3	64
Figura 4.17–Contaminação das paredes do forno	64
Figura 4.18–Amostra M15	67
Figura 4.19–Comparação da perda de massa com dados da literatura	69
Figura 4.20–Susceptibilidade ao corte	70
Figura 4.21–Indentações inválidas	71
Figura D.1 – Difractogramas dos corpos sinterizados	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição Química do <i>LAS</i>	39
Tabela 3.2 – Regra das misturas para o <i>LAS</i>	41
Tabela 3.3 – Composição das misturas	42
Tabela 3.4 – Análise de variância de um experimento totalmente ao acaso.	50
Tabela 4.1 – Distribuição granulométrica do vidro base de <i>LAS</i> como recebido e após moagem autógena e com bolas de alumina	52
Tabela 4.2 – Fases cristalinas dos corpos sinterizados	63
Tabela 4.3 – Fases contidas nas misturas pré sinterização	65
Tabela 4.4 – Dados do ensaio de Arquimedes	65
Tabela 4.5 – ANOVA para densificação do material sinterizado.	66
Tabela 4.6 – Retração e perda de massa	67
Tabela 4.7 – Dureza	72
Tabela A.1 – Propriedades físicas dos corpos verdes	88
Tabela A.2 – Propriedades físicas dos corpos sinterizados	89
Tabela A.3 – Retração e perda de massa	90
Tabela A.4 – ANOVA para retração linear em altura	90
Tabela A.5 – ANOVA para retração linear em diâmetro	90
Tabela A.6 – Teste de Tukey para retração linear em diâmetro	91
Tabela A.7 – ANOVA para retração volumétrica	91
Tabela A.8 – ANOVA para perda de massa	91
Tabela A.9 – Teste de Tukey para perda de massa	91
Tabela B.1 – Dados de dureza Vickers e Knoop	92
Tabela B.2 – ANOVA para dureza HV0,2	93
Tabela B.3 – ANOVA para dureza HV0,1	93
Tabela B.4 – Teste de Tukey para dureza HV0,1	93
Tabela B.5 – ANOVA para dureza HK0,2	93
Tabela B.6 – Teste de Tukey para dureza HK0,2	94
Tabela B.7 – ANOVA para dureza HK0,1	94
Tabela B.8 – Teste de Tukey para dureza HK0,1	94
Tabela C.1 – ANOVA para dureza Rockwell	95
Tabela C.2 – Teste de Tukey para dureza Rockwell	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAEx	Centro de Avaliações do Exército
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CMC	Compósito de matriz cerâmica
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
CPRM	Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais
CR	<i>"Carbothermal Reduction"</i> (Redução Carbotérmica)
CVD	<i>"Chemical Vapor Deposition"</i> (Deposição Química em Fase Vapor)
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>"Energy Dispersive Spectroscopy"</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
HIP	<i>"Hot Isostatic Pressing"</i> (Pressão Isostática a Quente)
HP	<i>"Hot Pressing"</i> (Prensagem a Quente)
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
IME	Instituto Militar de Engenharia
LAS	Sistema vitrocerâmico composto por Lítio-Alumínio-Silício
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SHS	<i>"Self-propagating High-temperature Synthesis"</i> (Síntese por Combustão Auto-sustentada a alta temperatura)
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
YAG	<i>"Yttrium aluminum garnet"</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Letra grega Alfa
β	Letra grega Beta
Θ	Letra grega Teta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	POSICIONAMENTO DA PROPOSTA	17
1.2	JUSTIFICATIVA	18
1.3	OBJETIVO	19
1.4	ORIGINALIDADE DA PESQUISA	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	VITROCERÂMICA	20
2.2	CARBETO DE SILÍCIO	22
2.2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DO CARBETO DE SILÍCIO	22
2.2.2	ROTAS DE PRODUÇÃO	23
2.2.2.1	ROTA CONVENCIONAL	23
2.2.2.2	SÍNTESE POR COMBUSTÃO AUTOSUSTENTADA A ALTA TEMPERATURA	25
2.2.2.3	SÍNTESE POR FASE GASOSA	26
2.2.2.4	CONVERSÃO POLIMÉRICA	27
2.3	PROCESSAMENTO CERÂMICO DE FABRICAÇÃO	28
2.3.1	COMPACTAÇÃO	29
2.3.2	REAÇÃO POR SINTERIZAÇÃO	29
2.3.3	DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR	30
2.3.4	SINTERIZAÇÃO	31
2.3.4.1	SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	32
2.3.4.2	SINTERIZAÇÃO EM FASE LÍQUIDA	33
2.3.4.3	SINTERIZAÇÃO COM AUXÍLIO DE PRESSÃO	33
2.3.4.4	SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO	34
2.3.5	DUREZA EM MATERIAIS CERÂMICOS	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	39
3.2.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	39
3.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	39
3.3	PROCESSAMENTO	39
3.3.1	PREPARO DOS PÓS	40
3.3.2	PRODUÇÃO DAS MISTURAS	41
3.3.3	SINTERIZAÇÃO	41
3.4	CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DAS FASES CRISTALINAS	42

3.4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	43
3.4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	43
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS	43
3.5.1	DENSIDADE E POROSIDADE	43
3.5.2	RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA	44
3.5.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	45
3.6	PREPARAÇÃO CERAMOGRÁFICA	45
3.7	ATAQUE TERMOQUÍMICO	46
3.8	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	47
3.8.1	SUSCEPTIBILIDADE AO CORTE	48
3.8.2	DUREZA	49
3.9	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	MOAGEM DA VITROCEÂMICA	52
4.2	COMPACTAÇÃO	53
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	54
4.3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	54
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X - FASES CRISTALINAS	56
4.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	57
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SINTERIZADOS	57
4.6.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	57
4.6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	63
4.7	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS	65
4.7.1	DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE	65
4.7.2	RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA	66
4.8	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	69
4.8.1	SUSCEPTIBILIDADE AO CORTE	69
4.8.2	DUREZA	70
5	CONCLUSÃO	74
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	76
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A – PROPRIEDADES FÍSICAS (RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA)	88
	APÊNDICE B – DUREZA VICKERS E KNOOP	92

APÊNDICE C – DADOS DE DUREZA ROCKWELL	95
APÊNDICE D – DIFRAÇÃO PÓS SINTERIZAÇÃO	96

1 INTRODUÇÃO

1.1 Posicionamento da proposta

O carbeto de silício (*SiC*) é objeto de diversos estudos desde a primeira metade do século XIX, quando Berzelius(1) o reportou pela primeira vez, entre 1810 e 1821. Experimentos eletrotérmicos, posteriores à descoberta de Berzelius, também citaram a formação de um composto com elementos silício e carbono (2, 3). Entretanto, o primeiro a reconhecer o grande potencial do *SiC* para aplicação industrial em larga escala foi Acheson (4). Esse material pode ser encontrado na sua forma natural, com o nome moissanita, mas é extremamente raro. Sua designação deriva do nome do seu descobridor, Henri Moissan, que mencionou esse mineral pela primeira vez em 1893 (5). Contudo, nenhum dos pesquisadores citados teve o objetivo de sintetizar o *SiC*, originando o composto como subproduto de um processo ou de forma acidental. No caso de Moissan, a descoberta foi realizada ao examinar amostras de um meteorito em uma cratera no Arizona.

A descoberta do *SiC* e suas aplicações se mostraram de grande utilidade para os processos modernos, principalmente na indústria. A propósito, os materiais têm tanta importância no processo civilizatório que o progresso da humanidade pode ser datado a partir do nome do material mais utilizado em seu tempo, como: "Idade da Pedra", "Idade do Bronze" e "Idade do Ferro". Em países de abundantes recursos naturais, como o Brasil, é possível desenvolver tecnologias que solucionem problemas tecnológicos através de programas de pesquisa de alto nível no campo de materiais. Essa premissa levou o IME a criar o Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais em 1969. O primeiro trabalho, intitulado Estrutura e Propriedades de Filmes Finos de CdF (6), defendido em 1972, abriu caminhos para uma gama de materiais posteriormente pesquisados.

A primeira vez que o *SiC* teve uma pesquisa realizada e defendida no IME foi em 1994, quando suas propriedades foram utilizadas como reforço do óxido de alumínio durante o processo de sinterização (7). A partir desse primeiro estudo, outros conhecimentos e aprendizados sobre suas características foram aprofundados em compósitos de matriz cerâmica similares (8). A linha de pesquisa do *SiC* propriamente dita, teve início em 1997. Nesse ano foi possível observar processos de produção (9) e processamento (10) do *SiC*. Desde 2006, em parceria com a Fiven, maior produtora de *SiC* no Brasil, o principal objetivo tem sido sinterizar o material. Diversos trabalhos caracterizando o produto da sinterização aditivado com o compósito bifásico de Al_2O_3 - Y_2O_3 e seus derivados foram usados como material de adição desde então (11, 12, 13, 14). O grafeno também, mostrando a viabilidade do uso de GO (óxido de grafeno) como reforço ao *SiC* sinterizado (15).

O compósito de matriz cerâmica (CMC) de *SiC* com vitrocerâmica do sistema lítio-alumínio-silício (*LAS*) se insere nesse cenário de inovações trazidas pela associação de novos aditivos ao *SiC*. Há uma sequência padrão de desenvolvimento de cerâmicas tecnológicas em pesquisas do IME, que investigam as propriedades e características adquiridas pelo produto final de acordo com os procedimentos empregados aos materiais. Como consequência do processamento promovem-se novas aplicações e/ou melhora o desempenho de outras já conhecidas, seja pela diminuição na temperatura de sinterização ou pela melhora de propriedades mecânicas.

1.2 Justificativa

O compósito de cerâmicas e vitrocerâmicas tem sido bastante estudado (16, 17, 18, 19, 20). Aplicações diversas para o CMC de *SiC* com vidros cristalizados do sistema *LAS* podem ser encontradas em estudos pela compatibilidade dos materiais (16, 17). A literatura resultados promissores quanto às propriedades dielétricas para o compósito *LAS/SiC* com altas densidades (18), bem como expansão térmica perto de zero para o material poroso (19). Além disso, é possível citar a capacidade desse CMC absorver micro-ondas, que tem servido, por exemplo, como blindagem contra radares (20).

No Brasil existe grande disponibilidade dos materiais a serem estudados. O país está entre os maiores produtores de carbetos de silício no mundo (21), e vitrocerâmicas do sistema *LAS* podem ser obtidas com uso de matéria-prima abundante nos arredores de Minas Gerais, o espodumênio brasileiro (22). A reunião dessas características e contextualização em âmbito nacional, torna a pesquisa desse CMC de grande interesse.

O ponto de fusão (1600 °C) do *LAS* é inferior aos dos aditivos usuais (1780-2000 °C) implementados ao *SiC*, como alumina e ítria (11). Esse fato desperta a atenção para o estudo da sinterização do *SiC* utilizando essa vitrocerâmica como elemento de adição. Outrossim, vale mencionar que devido ao comportamento de fluido newtoniano, sua produção pode ser direcionada a baixa viscosidade, otimizando a sinterização em fase líquida do *SiC* (23).

Estudos mostram o bom desempenho de materiais vitrocerâmicos de alta resistência ao impacto, adicionando um elemento impossível à maioria das cerâmicas atuais, já que podem ser obtidas de forma transparente por seus precursores vítreos (24). Isso demonstra o potencial de um bom aditivo de sinterização para o *SiC* sem comprometer aplicações que demandam elevado desempenho mecânico.

1.3 Objetivo

O presente estudo tem como objetivo produzir e caracterizar a microestrutura e as propriedades físicas e mecânicas de um compósito de matriz cerâmica utilizando uma vitrocerâmica do sistema *LAS* como aditivo de sinterização do *SiC*.

1.4 Originalidade da pesquisa

Poucas são as informações das aplicações do CMC de *SiC/LAS* encontradas na literatura (16, 17, 18, 19, 20). Baseado nessa informação, o estudo sistemático e abrangente realizado neste trabalho compõe uma inovação. Intenciona-se obter respostas das propriedades mecânicas do compósito para aplicações de alto desempenho que não foram relatadas anteriormente.

2 REVISÃO DE LITERATURA

No decorrer dos últimos anos, houve um renascimento na ciência e tecnologia da cerâmica. As atenções foram voltadas novamente a esse material pelas suas propriedades e pelo potencial de uso em diversos setores. Isso porque materiais cerâmicos costumam abranger aplicações de baixo valor agregado, como refratários e abrasivos (25). Essa visão muda a partir de cerâmicas avançadas, trazendo um conjunto especial de propriedades eletromagnéticas, térmicas, elétricas, químicas, magnéticas e mecânicas que permitem uma miríade de aplicações. As cerâmicas avançadas são materiais tecnológicos em estudo, aplicadas em áreas que exigem desempenho excepcional, como: nuclear, microeletrônica, automobilística ou aeroespacial (26).

2.1 Vitrocerâmica

Materiais vitrocerâmicos são obtidos por técnicas vidreiras e constituídos de microcristais dispersos em uma fase vítrea. Ou seja, resultado do processo onde submete-se o vidro comum a temperaturas elevadas, superiores a 500°C. Como consequência desse tratamento térmico e cristalização controlada do material, propriedades mais próximas às cerâmicas são conferidas ao vidro. Assim, materiais funcionais são preparados via desvitrificação controlada de um vidro precursor e chamados de vitrocerâmicas (27).

O tratamento térmico possibilita dois processos fundamentais para cristalização do material e consequente obtenção da vitrocerâmica: a nucleação e o crescimento dos grãos, como mostrado no gráfico de temperatura por tempo da figura 2.1. O primeiro nem sempre ocorre sem a atuação de um agente nucleante, como $ZrSiO_4$. A partir da nucleação, os grãos são formados e crescidos de acordo com o tratamento empregado. Esse processo gera uma vitrocerâmica policristalina com propriedades distintas de seu precursor vítreo (28). Grande parte dos vidros inorgânicos pode ser submetida a tratamentos térmicos, passando do estado amorfo (não-cristalino) para cristalino. Porém, vale salientar que apenas composições específicas são precursores adequados para vitrocerâmicas. Enquanto algumas cristalizam rapidamente, inviabilizando seu controle e ocasionando microestruturas indesejadas, outras são muito estáveis e difíceis de cristalizar (29).

Materiais vitrocerâmicos são utilizados nas mais variadas aplicações industriais e tecnológicas. Apresentam como vantagens o controle das propriedades como usinabilidade e bioatividade pela formação das fases cristalinas na desvitrificação. Vidros silicatos cristalizados estão ligados historicamente a materiais bioativos desde a década de 70 (30, 31). Diversas vitrocerâmicas bioativas foram desenvolvidas através dos processos descritos. É possível citar alguns produtos comerciais produzidos pela Ceravital® (32)

Cerabone® e Bioverit®, por exemplo. Isso demonstra a miríade de aplicações que são possíveis com a técnica de cristalização de vidros.

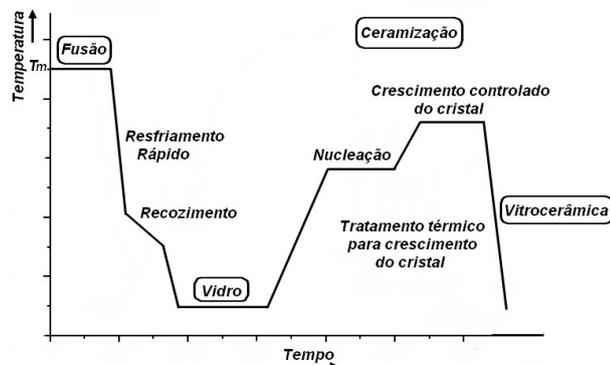


Figura 2.1 – Processo de obtenção de materiais vitrocerâmicos

Fonte – Adaptado de Schaffer et al.(33)

Dentre as prerrogativas para utilização de vitrocerâmicas e o estudo da mesma na sinterização em fase líquida, observa-se que, ao contrário de cerâmicas sinterizadas, as vitrocerâmicas não apresentam poros entre os cristais. Também possuem maior resistência que vidros comuns, mas em fase líquida continuam exibindo comportamento de um fluido newtoniano (23). Suas propriedades e principais aplicações são determinadas de acordo com sua composição microestrutural (figura 2.2) e química (34).



Figura 2.2 – Microestrutura do LAS em (a) microscopia ótica sem ataque; (b) microscopia ótica com ataque; (c) microscopia eletrônica de varredura

Fonte – Adaptado de Brosler(35)

Devido a seu grande número de aplicações, existem diversos sistemas vitrocerâmicos incorporados à classe importante de materiais tecnológicos avançados. Entre estes, destaca-se o sistema magnésio-alumínio-silício (MAS), utilizando de composições com óxidos de magnésio, alumínio e silício (36). Outro sistema muito conhecido, o LAS, complexo vitrocerâmico mais valioso e um dos mais antigos, constitui-se da combinação vítrea do lítio, alumínio e silicato acompanhados de alguns óxidos (37). Dispositivos que demandam resistência ao choque térmico estão entre suas vitais aplicações, sendo amplamente repor-

tados pela literatura, pois os arranjos químicos do sistema *LAS* tem baixíssimo coeficiente de expansão térmica (38, 39, 40).

A composição química do vidro precursor utilizado é repleta de óxidos. São eles: LiO_2 ; Al_2O_3 ; SiO_2 ; MgO ; $ZrSiO_4$; TiO_2 ; e Fe_3O_4 . A adição do óxido de lítio visa diminuir a temperatura de fusão e a viscosidade do vidro, processo que facilita a conformação do mesmo. Os óxidos de zircônio e titânio foram incorporados tendo em vista sua ação como agentes nucleantes, o que auxilia o processo de cristalização e confere melhores propriedades mecânicas ao material (41).

2.2 Carbetos de silício

O *SiC* é um material cerâmico de dureza muito alta e boa estabilidade térmica e química, com densidade relativamente baixa quando comparada a cerâmicas amplamente difundidas como alumina, 3,21 contra 3,95 g/cm^3 (42). Portanto, o *SiC* pode ser compreendido como uma cerâmica avançada, já que suas aplicações são amplas e em caráter de qualidade elevada. Essas características são ligadas ao *SiC* devido às propriedades presentes nesse material, são elas: alta resistência ao choque térmico, à oxidação e ao desgaste, concatenando em alto poder abrasivo e um sólido com dureza elevada (43).

2.2.1 Estrutura cristalina do carbeto de silício

A cristalografia do *SiC* é um dos exemplos polimórficos mais conhecidos. Seu polimorfismo é definido em diversos politipos, onde diferentes estruturas cristalinas são adotadas a partir de seqüências de empilhamento mutáveis que alteram os planos difratados. Mudanças estruturais como essa costumam ocorrer em função de variações de pressão e temperatura, podendo acontecer no próprio processo de obtenção do *SiC* (44). Essa seqüência de empilhamentos gera os diferentes politipos, que partem de uma mesma estrutura fundamental do *SiC*, o tetraedro, como demonstrado na figura 2.3.a. Essa, que pode ser descrita como unidade estrutural, tem composição de SiC_4 ou CSi_4 , com ligações predominantemente covalentes entre os átomos (45).

O fenômeno polimórfico ocorre sem variação de sua composição química. O material em questão apresenta mais de 200 politipos, com os sistemas cúbico, hexagonal e romboédricos expressos pelas letras C, H e R, respectivamente (46). Essas estruturas são classificadas em grupos denominados alfa e beta. O $\alpha - SiC$ para os sistemas hexagonais e romboédricos e $\beta - SiC$ para o cúbico. Por exemplo, o empilhamento de duplas camadas com periodicidade de três repetições gera a estrutura cristalina da blenda de zinco, formando o chamado 3C. Nessa nomenclatura, a numeração se refere à repetição periódica e à letra para estrutura cúbica. A partir da rotação dessas duplas camadas em paralelas e antiparalelas, originam as estruturas hexagonais e romboédricas. As estruturas cristalinas

também podem ser montadas e analisadas a partir do empilhamento dos átomos de silício e carbono, como mostrado na figura 2.4.

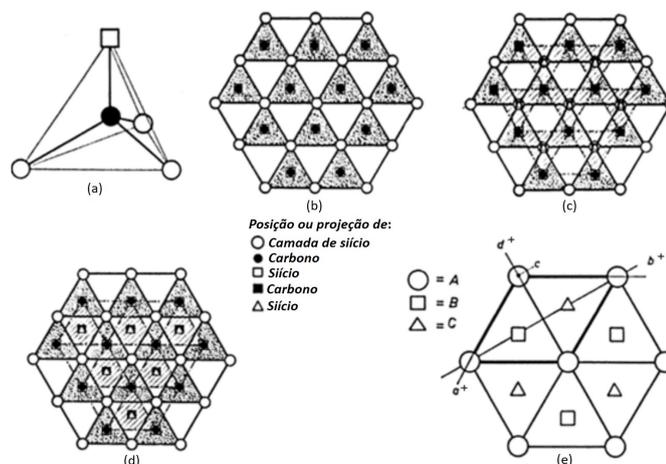


Figura 2.3 – Esquemática das ligações tetraédricas e seus politipos (a) Tetraedro; (b) Camada única de tetraedros; (c) Dupla camada de tetraedros (sistema cúbico); (d) Dupla camada de tetraedros (sistema hexagonal); (e) Possíveis projeções atômicas dentro da mesma estrutura

Fonte – Adaptado de Izhevskiy et al.(45)

2.2.2 Rotas de produção

O *SiC* é, antes de tudo, um material sintético e pode ser obtido de diferentes maneiras. Sua forma natural, chamada de moissanita, é extremamente rara. Por isso, tem alto valor agregado e isso implica na sua utilização no mercado. Nesta seção, destaca-se a produção do *SiC* na forma de pó, método mais implementado na indústria, mas também é possível obtê-lo em forma de filmes e fibras.

2.2.2.1 Rota Convencional

A redução carbotérmica é o processo mais utilizado na fabricação de *SiC*. O procedimento é o mesmo elaborado por Acheson em 1891. Nesse modelo de fabricação, o *SiC* é obtido quando uma mistura de areia de alta sílica e coque de petróleo, fontes de silício e carbono, são misturados e sofrem reação de redução em um forno elétrico, como mostrado na figura 2.5. Essa reação, explicitada na equação 2.1, recebe energia pelo aquecimento resistivo do núcleo de grafite.



O forno de Acheson (figura 2.5) é constituído de um núcleo de grafite conectado a dois eletrodos com corrente aplicada. O efeito joule promove temperaturas de até 3000°C

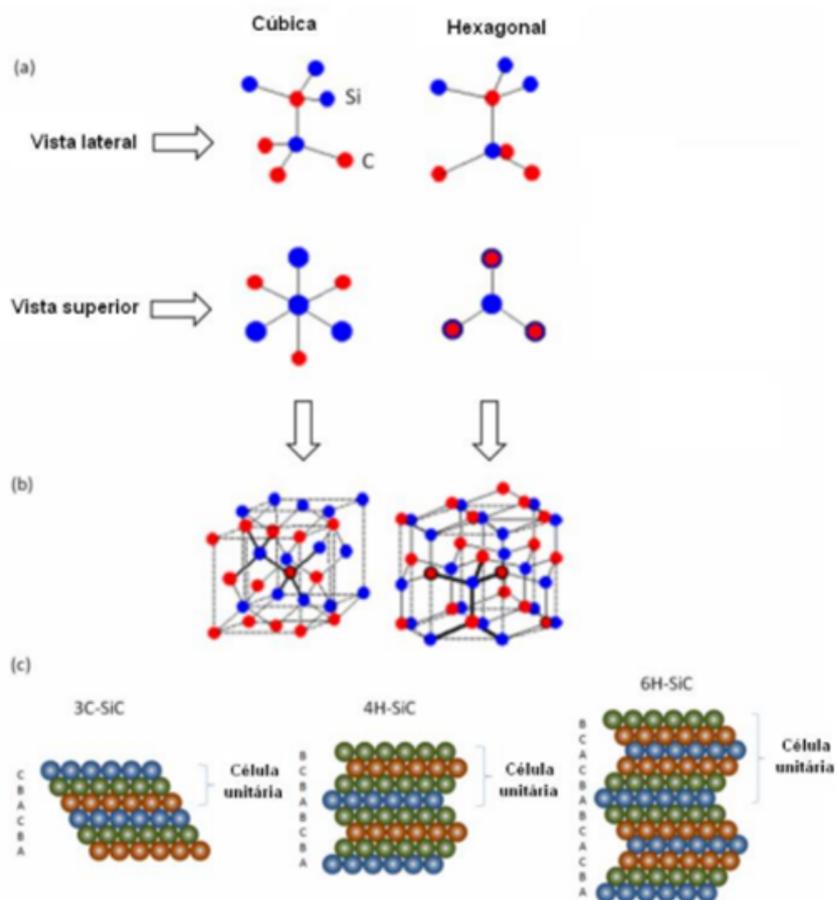


Figura 2.4 – (a) Vista lateral e superior de dois tetraedros de SiC conectados. (b) Estrutura cristalina da blenda de zinco e da wurtizita. (c) Diferentes empilhamentos atômicos formando os mais comuns polítipos do SiC

Fonte – Fraga et al.(47)

próximo ao núcleo. Esse processo gera gradientes de temperatura ao longo da mistura dos precursores de silício e carbono contido no forno. Isso leva a tipos diferentes de SiC produzidos, como as fases alfa e beta. Essas fases implicam nos arranjos das células unitárias formadas. Acima de $2600^{\circ}C$ obtém-se o $\alpha - SiC$, já em temperaturas na faixa de 1500° , ou seja, mais distante do núcleo, o $\beta - SiC$.

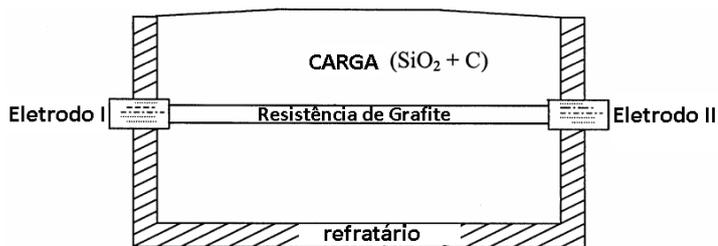


Figura 2.5 – Seção longitudinal do forno do processo Acheson de obtenção do SiC

Fonte – Adaptado de Gupta et al.(48)

2.2.2.2 Síntese por combustão autosustentada a alta temperatura

A síntese por combustão autosustentada a alta temperatura, do inglês "*self-propagating high-temperature synthesis*" (SHS), fenômeno descoberto em 1967, pode ser visto como uma variação da combustão de qualquer caráter químico, sendo simples e eficiente na produção de materiais refratários. Seu diferencial está no meio que é capaz de interagir, podendo estar em vários estados: sólido, líquido, gasoso ou misto. Os compostos refratários mais valiosos, como boretos, carbetos e similares, não são facilmente produzidos pelos métodos de produção convencionais. Isso torna o próprio processo alvo de grande interesse, ultrapassando até mesmo seu produto (49).

