

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO DE CARBETO DE SILÍCIO  
SINTERIZADO VIA FASE LÍQUIDA

ROBERTA MONTEIRO DE MELLO

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia  
Nuclear - Materiais.

Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

SÃO PAULO

2016

Dedico esta tese aos meus pais Rosa e Roberto, base do meu desenvolvimento e,  
ao meu marido, Rogério, companheiro de todas as horas.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela infraestrutura e suporte laboratorial necessários.

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, pela oportunidade, orientação e por ser um exemplo de profissional, estimulando o meu desenvolvimento.

Aos profissionais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Glauson, Flávia, Celso, Renê, Nelson, Pedro, Luis, e Valter pela realização de ensaios, pelo tempo cedido e conhecimentos adquiridos.

Aos amigos Narayanna, Márcio, Thaís, Karolina, Tamiye, Kalan, Carola e Guilherme, pela ajuda, pelo apoio, pelo conhecimento compartilhado e acima de tudo pela amizade.

Ao meu marido Rogério, pela paciência, carinho, apoio e acima de tudo pelo incentivo desde o início.

A todos os colegas e amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

# RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO DE CARBETO DE SILÍCIO SINTERIZADO VIA FASE LÍQUIDA

Roberta Monteiro de Mello

## RESUMO

O comportamento dos materiais cerâmicos quanto à resistência ao choque térmico é um tema de grande interesse, devido às aplicações em que a confiabilidade frente a variações bruscas de temperatura é necessária. Neste trabalho foi estudado como a variação na proporção dos aditivos  $Y_2O_3:Al_2O_3$  e diferentes parâmetros no processamento do carbetto de silício sinterizado via fase líquida como, tipo e temperatura de sinterização, podem influenciar na resistência ao choque térmico deste material. As misturas foram preparadas com  $90\%SiC+10\%Y_2O_3:Al_2O_3$  em mol, variando as proporções molares dos óxidos entre 2:1 e 1:4, com e sem prévia reação dos aditivos. As misturas foram compactadas e sinterizadas em forno resistivo de grafite nas temperaturas de  $1750^\circ C$ ,  $1850^\circ C$  e  $1950^\circ C$  e, por prensagem a quente, a  $1750^\circ C$  e  $1850^\circ C$ , sendo avaliadas quanto à densificação. Após análise dos resultados preliminares, a sinterização sem pressão e as misturas com proporções 1:3 e 1:4 de  $Y_2O_3:Al_2O_3$  previamente reagidos foram selecionadas para o estudo da resistência ao choque térmico. Os ciclos térmicos foram realizados com aquecimento em temperaturas de  $600^\circ C$ ,  $750^\circ C$  e  $900^\circ C$  e resfriamento brusco em água em temperatura ambiente. A avaliação das amostras quanto à resistência ao choque térmico, feita por meio da determinação de módulo de elasticidade, porosidade, resistência à flexão e por análise microestrutural de trincas. As amostras sinterizadas na temperatura de  $1950^\circ C$  são as que apresentam o melhor desempenho em relação à resistência ao choque térmico, enquanto a variação na proporção  $Y_2O_3:Al_2O_3$  de 1:3 para 1:4 não altera significativamente esta propriedade. Nas condições utilizadas, a temperatura máxima de aplicação do SiC sinterizado via fase líquida deve ser limitada a  $750^\circ C$ , permitindo seu uso como trocadores de calor, rolamentos, mancais de bombas submersas, turbinas a gás e sensor de motores automotivos e aeronáuticos.

# THERMAL SHOCK RESISTANCE OF LIQUID PHASE SINTERED SILICON CARBIDE

**Roberta Monteiro de Mello**

## ABSTRACT

The behavior of ceramic materials towards thermal shock resistance is a topic of great interest, due to applications in which the reliability against sudden temperature variations is required. In this thesis, it was studied how the variation in the proportion of  $Y_2O_3:Al_2O_3$  additives and different parameters on the processing of liquid phase sintered silicon carbide may influence thermal shock resistance of this material. Samples were prepared with molar composition  $90\%SiC+10\%Y_2O_3:Al_2O_3$ , by varying oxides molar proportion between 2:1 and 1:4, with and without previous reaction of the additives. Mixtures were compacted and sintered in a resistive graphite furnace at 1750, 1850 and 1950°C, and by hot pressing at 1750 and 1850°C, and evaluated for densification. After analysis of the first results, pressureless sintering and the mixtures with proportions of 1:3 and 1:4 of previously reacted  $Y_2O_3:Al_2O_3$  were selected for the study of thermal shock resistance. Thermal cycles were performed by heating at temperatures of 600, 750 and 900°C and sudden cooling in water at room temperature. The evaluation of samples regarding thermal shock resistance was conducted by determination of elasticity modulus, porosity, flexural strength and microstructural analysis of the cracks. The samples sintered at 1950°C temperature are those that exhibit the best performance in relation to thermal shock resistance, while the variation in the proportions  $Y_2O_3:Al_2O_3$  from 1:3 to 1:4 do not significantly change this property. Under the conditions used, the maximum temperature for liquid phase sintered SiC application must be limited to 750°C, which allows its use as a component of heat exchanges, bearings, pump bearings, gas turbines and sensors of automotive and aeronautical engines.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	18
3	REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1	CARBETO DE SILÍCIO	19
3.2	SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA	22
3.2.1	SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA DO SIC	27
3.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS	31
3.3.1	DUREZA	31
3.3.2	MÓDULO DE ELASTICIDADE	32
3.3.3	RESISTÊNCIA À FLEXÃO	35
3.3.4	TENACIDADE À FRATURA	37
3.3.5	FRATURA DOS MATERIAIS	41
3.3.6	RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO	45
4	METODOLOGIA	54
4.1	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	54
4.1.1	MISTURAS SEM REAÇÃO PRÉVIA DOS ADITIVOS	54
4.1.2	MISTURAS COM REAÇÃO PRÉVIA DOS ADITIVOS	55
4.2	CHARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E MISTURAS	55
4.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	56
4.3.1	ANÁLISE TÉRMICA DILATOMÉTRICA	56
4.3.2	PRENSAGEM A QUENTE	56
4.3.3	SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO	57
4.4	CHARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS SINTERIZAÇÃO.	57
4.4.1	DENSIDADE E PERDA DE MASSA	57
4.4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	58
4.4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	58
4.4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA	60
4.4.5	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO MÉDIO DE GRÃO	60
4.5	CICLOS DE CHOQUE TÉRMICO	61
4.5.1	AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS CHOQUE TÉRMICO	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64