Ao contrário das formas convencionais de fabricação, que apresentam grande dificuldade pelas elevadas temperaturas envolvidas, o SHS é uma técnica reconhecidamente atraente para a produção de vários materiais duros como as cerâmicas. O método consiste em utilizar a natureza exotérmica de reações que compõem materiais cerâmicos e similares a partir dos elementos constituintes. Em outras palavras, como visto na figura 2.6, é a propagação espontânea de uma reação química exotérmica iniciada por um pulso térmico. Esse pulso ocorre em compactos de uma mistura precursora de pós ou sistemas complexos de materiais, resultando na formação de produtos condensados (50).

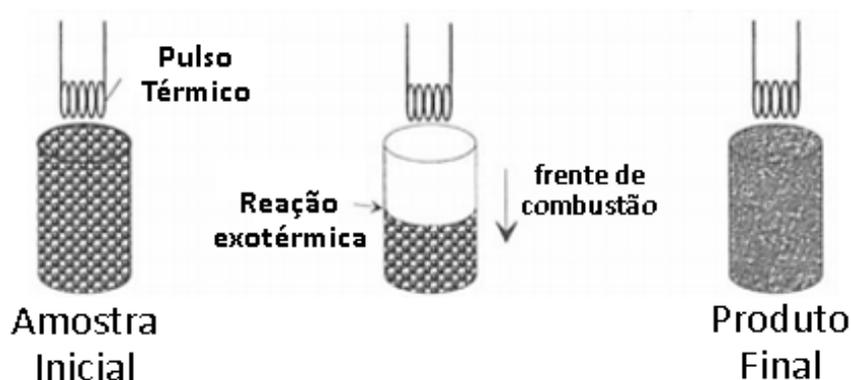


Figura 2.6 – Modelo do processo SHS

Fonte – Adaptado de Varma et al.(51)

O SHS é relativamente novo na produção do SiC , mas o interesse no processo é inegável. É caracterizado por produtos de alta pureza e equipamentos simples, além de pouco tempo de duração, tornando o processo barato (52). No modelo convencional, uma mistura estequiométrica de $Si + C$ fornece grandes grãos de SiC bastante aglomerados (figura 2.7), exigindo períodos longos de moagem para obtenção de pós nanométricos. Entretanto, o sistema $Si+C$ é favorecido quando utilizada pressão controlada de nitrogênio, sendo muito mais eficiente para atingir granulometrias menores. Assim, o produto adquirido por esse método tem alta sinterabilidade e ampla aplicação, passando por materiais refratários, balísticos e abrasivos (53).

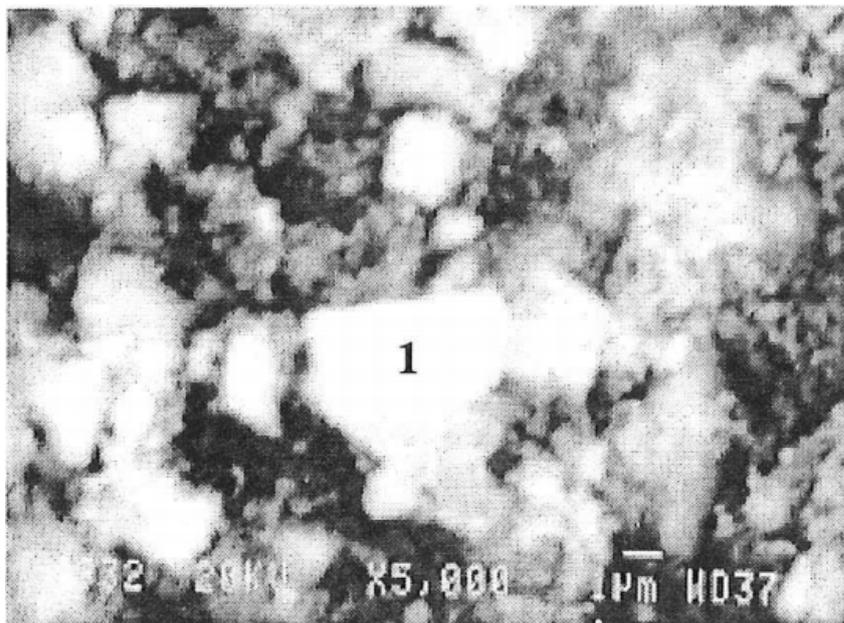


Figura 2.7 – Partículas de *SiC* produzidas por SHS observadas em MEV

Fonte – Lima et al.(9)

2.2.2.3 Síntese por fase gasosa

Esse método prevê a obtenção do *SiC* através de precursores gasosos como metano e tetraclorosilano ou metiltriclorosilano. Por meio de uma fonte de energia apropriada esses gases atingem um estado de supersaturação, dando origem a partículas nanométricas de *SiC* (54), como observado na figura 2.8. Para que essas partículas passem por um processo de nucleação homogênea, o grau de supersaturação e cinética da reação devem ser satisfeitos. Assim, é requisitada que a mistura dos gases seja termodinamicamente instável em relação à formação do material sólido (55).

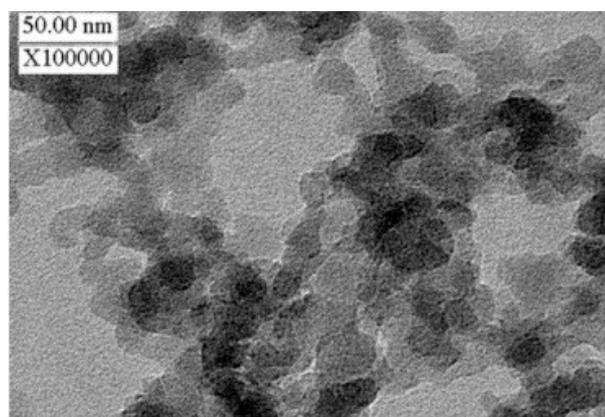


Figura 2.8 – Partículas de *SiC* produzidas pela síntese por fase gasosa observadas em MET

Fonte – Adaptado de Rao et al.(54)

A formação de partículas a partir da síntese por fase gasosa geralmente ocorre

em dois estágios. Primeiro ocorre a nucleação homogênea. Essa etapa acarreta na fase condensada e termodinamicamente estável dentro de uma fase metaestável, sendo o precursor do processo de cristalização. Esse estágio é sucedido pelo crescimento subsequente dos grãos por meio de processos de condensação e evaporação do núcleo crítico para partículas maiores (56).

Ainda assim, a nucleação homogênea é um processo cineticamente desfavorecido, que envolve superar uma barreira de nucleação durante o resfriamento de monômeros presentes no vapor, ou seja, dispersos em uma fase gasosa (56). Isso se deve ao fato de as partículas serem produzidas pela condensação dos gases. Desse modo, o processo deve ser abruptamente finalizado quando a supersaturação e densidade de nucleação alcançarem altos patamares. Esse procedimento é realizado costumeiramente por plasma ou laser, como esquematizado na figura 2.9 (55).

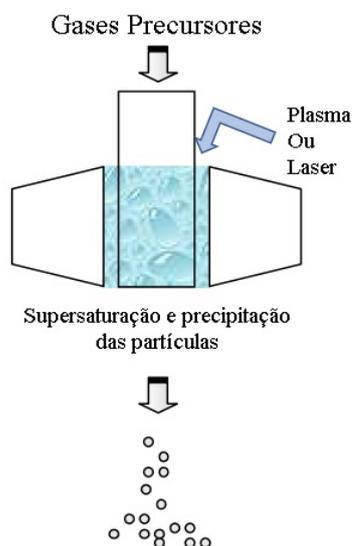


Figura 2.9 – Representação simplificada da síntese por fase gasosa

Fonte – Adaptado de Lima(11)

2.2.2.4 Conversão polimérica

O desenvolvimento de materiais cerâmicos não-óxidos, com base na técnica de pirólise, lançando mão de polímeros precursores, teve início na década de 60 e apresentou, desde então, inúmeras vantagens frente à produção convencional. Uma das vantagens é a possibilidade de controle na composição da cerâmica. Ademais, o uso de materiais de elevada pureza, além de baixas temperaturas durante o processo, também representa benefícios da produção por essa técnica (57).

Compostos organometálicos, formadores de polímeros pré cerâmicos, podem ser nano estruturados em um material inorgânico quando efetuada pirólise. Esse processo retira a estrutura orgânica do material transformando-o em uma cerâmica. Para confecção

de uma cerâmica ou fibras cerâmicas através desse método, algumas etapas são necessárias. A primeira visa uma mistura homogênea dos polímeros precursores, carga e solventes. Esse passo é seguido de uma conformação específica de polímeros e a cura do mesmo. Por último o corpo verde é usinado e passa pelo processo de pirólise (58).

A pirólise geralmente ocorre a partir de temperaturas superiores a 800 °C e, nesta etapa, obtêm-se materiais amorfos. Tratamentos térmicos podem ser efetuados para a cristalização do material. A microestrutura final depende não só do tratamento, mas também do polímero precursor, variando de amorfa a nanocristalina. Diferentes tipos de materiais poliméricos a base de Si podem ser utilizados, sejam materiais compactados (58), fibras (59), espumas (60), ligantes (61) ou microtubos (62).

Assim, além da alta pureza do material final, peças com geometria próxima a sua forma final e obtenção de fibra de materiais cerâmicos são alcançáveis através dessa técnica. Essas fibras (figura 2.10.b) tem melhores condições sob tração, já que máxima deformação elástica alcançada por uma cerâmica policristalina é normalmente de 0,1%. Entretanto, fibras de materiais cerâmicos podem alcançar até 1%, se tratadas para tal (63).

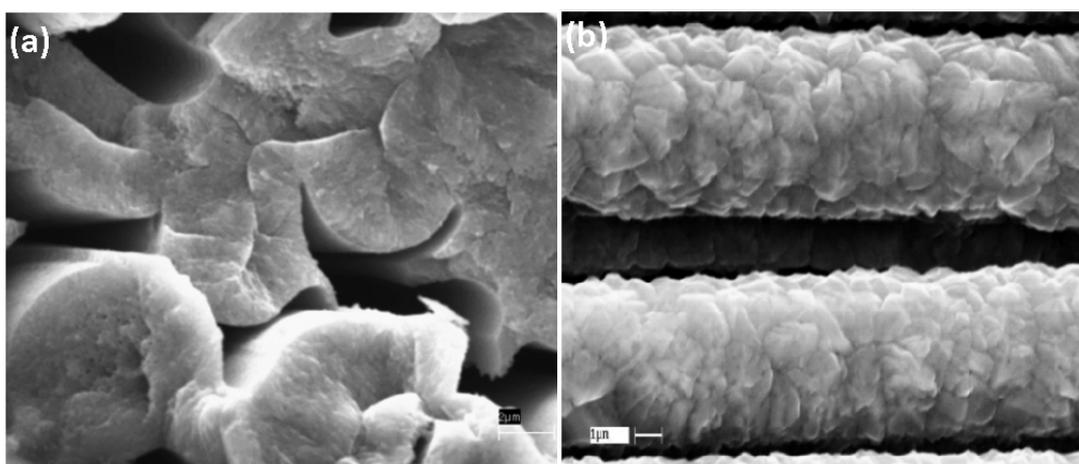


Figura 2.10 – Produtos obtidos por conversão polimérica observados em MEV (a) compósito com matriz e fibras de SiC (b) fibras cristalinas de $\beta - SiC$

Fonte – Adaptado de Florian et al.(64)

2.3 Processamento cerâmico de fabricação

Os processos de fabricação aplicados na manufatura de materiais cerâmicos costumam ser bastante parecidos. O segmento que demonstra o maior diferencial é o vidro, já que sua produção tem método similar aos metais, sendo fundido e conformado a quente. Cerâmicas tradicionais têm sua matéria-prima em ocorrência natural, o que não se aplica ao SiC e às cerâmicas avançadas de maneira geral, já que são planejadas e produzidas para que suas propriedades sejam enaltecidas. O material cerâmico, comumente obtido no

formato de pó, passa por um processamento chamado de beneficiamento. Nesta etapa, o pó é desagregado ou moído para então ser classificado de acordo com a granulometria e pode, inclusive, ser purificado dependendo da aplicação. A partir desse ponto, temos o início propriamente dito do processo de fabricação (26). Cerâmicas avançadas costumam passar por três processos principais.

2.3.1 Compactação

Devido às suas propriedades mecânicas, como alto módulo de Young, a usinabilidade do *SiC* é praticamente inviável. Assim, a indústria tem grande interesse na prensagem como forma de consolidação do pó. Pela sua simplicidade, a prensagem é um processo de conformação do pó que alia tolerância dimensional e diferentes formatos e tamanhos à uma alta produtividade. Logo, este é um dos métodos mais empregados no processamento de materiais cerâmicos (65). Com os valores medidos dos corpos verdes, a medida de densidade após o processo de prensagem leva em consideração a densidade teórica do material.

A prensagem uniaxial a frio é um dos processos mais comuns de conformação para fabricação de peças. Essa técnica associa a diminuição do volume dos poros ao molde da peça no formato desejado, através de punções longitudinais e matriz rígida. Durante o processo, o aumento da pressão gerado pela aplicação de força no punção também aumenta a densidade do compacto. Dessa forma, conforme a pressão aumenta, os grãos são reorganizados e têm os espaços entre eles reduzidos. Isso acontece enquanto a pressão exercida no material cresce, deformando plasticamente o compactado de maneira subsequente a uma deformação elástica. A prensagem uniaxial a frio produz formas com dimensões precisas em grande escala e com menores tempos de ciclo (66).

Enquanto na prensagem uniaxial é utilizada uma matriz rígida, na isostática um molde flexível envolve o corpo verde. Essa etapa é seguida da imersão em fluido pressurizado que aplica tensão de compactação em todas as direções de maneira uniforme. Essa técnica visa compensar defeitos gerados pela prensagem uniaxial e permite pressões mais altas durante a compactação. A pressão de compactação também influencia significativamente a resistência do corpo verde e as propriedades mecânicas, principalmente no produto sinterizado (67).

2.3.2 Reação por sinterização

O processamento e manufatura do *SiC* não são processos simples. Métodos convencionais, como sinterização em estado sólido, ou mesmo em fase líquida, demandam temperaturas relativamente altas. Isso torna o processo caro, já que fornos mais sofisticados e com controle de atmosfera são requisitados (68).

É nesse cenário que a reação por sinterização, do inglês "*Reaction Bonding*" (RB), se mostra atrativa. Essa técnica permite produzir peças de *SiC* de forma rápida e com menor custo. O principal artifício do RB consiste em infiltrar silício fundido em uma pré-forma porosa composta de *SiC* e carbono. O mecanismo resulta no que a literatura chama de "*Reaction Bonded Silicon Carbide*" (RBSC), com o silício interagindo com o carbono e formando *SiC* secundário ligando à fase primária. Ordinariamente, tem-se o α – *SiC* como primário e o β – *SiC* como resultado da reação. Isso pode ser observado diretamente na figura 2.11. Entretanto, há uma condição complicadora no processo: o inevitável silício residual deve ser mantido no mínimo possível a fim de preservar as propriedades do *SiC* (69).

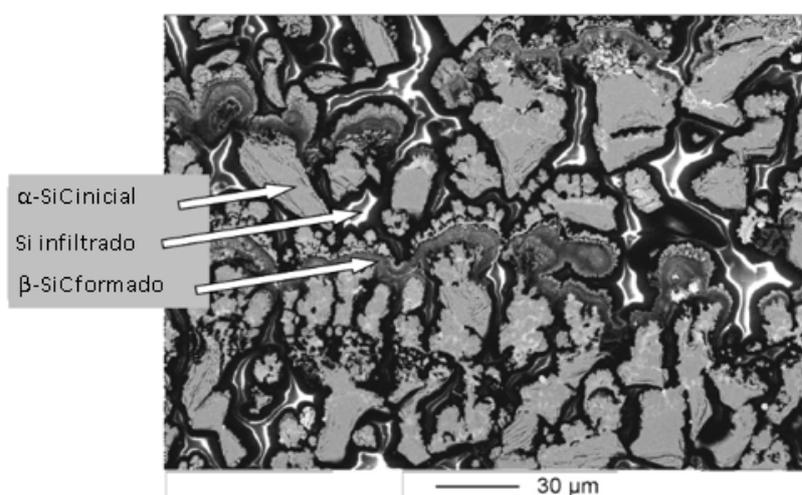


Figura 2.11 – Microscopia de uma peça de *SiC* produzida por reação por sinterização

Fonte – Adaptado de Evans et al.(70)

2.3.3 Deposição química em fase vapor

O "*chemical vapor deposition*" (CVD) é um método conhecido por sua versatilidade. Justifica-se por ter sido utilizado por décadas na indústria microeletrônica para produção de filmes finos, mas recentemente se mostrou atrativo para outros destinos. Através desse mecanismo é possível produzir não só filmes sólidos como também fibras, entre outras aplicações (71). Para cerâmicas, principalmente o *SiC*, esse recurso é muito utilizado para formar revestimentos cerâmicos. O revestimento promove uma proteção contra ambientes corrosivos, aproveitando-se da excelente estabilidade química do *SiC* (72). Outra aplicação para o *SiC* é sua deposição por CVD para a formação de filmes finos em células solares (73).

A técnica em si compete à classe de processos de transferência de natureza atômica e consiste na deposição de um sólido por precursores vaporizados em uma superfície aquecida, reagindo quimicamente com essa superfície. Ou seja, um acúmulo de material a

partir da deposição de átomos ou moléculas, produzindo um composto com propriedades específicas a partir do substrato gerado, como mostrado na figura 2.12. Esse conjunto de características, que formam o processo em CVD, promovem algumas vantagens, como, por exemplo, o fato de a deposição poder alcançar locais não observáveis em geometrias complexas, já que a deposição ocorre por reação química e não física (74).

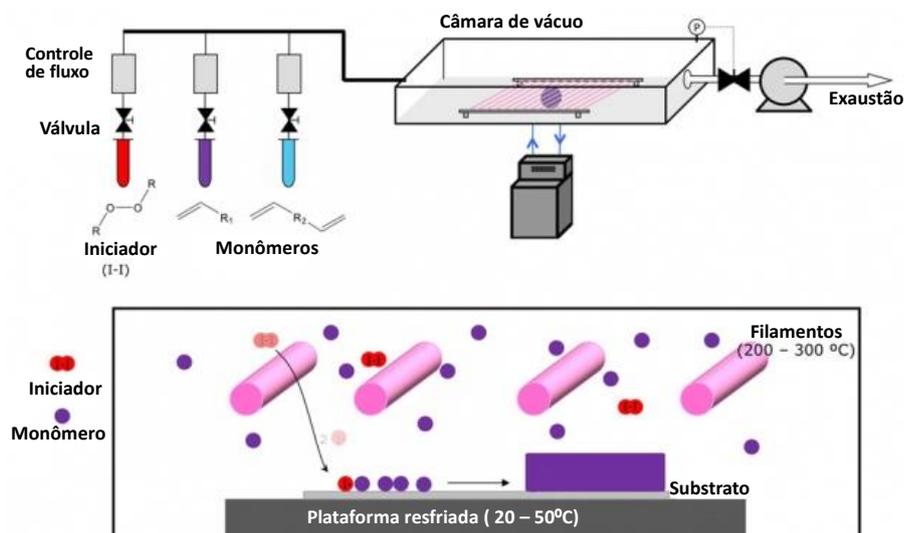


Figura 2.12 – Exemplo do processo CVD

Fonte – news.mit.edu

2.3.4 Sinterização

Dentre os métodos de processamentos cerâmicos, a sinterização é um dos mais importantes, sendo descrita antes de tudo como uma etapa de consolidação. As técnicas dentro dessa esfera - podendo ser com ou sem auxílio de pressão - se propõem a produzir materiais a partir do pó, fornecendo energia em forma de calor ao sistema (75). Isso porque é nesse processo que as partículas conformadas adquirem suas propriedades em relação à sua geometria, possíveis microestruturas formadas e resistência mecânica. A consolidação é dada pela ligação de partículas em contato, seguindo etapas inerentes ao processo. Uma delas é a difusão, facilitada pelo aumento da temperatura. Isso leva ao crescimento de grão, diminuindo a porosidade e aumentando a densidade do material(76).

Macroscopicamente, a força motriz é um fenômeno operante na sinterização. De acordo com a literatura, é considerada como força motriz a diminuição da energia livre interfacial (76). Ela ocorre de maneira local pela diferença de potencial químico nos contornos de grão. Ou seja, redução da energia associada à superfície. Essa redução pode acontecer pelo crescimento do grão descrito anteriormente ou pela substituição da interface entre as partículas, vapor/sólido para líquido/sólido. Até mesmo o arredondamento dos grãos pelo rearranjo do material pode acarretar nesse evento. Assim, de acordo com

Kang(75), o processo de sinterização ocorre com ou sem presença de fase líquida. E mesmo que ambos tenham o objetivo de densificar a estrutura, utilizam de mecanismos diferentes para alcançar esse fim, são eles: sinterização em estado sólido e a sinterização em presença de fase líquida.

A figura 2.13 ilustra o esquema do processo de sinterização de maneira genérica. Pode-se observar que as partículas se agregam, passando por um processo de densificação no interior e entre os agregados. A partir disso ocorre o fenômeno básico da sinterização, quando a redução da energia interfacial sucede a densificação e o crescimento de grãos com o aumento da temperatura.

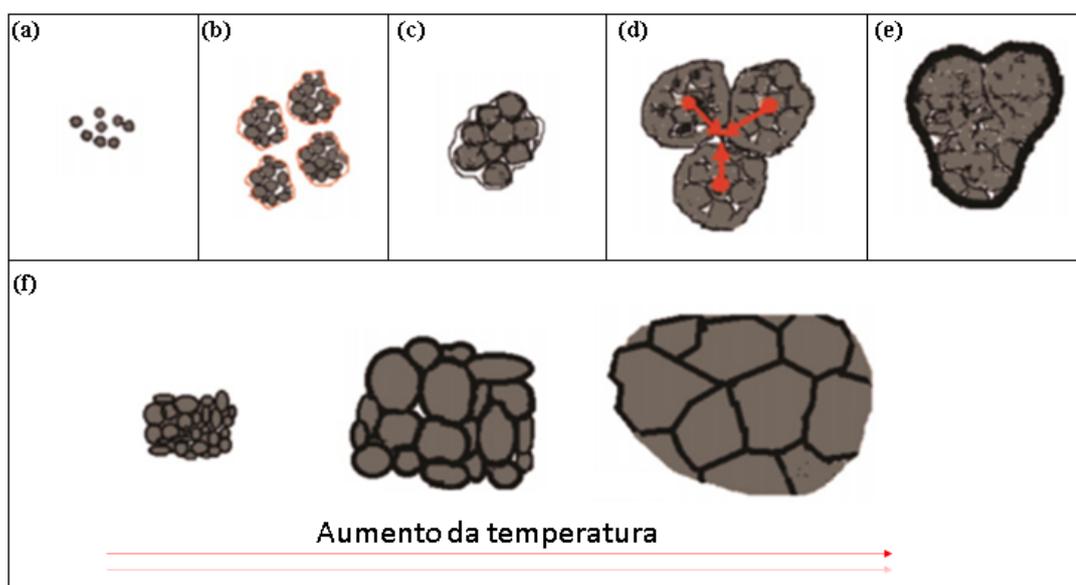


Figura 2.13 – Etapas da densificação microestrutural característica da sinterização convencional (a) cristálicos primários (b) agregado dos cristálicos primários (c) densificação do intra-agregado (d) densificação do interagregado (e) crescimento exagerado dos grãos (f) crescimento dos grãos em função da temperatura

Fonte – Adaptado de Vasylykiv et al.(77)

2.3.4.1 Sinterização em estado sólido

A sinterização em estado sólido leva em consideração dois princípios fundamentais para que o processo seja satisfeito. O primeiro diz respeito à dependência da difusão para preenchimento da porosidade e espaços vazios com o deslocamento de matéria. Todavia, este princípio só ocorre se a força motriz se manifestar e facilitar o processo de difusão. Assim, é possível descrever a sequência que intercala os princípios supracitados. Inicialmente, o aumento da densificação é atingido por um contato maior entre as partículas. Então, ocorre uma redução na energia associada à superfície relacionada ao crescimento do pescoço. Isso leva a uma redução do volume total dos poros presentes, visto que seus formatos são alterados com o empescoamento, como mostrado na figura 2.14. Em sua reta final, o

progresso definitivo é visto pela eliminação dos poros remanescentes devido ao crescimento dos grãos (76). Em suma, o processo é bem similar ao demonstrado na figura 2.13.

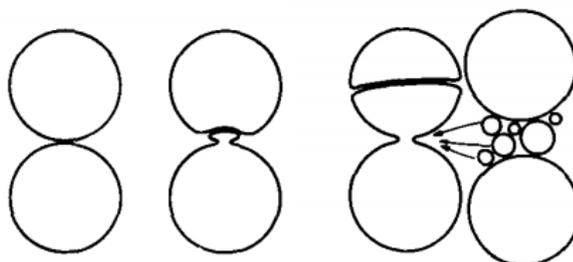


Figura 2.14 – Empescoamento durante a sinterização

Fonte – Adaptado de Huppmann e Petzow(78)

2.3.4.2 Sinterização em fase líquida

Em fase líquida o processo de sinterização apresenta benefícios que não existem no método em estado sólido. Essa técnica ostenta vantagens, já que grãos sólidos e uma fase líquida coexistem. Esse fato gera uma aproximação facilitada das partículas pela ação de capilaridade, uma vez que os grãos são solúveis no líquido e facilitam a interface entre as partículas (79). Assim, o advento da sinterização por fase líquida resulta em materiais com densificação mais uniforme ao longo da sua microestrutura, visto que ostenta uma maior cinética de reação (80). Acompanhando a figura 2.15, observa-se que inicialmente o processo repete o modelo em estado sólido. É a partir da formação de uma fase líquida pela fusão do aditivo que há um rearranjo, concatenando em uma solução com precipitados. É nessa etapa que a difusão é facilitada, como supracitado, pois troca-se uma interface sólido/vapor por sólido/líquido. Esse fato aprimora a troca atômica e crescimento dos grãos, culminando na densificação.