5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E MISTURAS	64
5.2	ENSAIO DILATOMÉTRICO	69
5.3	PRENSAGEM A QUENTE	76
5.4	SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO	78
5.4.1	DENSIDADE	78
5.4.2	PERDA DE MASSA	81
5.4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	84
5.4.4	MICROESTRUTURA	90
5.4.1	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE GRÃO	95
5.4.2	DUREZA	99
5.4.3	TENACIDADE À FRATURA	101
5.4.4	MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	102
5.5	AVALIAÇÃO DO MATERIAL APÓS CICLOS DE CHOQUE TÉRMICO	104
5.5.1	MÓDULO DE ELASTICIDADE	104
5.5.2	POROSIDADE E RESISTÊNCIA DE RUPTURA À FLEXÃO	115
5.5.3	ANÁLISE DE TRINCAS	119
6	CONCLUSÕES	131
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Distribuição da fase secundária de acordo com o ângulo diedro <sup>35</sup> .....	24
TABELA 2: Exemplos de aplicação do SiC e suas respectivas temperaturas de utilização.....	49
TABELA 3: Composições das misturas contendo 90% mol de SiC .....	54
TABELA 4: Área superficial (AS) e tamanho ( $D_{50}$ ) de partículas das matérias primas e misturas .....	64
TABELA 5: Densidade das amostras obtidas por prensagem a quente .....	78
TABELA 6: Densidade relativa das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.....	79
TABELA 7: Perda de massa das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.....	82
TABELA 8: Fases presentes nas amostras sinterizadas em três diferentes temperaturas de sinterização. ....	88
TABELA 9: Tamanho mínimo, médio e máximo de grão das amostras sinterizadas. ....	97
TABELA 10: Dureza das amostras sinterizadas a 1750, 1850 e 1950 °C. ....	100
TABELA 11: Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas .....	101
TABELA 12: Módulo de elasticidade das amostras após sinterização.....	102
TABELA 13: Variação de E/E0 de acordo com o número de ciclos térmicos aplicados a 600 °C ( $\Delta T=576$ °C).....	106
TABELA 14: Variação de E/E0 de acordo com o número de ciclos térmicos aplicados a 750 °C ( $\Delta T=726$ °C).....	109
TABELA 15: Variação de E/E0 de acordo com o número de ciclos térmicos aplicados a 900 °C ( $\Delta T=876$ °C).....	112
TABELA 16: Análise do módulo de elasticidade dos corpos de prova após o primeiro ciclo de choque térmico .....	114
TABELA 17: Variação da porosidade das amostras ao longo dos ciclos térmicos a 600, 750 e 900 °C ( $\Delta T = 576, 726$ e $876$ °C).....	116
TABELA 18: Resistência à flexão das amostras sinterizadas e após ciclos de choque térmico realizados a 600 °C ( $\Delta T = 576$ °C).....	117



TABELA 19: Resistência à flexão das amostras sinterizadas e após ciclos de choque térmico realizados a 750 °C ( $\Delta T = 726$ °C).....	117
TABELA 20: Resistência à flexão das amostras sinterizadas e após ciclos de choque térmico realizados a 900 °C ( $\Delta T = 876$ °C).....	117

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estruturas atômicas e cristalinas de diferentes politipos de SiC <sup>14</sup> .....	20
FIGURA 2: Representação esquemática dos politipos mais comuns do carbeto de silício: (A) cúbico (3C); (B) hexagonal 4H; (C) hexagonal 6H e (D) romboédrico 15R <sup>25</sup> . .....	21
FIGURA 3: Representação das etapas da sinterização via fase líquida <sup>33</sup> .....	23
FIGURA 4: Condições de molhamento do líquido no sólido, tendo: (A) boa condição de molhamento e (B) condição ruim de molhamento <sup>33</sup> .....	23
FIGURA 5: Relação entre a solubilidade do sólido ( $S_A$ ) no líquido ( $S_B$ ) e do líquido no sólido <sup>32</sup> .....	25
FIGURA 6: Esquema representativo da etapa de solução reprecipitação <sup>33</sup> .....	26
FIGURA 7: Esquema de indentação de dureza Vickers <sup>54</sup> .....	32
FIGURA 8: Diagrama esquemático tensão-deformação de acordo com a deformação elástica linear <sup>56</sup> .....	33
FIGURA 9: Esquema de aplicação de carga em três pontos para determinação resistência à flexão <sup>56</sup> .....	35
FIGURA 10: Esquema do ensaio de resistência à flexão: (A) três pontos e (B) quatro pontos.....	36
FIGURA 11: Modos de propagação de trincas. Modo I- abertura, Modo II- deslizamento, Modo III- rasgamento <sup>72</sup> .....	38
FIGURA 12: Exemplo de formação de trincas na impressão Vickers <sup>67</sup> .....	40
FIGURA 13: Tipos de trincas formadas na impressão Vickers <sup>69</sup> .....	40
FIGURA 14: Trinca elíptica na superfície e no interior de um corpo sob tração. A ponta da trinca é onde ocorre uma grande concentração de tensão <sup>56</sup> . .....	42
FIGURA 15: Representação esquemática dos três estágios de trinca de fadiga I - nucleação da trinca, II- propagação estável da trinca, III- propagação instável da trinca <sup>69</sup> .....	44
FIGURA 16: Esquema do comportamento da resistência em função da temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ) <sup>77</sup> . .....	46
FIGURA 17: Formação de trincas ao redor da indentação Vickers <sup>69</sup> .....	59
FIGURA 18: Exemplo de imagem processada para medição do tamanho de grão por meio do software Quantikov .....	61