2.3.4.3 Sinterização com auxílio de pressão

A sinterização com auxílio de pressão é comumente chamada por prensagem a quente, onde aplica-se tensão uniaxial ou isostática, denominados "*Hot Pressing*" (HP) e "*Hot Isostatic Pressing*" (HIP), para facilitar o processo de sinterização. Esse tipo de processo se torna facilitador, pois reúne fatores termodinâmicos, como temperatura e pressão, que oportuniza o transporte de massa pela intensa e contínua deformação plástica e deslocamento das partículas. A técnica HP tem baixa produtividade, já que é composta por um forno com uma prensa acoplada e não apresenta muita flexibilidade. Já na técnica HIP, a pressão é dada pela pressurização do gás no interior de um vaso de pressão. De todas as formas, são métodos indicados para garantir a oclusão integral das porosidades em cerâmicas covalentes (81).

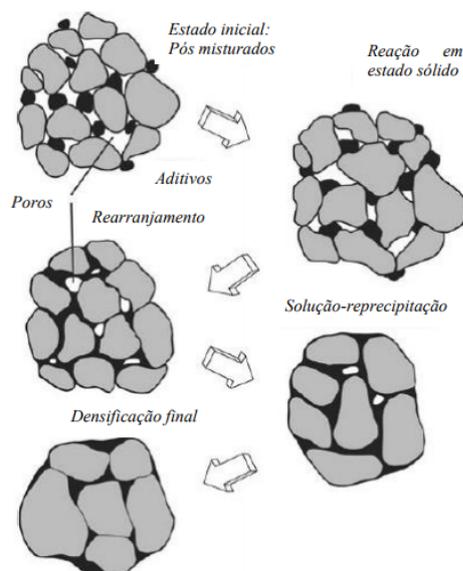


Figura 2.15 – Etapas da sinterização em presença de fase líquida

Fonte – Adaptado de German, Suri e Park(79)

2.3.4.4 Sinterização do carbetto de silício

A sinterização sem pressão do *SiC* é impossível sem a presença de aditivos, dado o caráter predominantemente covalente de suas ligações. Assim, óxidos metálicos são adicionados e estudados como facilitadores do processo de sinterização pela formação de fase líquida (82). Dessa maneira, o líquido que se forma ao atingir o ponto de fusão dos materiais de adição diminui a temperatura de sinterização do *SiC*. Já com aditivos não-óxidos o processo de difusão ocorre no estado sólido, o que demanda temperaturas mais altas que em fase líquida (83). Entretanto, essas temperaturas são consideradas baixas quando comparadas com a sinterização em estado sólido, acima de 2000°C, mesmo assim demandando temperaturas entre 1780°C e 1950°C (11).

Diversos compósitos cerâmicos bifásicos, entre outros elementos, podem ser citados como aditivos para sinterização em fase líquida do *SiC*, tais como: MgO , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , $Al_2O_3-Y_2O_3$, $Al_2O_3-Y_2O_3-MgO$, Al_2O_3-YAG , $Al_2O_3-Y_2O_3-CaO$, $Al_2O_3-Y_2O_3-SiO_3$. Mas é o sistema $Al_2O_3-Y_2O_3$ que se destaca entre os mencionados. Em grande parte, isso se deve ao baixo ponto eutético, compreendido em 1826°C, diminuindo a temperatura de sinterização quando comparado à sinterização em estado sólido, por exemplo, com 2100°C (46). Mas também pela presença da alumina, com fórmula Al_2O_3 , pois sua produção atrelada a matérias-primas de fácil disponibilidade e de custo relativamente baixo (84).

2.3.5 Dureza em materiais cerâmicos

O ensaio Vickers, assim como Knoop, afere medida de dureza por indentação. Essa propriedade mecânica é determinada pela área produzida por uma ponta de diamante

piramidal, dividida pela carga utilizada para produzir a indentação na superfície da amostra. Assim, quanto maior a penetração do indentador, maior a impressão deixada e menor a dureza. Os ensaios de dureza em cerâmicas avançadas são padronizados pelas normas ASTM C1326 (85) e ASTM C1327 (86), correspondentes a Knoop e Vickers, respectivamente.

Materiais dúcteis permitem uma ampla gama de cargas aplicadas a esse teste. Porém, em materiais cerâmicos, altas cargas resultam no fissuramento do corpo de prova. Isso impede uma correta leitura da indentação. Por esse motivo, é comum aplicar cargas pequenas, em torno de 1,96 N, gerando resultados a partir de uma microindentação, regulamentada pela norma ASTM B933-16 (87) (88). Entretanto, dados de dureza em materiais cerâmicos dependem diretamente da carga aplicada. Para atenuar as decorrências desse fenômeno, chamado de efeito do tamanho da indentação ("*indentation size effect*"), busca-se alcançar valores próximos ao platô de dureza, evitando flutuações significativas na leitura da dureza. O platô de dureza é o ponto ótimo buscado durante esse tipo de ensaio mecânico, como gráfico observado na figura 2.16. Valores próximos a ele são atingidos com o aumento da indentação e carga aplicada, porém esses dados variam de acordo com a cerâmica testada. Assim, os valores obtidos devem se aproximar do platô utilizando cargas que promovam essa condição sem desenvolver rachaduras excessivas, impedindo sua correta leitura.

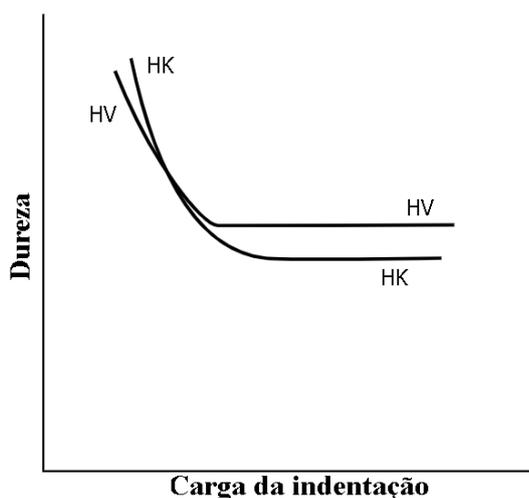


Figura 2.16 – Curvas de dureza Knoop e Vickers de acordo com "*Indentation Size Effect*"

Fonte – Adaptado de American Society for Testing and Materials(86)

A maior diferença entre os testes de dureza supracitados está na dimensão do indentadores e o formato de suas indentações. O indentador Vickers possui ângulos de diedro, com 136° entre as faces (figura 2.17.b) e suas impressões se aproximam de uma forma quadrada (figura 2.17.c). Enquanto o indentador Knoop também tem formato piramidal, mas com razão entre comprimento e largura de 7:1 (figura 2.17.a), tem indetação produzida em seu ensaio tem formato losangular (figura 2.17.d).

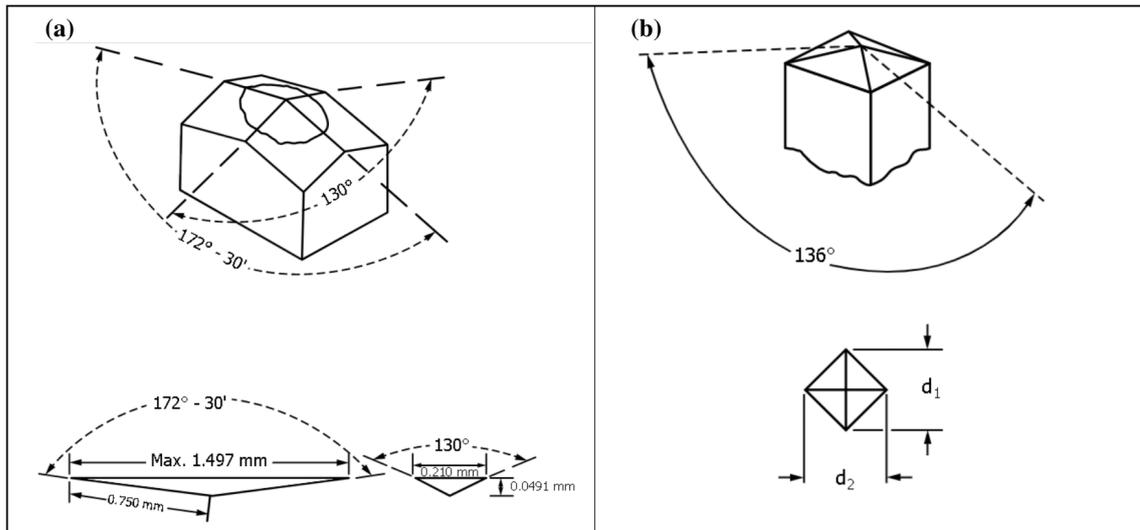


Figura 2.17 – Modelos dos indentadores (a) Knoop (b) Vickers

Fonte – Adaptado de American Society for Testing and Materials (85, 86)

Devido a essas peculiaridades de cada tipo de ensaio, equações diferentes são denominadas a cada um, levando em consideração aspectos da impressão deixada pelo penetrador. Como mostrado na equação 2.2, referente à dureza Vickers, d é a média aritmética entre as duas diagonais, em mm . Já na equação 2.3, referente à dureza Knoop, temos em I a medida da diagonal maior em μm . No presente trabalho, essa etapa será incumbida de durômetro SHIMADZU, modelo HMV-G, proveniente do laboratório de ensaio de materiais do IME, certificado pelo INMETRO de acordo com a ABNT NBR ISO 17025 (89).

$$HV = \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad (2.2)$$

$$HK = \frac{1450,6 \cdot 10^3 \cdot F}{I^2} \cdot 9,807 \quad (2.3)$$

Outro método que pode ser aplicado para aferir dureza é o Rockwell, na escala HRA. Como método de medição é direto, balizado na norma ASTM E18-20 (90), é um dos mais utilizados na indústria para metais. Tem fácil aplicação e elimina erros do operador, uma vez que não requer habilidades para manuseio e leitura da dureza. Esse modelo de ensaio consiste na aplicação de cargas por etapas. Inicialmente uma pré carga é aplicada, atestando o contato do indentador na amostra. O ensaio propriamente dito ocorre após a estabilização da pré carga, empregando-se o restante em sequência. A dureza então é exposta, na escala determinada e apropriada à faixa de dureza do material, em mostrador acoplado à máquina. No sistema de medida HRA, a dureza é medida entre a profundidade que resulta de duas penetrações consecutivas, com uma carga pequena

sucedida por outra de maior intensidade, 10 e 50 kgf, respectivamente, totalizando 60 kgf. No método Rockwell os indentadores mais comuns são esferas de aço de alta dureza e diversos diâmetros, variando de $\frac{1}{16}$ e $\frac{1}{2}$ polegada. Entretanto, também dispõe de indentador esferocônico de diamante para materiais de dureza elevada, sendo o caso do presente estudo, como esquematizado na figura 2.18.

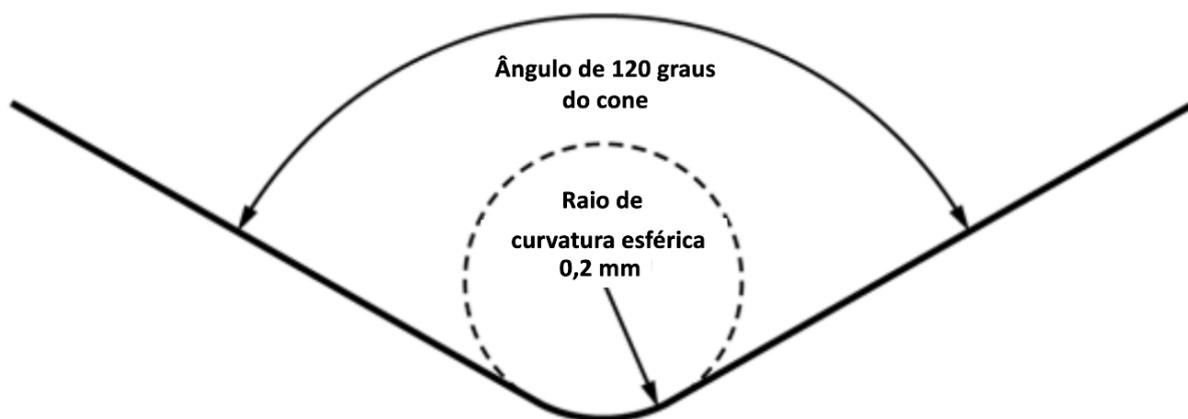


Figura 2.18 – Diagrama da vista transversal da ponta do indentador de diamante esferocônico

Fonte – Adaptado de American Society for Testing and Materials (90)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais, procedimentos experimentais e caracterizações implementadas no presente estudo. Os pós foram caracterizados por difração de raio X, método de Rietveld e imagens obtidas no MEV. As caracterizações foram sucedidas pelo preparo de misturas com aditivação de 1, 5, 15 % em peso, faixa bem fundamentada na literatura para preservar as características do *SiC* (91). As misturas foram compactadas na forma de corpos cilíndricos de 20 mm de diâmetro, com medidas de volume e peso aferidas. Os corpos sinterizados foram novamente submetidos a análises por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, adicionando ainda as caracterizações das propriedades físicas e mecânicas.

3.1 Materiais utilizados

O presente estudo teve como materiais de partida a vitrocerâmica do sistema *LAS* adicionada ao SIKA® Densitec L. Esse pó comercial é a mistura do *SiC* com alumina (Al_2O_3) e ítria (Y_2O_3). O pó Densitec L possui densidade de $3,21g/cm^3$ e possui 6% de ligante, sendo projetado especialmente para obter ótima sinterabilidade a temperaturas acima de $1930^\circ C$ (92).

A vitrocerâmica foi produzida no Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE). Os materiais foram pesados e misturados como mostra composição química discriminada na tabela 3.1, fornecida pelo IAE. A mistura foi realizada por 60 minutos em moinho excêntrico, sendo fundida em cadinhos de mulita-zircônia a $1650^\circ C$ (figura 3.1.a e 3.1.b), com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$, em Forno Nabertherm. Posteriormente foi vertida em lingoteiras de grafite (figura 3.1.c) e recozida a $600^\circ C$ por 4 horas, em mufla EDG modelo 3000 3P. O resfriamento ocorreu sobre alumina eltrofundida, sendo cortado e moído ao fim do processo (35).



Figura 3.1 – Processo de obtenção do LAS a) Fusão dos elementos constituintes; b) retirada do material fundido em cadinho de mulita-zircônia; c) vertimento em lingoteira de grafite

Tabela 3.1 – Composição Química do LAS

Fase	Peso (%)
SiO_2	62,0
Al_2O_3	17,5
Li_2O	8,0
MgO	5,5
$ZrSiO_4$	4,5
TiO_2	2,0
Fe_3O_4	0,5
Total	100,0

3.2 Caracterização dos pós

É um procedimento empregado para analisar a morfologia, dimensões e fases presentes nas partículas. Estas propriedades exercem influência significativa no processo de sinterização. Os pós foram caracterizados por: microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Os pós foram analisados em MEV Quanta FEG 250 da FEI, localizado no laboratório de microscopia eletrônica do IME. Utilizou-se de fita de carbono para aderência das partículas no Stub. Tanto SiC quanto LAS não utilizaram de recobrimento para obtenção das imagens e microanálises.

3.2.2 Difração de raios X

As fases cristalinas presentes no pó SIKA[®] Densitec L foram caracterizadas através de análise quantitativa realizada pelo método de Rietveld, amparado no software TOPAS Academic v5 da UERJ. As análises de difração foram obtidas em difratômetro do IME, X'pert Pro da Panalytical, com radiação $CoK\alpha$, tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 40 mA, varredura ocorreu com 2θ entre 20 e 80° e passo de 0,05°. O LAS foi caracterizado com difratômetro do CPRM, X'pert Pro da Panalytical, com radiação $CuK\alpha$, tensão de aceleração de 45 kV e corrente de 40 mA, varredura com 2θ entre 10 e 100°, passo de 0,02° e tempo de coleta de 1,5 s.

3.3 Processamento

O processamento é a combinação das etapas que culminam na sinterização do material. Nesta pesquisa os pós recebidos passaram por processos de peneiramento, moagem e prensagem a frio. Assim os corpos verdes produzidos foram marcados e levados a

sinterização, com suas massas e medidas aferidas para posterior estudo de retração e perda de massa.

3.3.1 Preparo dos pós

A qualidade da sinterização depende de inúmeros fatores, entre eles a homogeneidade da mistura. Desse modo, o preparo dos pós tem o objetivo de colocá-los em condições para que o processo de mistura ocorra da melhor maneira possível. Na teoria, o princípio de uma mistura homogênea prevê cada partícula de um dos pós presentes esteja junto às partículas dos outros (93). A diminuição no tamanho das partículas é essencial para a sinterização, pois quanto menor seu tamanho, maior sua área superficial, o que auxilia a conexão entre as partículas por aumentar o número de pescoços formados por área, concatenando em maior reatividade no processo (94).

O pó SIKA® Densitec L, por ser comercial, já se encontra pronto para o uso em tamanho submicrométrico, de acordo com dados fornecidos pelo fabricante (92). A vitrocerâmica foi produzida no IAE e levada ao IME em formato de pó grosseiro. Com granulometria irregular, apresentado na figura 3.2, o material passou por duas etapas de moagem. A primeira, moagem autógena, foi realizada para evitar contaminações. Essa afirmação se deve ao fato da moagem autógena apresentar menor consumo de meio moedor, já que o processo ocorre devido à ampla faixa granulométrica dos corpos moídos, cominuidos pelo impacto entre eles (95). Em complemento, empregou-se uma segunda moagem com utilização de corpos moedores de alumina. O procedimento da primeira moagem deu-se em moinho vertical Marconi, modelo MA 350/E, com câmara de nylon por 5 horas, a seco e utilizando a heterogeneidade dos grãos para moer o material.



Figura 3.2 – Granulometria heterogênea do LAS como recebido

A segunda moagem foi realizada com bolas de alumina de alta dureza para facilitar o processo de cominuição do material, seguindo orientações do fabricante para moagem de vidros, essa etapa foi efetuada no tempo de 6 minutos, com proporção de 110 g de corpos moedores para 30 g de vidro (96). As bolas de alumina foram pesadas nos momentos que precederam e sucederam a operação de moagem, a fim de relatar dados de contaminação pela perda de massa dos corpos moedores.

Todo o peneiramento foi realizado com 3 peneiras do modelo DIN 4188, com aberturas de 0,06, 0,09 e 0,71 *mm*. As peneiras foram acopladas ao equipamento da +GF+, agitador TWB. O pó foi peneirado três vezes, pelo tempo de 3 minutos. A primeira delas para classificação antes da moagem autógena, como visto na figura 3.2. Os dois peneiramentos seguintes verificaram a efetividade da primeira e segunda moagens.

3.3.2 Produção das misturas

O pó SIKA® Densitec L recebeu o aditivo nas proporções de 1, 5 e 15% em peso de LAS, já que é uma faixa de aditivação bem fundamentada na literatura. A densidade da vitrôcerâmica estudada nessa pesquisa foi definida de acordo com sua composição. Para tal, utilizou-se da regra das misturas com os dados expressos na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Regra das misturas para o LAS

Fase	Peso (%)	Densidade (g/cm^3)
SiO_2	62,0	2,65
Al_2O_3	17,5	3,95
Li_2O	8,0	2,01
MgO	5,5	3,58
$ZrSiO_4$	4,5	4,56
TiO_2	2,0	4,23
Fe_3O_4	0,5	5,17
Total	100,0	3,01

No total, foram produzidas 4 misturas de 50g de cada, expressas na tabela 3.3. O pó SIKA® Densitec L vem pronto para prensagem e sinterização, dotado de ligantes e auxiliares de prensagem, o que aumenta a densidade do corpo verde. Desta forma, o processo de implementação do LAS propendia a produzir uma mistura sem comprometer os aglutinantes presentes. Com base em dados da literatura (97, 98), promoveu-se a mistura a seco nos seguintes parâmetros:

- Moinho vertical
- 1h
- Sem corpos moedores
- Aditivação: 1, 5 e 15 % em peso de LAS

3.3.3 Sinterização

A sinterização ocorreu em forno com elemento aquecedor de grafite da Thermal Technology Inc.- High Temperature Experts, modelo 1000-3560-FP20, pertencente ao

Tabela 3.3 – Composição das misturas

Mistura	Densitec L (%)	Densitec L (g)	LAS (%)	LAS (g)
M0	100,0	50,0	0,0	0,0
M1	99,0	49,5	1,0	0,5
M5	95,0	47,5	5,0	2,5
M15	85,0	42,5	15,0	7,5

Dados percentuais expressos em peso

laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Utilizou-se matriz com 20 mm de diâmetro (figura 3.3) e pressão de 175 MPa, para conformação dos corpos verdes.



Figura 3.3 – Matriz cilíndrica de 20mm de diâmetro e punções

Os parâmetros de sinterização foram definidos com temperatura de 1800 °C e 1 hora de patamar, mais uma hora na temperatura de 850 °C em atmosfera de argônio. Características do forno implicaram em taxa de aquecimento de 10 °C por minuto da temperatura ambiente até o patamar. O resfriamento ocorreu por inércia térmica.

3.4 Caracterização da microestrutura e das fases cristalinas

A caracterização da microestrutura é um importante auxílio de compreensão das reações físico-químicas no processo de sinterização. Formação de novas fases, dispersão do aditivo no material base e outras características de interface podem ser observadas. Assim, passa diretamente por esse tipo de caracterização entender a sinterização e quais alterações ela implica no material.

Utilizou-se difração de raios X e refinamento pelo método de Rietveld, além de microanálises de microscopia eletrônica. A análise quantitativa de fases minerais e medidas do tamanho de cristalito pelo método de Rietveld tratou os dados obtidos na difração de raios X. Em MEV, além de observar e registrar aspectos morfológicos, efetuou-se mapeamento por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens dos corpos sinterizados foram produzidas pelo MEV FEG JMS 7100F da JEOL, do laboratório de microscopia eletrônica do IME e LEO 435 VPI, do IAE. As amostras foram recobertas com ouro e tiveram superfície de fratura observada após os corpos sinterizados serem partidos com auxílio de alicates e nitrogênio líquido. Os grupos que receberam ataque químico tiveram suas superfícies previamente preparadas após operação de corte, como descrito nas seções 3.6 e 3.7.

3.4.2 Difração de raios X

As fases cristalinas foram identificadas com auxílio de difratômetro pertencente ao Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL). O Cepel possui um difratômetro PANALYTICAL, modelo X'PERT-PRO, que possui o detector X'CELERATOR, capaz de conferir mais rapidez na análise através da tecnologia “*Real Time Multiple Strip*” (RTMS) que simula a operação simultânea de 100 detectores convencionais. O X'PERT-PRO possui uma resolução disponível para análise que pode variar de $0,001^\circ$ e $1,27^\circ$, permitindo diferenciar fases cristalográficas com maior precisão. O equipamento opera com o tubo de raios X com anodo de Cobre (Cu) e filtro de Ni como atenuador. O Filtro tem a capacidade de reduzir o K Beta em 99% e K alfa de 58%, apresentando um K de absorção de 1.488 Å.

3.5 Caracterização das propriedades físicas

A caracterização dessas propriedades nos permite conhecer as singularidades de cada material e como processos influenciam em seus predicados, a exemplo da sinterização. Essa fase de caracterização utilizou o princípio de Arquimedes para medidas de densidade e porosidade. Retração e perda de massa foram aferidas com paquímetro, micrômetro e balança, respectivamente. Ademais, efetuou-se análise térmica em DSC para estudar fenômenos decorrentes do aquecimento do LAS.

3.5.1 Densidade e porosidade

Geralmente materiais cerâmicos têm sua fabricação dedicada a impedir porosidades remanescentes, vistas como defeito. Todavia, a estabilidade térmica, química e estrutural associadas a avanços no tratamento de partículas cerâmicas fez crescer o interesse em cerâmicas porosas. As aplicações de materiais cerâmicos não se limitam a produtos com alta densificação, podendo se estender a filtros, catalisadores, substratos, processos eletroquímicos e afins, quando porosos. (99). Desse modo, denota-se que, além dos materiais cerâmicos terem sua porosidade diretamente ligada com o nível de densidade, suas propriedades mecânicas, térmicas e aplicabilidade estão atreladas a essas propriedades físicas. Esse fato independe se a ocorrência da cerâmica é de forma natural ou artificial (100).

Os inúmeros materiais cerâmicos conhecidos contêm os mais diversos empregos devido às suas propriedades. Ou seja, a complexidade e variedade de como os poros se arranjam em cada material podem definir sua aplicação. Tendo em vista esse fator, variados tipos de técnicas para aferir densidade e porosidade foram desenvolvidas. Dentre elas, destaca-se o princípio de Arquimedes (101).

O princípio em si é amparado pela NBR 16661 (102). Norma essa, que estabelece um método para a determinação dos seguintes aspectos: volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção em materiais refratários. Neste estudo, uma balança GEHAKA BK 300 e aparatos para o teste foram utilizados, como mostra a figura 3.4.



Figura 3.4 – Balança GEHAKA (modelo BK 300) e aparatos

3.5.2 Retração e perda de massa

Assim que o processo de sinterização é iniciado, os fenômenos da perda de massa e retração entram em ação. Preliminarmente em taxas mais baixas, ocasionados pela evaporação de gases e condensação do material. Os níveis de retração são elevados drasticamente devido ao rearranjo e à aproximação das partículas, resultantes do aumento da temperatura. Esse encadeamento é precedido pela leve expansão do material quando iniciado o aquecimento do sistema (103).

Na sinterização em fase líquida, a retração é ainda maior. Isso porque o material base é dissolvido no líquido formado pelos aditivos. Torna-se então uma solução saturada com precipitados do material base se formando em partes aleatórias do sistema. É esse mecanismo de saturação e precipitação é o responsável pela maior taxa de retração no menor espaço de tempo dentro do processo de sinterização (104).

No presente estudo, as medidas de retração e perda de massa foram efetuadas nos corpos pré e pós sinterizados. A análise de proporção é dada pela diferença presente antes e depois do processo de sinterização. Foram utilizados paquímetro digital, micrômetro e balança Marte, modelo AD3300 para as respectivas medidas.

3.5.3 Calorimetria exploratória diferencial

Conhecido e eficaz mecanismo analítico, o “*Differential Scanning Calorimetry*” (DSC), caracteriza propriedades físicas de origem térmica. Essa técnica promove, através de alterações de entalpia e entropia, leitura das temperaturas de transição, fusão e cristalização dos materiais (105), portanto, fundamental no estudo de vitrocerâmicas

O estudo da cristalização de vidros é essencial para indicar o intervalo de transição vítrea. É por meio de técnicas termoanalíticas que se define temperaturas de cristalização de vidros, fornecendo dados para tratamentos térmicos mais precisos. Uma técnica alternativa para a determinação de múltiplas transições de vidro é a análise da curva de fluxo de calor DSC (106). Devido à alta significância de seus dados e versatilidade da técnica, o DSC é o método mais frequentemente empregado para esse tipo de análise térmica. Isso em razão de praticamente qualquer sólido compacto estar apto para ser analisado. Nesta pesquisa, foi utilizado o equipamento Netzch modelo DSC-404, com 7,8 miligramas da amostra, corrente de 5000 μV e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.6 Preparação ceramográfica

De importância ímpar para o processamento das amostras e boa condução do ensaio de dureza, essa etapa consiste em preparar superfície do corpo a ser indentado de maneira especular. Isso permite a visualização das diagonais formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide do indentador em microscópio ótico.

Foram preparadas amostras das misturas M0, M1 e M5. O grupo M15 (FOTO DA AMOSTRA M15 CORTADA) se mostrou consideravelmente poroso e de difícil preparação de superfície, sendo assim descartado para o ensaio de dureza. As amostras foram cortadas, em cortadora de precisão Struers Minitom (figura 3.8) do Laboratório de Metalografia do IME, a fim de diminuir a área de interesse e facilitar o processo de preparação.

Após o corte, as amostras foram embutidas em resina acrílica. Apesar do baquelite ser o material mais indicado para embutimento de cerâmicas como o *SiC*, a resina acrílica se mostra como boa alternativa na ausência do primeiro. Com baquelite, o embutimento à quente oferece duas superfícies paralelas e a alta dureza da resina não compromete o ensaio. Entretanto, a resina acrílica fornece dureza aceitável e a questão do paralelismo das superfícies pode ser mitigado a partir de operações de desbaste até um ponto satisfatório. Após o corte, as amostras foram embutidas em resina acrílica.

Após embutido, o material foi desbastado e lixado com disco diamantado MD-Piano 120 da Struers, e posteriormente polido utilizando de aparato para polimento automatizado acoplado à própria politriz de velocidade variável Arotec VV (figura 3.5). Essa etapa durou cerca de uma hora, com carga baixa, velocidade em torno de 250 RPM e utilizando água como lubrificante. Ao fim desse estágio obteve-se uma amostra plana e ausente de riscos provindo do processo de corte.



Figura 3.5 – Polimento das amostras em politriz Arotec VV com aparato automatizado de polimento

Dando sequência, o polimento inicial ocorreu com pano duro de poliéster utilizando de pastas diamantadas de 15, 12 e 9 micrometros e uso de uma solução de 50% água-álcool como lubrificante. Esse passo foi finalizado com suspensão de diamante policristalino de 6 micrometros. A última etapa do polimento se deu com pano de veludo flocado e pastas diamantadas de 3, 1 e $\frac{1}{4}$ micrometros, também fazendo uso de uma solução de 50% água-álcool como lubrificante, até a total remoção dos riscos observados na amostra com auxílio de microscópio ótico. Esses procedimentos seguiram trabalhos anteriores no grupo de pesquisa do IME. Isso devido aos parâmetros mostrarem uma correta preparação cerâmografica do *SiC* sinterizado em presença de fase líquida (107).

3.7 Ataque Termoquímico

Os grupos sinterizados passaram por ataque termoquímico para revelar contorno de grão. As amostras foram amarradas com um fio de Kanthal A1 e colocadas em um

cadinho de alumina com um banho de sal composto por 50% de hidróxido de sódio e 50% de hidróxido de potássio (figura 3.6). Após 10 minutos a 500°C , as amostras foram retiradas, arrefecidas e lavadas com água destilada. As espécies ensaiadas foram previamente preparadas como descrito na seção 3.7. Esse método permite observar se os aditivos estão presentes nos contornos de grão devido a dependência da quantidade e composição química das fases presentes para resistir a corrosão do processo termoquímico (108).

Embora a ação decapante do ataque térmico não seja a melhor em termos de corrosão seletiva, é comumente utilizada por ser simples e rápida para delinear os contornos de grão. Uma superfície plana e bem polida é termodinamicamente instável a altas temperaturas, assim como as regiões de contorno de grão, de modo que o grão polido reduz sua energia superficial arredondando-se ligeiramente à medida que os átomos se difundem para os contornos de grão (109). Todavia, temperaturas altas são requeridas para materiais cerâmicos, chegando a 90% da temperatura de sinterização, podendo gerar alterações na microestrutura do material.

A decapagem química corrói seletivamente as regiões de maior susceptibilidade, como os contornos de grão, quando amostras com boa preparação ceramográfica são imersas em solução corrosiva. Entretanto, cerâmicas costumam ser quimicamente estáveis e resistentes à corrosão, exigindo maiores concentrações de solução corrosiva ou aquecimento da amostra enquanto imersa (109). Portanto, o ataque termoquímico foi empreendido para revelar contorno de grão aliando as técnicas citadas.

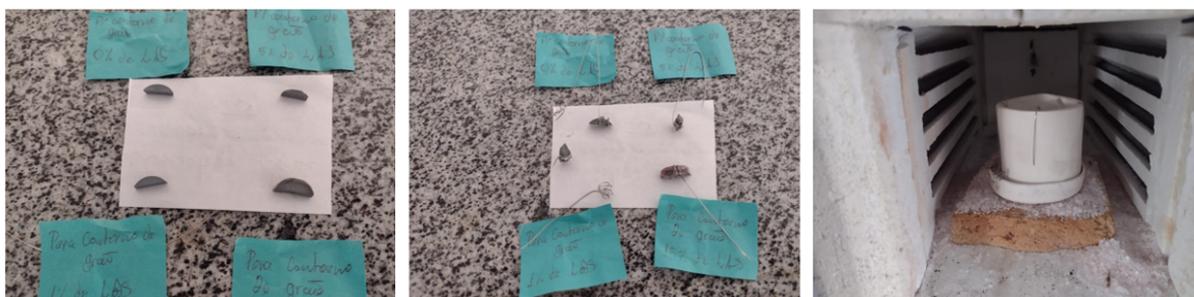


Figura 3.6 – Processo de ataque termoquímico

3.8 Caracterização das propriedades mecânicas

A caracterização de propriedades e resistência mecânica visa medir aspectos relacionados à integridade estrutural. Neste trabalho, os ensaios escolhidos tem uma função dicotomizada de antever aspectos primordiais para aplicação de cerâmicas de alta resistência ao impacto. Assim, ensaios de dureza e tenacidade à fratura foram efetuados.

3.8.1 Susceptibilidade ao corte

Uma das propriedades mais requisitadas dos materiais cerâmicos é a sua alta resistência ao desgaste. O mesmo pode ser definido como o desprendimento de partículas resultantes do processo de contato entre superfícies em movimento. A susceptibilidade ao corte mede a capacidade do material resistir ao desgaste por certo período de tempo. Para tal, o material sinterizado foi submetido à cortadora de precisão Struers Minitom (figura 3.8), com disco dimantado e próprio para cerâmicas de alta resistência, velocidade abaixo de 100 RPM e carga de 150g. Os corpos cilíndricos foram marcados (figura 3.7) e posicionados no porta amostras da cortadeira afim do disco de corte transpassasse a mesma área em cada um deles. O objetivo foi evitar deturpações nos dados comparativos, uma vez que a velocidade, carga e distância percorrida pelo disco foram as mesmas para todas as amostras.



Figura 3.7 – Amostras marcadas para ensaio de susceptibilidade ao corte

Essa propriedade foi aferida da seguinte forma: quanto maior o tempo que a amostra de cada composição leva para ser totalmente cortada pelo disco, menor será susceptibilidade ao corte do material ensaiado. Essa etapa aconteceu em dois passos, com cada grupo sendo cortado duas vezes. No primeiro passo, foram cortados na ordem crescente do percentual de aditivação M0, M1, M5 e M15, respectivamente. No segundo passo, a última amostra cortada anteriormente deu início ao processo. A inversão na ordem do corte tem por objetivo mitigar os efeitos abrasivos que um material cerâmico poderia causar no fio de corte do disco, comprometendo o entendimento dessa propriedade, de acordo com referência (110).



Figura 3.8 – Corte da amostra M0 em cortadora de precisão Struers Minitom

3.8.2 Dureza

No presente trabalho, foi realizado ensaio de dureza utilizando três normas como base para aferição (86, 85, 90). As durezas Vickers e Knoop utilizaram de cargas de 1 e 2 g, enquanto a dureza Rockwell utilizou de 10 kg de pré carga e 50 kg de carga, totalizando 60 kg da escala HRA. Apesar de ser normatizada para materiais metálicos e poliméricos, a ASTM E18-20 apresenta características de interessante aplicação em materiais cerâmicos (111). Foram efetuadas dez indentações para cada condição de carga para cada uma das condições de aditivção. Para os ensaios Vicker e Knoop, as tiveram superfície preparada como descrito na seção 3.6.

3.9 Análise de variância (ANOVA)

O teste de hipóteses tem implementação quando necessária a conclusão a partir de resultados de uma população de amostra. Entretanto, a comparação de dados requer um refinamento, normalmente aplicado a partir de inferência estatística. A confiabilidade dos dados coletados deve ser testada dentro de um limite seguro, não comprometendo as conclusões. A análise de variância (ANOVA), utilizando o teste T, compara as médias e a significância da diferença de suas informações com nível de confiança de 95%.

O presente estudo executou esse teste com os parametros referidos na tabela 3.4, na qual $SQTr$ é a soma dos quadrados de tratamento, SQR a soma dos quadrados do resíduo, SQT a soma dos quadrados totais, QMT_r o quadrado médio de tratamento,

QMR o quadrado médio do resíduo, F é o valor crítico tabelado ($F_{critico}$), $k - 1$ é o grau de liberdade dos tratamentos, $n - k$ é o grau de liberdade do resíduo, $n - 1$ é o grau de liberdade do total, C é a correção, y são os valores obtidos nas análises, r é o número de repetições e T é a soma dos valores obtidos das análises para cada tratamento.

Tabela 3.4 – Análise de variância de um experimento totalmente ao acaso.

Causas da Variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	k - 1	SQT_r	QMT_r	95% confiabilidade
Resíduo	n - k	SQR	QMR	
Total	n - 1	SQT		

Valores obtidos através das equações de 3.1 a 3.7.

$$C = \frac{(\sum y)^2}{n} \quad (3.1)$$

$$SQT = \sum y^2 - C \quad (3.2)$$

$$SQT_r = \frac{\sum T^2}{r} - C \quad (3.3)$$

$$SQR = SQT - SQT_r \quad (3.4)$$

$$QMT_r = \frac{SQT_r}{k - 1} \quad (3.5)$$

$$QMR = \frac{SQR}{n - k} \quad (3.6)$$

$$F = \frac{QMT_r}{QMR} \quad (3.7)$$

A partir do cálculo de F é criada a condição em relação ao $F_{critico}$ tabelado. Se $F > F_{critico}$, rejeita-se com um nível de confiança de 95% (ou nível de significância de 5%) a hipótese de que os tratamentos têm médias iguais. A partir dessa condição se faz necessária a implementação da diferença mínima significativa (d.m.s), neste trabalho utilizou-se o teste de Tukey para verificação das informações, mostrado na equação 3.8, em que q é o valor dado em uma tabela. O teste de Tukey consiste em medir um d.m.s, o qual é comparado com a diferença entre as médias. Se o valor obtido pela diferença das médias for maior do que o d.m.s, as médias são consideradas diferentes estatisticamente.

$$D.M.S = q\sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad (3.8)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Moagem da vitroceâmica

A tabela 4.1 mostra a distribuição da granulometria em três momentos. Durante a classificação pré moagem, o peneiramento revela que mais de 80% do material se encontrava acima de 0,06mm. Estes tamanhos tornam impraticáveis a sinterização, já que uma mistura com um pó nessas condições não garantiria homogeneidade.

Tabela 4.1 – Distribuição granulométrica do vidro base de LAS como recebido e após moagem autógena e com bolas de alumina

Peneira		Pré moagem (%)	Autógena (%)	Al_2O_3 (%)
(mm)	(mesh)			
0,71	25	37,73	36,11	0
0,71 - 0,09	25 - 140	50,82	52,44	0
0,09 - 0,06	140 - 230	1,10	6,10	0
0,06	230	10,35	5,4	100

Em complemento com a figura 4.1, também é possível denotar, a partir da tabela 4.1, a ineficácia da moagem autógena, exigindo outra etapa de processamento para obtenção de um pó mais fino. Os diferentes tamanhos não geraram atrito suficiente para uma diminuição significativa de suas dimensões, haja vista que mesmo após o processamento, o material apresentou partículas com tamanhos de até 0,5 cm (figura 4.1), inviabilizando a sinterização. Assim, o material ainda passou por outra etapa de processamento para obtenção de um pó mais fino.

Essa segunda moagem também foi efetuada em moinho vertical da marca Marconi, em copo de nylon com corpos moedores de alumina. Utilizou-se a proporção de 110g de corpos moedores para 30 de material a ser moído, de acordo com instruções do fabricante para moagem de vidros (96). Não houve contaminação aparente pela utilização dos corpos moedores de alumina, já que o tempo de moagem não excedeu 6 minutos, seguindo o informativo encontrado no site do fabricante de moinhos (96). O pó resultante da segunda moagem foi colocado em peneira de 230 mesh acoplada a agitador mecânico de peneiras TWB, indicando que todo o material se encontrava abaixo de 0,06mm, como exibido na figura 4.2.

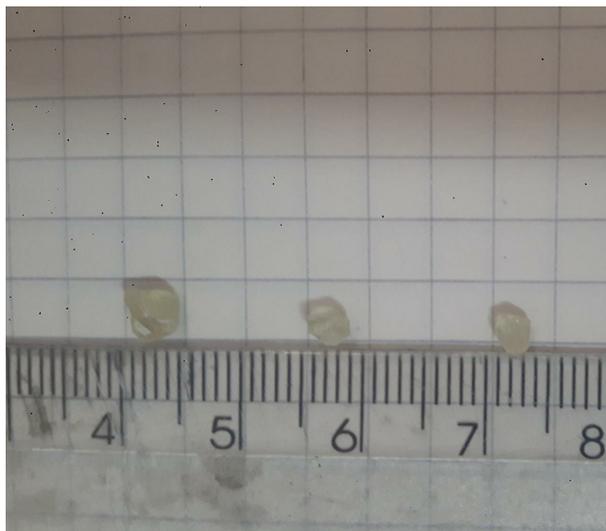


Figura 4.1 – LAS exibindo tamanhos de até 0,5 cm

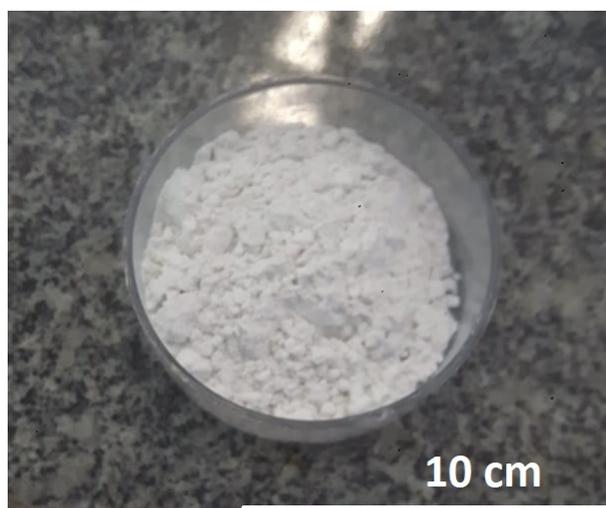
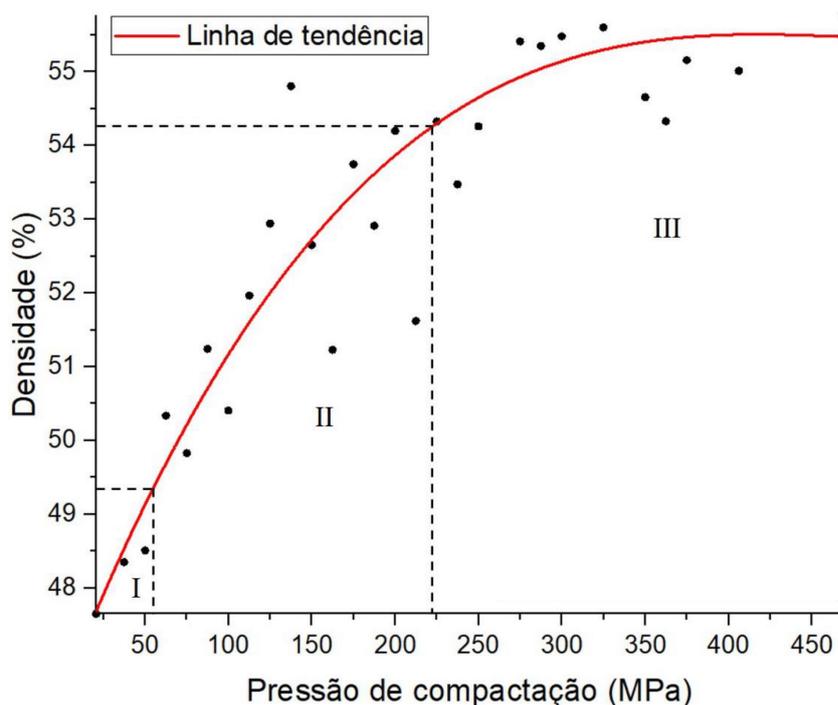


Figura 4.2 – LAS pós moagem com corpos moedores

4.2 Compactação

A pressão de compactação foi determinada a partir do ensaio da variação da massa específica aparente em função da pressão de compactação, de acordo com gráfico exibido na figura 4.3. São notáveis três estágios nesse processo. O primeiro, onde ocorre uma alta taxa de densificação. No segundo, a taxa de densificação cai, mas ainda há aumento com a elevação da carga aplicada. Já no terceiro estágio, a linha de tendência estabiliza. Como pode ser observado, o aumento da pressão não gera densidades proporcionais à carga nesse estágio.

Denota-se um platô alcançado no final do estágio II, evidenciando nessa etapa a pressão de compactação ótima para esse material. A pressão de 175 MPa foi escolhida utilizando de um coeficiente de segurança ao valor que a curva mostra estabilização, sendo esse comportamento bem comum para materiais cerâmicos (112). Este dado corrobora o

Figura 4.3 – Curva de compactação do *SiC* puro

valor de pressão indicado pelo fabricante (92).

4.3 Caracterização dos pós

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

O *LAS* apresentou aspecto irregular, observado na figura 4.4.a) com aumento de 7.500X. É possível atrelar a variação no formato das partículas ao processo de cominuição do mineral, por exemplo. Assim, repare-se na figura, 4.4.a), partículas com arestas fraturadas, possivelmente em decorrência da moagem do material (113). Contudo, do ponto de vista morfológico, o pó SIKA® Densitec L, composto por *SiC*, alumina e ítria, apresentou configuração arredondada. Isso pode ser observado na figura 4.4.b), com aumento de 1500X. A aparência circular das partículas indica que o uso do polímero, utilizado como ligante, ajuda a controlar o formato do que parece ser um agregado dos materiais que compõem o SIKA® Densitec L, uma vez que o uso de elétrons retroespalhados não mostrou distinção entre os pontos observados, como mostra a figura 4.4,d). Essa constatação é sugerida, a partir das diferenças denotadas entre as figuras 4.4.a) e 4.4.b), demonstrando que alterações no processamento do pó, como o uso de ligantes, implica diretamente na morfologia.

O mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostra como estão dispersos, de maneira homogênea, os elementos presentes no *LAS*. A homogeneidade é necessária, uma vez que os elementos conferem as propriedades do material. É possível constatar como o silício é abundante e outros elementos, como ferro, estão menos presentes

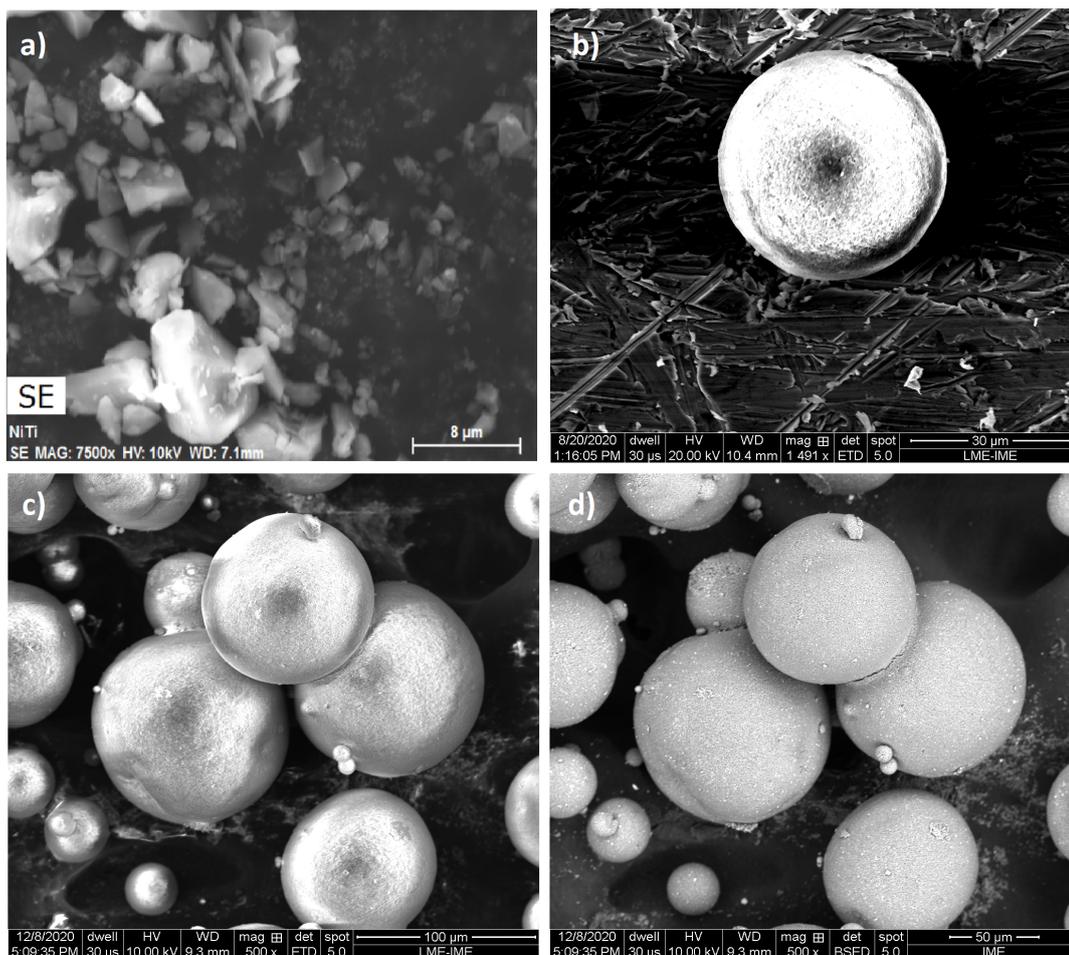


Figura 4.4 – Imagem obtidas em MEV do a) *LAS* pós moagem, abaixo de 0,06 mm, com aumento de 7500X, por elétrons secundários b) SIKA® Densitec L como recebido em aumento de 1500X, por elétrons secundários c) SIKA® Densitec L como recebido em aumento de 500X, por elétrons secundários d) SIKA® Densitec L como recebido em aumento de 500X, por elétrons retroespalhados

quando observados por essa técnica. Esse mapeamento corrobora a tabela 3.1, mostrando Si compatível com a composição do *LAS*. A exceção é a aparição do C, pois se encontra presente na fita de carbono utilizada no stub, sujeito a emitir raios X durante a análise.

O único elemento presente no *LAS* a não ser mapeado foi o lítio, devido ao seu baixo número atômico, haja vista que é o metal mais leve dentre todos os elementos sólidos (114). O EDS tem dificuldades de captar sinais de elementos leves e até mesmo 10 nm de recobrimento por elementos mais pesados, como ouro, são suficientes para distorções na sua leitura. Isso é devido ao perfil não homogêneo de emissão de raios X em relação a profundidade e número atômico dos elementos. Esse fator influencia a quantificação por EDS, já que são captados raios X característicos gerados da interação do feixe de elétrons com o elemento (115).

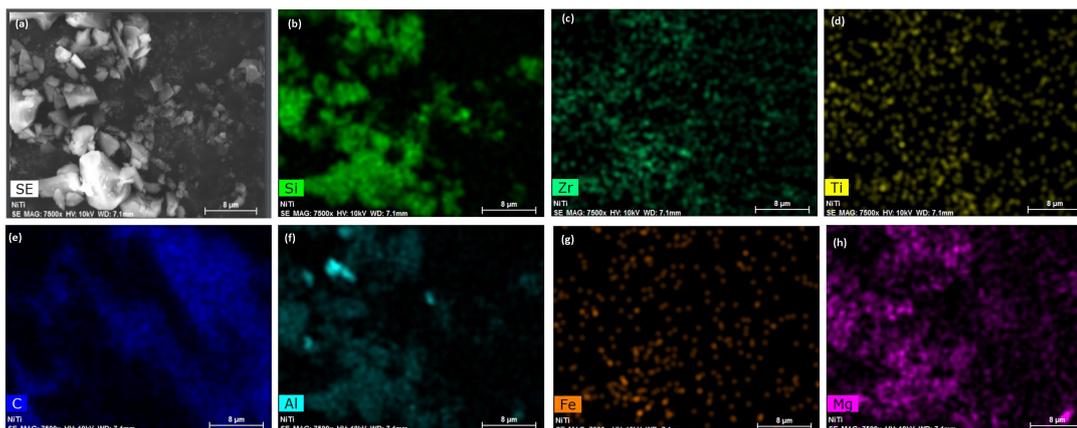


Figura 4.5 – Mapeamento por EDS do *LAS* (a) imagem por elétrons secundários; (b) Silício; (c) Zircônio; (d) Titânio; (e) Carbono; (f) Alumínio; e (g) Ferro; (h) Magnésio

4.4 Difração de raios X - Fases cristalinas

Na vitrocerâmica, não houve identificação de fases ou picos bem definidos, visto que o material ainda não havia recebido os tratamentos térmicos para sua cristalização. O resultado foi o difratograma que caracteriza um material amorfo, com banda presente entre 20 e 25 graus. Entretanto, é observada uma banda nanocristalina entre 28 e 40° em 2θ , que se encontra abaixo do limite de detecção, modelando a linha de background. Essa afirmação é feita pois se houvesse apenas a fase amorfa, a continuidade do difratograma seria à nível de background. Ainda é possível observar picos de difícil interpretação em 45 e 78 graus. Isso indica uma mistura de características no material, exemplificado na figura 4.6.