FIGURA 19: Parâmetro para tratamento estatístico do programa Quantikov com base (A) no comprimento e (B) no diâmetro <sup>96</sup> .....	61
FIGURA 20: Distribuição granulométrica das matérias-primas. ....	64
FIGURA 21: Distribuição granulométrica das misturas sem reação prévia dos.....	65
FIGURA 22: Distribuição granulométrica das misturas FYAG, FY4, F1:3 e F1:4. ....	65
FIGURA 23: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das matérias-primas (A) SiC, (B) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (C) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	66
FIGURA 24: Difratoograma de raios X de SiC (pó). ....	67
FIGURA 25: Difratoograma de raios X de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pó). ....	68
FIGURA 26: Difratoograma de raios X do Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pó). ....	68
FIGURA 27: Difratoograma de raios X do material particulado proveniente da reação entre óxidos aditivos. ....	69
FIGURA 28: Retração linear das amostras tratadas a 1950 °C, 1 h de patamar. ....	70
FIGURA 29: Taxa de retração das amostras tratadas a 1950 °C. ....	70
FIGURA 30: Retração linear das amostras tratadas a 1850 °C, sem patamar. ....	71
FIGURA 31: Taxa de retração das amostras a 1850 °C, sem patamar. ....	71
FIGURA 32: Diagrama de fases binário do sistema ítria-alumina .....	74
FIGURA 33: Diagrama de fases ternário do sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e SiO <sub>2</sub> . ....	75
FIGURA 34: Diagrama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com alto teor de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>97</sup> .....	75
FIGURA 35: Microscopia eletrônica de varredura do material (F1:3) prensado a quente sem reação prévia dos óxidos aditivos.....	76
FIGURA 36: Microscopia eletrônica do material prensado a quente com reação prévia dos óxidos aditivos.....	77
FIGURA 37: Difratoogramas de raios X da amostra F2:1 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.....	84
FIGURA 38: Difratoogramas de raios X da amostra F1:1 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.....	85
FIGURA 39: Difratoogramas de raios X da amostra F1:2 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.....	85
FIGURA 40: Difratoogramas de raios X da amostra F1:3 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.....	86
FIGURA 41: Difratoogramas de raios X da amostra F1:4 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.....	86

FIGURA 42: Difractogramas de raios X da amostra FYAG sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C. ....	87
FIGURA 43: Difractogramas de raios X da amostra FY4 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.....	87
FIGURA 44: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas e polidas a 1950 °C: (A) F2:1; (B) F1:1; (C) F1:2 e (D) F1:3.....	90
FIGURA 45: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas e polidas: F1:3 (A)1750 °C; (B)1850 °C; (C)1950 °C; e F1:4 (D)1750 °C; (E)1850 °C; (F)1950 °C. ....	91
FIGURA 46: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas e polidas: FYAG (A)1750 °C; (B)1850 °C; (C)1950 °C; e FY4 (D)1750 °C; (E)1850 °C; (F)1950 °C .....	92
FIGURA 47: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas, fraturadas e atacadas com tetraborato de sódio FYAG (A) 1750 °C (B) 1850 °C; (C) 1950 °C; e FY4 (D) 1750 °C; (E) 1850 °C; (F) 1950 °C.....	94
FIGURA 48: Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FYAG a 1750 °C. ....	95
FIGURA 49: Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FY4 a 1750 °C.....	95
FIGURA 50: Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FYAG a 1850 °C. ....	95
FIGURA 51 Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FY4 a 1850 °C.....	95
FIGURA 52: Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FYAG a 1950 °C. ....	96
FIGURA 53 Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FY4 a 1950 °C.....	96
FIGURA 54: Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FYAG a 1750 °C. ....	96
FIGURA 55 Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FY4 a 1750 °C.....	96
FIGURA 56: Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FYAG a 1850 °C. ....	96
FIGURA 57 Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FY4 a 1850 °C.....	96
FIGURA 58: Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FYAG a 1850 °C. ....	97
FIGURA 59 Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FY4 a 1850 °C.....	97
FIGURA 60: Tamanho médio dos grãos de SiC nas amostras FYAG e FY4 em função da temperatura de sinterização. ....	98
FIGURA 61: Análise do fator de forma dos grãos de SiC das amostras FYAG e FY4 em função do aumento da temperatura.....	99

FIGURA 62: Comportamento do módulo de elasticidade e densidade da amostra FYAG sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950°C. ....	103
FIGURA 63: Comportamento do módulo de elasticidade e densidade da amostra FY4 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950°C.....	103
FIGURA 64: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com $\Delta T=576$ °C das amostras sinterizadas a 1750 °C.....	105
FIGURA 65: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com $\Delta T=576$ °C das amostras sinterizadas a 1850 °C.....	105
FIGURA 66: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com $\Delta T=576$ °C das amostras sinterizadas a 1950 °C.....	106
FIGURA 67: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com $\Delta T = 726$ °C das amostras sinterizadas a 1750 °C.....	108
FIGURA 68: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com $\Delta T = 726$ °C das amostras sinterizadas a 1850 °C.....	108
FIGURA 69: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com $\Delta T = 726$ °C das amostras sinterizadas a 1950 °C.....	109
FIGURA 70: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com $\Delta T = 876$ °C das amostras sinterizadas a 1750 °C.....	110
FIGURA 71: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com $\Delta T = 876$ °C das amostras sinterizadas a 1850 °C.....	111
FIGURA 72: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com $\Delta T = 876$ °C das amostras sinterizadas a 1950 °C.....	111
FIGURA 73: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas a 1750 °C após 1 ciclo térmico a 600 °C ( $\Delta T = 576$ °C). (A) FYAG e (B) FY4.....	120
FIGURA 74: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1750 °C após 50 ciclos térmicos a 600 °C ( $\Delta T = 576$ °C) (A) e (B) FYAG; (C) e (D) FY4. ....	120
FIGURA 75: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1750 °C após 1 ciclo térmico a 900 °C ( $\Delta T = 876$ °C) (A) e (B) FYAG; (C) FY4.....	121
FIGURA 76 Micrografias eletrônicas de varredura da amostra FY4 sinterizada a 1750 °C e rompida com 14 ciclos de 900 °C ( $\Delta T = 876$ °C) em vários aumentos, conforme áreas destacadas. ....	122