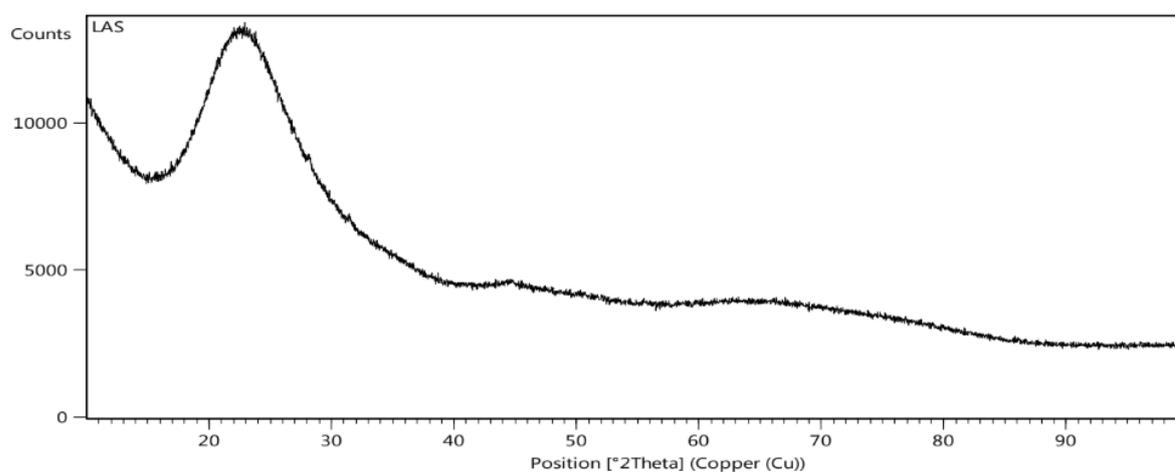


Figura 4.6 – Difratograma do pó de *LAS*

4.5 Calorimetria exploratória diferencial

Essa técnica de análise térmica varreu a amostra com uma taxa de aquecimento constante proporcionando indicadores de temperatura. Três curvas foram produzidas para aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento. Na curva de aquecimento primária (figura 4.7.a) é possível observar, descartando a primeira alteração devido ao aumento de temperatura, que houve variação no fluxo de calor quando ultrapassa-se a barreira dos 800°C. Isto denota a temperatura de cristalização do *LAS*, correspondente à 850°C (35). Esse evento de flutuação significativa do fluxo de calor não é observado novamente no resfriamento (figura 4.7.b) ou aquecimento secundário (figura 4.7.c), sugerindo estabilidade do material cristalizado.

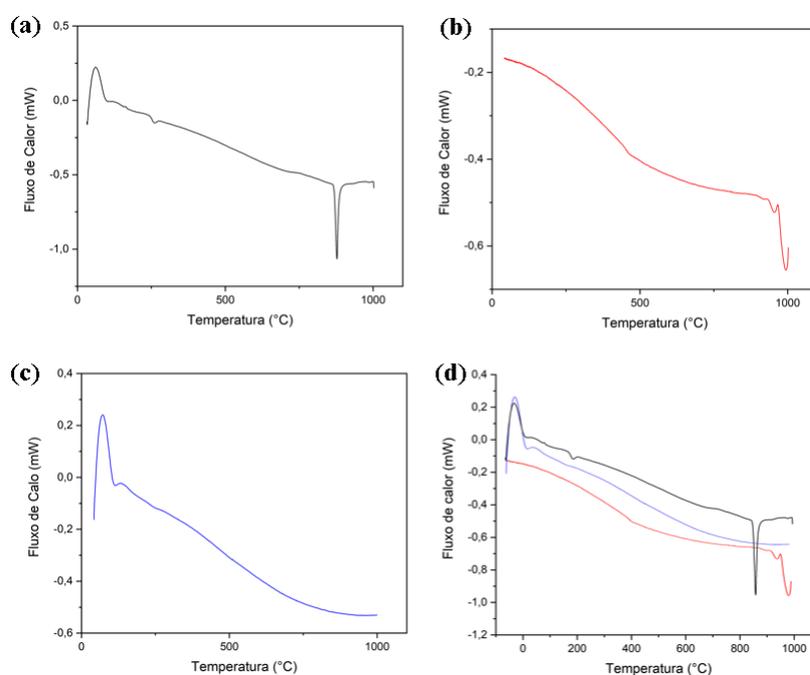


Figura 4.7 – Análise térmica por DSC do *LAS* em formato de pó (a) aquecimento primário (b) resfriamento (c) aquecimento secundário (d) junção da respectivas curvas

4.6 Caracterização dos corpos sinterizados

4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura

O MEV permitiu observar a estrutura dos grãos e poros presentes, bem como a distribuição do que se sugere ser "*yttrium aluminum garnet*" (*YAG*) formado pela alumina e ítria na sinterização. As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 estão recobertas com ouro, a figura 4.11 não recebeu recobrimento ou tratamento prévio e as figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 passaram por ataque termoquímico para revelar contorno de grão. A morfologia das amostras sinterizadas não evidenciaram diferenças entre si quanto ao formato das partículas, uma

vez que revelam grãos equiaxiais em todos os grupos, antes de serem submetidas à técnica de ataque termoquímico (figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15). Os percentuais de aditivção do *LAS* não puderam ser distinguidos do *SiC* pela técnica de elétrons retroespalhados, uma vez que a densidade dos materiais, *SiC* e *LAS*, são muito próximas, 3,21 e 3,01 g/cm^3 , respectivamente. Ainda assim, foi possível constatar a presença de uma fase mais pesada, provavelmente o *YAG*, com 4,6 g/cm^3 , em diversos pontos.

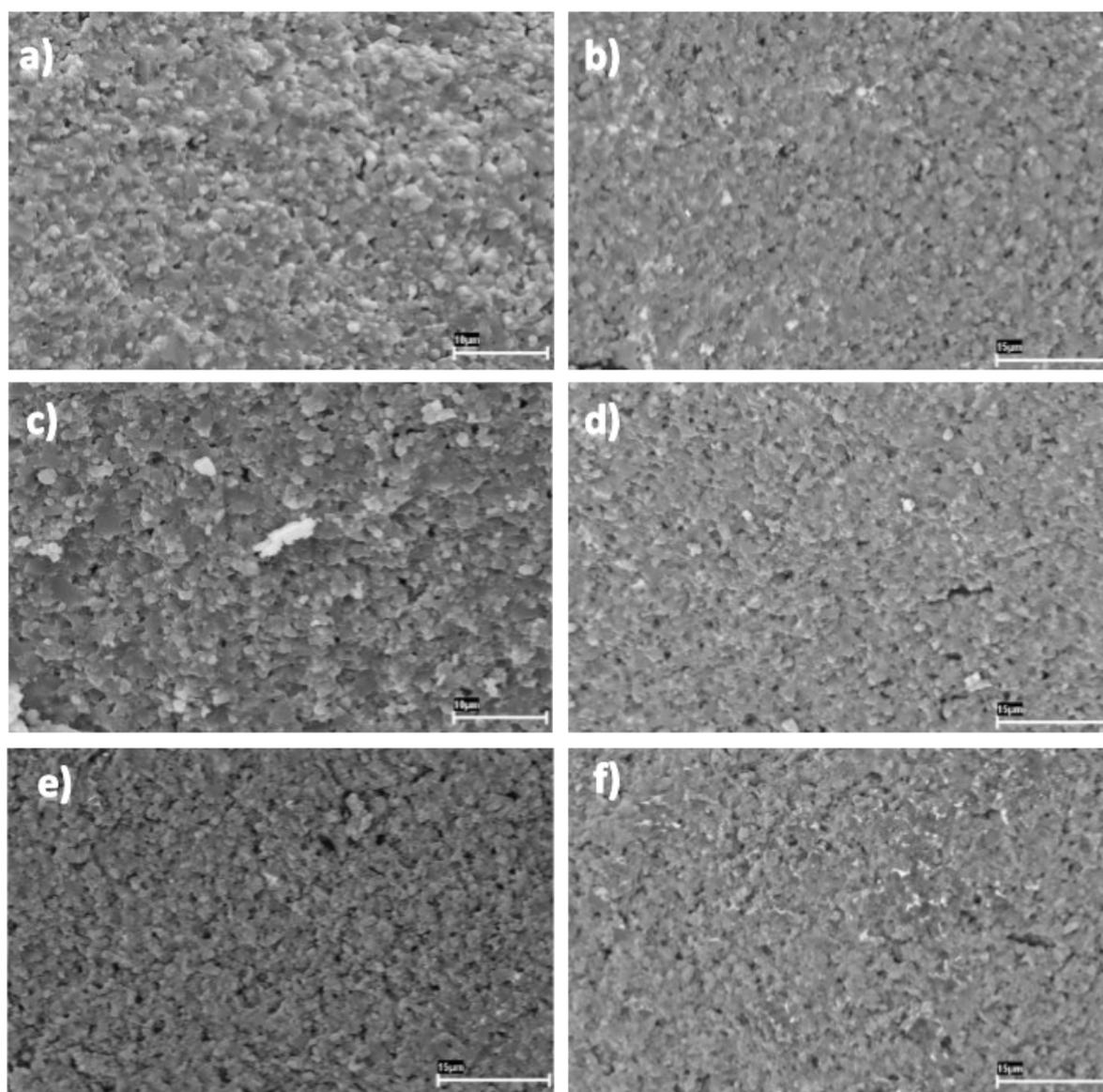


Figura 4.8 – Imagens obtidas em MEV a) amostra M0 por elétron secundário; b) amostra M0 por elétron retroespalhado; c) amostra M1 por elétron secundário; d) amostra M1 por elétron retroespalhado; e) amostra M5 por elétron secundário; f) amostra M5 por elétron retroespalhado;

A figura 4.8 corrobora os dados de densidade da tabela 3.3, com dados obtidos por ensaio de Arquimedes. Nota-se o aumento da porosidade à medida que a proporção de *LAS* implementada sobe, indicando a menor promoção de densificação do aditivo nas condições de maior aditivção. Da figura 4.9, observa-se na amostra M15 não só o

nível de porosidade desse percentual de aditivção, mas também uma riqueza de regiões topográficas pós fratura. Logo, a figura 4.9, é imagem precursora que foi dicotomizada em sub áreas apresentadas na figura 4.10. As figura 4.10.d) e 4.10.f), por exemplo, exibem como as partículas de SiC tem boa molhabilidade, possivelmente pelo YAG, utilizando da técnica de elétrons retroespalhados. Em complemento, na figura 4.11, é perceptível o que se sugere ser um modelo transgranular de propagação de trinca. Para cerâmicas como o *SiC*, de alta dureza e propensa a implementação na balística, espera-se que esse mecanismo de fratura ocorra nos contornos de grão. Dessa forma, há maior dispersão de energia e consequentemente maior proteção e resistência ao impacto. Ou seja, a partir da forma como a trinca se propaga no corpo sinterizado pode ser um indicativo que condições de aditivção e processamento implementadas no presente estudo não geraram um material com promissora aplicação na proteção balística.

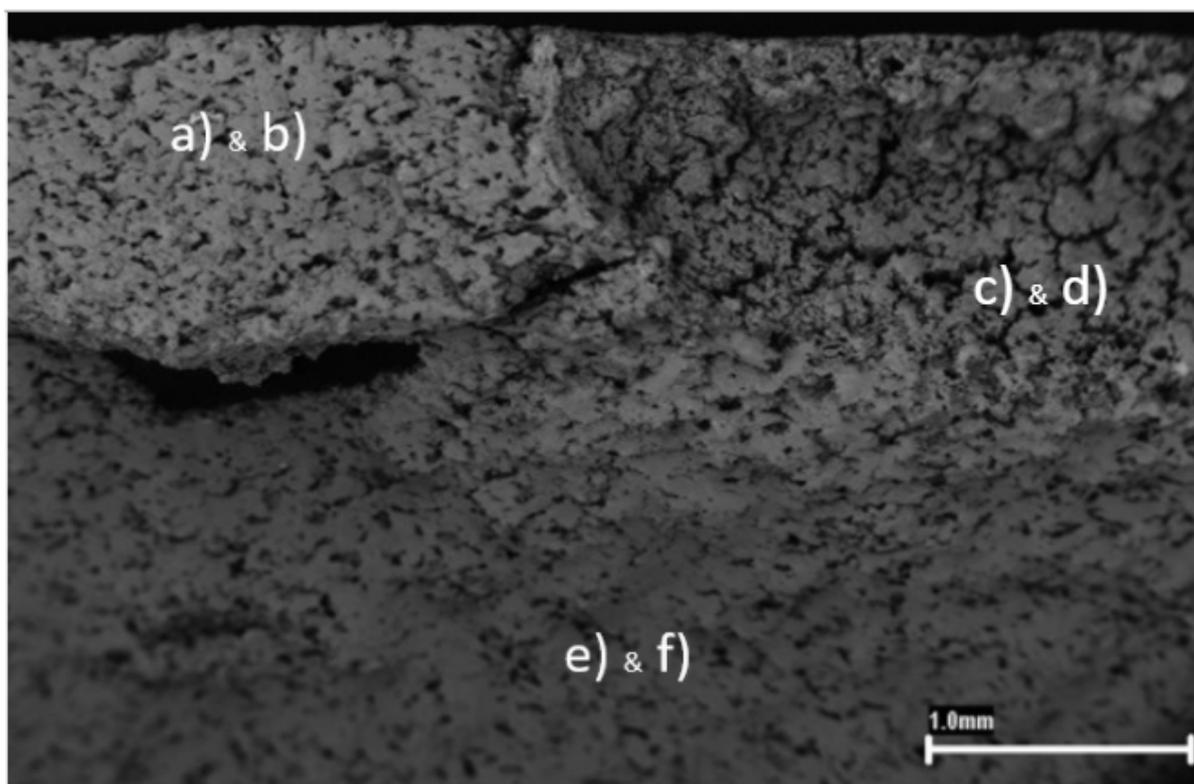


Figura 4.9 – Superfície de fratura da amostra M15

A microscopia eletrônica de varredura aplicada após ataque termoquímico nas amostras proporcionou a avaliação dos contornos e tamanhos dos grãos, bem como tornou mais evidente o crescimento da porosidade conforme se eleva a taxa de aditivos. As amostras M0 e M1 não permitiram aumentos que excedessem 4000x, não ficando evidente muitas alterações entre elas, como observado nas figuras 4.12 e 4.13, também em virtude da adição de *LAS* ter diferença pequena. Todavia, nos grupos M5 e M15, foi possível uma melhor resolução e maiores magnitudes, de até 18000x. Nessas amostras, depois do ataque termoquímico, melhores detalhes do aspecto morfológico foram exibidos. É factível

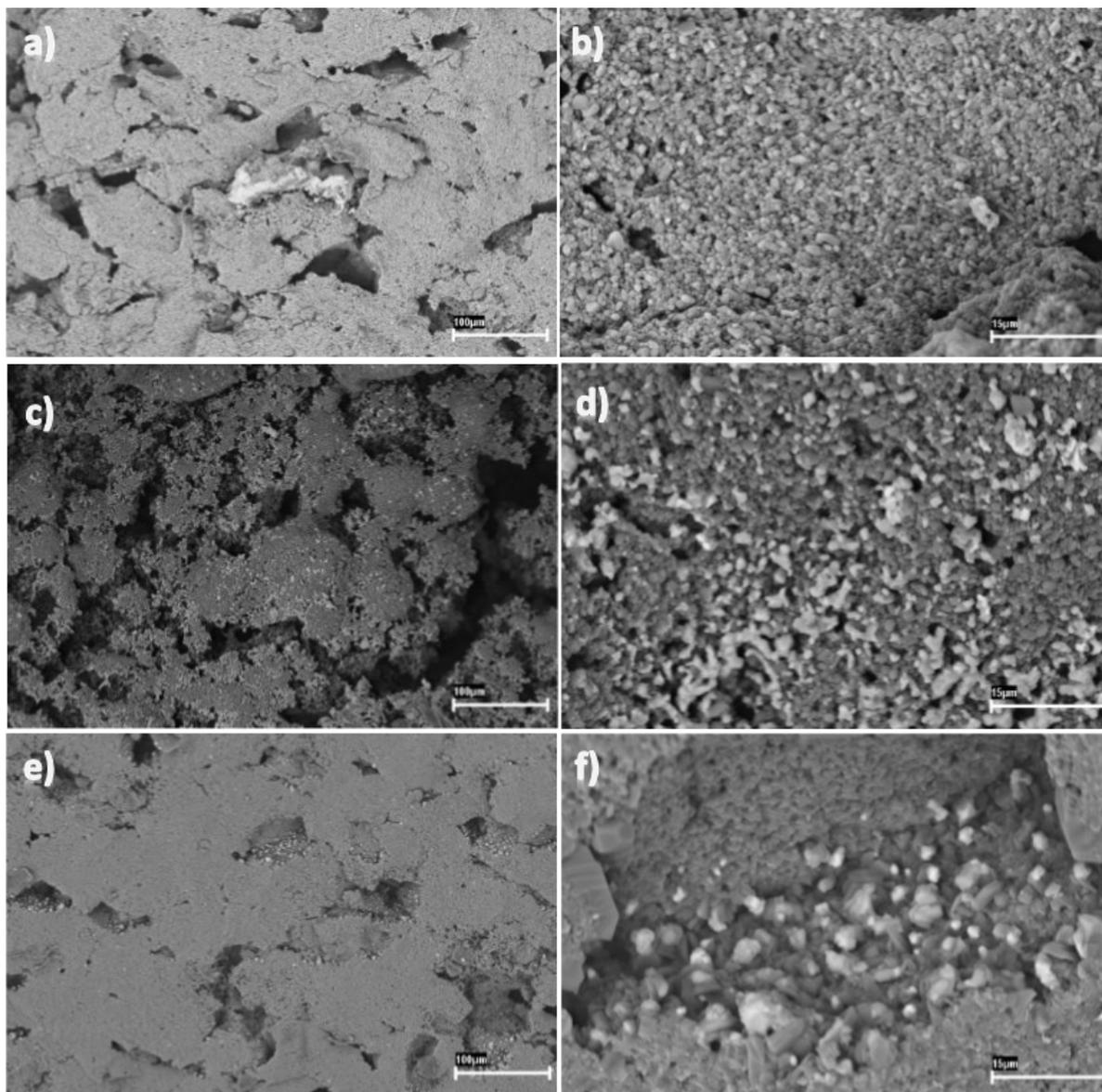


Figura 4.10 – Imagens obtidas em MEV da amostra M15 sinterizada a) amostra M15 aumento de 500x elétron secundário; b) amostra M15 aumento de 4000x elétron retroespalhado; c) amostra M15 aumento de 500x elétron secundário; d) amostra M15 aumento de 4000x elétron retroespalhado; e) amostra M15 aumento de 500x elétron secundário; f) amostra M15 aumento de 4000x elétron retroespalhado

inferir que as diferenças apresentadas pelas figuras 4.14.d) e 4.15.d) tenham influência direta da composição, mais precisamente do percentual de *LAS*. Na figura 4.14.d), grãos mais arredondados são notados, enquanto na figura 4.15.d), nota-se um aspecto alongado das partículas, alternando entre formatos arredondados e de bastão. Pela comparação das figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15, percebe-se que a adição de *LAS* em 5 e 15% em peso, acabou gerando uma microestrutura menos densa. Isto pode acarretar redução nas propriedades mecânicas.

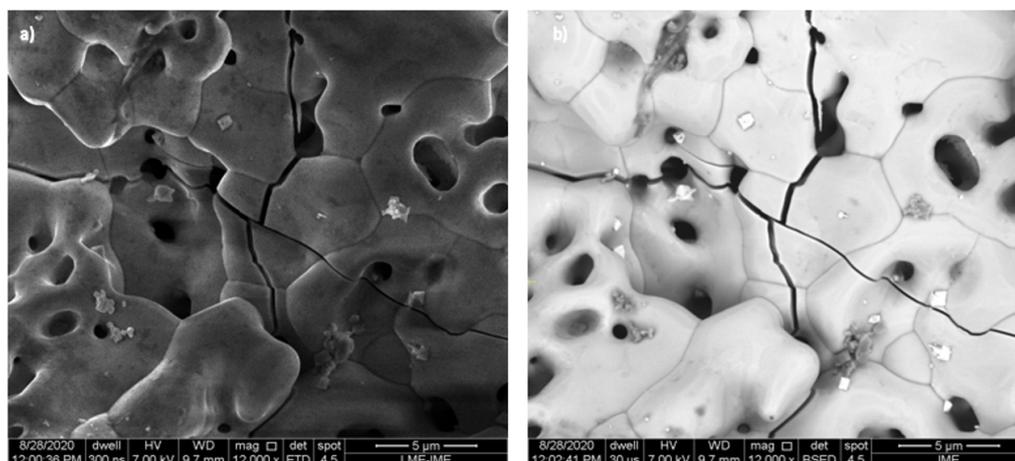


Figura 4.11 – Imagens da trinca do grupo M1 obtidas em MEV com aumento de 12000x
 a) elétron secundario; b) elétron retroespalhado

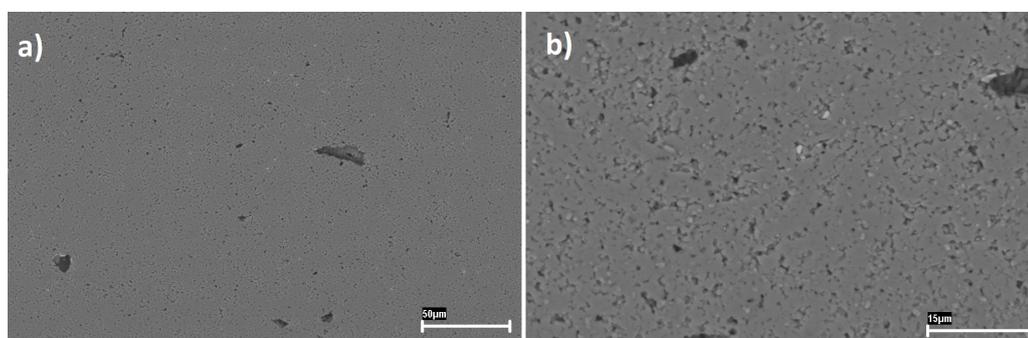


Figura 4.12 – Amostra M0 observada em MEV por elétrons retroespalhados após ataque termoquímico a) 1000x b) 4000x

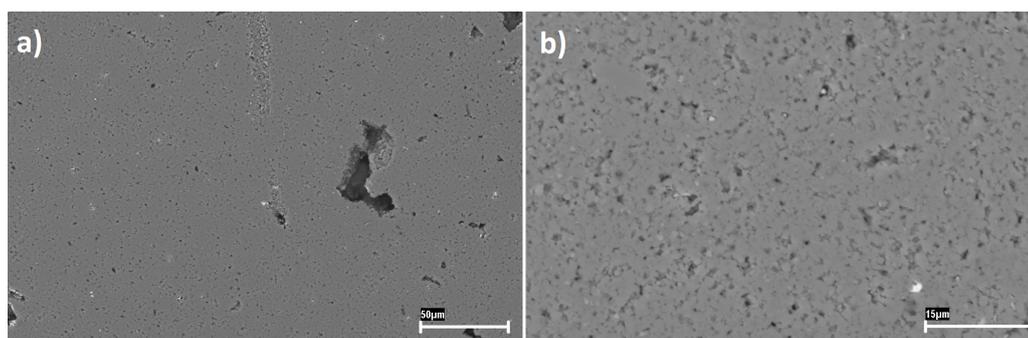


Figura 4.13 – Amostra M1 observada em MEV por elétrons retroespalhados após ataque termoquímico a) 1000x b) 4000x

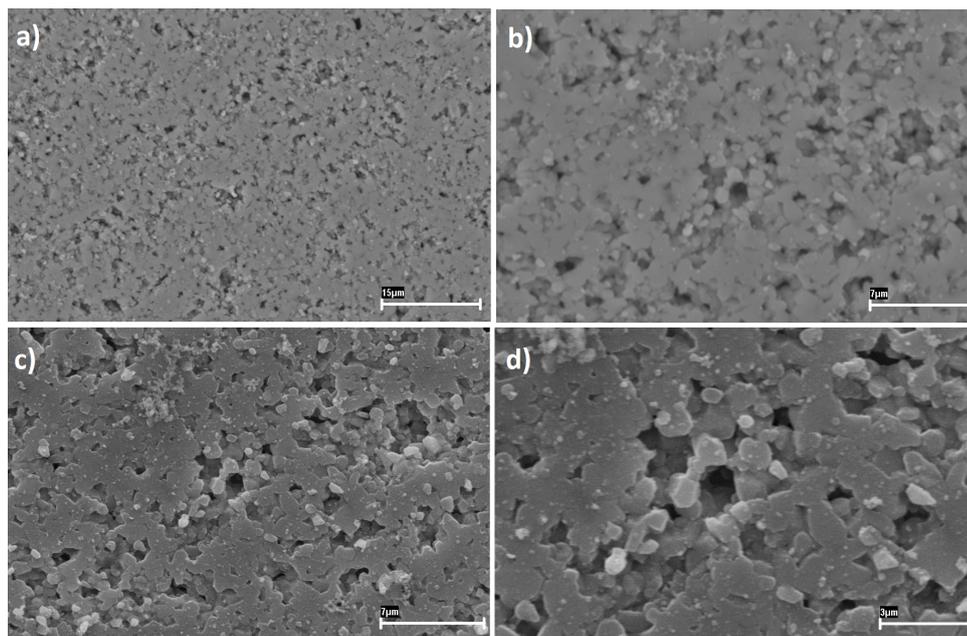


Figura 4.14 – Amostra M5 observada em MEV após ataque termoquímico a) 4000x por elétrons retroespalhados b) 9000x por elétrons retroespalhados c) 9000x por elétrons secundários d) 18000x por elétrons secundários

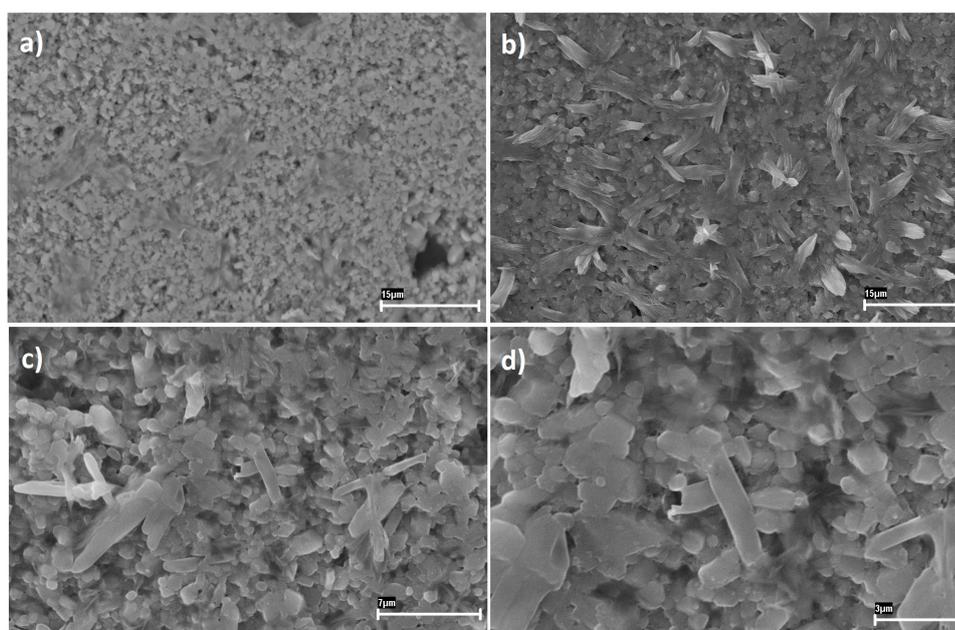


Figura 4.15 – Amostra M15 observada em MEV após ataque termoquímico a) 4000x por elétrons retroespalhados b) 4000x por elétrons secundários c) 9000x por elétrons secundários d) 18000x por elétrons secundários

4.6.2 Difração de raios X

A difração dos corpos sinterizados mostrou a formação de *YAG* proveniente do pó SIKKA[®] Densitec L, o qual carrega alumina e ítria em sua composição, como pode ser observado na seção 3.1 e dados do fabricante (92). A tabela 4.2 exibe a porcentagem em peso do *YAG* nos diferentes grupos, obtido pela quantificação de fases utilizando o método de Rietveld. A formação dessa fase é integral, e não deixa evidências de alumina ou ítria remanescentes. Traduzindo os dados do fabricante (92), para termos de molaridade, a fim de comparar com a figura 4.16, temos a formação de *YAG* na estequiometria aproximada de 22% de Y_2O_3 , sem outras fases presentes na temperatura de 1800°C. Apesar da estequiometria não embasar a transformação total de *YAG*, à luz da literatura, a temperatura não é um fator que implica ao ocorrido, visto que trabalhos precursores do grupo de pesquisa de *SiC* do IME conseguiram converter Al_2O_3 e Y_2O_3 em $Y_3Al_5O_{12}$ em patamares de 1200°C (14).