FIGURA 77: Exemplos de mecanismos de tenacificação ocorrido com o SiC aditivado com AlON <sup>17</sup> .....	123
FIGURA 80: Micrografia eletrônica de varredura de amostras sinterizadas a 1850 °C após 1 ciclo térmico a 600 °C ( $\Delta T = 576$ °C) (A) FYAG e (B) FY4. ....	123
FIGURA 81: Micrografia eletrônica de varredura de amostras sinterizadas a 1850 °C após 50 ciclos térmicos a 600 °C ( $\Delta T = 576$ °C) (A) e (B) FYAG; (C) e (D) FY4. ...	124
FIGURA 80: Trincas após choque térmico de amostras de SiC+Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a) propagação de trinca intergranular, com pequena deflexão de trincas, b) mecanismo de deflexão de trincas mais acentuado <sup>10</sup> . ....	124
FIGURA 83: Micrografias de amostras sinterizadas a 1850 °C após 1 ciclo térmico a 900 °C ( $\Delta T = 876$ °C) (A) e (B) FYAG; (C) e (D) FY4. ....	125
FIGURA 84: Micrografia eletrônica de varredura da amostra FYAG sinterizada a 1850 °C e rompida com 13 ciclos de 900 °C ( $\Delta T = 876$ °C) em vários aumentos, conforme áreas destacadas. ....	126
FIGURA 83: Trincas longas detectadas no ZrO <sub>2</sub> após 1 ciclo de choque térmico a 1600 °C <sup>130</sup> .....	126
FIGURA 84: Trincas mais curtas detectadas no composto $\alpha$ : $\beta$ -SiAlON:TiN após choque térmico a 600 °C <sup>131</sup> . ....	126
FIGURA 85: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 1 ciclo térmico a 600 °C ( $\Delta T = 576$ °C). (A) FYAG e (B) FY4. ....	127
FIGURA 86: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 50 ciclos térmicos a 600 °C (A) FYAG e (B) FY4. ....	127
FIGURA 87: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 1 ciclo térmico a 900 °C ( $\Delta T = 876$ °C). (A) FYAG e (B) FY4. ....	128
FIGURA 90: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 50 ciclos térmicos a 900 °C ( $\Delta T = 876$ °C) (A), (B) e (C) FYAG; (C), (D) e (F) FY4. ....	129

## 1 INTRODUÇÃO

Devido ao seu bom desempenho termomecânico, o carbetto de silício é um dos materiais cerâmicos não-óxidos mais utilizados<sup>1</sup>. O SiC tem predominância de ligações covalentes e baixo coeficiente de difusão, significando que, dificilmente é adquirida alta densificação sem a presença de aditivos, seja obtido por sinterização no estado sólido, seja por sinterização via fase líquida<sup>2</sup>.

As principais vantagens da sinterização via fase líquida em relação à sinterização no estado sólido são: economia gerada pela redução de temperatura, devido ao uso de aditivos adequados para formação de fase líquida e, muitas vezes, maior densificação do material<sup>2,3,4</sup>.

Dentre os possíveis óxidos aditivos,  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$  são os mais utilizados com o carbetto de silício, já que estão entre os que minimizam a decomposição do SiC durante a sinterização via fase líquida<sup>5</sup>. As reações que ocorrem durante o processo de sinterização via fase líquida do SiC podem gerar diferentes fases intergranulares residuais. Utilizando-se  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$  como aditivos, as fases mais comumente formadas são:  $Al_2Y_4O_9$ -YAM;  $Al_5Y_3O_{12}$ -YAG;  $YAlO_3$ -YAP e  $Y_2SiO_5$ , as quais alteram significativamente as propriedades mecânicas do material como dureza e tenacidade à fratura, em comparação ao SiC sinterizado no estado sólido<sup>6,7,8</sup>.

Considerando a resistência ao choque térmico e os parâmetros que influenciam essa propriedade como: tenacidade à fratura, densidade, módulo de elasticidade, entre outros<sup>9</sup>, a sinterização via fase líquida se mostra mais eficiente quando comparada à sinterização no estado sólido devido, entre outros fatores, a maior tenacidade à fratura, decorrente da utilização de aditivos e da microestrutura obtida<sup>8</sup>.

Cerâmicas como carbetto e nitreto de silício exibem alta resistência mecânica em temperaturas elevadas (até 1000 °C), baixo coeficiente de expansão e alta condutividade térmicas e, conseqüentemente, boa resistência ao choque térmico<sup>10,11</sup>. Variações rápidas de temperatura em materiais frágeis provocam tensões térmicas, que não podem ser aliviadas por deformação plástica,

ocasionando a formação e propagação de trincas e, conseqüentemente, falhas no material, por isso é fundamental o conhecimento das propriedades termomecânicas, visando prever o comportamento do material, conforme aplicação.