Tabela 4.2 – Fases cristalinas dos corpos sinterizados

Grupo	YAG	3C	4H	6H
M0	5,78	43,11	7,76	43,35
M1	31,99	23,72	4,46	39,83
M5	9,90	51,82	8,68	29,59
M15	9,84	45,25	7,64	37,27

Dados em%

O pó de *SiC* é comumente repleto de politipos devido ao seu processo de obtenção. Nota-se, como demonstrado anteriormente no item 2.2.1, que a nomenclatura politipos advém da periodicidade das duplas camadas e o modelo de empacotamento presente. É possível observar as proporções altas do politipo 6H, que indica a repetição de 6 duplas camadas formando uma estrutura hexagonal, sendo o mais comum entre os politipos do *SiC*(63). Ademais, podem haver alterações polimórficas durante o processo de sinterização, uma vez há sensibilidade para transformações a altas temperaturas (43). A transição de β -*SiC* para α -*SiC* é capaz de ocorrer fundamentada em dois aspectos presentes nesse estudo. A presença de fontes de alumínio, como o *YAG* encontrado no material sinterizado, beneficia o surgimento do politipo 4H (63). Outro aspecto que pode ser abordado é a temperatura, apesar da literatura reportar a transformação de β -*SiC* para α -*SiC* no patamar de 1950-2000°C, à 1800°C se dispõe de 90% da temperatura para que alguma alteração seja notada (45). Os picos que representam os politipos do *SiC* estão bem definidos, entre 33 e 40 graus. É plausível que a ausência de *Si* e SiO_2 , que se acredita serem os produtos das reações de *SiC* e *LAS* em alta temperatura, não se mantiveram

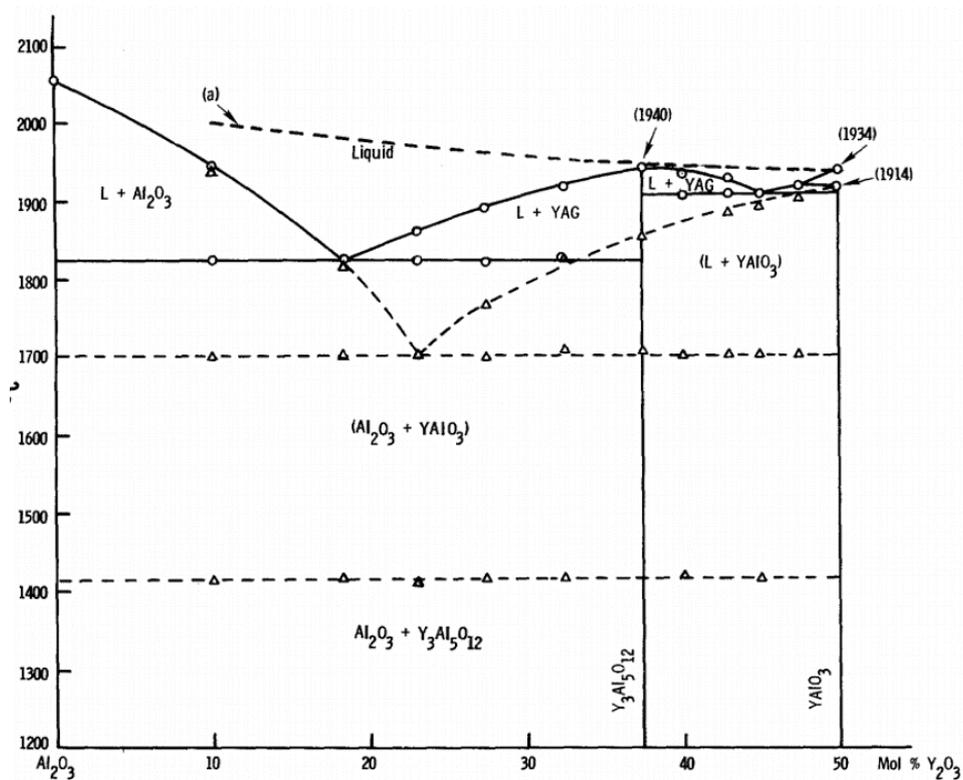


Figura 4.16 – Diagrama de fases Al_2O_3 - Y_2O_3

Fonte – Caslavsky e Viechnicki(116)

nas amostras, provavelmente ficando contidos na parede do forno (117), como a figura 4.17 exibe.



Figura 4.17 – Contaminação das paredes do forno

Esperava-se que, a partir da ideia de cristalizar o *LAS* durante a sinterização, houvesse a aparição de fases como β -espodumênio ou óxido de lítio, elementos muito comuns na caracterização das vitrocerâmicas, entretanto ambos não foram detectados (118). Essa condição pode ser atribuída a volatilização dos gases, comum na sinterização do

SiC com utilização de óxidos para formar fase líquida, amplificada por altas temperaturas do processo (107). Outrossim, a baixa concentração do óxido de lítio na composição total do material, máxima de 1,2 % em peso para M15, se situou abaixo do limite de detecção dos raios X, como pode ser observado nas fases contidas nas misturas pré sinterização da tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Fases contidas nas misturas pré sinterização

Fase	LAS	M1	M5	M15
<i>SiO</i> ₂	62,000	0,620	3,100	9,300
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	17,500	0,175	0,875	2,625
<i>Li</i> ₂ <i>O</i>	8,000	0,080	0,400	1,200
<i>MgO</i>	5,500	0,055	0,275	0,825
<i>ZrSiO</i> ₄	4,500	0,045	0,225	0,675
<i>TiO</i> ₂	2,000	0,020	0,100	0,300
<i>Fe</i> ₃ <i>O</i> ₄	0,500	0,005	0,025	0,075

Dados expressos em %

4.7 Caracterização das propriedades físicas

4.7.1 Densidade e porosidade aparente

Os resultados de densidade e porosidade aparente para os corpos sinterizados medidos pelo ensaio de Arquimedes são mostrados na tabela 4.4. Os grupos M0 e M1 parecem apresentar os melhores resultados de densificação, em torno de 92%, os resultados do grupo M5 e M15, com valores próximos à 90% e 80%, pareciam indicar a influência do aditivo na densificação do material, onde seria possível observar uma inversão de proporcionalidade quando correlacionamos os dados das tabelas 3.3 e 4.4 com as figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15, em virtude do decréscimo da densidade à medida que os valores de adição do *LAS* sobem.

Tabela 4.4 – Dados do ensaio de Arquimedes

Grupo	Densificação (%)	Porosidade Aparente (%)
M0	91,87 ± 1,34	3,69 ± 1,07
M1	91,30 ± 1,43	1,09 ± 0,93
M5	89,57 ± 0,42	3,12 ± 0,49
M15	79,17 ± 1,61	

Entretanto, ao analisar estatisticamente utilizando o procedimento ANOVA, na tabela 4.5, foi possível comparar as médias da densificação do material. É demonstrado, pela condição $F_{calc} < F_{critico}$, que não há significância na diferença entre os dados para a

densificação do material sinterizado nas condições de aditivação e processamento efetuadas neste trabalho.

Tabela 4.5 – ANOVA para densificação do material sinterizado.

C		4718387,89			
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$
Tratamentos	3	9427361,04	3142453,68	1,01	3,10
Resíduo	20	62382425,46	3119121,273		
Total	23	71809786,50	-		

O patamar de sinterização utilizado neste estudo, $1800^{\circ}C$, indica a possibilidade de resultados de densificação ainda melhores. Entretanto, utilizando de prensagem à quente para oclusão dos poros (119). Assim, a pressão externa é frequentemente aplicada para fornecer alta força motriz e densificação das partículas. Porém, quando comparado ao *SiC* puro sinterizado à $1800^{\circ}C$ e sem auxílio de pressão, o mesmo alcança densidade 87% (120), denotando o ganho gerado pela aditivação do *LAS*.

Em termos de porosidade aparente, o grupo M15 foi descartado para o ensaio de Arquimedes, visto que suas amostras apresentavam trincas e inviabilizam o uso correto da norma NBR 16661. A porosidade aparente do grupo M0, com 3,69%, pode indicar que algo próximo a total oclusão dos poros não foi possível, já que a temperatura de sinterização desse pó comercial reside no patamar de $1930^{\circ}C$ (92), $130^{\circ}C$ acima da temperatura empregada nesse estudo. A partir desse raciocínio, é provável que a adição de 1% em peso de *LAS* tenha ajudado na densificação, uma vez que as amostras da mistura M1 apresentaram cerca de $1,09 \pm 0,93\%$ de porosidade, 3 vezes menor que o grupo M0. O grupo M5 apresenta dados de porosidade aparente menores que o M0, 3,12%, apesar de visualmente aparentar ser mais poroso. A tabela 4.4 deixa evidente que a aditivação do *SiC* com *LAS* acaba por gerar um material menos poroso na proporção de 1%, e corrobora os dados da seção 4.6, onde observa-se mais poros para os percentuais de 5 e 15% em peso.

4.7.2 Retração e perda de massa

No presente estudo, o grupo M15 apresentou perda de massa superior a 20%, o percentual mais alto dentre os grupos testados. Já o grupo M0 apresentou o menor valor médio. No geral, houve proporcionalidade entre os percentuais de aditivação e perda de massa, como exibido na tabela 4.6. Aplicando o refinamento de dados pelo método ANOVA e posterior teste de Tukey, foi possível constatar que apenas M0 e M1 apresentam similaridade estatística. A tabela A.9 para o teste de Tukey é obtida, pois a tabela A.8 satisfaz a condição do F_{calc} maior que o $F_{critico}$.

Segundo estudos sobre a perda de massa do *SiC* sintetizado em fase líquida, temperaturas acima de $1700^{\circ}C$ causam a evolução de espécies voláteis (121). A presente



Figura 4.18 – Amostra M15

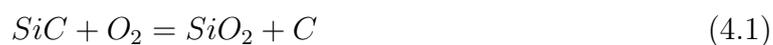
Tabela 4.6 – Retração e perda de massa

Grupo	RL Diâmetro	RL Altura	RV	PM
M0	16,50 ± 0,32	17,81 ± 1,31	42,69 ± 1,31	10,25 ± 0,19
M1	17,34 ± 0,37	16,89 ± 0,42	43,22 ± 0,56	11,47 ± 0,11
M5	17,53 ± 0,18	16,77 ± 1,08	43,39 ± 0,88	16,27 ± 1,69
M15	17,35 ± 0,56	17,00 ± 1,70	43,30 ± 1,62	24,79 ± 0,36
*DPMG	0,41	0,40	0,27	5,71

RL - Retração linear; RV - Retração volumétrica; PM - Perda de Massa

*DPMG- Desvio padrão das médias dos grupos

pesquisa empregou o patamar de 1800°C na sinterização, desse modo o fenômeno da volatilização dos gases foi enfatizado pela temperatura. A termoquímica das reações de interface entre SiC e aditivos óxidos pode explicar esse fenômeno através de três reações:



Embora a reação da equação 4.3 seja a combinação da reação das equações 4.1 e 4.2, de fato as três reações representam processos diferentes. A equação 4.3 descreve a oxidação e formação de CO sem carbono intermediário entre as espécies; esta reação tem sido usada para representar oxidação de monocristais de SiC . Se C , SiC e O_2 coexistirem, a equação 4.1 será a reação mais termodinamicamente favorável. Mas, C , SiC e O_2 nem sempre coexistem em interfaces reais (122).

Assim, é possível constatar, a partir dos mesmos parâmetros de temperatura e quantidade de ligante para todas as amostras, que o LAS foi o principal agente para o aumento da perda de massa. O LAS é um sistema vitrocerâmico composto apenas por óxidos. Segundo a literatura, a interação do SiC com aditivos óxidos resulta em perda de massa pela formação de fases gasosas (123), como demonstrado nas equações 4.1, 4.2 e 4.3. Todavia, há relatos de compósitos de SiC/LAS com proporções de LAS ainda maiores que do presente estudo, exibindo menores valores de perda de massa devido a menor temperatura de sinterização (117). As reações do SiC com o LAS podem ser controladas alterando a atividade do carbono, tanto no leito de pó quanto nas amostras ou reduzindo a temperatura de sinterização. (117).

Outro fator que pode ser mencionado é utilização de ligantes orgânicos, que facilitam o processo de prensagem e atribuem maior resistência ao corpo verde, mas evaporam a menos de $500^{\circ}C$ (13). Portanto é plausível mencionar, como demonstrado no item 3.3.2 e dados do fabricante (92), que grande parte da perda de massa do material é composta pelos ligantes. Para os grupos M0 e M1, por exemplo, mais da metade da perda observada, nas medidas pré e pós sinterização, é fruto da gaseificação dos ligantes.

Isso coloca o grupo M1, onde o LAS contribui na composição e processamento, entre patamares baixíssimos de perda de massa quando se compara a dados literários recentes, com uso de pouco ou nenhum ligante. Essa constatação fica mais evidente ao comparar os autores que efetuaram a sinterização em fase líquida com alumina e ítria, como observado no gráfico da figura 4.19. Saleiro(14) e Gonçalves(13) apresentaram perdas mais altas que o presente estudo mesmo com o uso de $\frac{1}{4}$ do ligante em peso. Lima(11) e Godoy, Bressiani e Bressiani(124), reportaram perdas de massa mais altas que M1*, mesmo que não tenham utilizado auxiliares de compactação poliméricos.

A retração do material se manteve quase a mesma em todos os grupos. Isso é perceptível quando se observa o dado *DPMG, que mostra o desvio padrão entre as médias de cada percentual de aditivção. Esperava-se um comportamento diferente, uma vez que a literatura reporta compósitos de LAS/SiC com expansão térmica próxima de zero (19, 16). Assim, havia expectativa da retração ser menor conforme a proporção da vitrocerâmica no CMC aumentasse. No entanto, a sinterização ocorreu em alta temperatura e sem uso de leito de pó, além da proporção LAS/SiC utilizada ser distinta dos dados reportados na literatura (19, 16). Além do DPMG citado, também foi concebível inferir a padronização

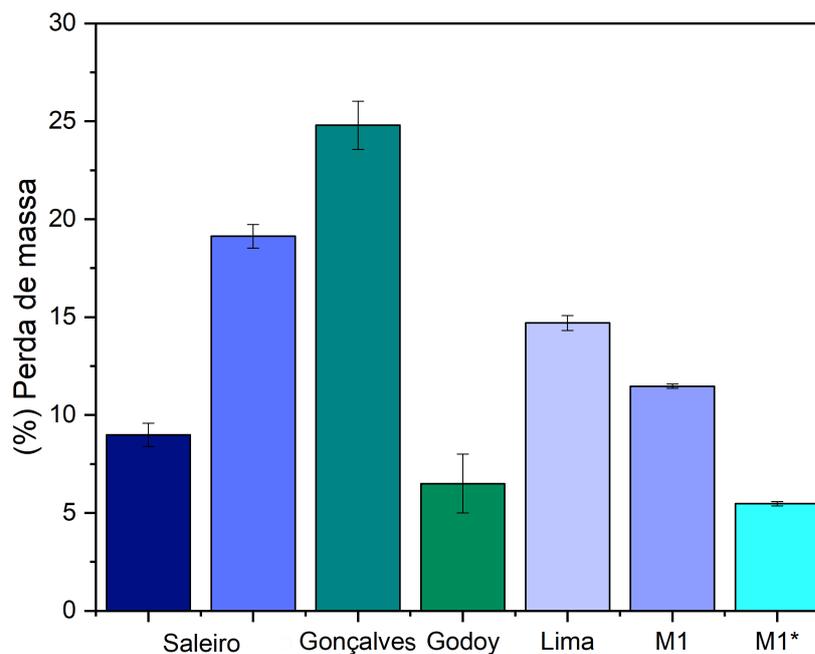


Figura 4.19 – Comparação da perda de massa com dados da literatura

da retração independente do percentual de aditivação pelo método ANOVA. Dentre as condições de retração estudadas, a retração linear da altura (tabela A.4), não satisfaz a condição $F_{calc} > F_{critico}$, apenas a retração linear do diâmetro (tabela A.5), passando assim pelo teste de Tukey. Dos dados dispostos no anexo A, a tabela A.6 identificou que apenas o grupo M0 tem diferença significativa quando comparado aos demais.

4.8 Caracterização das propriedades mecânicas

4.8.1 Susceptibilidade ao corte

O gráfico da figura 4.20 pode ser correlacionado com a tabela 3.3, onde é descrito a nomenclatura de cada grupo com o percentual de *LAS* da mistura, denotando que o grupo M1 teve a menor susceptibilidade ao corte. É possível observar o pico da curva coincidindo com esse percentual de aditivação, o que indica que a partir desse ponto há uma saturação da implementação do *LAS* no SIKA[®] Densitec L, pelo menos na medida da propriedade em questão.

Logo, é perceptível o decréscimo acentuado da curva ao passar de 1% de aditivação. Este fato torna-se evidente quando comparados o pico de 4 horas para o corte da amostra, e o patamar de apenas 30 minutos para o corte do grupo M15. Ou seja, há um indicativo de aumento na susceptibilidade ao corte do SIKA[®] Densitec L sinterizado à medida que cresce o percentual de *LAS* utilizado na mistura, mostrando proporcionalidade a partir do pico de saturação.

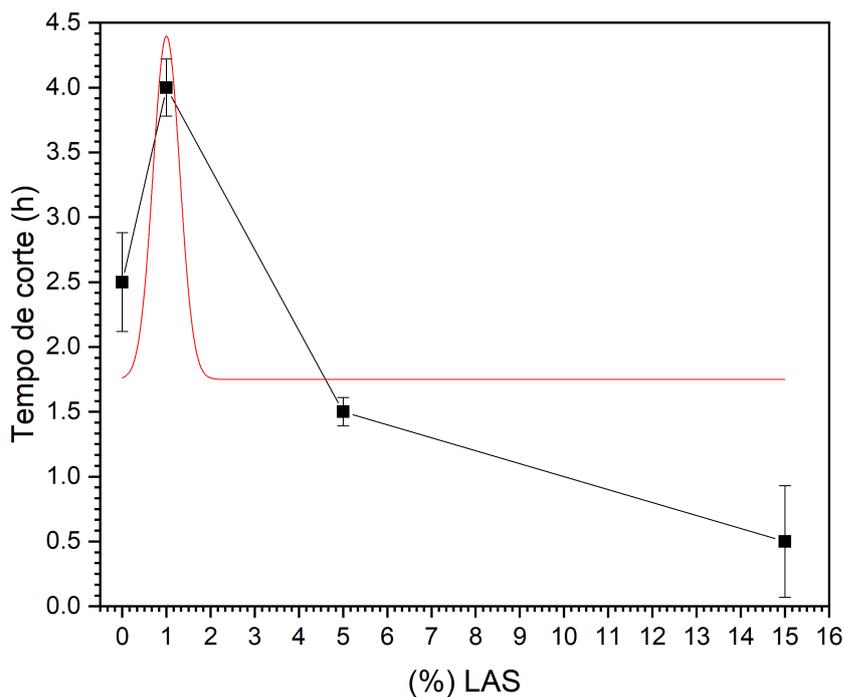


Figura 4.20 – Susceptibilidade ao corte

4.8.2 Dureza

As medidas de dureza foram aferidas por microindentação Vickers e microindentação Knoop e dureza Rockwell, sendo a última operando com indentador esferocônico de diamante. Na indústria, de maneira geral, os dois primeiros são os métodos de indentação mais comumente empregados para determinar a dureza de materiais cerâmicos. Ambos são métodos padronizados com ampla quantidade de materiais de referência disponíveis. Foram efetuadas dez indentações de cada carga, sendo essas 1 g (0,98 N) e 2g (1,96 N) para Vickers e Knoop e 60 kg (588,4 N) para Rockwell.

Durante o ensaio de dureza Vickers foi possível observar que o uso de uma variedade ampla de cargas não seria exequível. As mais altas, como HV0,5, mostraram-se excessivas, deformando demais a impressão deixada na amostra, comprometendo a leitura (imagem 4.21.a). Já cargas abaixo de 0,1 deixavam indetações pequenas demais e o aumento de 400 vezes do microscópio ótico não oferecia resolução para medir as diagonais das indentações (imagens 4.21.b e 4.21.c). Fator esse que pode ser novamente constatado no ensaio de dureza Knoop. Portanto, o estudo do "*indentation size effect*" ficou restrito à um patamar de cargas muito próximas.

Os grupos M0, M1 e M5 foram ensaiados nos parâmetros supracitados, e como descrito na seção de preparação cerâmografica, não foi possível gerar uma superfície satisfatória para conduzir indentações Vicker e Knoop nas amostras do grupo M15. As impressões deixadas na amostra M0 exibiram alta dureza, compatível com *SiC* sinterizado em fase líquida com alumina e ítria (125, 126, 127). Entretanto, esse grupo não exhibe os

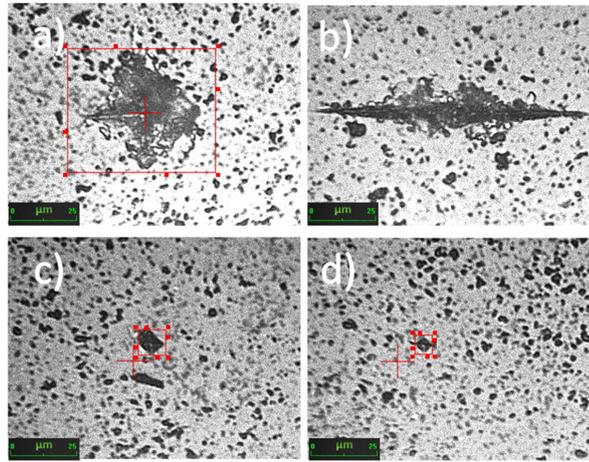


Figura 4.21 – Indentações inválidas a) HV0,5; b) HK0,5 c)HV0,05; d) HV0,025

maiores valores. O grupo M1 tem números de grandeza superiores ao M0, com média de 2360,8; 2422,8; 1854,3 e 2206, para HV0,2; HV0,1; HK0,2 e HK0,1, respectivamente. Tal fato, quando comparado com o valor médio do grupo de M0, sugere que a adição de 1% de *LAS* teve eficaz ação no aumento da dureza do material, como pode ser observado na tabela 4.7.

Essa evidência pode ser constatada quando os valores expressos são convertidos em *GPa*. Os ensaios de dureza, tanto Vickers quanto Knoop, partilham da mesma natureza de testagem. As normas preveem o uso de um fator que quando multiplicado pelo valor de dureza encontrado, vide equações 4.4 e 4.5, determinam sua equivalência em *GPa*.

$$HK = \frac{P}{C_P \cdot d^2} \Rightarrow HK_{(GPa)} = 0,014229 \cdot \frac{P}{C_P \cdot d^2} \Rightarrow HK_{(GPa)} = 0,014229 \cdot HK \quad (4.4)$$

$$HV_{(GPa)} = 0,0018544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (4.5)$$

Entretanto, como o desvio padrão se apresenta relativamente alto, foi implementado um refinamento estatístico, utilizando o método ANOVA e posterior teste de Tukey, para determinar se as médias dos grupos ensaiados são diferentes. Os resultados estão dispostos no anexo B para Vicker e Knoop e anexo C para Rockwell. A tabela B.2, para dureza Vickers na escala HV0,2, não satisfaz a condição descrita no item 3.9, indicando que os diferentes percentuais de aditivação não influenciaram nas médias. A tabela B.3, para dureza Vickers na escala HV0,1, teve o teste de Tukey (tabela B.4) como complemento, uma vez que seu F_{calc} foi maior que $F_{critico}$. Pelo teste de Tukey constatou-se que os grupos M0 e M5 não exibem diferenças estatísticas. Isto é, com o entendimento de que o grupo M1 é comprovadamente diferente estatisticamente dos demais, torna-se perceptível que o processamento efetuado neste trabalho beneficia as propriedades mecânicas ligadas ao

Tabela 4.7 – Dureza

Grupo	Vickers		Rockwell	Knoop	
	HV0,2	HV0,1	HRA	HK0,2	HK0,1
M0	2108,0 ± 156,4	2273,6 ± 165,1	85,6 ± 0,9	1550,6 ± 178,9	1219,6 ± 136,4
M1	2360,8 ± 121,8	2560,6 ± 171,1	77,5 ± 5,1	1854,3 ± 119,3	2232,1 ± 154,5
M5	2224,0 ± 90,3	2196,8 ± 103,3	77,8 ± 1,5	1769,4 ± 78,9	1829,2 ± 83,2
M15			64,8 ± 6,5		
GPa					
M0	20,67 ± 1,5	22,29 ± 1,0		22,06 ± 2,5	17,35 ± 1,9
M1	23,15 ± 1,2	25,11 ± 1,67		26,38 ± 1,7	31,76 ± 2,2
M5	21,81 ± 0,9	21,54 ± 1,0		25,18 ± 1,1	26,03 ± 1,2

SiC. A literatura reporta dureza Vickers entre 6 e 7,5 GPa para regiões de interface do SiC com o LAS para cargas de 1 N (128) e 10-30 N (129).

A tabela B.5, para dureza Knoop na escala HK0,2, também satisfaz o disposto no item 3.9. A análise pelo método de Tukey (tabela B.6) indica os grupos M1 e M5 como equivalentes do ponto de vista estatístico. A única condição de ensaio onde todas as médias se mostram diferentes é para dureza Knoop na escala HK0,1, observada nas tabelas B.7 e B.8. É justamente na escala HK0,1 que se encontra a condição de maior destaque, o grupo M1. Utilizando 1 % de LAS, elevou-se a dureza do CMC à patamares de 32 GPa. Para fins de comparação, o SiC puro sinterizado com auxílio de pressão e temperaturas de 1900°C, 100°C acima do presente estudo, obteve valores em torno de 21 GPa (130). Denota-se então um ganho de até 11 GPa para essa propriedade mecânica.

Por conseguinte, a tabela 4.7 e os dados dispostos nos anexos B e C evidenciam o grupo M1 com a dureza mais alta quando utilizamos o fator de conversão para GPa ou o refinamento estatístico. Todavia, o comportamento dos grupos não segue o mesmo padrão quando se observa a dureza Rockwell. A dureza Rockwell predispõe de dados estatisticamente iguais para os grupos M1 e M5, mostrados pelas tabelas C.1 e C.2. Uma possibilidade para a similaridade das médias de M1 e M5 é o fato da máquina para o ensaio não ter acompanhamento ótico, impedindo a visualização do local de indentação, não havendo possibilidade de evitar áreas porosas. Esse mesmo fator pode ter implicância na diferença apresentada para as durezas Vickers e Knoop, onde dessa vez o grupo M0 exibe melhor desempenho. A natureza do ensaio Rockwell se difere das demais, uma vez que é obtida através da medida de profundidade de penetração resultante da aplicação da carga. Isso impede uma que haja um fator de equivalência para GPa, por exemplo. Ademais, outra distinção entre os ensaios está na carga. A escala **HRA** utiliza de 60 kg de carga e o indentador é consideravelmente maior que os outros utilizados para microindentação. Assim, torna-se mais difícil evitar áreas porosas que aumentaram conforme o crescimento percentual de *LAS*, corroborando tabela 4.4. Todavia, o ensaio Rockwell de alta carga se

mostra apropriado para cerâmicas densas, porque a profundidade da indentação registrada não é confundida com fissuração local ou porosidades (131).

5 CONCLUSÃO

A moagem autógena se mostrou ineficaz para diminuir o tamanho de partícula do *LAS*. O processo só alcançou seu objetivo a partir do emprego de corpos moedores de alumina. O baixo tempo de moagem não implicou em aditivção secundária ou contaminação.

A curva de compactação apresentou o valor ótimo como descrito pelo fabricante para o processamento pré sinterização. Há uma estabilização da curva após 175 MPa. A partir desse ponto, a prensagem uniaxial insere defeitos internos nas amostras cilíndricas, ocorrendo a delaminação das amostras e impedindo a obtenção de um corpo íntegro para sinterização.

O estudo em 1800 °C teve por objetivo avaliar a influência do percentual de aditivos (1, 5 e 15%) na sinterização do SIKA® Densitec L. Considerando a avaliação das propriedades físicas (densidade e porosidade aparente), mecânicas (dureza e susceptibilidade ao corte) e microestruturais, verificou-se que a aditivção de 1% em peso de *LAS* é superior a 5 e 15% para proporcionar densificação e melhora das propriedades mecânicas.

A difração de raios X mostrou a presença de fases pré e pós-sinterização. A luz da literatura, a fase formada entre os óxidos de alumínio e ítrio era esperada. Ainda pode ser citada o favorecimento do politipo 4H, seja pela temperatura ou pela presença de alumínio.

A perda de massa aumentou proporcionalmente ao percentual de *LAS*. A alta temperatura e a composição de óxidos são opções plausíveis para explicar o fenômeno. Cabe ainda ressaltar a utilização de ligantes orgânicos de fácil volatilização. Sem a presença de ligantes, o grupo M1 se coloca como a mais baixa perda de massa dos dados literários comparados nesse estudo.

Os dados de retração demonstraram comportamento diferente do esperado. Esperava-se que os percentuais de aditivção aplicados a cada grupo dirigisse a valores de retração mais variados, assim como ocorreu com a perda de massa. Entretanto, foi observado percentual de retração alto e bem parecido para todos os grupos de amostras. Isso denota valores de retração mais altos que os demonstrados na literatura para o CMC *LAS/SiC*, todavia, salienta-se as proporções utilizadas no presente estudo, bem como temperaturas bem mais altas que os trabalhos intencionados a produzir cerâmicas de baixo coeficiente expansão térmicos.

Os métodos de refinamento de dados, como ANOVA e teste de Tukey, foram de auxílio ímpar para verificação estatística e discussão dos resultados com significância de 95% de precisão.

A aditivação do grupo com 1% de LAS gerou o material mais atrativo para uso em engenharia. Apresentou os maiores valores de dureza onde há diferença significativa entre as médias, 31,76 *GPa*. Melhor comportamento quando aferida sua susceptibilidade ao corte, sendo necessárias 4 h para o corte. **COLOCAR EM SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS?** O próximo passo seria variar a temperatura com esta composição.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento do CMC em questão quando submetido a ensaio de flexão
- Realizar ensaios balísticos e investigar a sinergia do presente CMC na blindagem multicamada
- Investigar efeitos da variação com menores temperaturas de sinterização
- Estudar as decorrências de tempos mais diversificados e longos no patamar de cristalização do LAS

REFERÊNCIAS

- 1 BERZELIUS, J. J. Investigations into hydrofluoric acid and its strangest compounds. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 77, n. 6, p. 169–230, 1824.
- 2 DESPRETZ, M. Fusion and volatilization of refractory bodies. note of some experiments made with the triple combination of the voltaic pile, the sun, and the blowpipe. *Journal of the Franklin Institute*, Pergamon, v. 48, n. 6, p. 450–451, 1849.
- 3 MARSDEN, R. S. Xxvii.—on a new theory of the conversion of bar-iron into steel by the cementation process. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 39, p. 149–152, 1881.
- 4 SCHÜTZENBERGER, P.; COLSON, A. On silicon. *Compte Rendu Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris*, v. 92, p. 1508–1509, 1881.
- 5 SPARAVIGNA, A. C. The invention of carborundum, the synthetic silicon carbide. 01 2018. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/322738635>>.
- 6 PINHEIRO, R. G. *Estrutura e Propriedades de Filmes Finos de CdF*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, 1972.
- 7 FERREIRA, P. *Processamento via Metalurgia do Pó e Caracterização do Compósito Al₂₀₁₄/SiC Submetido a Tratamento Térmico*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, 1994.
- 8 COELHO, J. M. F. *Avaliação da Influência das Características da Interface Reforço-Matriz nas Propriedades Mecânicas do Compósito Al₂O₃-SiC(N)*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, 1995.
- 9 LIMA, E. d. S.; SCHNEIDER, P. L.; MATTOSO, I. G.; COSTA, C. R. C. d.; LOURO, L. H. L. *Silicon carbide production by Self-Propagating High Temperature (SHS) technique; Producao de carbeto de silicio por SHS*. 1997.
- 10 ANGELO, J. D. *Estudo da Sinterização do Carbeto de Silício a Baixas Pressões*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, 1997.
- 11 LIMA, E. S. *Sinterização do SiC com adição do compósito Al₂O₃-YAG*. 225 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, 2006. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetailObraForm.do?select_action=&co_obra=121167>.
- 12 SANTOS, S. A. S. *Sinterização do SiC aditivado com pós nanométricos de Al₂O₃-Y₂O₃*. 131 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, 2011. Disponível em: <http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/mec2011/Dissert_Suzana_Arleno.pdf>.
- 13 GONÇALVES, D. A. C. *Estudo do processamento e comportamento balístico do SiC nanométrico com adição de Al₂O₃ E Y₂O₃*. 117 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, 2017. Disponível em: <<http://aquarius.ime.eb.br/~debiasi/Danilo.pdf>>.

- 14 SALEIRO, G. T. *Sinterização de SiC com aditivos produzidos por SHS*. 150 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, 2017. Disponível em: <<http://aquarius.ime.eb.br/~debiassi/Gisele.pdf>>.
- 15 MATIAS, P. C. *Produção de carbetto de silício reforçado por óxido de grafeno*. 91 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, 2016. Disponível em: <http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Dissertacao_Philipe_Cardoso.pdf>.
- 16 GARCÍA-MORENO, O.; FERNÁNDEZ, A.; TORRECILLAS, R. Conventional sintering of las–sic nanocomposites with very low thermal expansion coefficient. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, n. 15, p. 3219 – 3225, 2010. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221910003213>>.
- 17 IGUCHI, M.; UMEZU, M.; KATAOKA, M.; NAKAMURA, H.; ISHII, M. Influence of nitride on sinterability of the composite of lithium aluminum silicate and silicon carbide. In: TRANS TECH PUBL. *Key Engineering Materials*. [S.l.], 2006. v. 317, p. 177–180.
- 18 FA, L.; HUAN, J.; DONGMEI, Z.; WANCHENG, Z. Dielectric properties of SiC/LAS composite. *Materials Letters*, v. 59, n. 1, p. 105 – 109, 2005. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X04006810>>.
- 19 WANG, B.; XU, S.-C.; JIN, F.; YANG, J.-F.; ISHIZAKI, K.; NIIHARA, K. Effect of LiAlSiO₄ particle size on the properties of LAS/SiC porous ceramics with near zero thermal expansion. *Ceramics International*, v. 40, n. 2, p. 2853 – 2856, 2014. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213012947>>.
- 20 PENG, C.-H.; CHEN, P. S.; CHANG, C.-C. High-temperature microwave bilayer absorber based on lithium aluminum silicate/lithium aluminum silicate-SiC composite. *Ceramics International*, v. 40, n. 1, Part A, p. 47 – 55, 2014. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213006172>>.
- 21 MORAIS, T. L.; FARIAS, J. R. S. Carbetto de silício: Características e desafios da produção mundial. ABCERAM, 2006.
- 22 REBOUÇAS, L. B.; SOUZA, M. T.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A. P. N. d. Characterization of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics produced from a Brazilian spodumene concentrate. *Cerâmica*, scielo, v. 65, p. 366 – 377, 09 2019. ISSN 0366-6913. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132019000300366&nrm=iso>.
- 23 DAS, S.; MURTHY, V. S. R.; MURTY, G. S. High temperature flow behaviour of SiC reinforced lithium aluminosilicate composites. *Bulletin of Materials Science*, v. 24, n. 2, p. 215–218, Apr 2001. ISSN 0973-7669.
- 24 GALLO, L. S.; BOAS, M. O. V.; RODRIGUES, A. C.; MELO, F. C.; ZANOTTO, E. D. Transparent glass–ceramics for ballistic protection: materials and challenges. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 3, p. 3357 – 3372, 2019. ISSN 2238-7854. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785418309694>>.
- 25 GREEN, D. J. *Transformation Toughening Of Ceramics*. 1. ed. Rio de Janeiro: CRC Press, 1989.

- 26 INFORMAÇÕES TÉCNICAS - DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO. Associação Brasileira de Cerâmica, 2019. 12 dez. de 2019. Disponível em: <<http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>>.
- 27 CADIOLI, L. P.; BAITELO, L. G. Materiais cerâmicos: Um estudo sobre vitrocerâmico. *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia*, v. 4, 2010.
- 28 PARTRIDGE, G. An overview of glass ceramics. i: Development and principal bulk applications. *Glass technology*, v. 35, n. 3, p. 116–127, 1994.
- 29 RAWLINGS, R. D.; WU, J. P.; BOCCACCINI, A. R. Glass-ceramics: Their production from wastes—a review. *Journal of Materials Science*, Springer Science and Business Media LLC, v. 41, n. 3, p. 733–761, fev. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-006-6554-3>>.
- 30 HENCH, L. L. The story of bioglass. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 17, n. 11, p. 967–978, 2006.
- 31 SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. Biosilicato: histórico de uma vitrocerâmica brasileira de elevada bioatividade. *Química Nova*, scielo, v. 34, p. 1231 – 1241, 00 2011. ISSN 0100-4042.
- 32 GROSS, U. M.; MÜLLER-MAI, C.; VOIGT, C. Ceravital® bioactive glass-ceramics. In: _____. *An Introduction to Bioceramics*. [s.n.], 1993. p. 209–214. Disponível em: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9781908977168_0015>.
- 33 SCHAFFER, J. P.; SAXENA, A.; ANTOLOVICH, S. D.; SANDERS, T. H.; WARNER, S. B. *The science and design of engineering materials*. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 1999.
- 34 EVERTON, L. S.; CABRAL, A. A. Determining the kinetic parameters for isothermal crystallization in a lithium disilicate (Ls₂) glass by OM and DSC. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 1, p. 157–162, 2014.
- 35 BROSLE, P. O. Pesquisa e desenvolvimento de vitrocerâmicos de alta resistência ao impacto. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2017.
- 36 BAŞARAN, C.; CANIKOĞLU, N.; TOPLAN, H. Özkan; TOPLAN, N. The crystallization kinetics of the $MgO\sim Al_2O_3\sim SiO_2\sim TiO_2$ glass ceramics system produced from industrial waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 125, n. 2, p. 695–701, nov. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-015-5139-2>>.
- 37 SERBENA, F. C.; SOARES, V. O.; PEITL, O.; PINTO, H.; MUCCILLO, R.; ZANOTTO, E. D. Internal residual stresses in sintered and commercial low expansion $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 94, n. 4, p. 1206–1214, 2011.
- 38 HOLLAND, W.; BEALL, G. Glass-ceramic technology (american ceramic society). *Westerville, OH*, 2002.
- 39 PANNHORST, W. Glass ceramics: state-of-the-art. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 219, p. 198–204, 1997.

- 40 STRNAD, Z. Glass science and technology. *Glass-Ceramic Materials*, Elsevier Amsterdam, Netherlands, v. 8, p. 85–96, 1986.
- 41 REZVANI*, a. M. The effect of complex nucleating agent on the physical and chemical properties of $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass ceramic. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, v. 7, n. 4, 2010. Disponível em: <<http://ijmse.iust.ac.ir/article-1-325-en.html>>.
- 42 SIMBA, B.; SANTOS, C.; BONDIOLI, M.; STRECKER, K.; LIMA, E. S.; SILVA, M. Strength improvement of LPS–SiC ceramics by oxidation treatment. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 28, p. 484–488, 07 2010.
- 43 SALEIRO, G.; GONÇALVES, D.; NETO, C. C.; CAMPOS, J. de; LIMA, E. S. Comportamento mecânico do SiC aditivado com Al_2O_3 e Y_2O_3 produzidos pela síntese por combustão autossustentável à alta temperatura. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, v. 15, p. 96–102, 01 2018.
- 44 PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. 2. ed. Rio de Janeiro: HEMUS LIVRARIA, DISTRIBUIDORA E EDITORA S.A., 2007.
- 45 IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing. *Cerâmica*, scielo, v. 46, p. 4 – 13, 03 2000. ISSN 0366-6913.
- 46 SALEIRO, G.; GONÇALVES, D.; NETO, C. C.; CAMPOS, J. de; LIMA, E. S. Comportamento mecânico do SiC aditivado com óxidos de alumínio e ítrio produzidos por SHS. *72nd ABM Annual Congress*, p. 1257–1266, 2017.
- 47 FRAGA, M.; PESSOA, R.; MASSI, M.; MACIEL, H. et al. Carbetto de silício como material base para sensores MEMS de uso aeroespacial: Uma visão geral. *Matéria (Rio J.)*, v. 19, n. 3, 2014.
- 48 GUPTA, G.; KUMAR, P. V.; RUDOLPH, V.; GUPTA, M. Heat-transfer model for the acheson process. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 32, n. 6, p. 1301–1308, 2001.
- 49 MERZHANOV, A. G.; YUKHVID, V. I. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings. *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, VCH, p. 11 – 72, 1990. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Jean_Florent_Campion/publication/323390528_REFINING_AND_NITRIDING_OF_Si_AND_Ti_WITH_A_PLASMA_TORCH/links/5a93004aa6fdccecff059a56/REFINING-AND-NITRIDING-OF-Si-AND-Ti-WITH-A-PLASMA-TORCH.pdf#page=11>.
- 50 PADYUKOV, K. L.; LEVASHOV, E. A. Self-propagating high-temperature synthesis: a new method for the production of diamond-containing materials. *Diamond and Related Materials*, v. 2, n. 2, p. 207 – 210, 1993. ISSN 0925-9635. Diamond 1992 Proceedings of the Third International Conference on the New Diamond Science and Technology. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925963593900546>>.
- 51 VARMA, A.; ROGACHEV, A. S.; MUKASYAN, A. S.; HWANG, S. Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications. In: WEI, J. (Ed.). Academic

Press, 1998, (Advances in Chemical Engineering, v. 24). p. 79 – 226. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065237708600939>>.

52 TITOVA, Y.; ILLARIONOV, A. Y.; AMOSOV, A.; MAIDAN, D.; SMETANIN, K. Development of shs azide technology of silicon carbide nanopowder. In: IOP PUBLISHING. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.], 2017. v. 177, n. 1, p. 012115.

53 LIS, J. Shs in poland. In: BOROVIANSKAYA, I. P.; GROMOV, A. A.; LEVASHOV, E. A.; MAKSIMOV, Y. M.; MUKASYAN, A. S.; ROGACHEV, A. S. (Ed.). *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 306 – 308. ISBN 978-0-12-804173-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128041734001095>>.

54 RAO, N.; TYMIAK, N.; BLUM, J.; NEUMAN, A.; LEE, H.; GIRSHICK, S.; MCMURRY, P.; HEBERLEIN, J. Hypersonic plasma particle deposition of nanostructured silicon and silicon carbide. *Journal of Aerosol Science*, v. 29, n. 5, p. 707 – 720, 1998. ISSN 0021-8502. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850297100155>>.

55 SWIHART, M. T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 8, n. 1, p. 127 – 133, 2003. ISSN 1359-0294.

56 DAVARI, S. A.; MUKHERJEE, D. Kinetic monte carlo simulation for homogeneous nucleation of metal nanoparticles during vapor phase synthesis. *AIChE Journal*, v. 64, n. 1, p. 18–28.

57 BELTRÃO, M. S. da S. *Avaliação dos Parâmetros Morfométricos de Cerâmicas Celulares Obtidas a Partir de Polímeros Organometálicos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2011. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_d/MariliaSergioDaSilvaBeltrao.pdf>. Acesso em: 21 dezembro 2019.

58 GREIL, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 4, p. 835–848. Disponível em: <<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08404.x>>.

59 LEE, J.-S.; YANO, T. Fabrication of short-fiber-reinforced sic composites by polycarbosilane infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 24, n. 1, p. 25–31, 2004.

60 COLOMBO, P.; MODESTI, M. Silicon oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 82, n. 3, p. 573–578, 1999.

61 PANG, Y.; BAO, X. Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, n. 10, p. 1697 – 1704, 2003. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221902004132>>.

62 COLOMBO, P.; PERINI, K.; BERNARDO, E.; CAPELLETTI, T.; MACCAGNAN, G. Ceramic microtubes from preceramic polymers. *Journal of the American Ceramic*

Society, v. 86, n. 6, p. 1025–1027, 2003. Disponível em: <<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03413.x>>.

63 WACHTMAN, J. B.; CANNON, W. R.; MATTHEWSON, M. J. Linear elastic fracture mechanics. In: _____. *Mechanical Properties of Ceramics*. John Wiley and Sons, Ltd, 2009. cap. 5, p. 63–88. ISBN 9780470451519. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470451519.ch5>>.

64 FLORIAN, M.; CARVALHO, L. E.; IHA, K.; GRAÇA, M. L. A.; CAIRO, C. A. A. Compósitos SiC_f /SiC utilizados em sistemas de proteção térmica. *Cerâmica*, sciELO, v. 51, p. 280 – 284, 09 2005. ISSN 0366-6913. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132005000300017&nrm=iso>.

65 REED, J. S. Principles of ceramics processing. Wiley New York, 1995.

66 RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. Powder compaction by dry pressing. In: _____. *Ceramics Science and Technology: Synthesis and Processing*. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. cap. 1, p. 1–38.

67 JAMES, P. J. Particle deformation during cold isostatic pressing of metal powders. *Powder Metallurgy*, Taylor & Francis, v. 20, n. 4, p. 199–204, 1977.

68 BISWAS, K. Solid state sintering of sic-ceramics. *Materials Science Forum*, v. 624, p. 71–89, 10 2009.

69 MEYERS, S.; LEERSNIJDER, L. D.; VLEUGELS, J.; KRUTH, J.-P. Direct laser sintering of reaction bonded silicon carbide with low residual silicon content. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 11, p. 3709 – 3717, 2018. ISSN 0955-2219.

70 EVANS, R.; BOURELL, D.; BEAMAN, J.; CAMPBELL, M. Reaction bonded silicon carbide: SFF, process refinement and applications. In: *14th Solid Freeform Fabrication Symposium*. [S.l.: s.n.], 2003. p. 414–422.

71 MALANDRINO, G. Chemical vapour deposition. precursors, processes and applications. Edited by Anthony C. Jones and Michael L. Hitchman. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 41, p. 7478–7479, 2009.

72 DAVES, W.; KRAUSS, A.; BEHNEL, N.; HäUBLEIN, V.; BAUER, A.; FREY, L. Amorphous silicon carbide thin films (a-sic:h) deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition as protective coatings for harsh environment applications. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 18, p. 5892 – 5898, 2011. ISSN 0040-6090.

73 MIYAJIMA, S.; SAWAMURA, M.; YAMADA, A.; KONAGAI, M. Effect of plasma power on structure of hydrogenated nanocrystalline cubic silicon carbide films deposited by very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition at a low substrate temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, Japan Society of Applied Physics, v. 47, n. 5, p. 3368–3371, may 2008.

74 PIERSON, H. O. 1 - introduction and general considerations. In: PIERSON, H. O. (Ed.). *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition)*. Second edition. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 1999. p. 25 – 35. ISBN 978-0-8155-1432-9.

75 KANG, S.-J. L. 1 - sintering processes. In: KANG, S.-J. L. (Ed.). *Sintering*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005. p. 3 – 8. ISBN 978-0-7506-6385-4.

- 76 DA SILVA, A. G. P.; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida: uma análise crítica de sua aplicação. *Cerâmica*, Scielo, v. 44, p. 171 – 176, 10 1998. ISSN 0366-6913.
- 77 VASYLKIV, O.; BORODIANSKA, H.; SAKKA, Y.; DEMIRSKYI, D. Flash spark plasma sintering of ultrafine yttria-stabilized zirconia ceramics. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 121, p. 32–36, 2016.
- 78 HUPPMANN, W. J.; PETZOW, G. The role of grain and phase boundaries in liquid phase sintering. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Wiley Online Library, v. 82, n. 3, p. 308–312, 1978.
- 79 GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, v. 44, n. 1, p. 1–39, Jan 2009. ISSN 1573-4803.
- 80 KAYSSER, W. A.; PETZOW, G. Present state of liquid phase sintering. *Powder Metallurgy*, Taylor & Francis, v. 28, n. 3, p. 145–150, 1985.
- 81 BRITO, G. de; MEDEIROS, I.; F.MAGNER, K.; LOURENÇO, J. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó . *HOLOS*, 2007. ISSN 1518-1634. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=481549274019>>.
- 82 OMORI, M.; TAKEI, H. Pressureless sintering of sic. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 65, n. 6, p. c92–c92, 1982.
- 83 LEE, S.-H. Low temperature pressureless sintering of SiC using an aluminum borocarbide additive. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 9, p. 2746–2748, 2011. Disponível em: <<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2011.04688.x>>.
- 84 SILVA, M. V. d.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. *Cerâmica*, scielo, v. 60, p. 323 – 331, 09 2014. ISSN 0366-6913. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000300003&nrm=iso>.
- 85 ASTM. *ASTM C1326-13*: Standard test method for Knoop indentation hardness of advanced ceramics. [S.l.], 2018. 10 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/c1326-13r18>>.
- 86 ASTM. *ASTM C1327-15*: Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. [S.l.], 2019. 10 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/c1327-15r19>>.
- 87 ASTM. *ASTM B933-16*: Test Method for Microindentation Hardness of Powder Metallurgy (PM) Materials. [S.l.], 2016. 6 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/b0933-16>>.
- 88 QUITETE, E. B.; KAHN, H. Dureza knoop em rochas para revestimento: correlação com desgaste abrasivo. In: *Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste*. [S.l.]: UFPE/CETEM, 2002.
- 89 ABNT. *ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017*: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2017. 32 p.
- 90 ASTM. *ASTM E18-20*: Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials. [S.l.], 2018. 39 p. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/E18.htm>>.

- 91 BAHAAADDINI, M.; BAHARVANDI, H. R.; EHSANI, N.; KHAJEHZADEH, M.; TAMADON, A. Pressureless sintering of LPS-SiC ($\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) composite in presence of the B_4C additive. *Ceramics International*, v. 45, n. 10, p. 13536 – 13545, 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219308818>>.
- 92 FIVEN. *INFORMAÇÕES TÉCNICAS - Pó Densitec L*. Fiven, 2020. Dez. de 2020. Disponível em: <<https://www.fiven.com/products/sikar-technical/>>.
- 93 PRISTA, L.; ALVES, A.; MORGADO, R. *Pharmaceutical Tech., vol II*. [S.l.]: Foundation Calouste Gulbenkian, 1995.
- 94 SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; KLAUSS, P.; PAGGI, R. A.; OLIVEIRA, R. G.; LAGO, A. Rapid manufacturing of polyethylene parts with controlled pore size gradients using selective laser sintering. *Materials Research*, scielo, v. 10, p. 211 – 214, 06 2007. ISSN 1516-1439. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392007000200019&nrm=iso>.
- 95 SAMPAIO, J. A.; JUNIOR, H. D.; da SILVA, A. O. Moagem autógena: um estudo em escala piloto. In: . [S.l.]: CETEM/MCTI, 2007.
- 96 MARCONI. *MA350 / Moinho de Bola com Câmara Fechada*. Marconi, 2020. Dez. de 2020. Disponível em: <<http://www.marconi.com.br/produto/247/moinho-de-bola-com-camara-fechada>>.
- 97 WILLIAMS, J. C. The mixing of dry powders. *Powder Technology*, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 13–20, 1968.
- 98 ALONSO, M.; ALGUACIL, F. Dry and coating of powders. *Revista de metalurgia*, v. 35, p. 315–328, 1999.
- 99 NISHIHORA, R. K.; RACHADEL, P. L.; QUADRI, M. G. N.; HOTZA, D. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—a review. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 4, p. 988 – 1001, 2018. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221917307975>>.
- 100 ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C.; EVERETT, D.; HAYNES, J.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.; SING, K.; UNGER, K. Recommendations for the characterization of porous solids (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, De Gruyter, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.
- 101 MEYER, K.; LORENZ, P.; BÖHL-KUHN, B.; KLOBES, P. Porous solids and their characterization methods of investigation and application. *Crystal Research and Technology*, v. 29, n. 7, p. 903–930, 1994. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/crat.2170290702>>.
- 102 ABNT. *NBR 16661: Materiais refratários densos conformados - determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção*. Rio de Janeiro, 2017. 5 p.
- 103 NOVIYANTO, A.; YOON, D.-H. Metal oxide additives for the sintering of silicon carbide: Reactivity and densification. *Current Applied Physics*, v. 13, n. 1, p. 287 – 292, 2013. ISSN 1567-1739. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156717391200315X>>.

- 104 RAETHER, F.; AREFIN, M. L. Kinetic field approach to study liquid phase sintering of ZnO based ceramics. *Ceramics International*, v. 36, n. 4, p. 1429 – 1437, 2010. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884210000581>>.
- 105 SCHICK, C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 395, n. 6, p. 1589–1611, out. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>>.
- 106 MASAVANG, S.; ROUDAUT, G.; CHAMPION, D. Identification of complex glass transition phenomena by DSC in expanded cereal-based food extrudates: Impact of plasticization by water and sucrose. *Journal of Food Engineering*, v. 245, p. 43 – 52, 2019. ISSN 0260-8774. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877418304357>>.
- 107 GONÇALVES, D. C.; SALEIRO, G. T.; MATIAS, P. C.; GOMES, A. V.; RAMOS, V.; CAMPOS, J. B. B. d.; MELO, F. C. L. d.; LIMA, E. S. Microstructural characterization and influence of ceramography method on the microhardness of sintering agents added silicon carbide. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 20, p. 92–96, 2017.
- 108 SOUZA, D.; BRESSIANI, J.; GENOVA, L. Avaliação da resistência ao ataque Ácido de cerâmicas a base de si_3n_4 .
- 109 CHINN, R. *Ceramography: preparation and analysis of ceramic microstructures*. 2. ed. [S.l.]: ASM International, 2002. 211 p. ISBN 087170-770-5.
- 110 GOMES, A. V. *Comportamento balístico da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo*. Tese (Doutorado) — Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- 111 SUN, C.; LI, Y.; WANG, Y.; ZHU, L.; JIANG, Q.; MIAO, Y.; CHEN, X. Effect of alumina addition on the densification of boron carbide ceramics prepared by spark plasma sintering technique. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 40, n. 8, p. 12723–12728, set. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.121>>.
- 112 ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial parte ii: A compactação. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 6, p. 14–20, 2000. Disponível em: <<https://ceramicaindustrial.org.br/journal/ci/article/587657097f8c9d6e028b4634>>.
- 113 VITOR, P. A. M.; TOPOLSKI, D. K.; LIMA, A. N. C.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Preparação e caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução. *Cerâmica*, scielo, v. 62, p. 230 – 236, 09 2016. ISSN 0366-6913. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132016000300230&nrm=iso>.
- 114 OLIVEIRA, M.; NASCIMENTO, R.; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólita lpm-12 (tipo edi) utilizando resíduo do processamento do espodumênio como fonte alternativa de silício e alumínio. *Perspect, Erechim*, 2018.
- 115 KATO, T. Monte carlo study of quantitative electron probe microanalysis of monazite with a coating film: Comparison of 25 nm carbon and 10 nm gold at $E_0 = 15$ and 25

- keV. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 31, n. 2, p. 89–94, 2007. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1751-908X.2007.00852.x>>.
- 116 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*, Springer Science and Business Media LLC, v. 15, n. 7, p. 1709–1718, jul. 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf00550589>>.
- 117 PAN, Y.; BAPTISTA, J. Low-temperature sintering of silicon carbide with *Li₂O-Al₂O₃-SiO₂* melts as sintering aids. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 16, n. 11, p. 1221 – 1230, 1996. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221996000428>>.
- 118 BIESEKI, L.; MELO, V. R. M.; SOBRINHO, E. V.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Extração de lítio de amostras de β -espodumênio. *Cerâmica*, sciELO, v. 59, p. 557 – 562, 12 2013. ISSN 0366-6913. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132013000400011&nrm=iso>.
- 119 LI, S.; LUO, X.; ZHAO, L.; WEI, C.; GAO, P.; WANG, P. Crack tolerant silicon carbide ceramics prepared by liquid-phase assisted oscillatory pressure sintering. *Ceramics International*, v. 46, n. 11, Part B, p. 18965 – 18969, 2020. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220311780>>.
- 120 ZALD, M. N. The power and functions of boards of directors: A theoretical synthesis. *American Journal of Sociology*, University of Chicago Press, v. 75, n. 1, p. 97–111, jul. 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1086/224747>>.
- 121 GRANDE, T.; SOMMERSET, H.; HAGEN, E.; WIJK, K.; EINARSRUD, M.-A. Effect of weight loss on liquid-phase-sintered silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 80, n. 4, p. 1047–1052, 1997. Disponível em: <<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02945.x>>.
- 122 QI, G.; SPEAR, K.; PANTANO, C. Carbon-layer formation at silicon-carbide—glass interfaces. *Materials Science and Engineering: A*, v. 162, n. 1, p. 45 – 52, 1993. ISSN 0921-5093. Workshop on Interfaces in Composite Materials. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509390900293>>.
- 123 IZHEVSKYI, V.; GENOVA, L.; BRESSIANI, J.; BRESSIANI, A. Liquid phase sintered sic ceramics from starting materials of different grade. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 50, n. 315, p. 261–267, 2004.
- 124 GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas à base de *SiC : Al₂O₃ : Y₂O₃* com adição de polímeros precursores. *Cerâmica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 54, n. 329, p. 110–119, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0366-69132008000100016>>.
- 125 NASTIC, A.; MERATI, A.; BIELAWSKI, M.; BOLDUC, M.; FAKOLUJO, O.; NGANBE, M. Instrumented and vickers indentation for the characterization of stiffness, hardness and toughness of zirconia toughened al₂o₃ and SiC armor. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier BV, v. 31, n. 8, p. 773–783, ago. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.06.005>>.

- 126 KHODAEI, M.; YAGHOBIZADEH, O.; EHSANI, N.; BAHARVANDI, H. R.; DASHTI, A. The effect of TiO₂ additive on sinterability and properties of SiC-al₂O₃-y₂O₃ composite system. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 44, n. 14, p. 16535–16542, out. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.073>>.
- 127 LIU, Y.; CHEN, Z.; LIU, R.; ZHAO, J.; LIU, M. Preparation of SiC@al₂O₃-y₂O₃ core-shell nanoparticles by a slow precipitation method for dense SiC sintering. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 46, n. 15, p. 24504–24511, out. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.237>>.
- 128 FU, Q.-G.; PENG, H.; LI, H.-J.; WANG, J.; ZHU, Q. A gradient LMAS interlayer joint of SiC coated c/c composites to LAS glass ceramics. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 40, n. 1, p. 2461–2466, jan. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.021>>.
- 129 XUE, L. A.; CHEN, I.-W. A new SiC-whisker-reinforced lithium aluminosilicate composite. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 76, n. 11, p. 2785–2789, nov. 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04016.x>>.
- 130 YAŞAR, Z. A.; DELUCCA, V. A.; HABER, R. A. Influence of oxygen content on the microstructure and mechanical properties of SPS SiC. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 44, n. 18, p. 23248–23253, dez. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.195>>.
- 131 CLINTON, D.; MORRELL, R. Hardness testing of ceramic materials. *Materials Chemistry and Physics*, v. 17, n. 5, p. 461 – 473, 1987. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0254058487900964>>.

APÊNDICE A – PROPRIEDADES FÍSICAS (RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA)

Tabela A.1 – Propriedades físicas dos corpos verdes

Grupo M0						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Peso (g)	3,01	3,12	3,01	2,99	3,12	3,08
Altura (mm)	4,80	4,97	5,04	4,90	4,97	5,00
Diâmetro (mm)	20,15	20,17	20,14	20,20	20,16	20,16
Área (mm²)	318,88	319,52	318,57	320,47	319,20	319,20
volume (mm³)	1552,88	1568,76	1568,76	1531,86	1549,11	1552,34
Densidade (%)	59,30	59,21	58,25	57,60	59,29	58,24

Grupo M1						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Peso (g)	3,01	2,99	3,02	2,98	3,02	3,04
Altura (mm)	4,86	4,9	4,9	4,78	4,81	4,82
Diâmetro (mm)	20,17	20,19	20,19	20,20	20,25	20,25
Área (mm²)	319,52	320,16	320,16	320,47	322,06	322,06
volume (mm³)	1552,88	1568,77	1568,77	1531,87	1549,12	1552,34
Densidade (%)	58,63	57,72	58,09	58,82	58,83	59,23

Grupo M5						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Peso (g)	3,10	3,31	3,01	2,99	3,02	3,10
Altura (mm)	4,97	4,81	4,76	4,8	4,76	4,88
Diâmetro (mm)	20,18	20,16	20,19	20,18	20,19	20,18
Área (mm²)	319,84	319,21	320,16	319,84	320,16	319,84
volume (mm³)	1589,60	1535,38	1523,95	1535,23	1523,95	1560,82
Densidade (%)	59,07	65,43	59,88	58,99	59,98	60,25

Grupo M15						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Peso (g)	3,11	2,99	3,00	2,99	3,04	3,11
Altura (mm)	4,91	4,74	4,89	4,86	4,86	5,00
Diâmetro (mm)	20,19	20,17	20,17	20,16	20,20	20,19
Área (mm²)	320,16	319,52	319,52	319,21	320,47	320,16
volume (mm³)	1571,97	1514,54	1562,47	1551,34	1557,50	1600,78
Densidade (%)	60,52	60,33	58,80	59,04	59,77	59,47

Tabela A.2 – Propriedades físicas dos corpos sinterizados

Grupo M0

Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Peso (g)	2,7	2,8	2,79	2,68	2,8	2,76
Altura (mm)	4,05	4,08	4,11	3,92	4,10	4,13
Diâmetro (mm)	16,93	16,85	16,83	16,76	16,86	16,79
Área (mm ²)	225,11	222,99	222,46	220,62	223,25	221,41
volume (mm ³)	911,71	909,81	914,32	864,82	915,35	914,41
Densidade (%)	89,37	92,87	92,09	93,52	92,31	91,09

Grupo M1

Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Peso (g)	2,67	2,66	2,67	2,64	2,67	2,69
Altura (mm)	4,04	4,07	4,07	3,98	4,03	3,97
Diâmetro (mm)	16,75	16,73	16,73	16,74	16,62	16,65
Área (mm ²)	220,35	219,82	219,82	220,09	216,94	217,73
volume (mm ³)	890,23	894,69	894,69	875,96	874,29	864,39
Densidade (%)	90,59	89,80	90,14	91,03	92,24	94,00

Grupo M5

Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Peso (g)	2,62	2,65	2,54	2,53	2,55	2,61
Altura (mm)	4,08	4,09	3,92	3,95	4,00	4,08
Diâmetro (mm)	16,65	16,70	16,63	16,64	16,61	16,62
Área (mm ²)	217,73	219,04	217,21	217,47	216,69	216,95
volume (mm ³)	888,34	895,87	851,45	859,00	866,74	885,14
Densidade (%)	89,42	89,68	90,44	89,29	89,20	89,40

Grupo M15

Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Peso (g)	2,35	2,25	2,27	2,25	2,27	2,33
Altura (mm)	4,13	4,07	3,99	3,93	4,06	4,10
Diâmetro (mm)	16,77	16,75	16,7	16,7	16,71	16,44
Área (mm ²)	220,88	220,35	219,04	219,04	219,30	212,27
volume (mm ³)	912,23	896,84	873,97	860,83	890,37	870,32
Densidade (%)	78,83	76,77	79,48	79,99	78,02	81,93

Tabela A.3 – Retração e perda de massa

Dados do grupo M0						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
RL Altura	15,63	17,91	18,45	20,00	17,51	17,40
RL Diâmetro	15,98	16,46	16,43	17,03	16,37	16,72
Retração volumétrica	40,44	42,71	43,05	44,93	42,30	42,71
Perda de Massa	10,24	10,14	9,97	10,58	10,17	10,39

Dados do grupo M1						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
RL Altura	16,87	16,94	16,94	16,74	16,22	17,63
RL Diâmetro	16,96	17,14	17,14	17,13	17,93	17,78
Retração volumétrica	42,67	42,97	42,97	42,82	43,56	44,32
Perda de Massa	11,41	11,27	11,50	11,50	11,50	11,63

Dados do grupo M5						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
RL Altura	17,91	14,97	17,65	17,71	15,97	16,39
RL Diâmetro	17,49	17,16	17,63	17,54	17,73	17,64
Retração volumétrica	44,12	41,65	44,13	44,05	43,13	43,29
Perda de Massa	15,40	20,03	15,61	15,30	15,42	15,86

Dados do grupo M15						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
RL Altura	15,89	14,14	18,40	19,14	16,46	18,00
RL Diâmetro	16,94	16,96	17,20	17,16	17,28	18,57
Retração volumétrica	41,97	40,78	44,06	44,51	42,83	45,63
Perda de Massa	24,41	24,65	24,38	24,82	25,38	25,10

Tabela A.4 – ANOVA para retração linear em altura

C		7033,92				
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$	
Tratamentos	3	4,06	1,35	0,76	3,10	
Resíduo	20	35,48	1,773750833			
Total	23	39,53	-			

Tabela A.5 – ANOVA para retração linear em diâmetro

C		7085,38				
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$	
Tratamentos	3	3,87	1,29	7,37	3,10	
Resíduo	20	3,51	0,18			
Total	23	7,38	-			

Tabela A.6 – Teste de Tukey para retração linear em diâmetro

r	q	d.m.s
6	3,43	0,586
Diferença das médias		Comparação com d.m.s
M0 – M1	0,695	>
M0 – M5	1,140	>
M0 – M15	0,735	>
M1 – M5	0,445	<
M1 – M15	0,040	<

> diferença da média maior que o d.m.s há diferença estatística
 < diferença da média menor que o d.m.s não há diferença estatística

Tabela A.7 – ANOVA para retração volumétrica

C		44686,14			
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$
Tratamentos	3	1,79	0,60	0,36	3,10
Resíduo	20	32,71	1,64		
Total	23	34,49	-		

Tabela A.8 – ANOVA para perda de massa

C		5865,00			
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$
Tratamentos	3	765,21	255,07	273,63	3,10
Resíduo	20	18,64	0,93		
Total	23	783,85	-		

Tabela A.9 – Teste de Tukey para perda de massa

r	q	d.m.s
6	3,43	1,35
Diferença das médias		Comparação com d.m.s
M0 – M1	1,30	<
M0 – M5	5,21	>
M0 – M15	14,33	>
M1 – M5	3,91	>
M1 – M15	13,03	>

> diferença da média maior que o d.m.s há diferença estatística
 < diferença da média menor que o d.m.s não há diferença estatística

APÊNDICE B – DUREZA VICKERS E KNOOP

Tabela B.1 – Dados de dureza Vickers e Knoop

Grupo	Indentação	Vickers		Knoop	
		HV0,2	HV0,1	HK0,2	HK0,1
M0	I	1835	2311	1260 [#]	1158 [#]
	II	1940	1996	1536	1062
	III	2115	2311	1406	1051
	IV	2211	2214	1608	1484
	V	2425	2168	1469	1096
	VI	2245	2526	1482	1298
	VII	2146	2362	1973	1171
	VIII	2084	2533	1523	1283
	IX	2054	2236	1595	1198
	X	2025	2079	1565	1395
M1	I	2388	1844	1718	1971
	II	2544	2433	2014	2221
	III	2445	2937	1751	2121
	IV	2351	2780	1685	2029
	V	2464	2749	1876	2221
	VI	2279	2262	1751	2090
	VII	2503	2645	1895	2255
	VIII	2245	2470	2045	2563
	IX	2178	2780	1853	2187
	X	2211	2585	1855	2402
M5	I	2211	2214	1639 [#]	748 [#]
	II	2388	847 [*]	1639	1835
	III	2178	2415	1786	1861
	IV	2211	2214	1876	1690
	V	2351	2168	1895	1990
	VI	2211	2311	1786	1888
	VII	2245	2079	1768	1835
	VIII	2146	2168	1751	1760
	IX	2054	2123	1786	1835
	X	2245	2079	1768	1760

* indentação de descarte; # indentação em área clara

Tabela B.2 – ANOVA para dureza HV0,2

C	233631,23				
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$
Tratamentos	2	68820,27	34410,13	0,21	3,35
Resíduo	27	4329083,60	160336,43		
Total	29	4397903,87	-		

Tabela B.3 – ANOVA para dureza HV0,1

C	233631,23				
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$
Tratamentos	2	1191020,47	595510,23	5,52	3,35
Resíduo	27	2915334,50	107975,35		
Total	29	4106354,97	-		

Tabela B.4 – Teste de Tukey para dureza HV0,1

r	q	d.m.s
10	2,405	249,91
Diferença das médias	Comparação com d.m.s	
$ M0 - M1 $	341,5	>
$ M0 - M5 $	105,5	<
$ M1 - M5 $	447,0	>

> diferença da média maior que o d.m.s há diferença estatística
 < diferença da média menor que o d.m.s não há diferença estatística

Tabela B.5 – ANOVA para dureza HK0,2

C	233631,23				
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$
Tratamentos	2	496746,87	248373,43	13,56	3,35
Resíduo	27	494698,60	18322,17		
Total	29	991445,47	-		

Tabela B.6 – Teste de Tukey para dureza HK0,2

r	q	d.m.s
10	2,405	102,94
Diferença das médias		Comparação com d.m.s
M0 – M1	324,5	>
M0 – M5	247,5	>
M1 – M5	77,0	<

> diferença da média maior que o d.m.s há diferença estatística
 < diferença da média menor que o d.m.s não há diferença estatística

Tabela B.7 – ANOVA para dureza HK0,1

C	233631,23				
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$
Tratamentos	2	4865289,87	2432644,93	41,79	3,35
Resíduo	27	1571878,00	58217,70		
Total	29	6437167,87	-		

Tabela B.8 – Teste de Tukey para dureza HK0,1

r	q	d.m.s
10	2,405	183,50
Diferença das médias		Comparação com d.m.s
M0 – M1	1019,5	>
M0 – M5	650,5	>
M1 – M5	369,0	>

> diferença da média maior que o d.m.s há diferença estatística
 < diferença da média menor que o d.m.s não há diferença estatística

APÊNDICE C – DADOS DE DUREZA ROCKWELL

Grupo M0										
Indentação	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Dureza (HRA)	85	86	86	85	85	85	86	85	85	88
Média	85,6									
Grupo M1										
Indentação	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Dureza (HRA)	80	81	81	79	74	79	64	75	80	82
Média	77,5									
Grupo M5										
Indentação	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Dureza (HRA)	80	79	77	77	75	79	76	79	78	78
Média	77,8									
Grupo M15										
Indentação	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Dureza (HRA)	62	69	72	58	58	58	71	77	62	61
Média	64,8									

Tabela C.1 – ANOVA para dureza Rockwell

C	233631,23				
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{critico}$
Tratamentos	3	2223,67	741,22	37,86	2,87
Resíduo	36	718,10	19,95		
Total	39	2941,77	-		

Tabela C.2 – Teste de Tukey para dureza Rockwell

r	q	d.m.s
10	3,48	4,91
Diferença das médias		Comparação com d.m.s
M0 – M1	8,10	>
M0 – M5	7,80	>
M0 – M15	20,08	>
M1 – M5	0,30	<
M1 – M15	13,00	>

> diferença da média maior que o d.m.s há diferença estatística

< diferença da média menor que o d.m.s não há diferença estatística

APÊNDICE D – DIFRAÇÃO PÓS SINTERIZAÇÃO

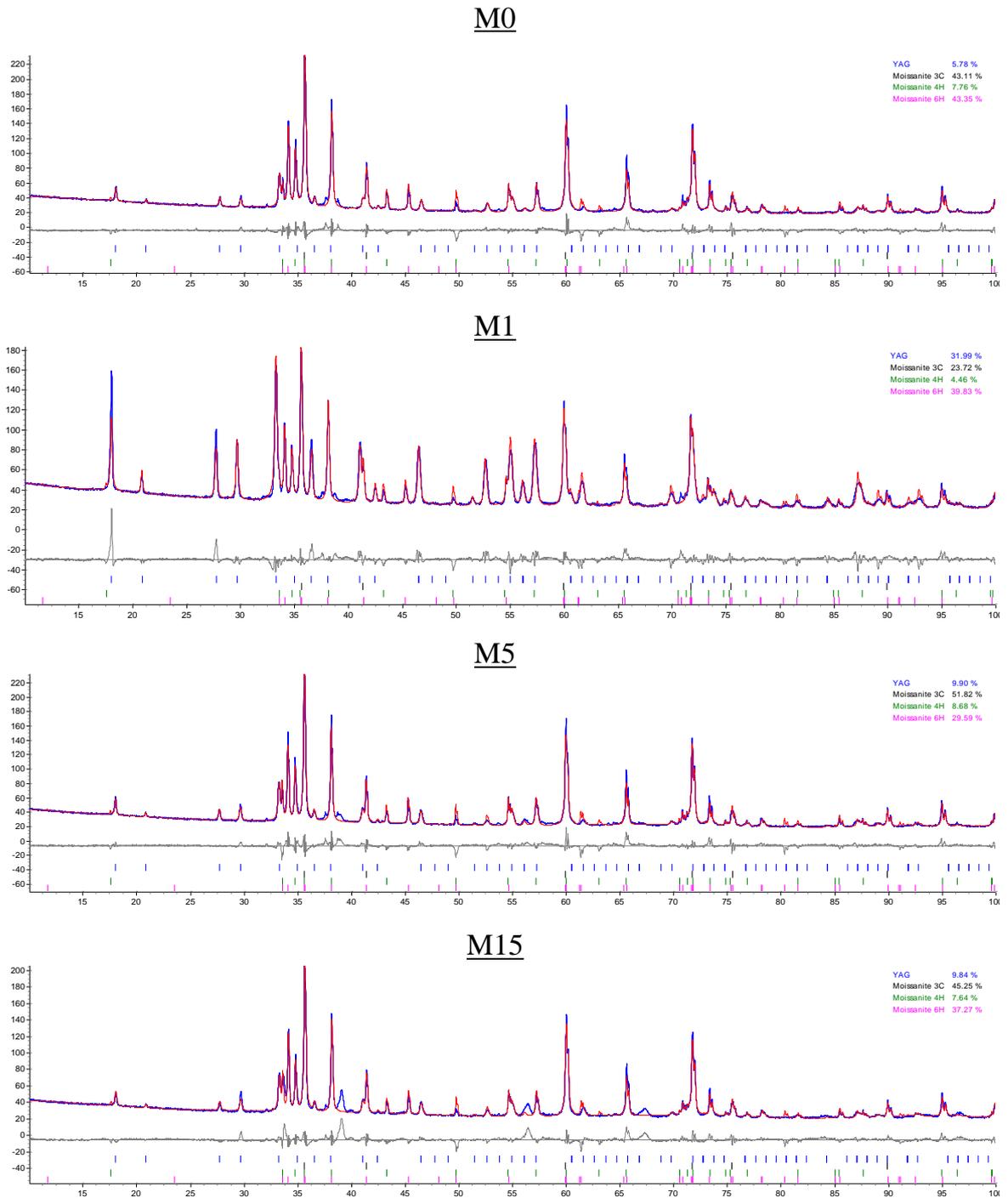


Figura D.1 – Difratomogramas dos corpos sinterizados