A resistência ao choque térmico do carbeto de silício é um tema de grande interesse devido às aplicações nas quais a confiabilidade é fundamental diante de variações bruscas de temperatura. Dentre estas, é possível destacar: turbinas a gás, ferramentas de corte, elementos de aquecimento elétrico, sensores de motores e refratários; sendo que, nestes casos, a temperatura de aplicação varia entre 600 e 2000 °C<sup>12,13,14,15,16</sup>.

É possível encontrar alguns estudos relacionados à resistência ao choque térmico de carbeto de silício sinterizado via fase líquida<sup>10,17,18,19,20,21</sup>, no entanto, na maioria dos casos, o SiC é utilizado como aditivo e não como componente principal<sup>17,18,19</sup>.

Nos estudos sobre a resistência ao choque térmico do SiC como componente principal, os objetivos foram distintos. Em um dos casos, o SiC+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado via fase líquida foi analisado quanto à adição de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em até 10%<sup>10</sup>. Em outro estudo<sup>20</sup>, o foco foi a avaliação do comportamento do SiC poroso (aproximadamente 36% de porosidade). A avaliação da resistência ao choque térmico do SiC também foi considerada tendo como foco a utilização de fibras<sup>21</sup>. Nestes estudos, não é feita uma relação entre a composição dos aditivos Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a temperatura de sinterização com a microestrutura e, conseqüentemente, com o comportamento termomecânico do SiC sinterizado via fase líquida, caracterizando o ineditismo deste trabalho.

O grau de danos e/ou degradação das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos submetidos a alterações significativas de temperatura é um fator essencial quando se deseja determinar a estimativa do ciclo de vida destes materiais. Para avaliação dos danos causados por choque térmico são adotados vários parâmetros em função do número de ciclos térmicos, como monitoramento do módulo elástico, comprimento de trincas pelo método de indentação, assim como a avaliação da porosidade e da resistência à flexão antes e após determinado número de ciclos térmicos<sup>9,10,12, 18</sup>.

Assim, neste estudo foi realizada a análise da densificação de SiC com diferentes processamentos, assim como a adição de proporções distintas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, visando avaliar a influência destas variáveis na microestrutura obtida e



consequentemente, na resistência ao choque térmico do  $\text{SiC}+\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para isso, a temperatura ( $\Delta T$ ) e o número de ciclos foram previamente fixados e o acompanhamento do desempenho do material, antes e após ciclos pré-determinados de choque térmico, foi feito por meio de medidas de módulo de elasticidade, resistência à flexão, porosidade, assim como, pela análise das trincas formadas.

## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho de doutorado é avaliar a resistência ao choque térmico do carbetto de silício sinterizado via fase líquida, já que esta é uma propriedade muito requerida em diversas aplicações tecnológicas, analisando a influência do processamento, da temperatura de sinterização, da variação na proporção dos óxidos aditivos  $Y_2O_3:Al_2O_3$  e conseqüentemente, da microestrutura obtida.

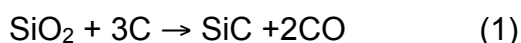
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Carbeto de silício

O carbeto de silício (SiC) foi descoberto acidentalmente por Acheson em 1891, ao tentar sintetizar diamante. Após a descoberta, o SiC começou a ser produzido por síntese carbotérmica em forno resistivo conhecido como processo de Acheson<sup>22</sup>.

Atualmente, a principal rota de produção do SiC ainda é realizada por reação carbotérmica. Neste processo, as matérias-primas são carregadas em fornos que possuem eletrodos de grafite, por onde há passagem de corrente elétrica. As matérias-primas utilizadas para fabricação de SiC comercial são o coque e o quartzo, ou areia silicosa. Além das matérias-primas, são adicionados serragem e cloreto de sódio para, respectivamente, facilitar a liberação do monóxido de carbono produzido durante a reação e eliminar impurezas na forma de cloretos metálicos voláteis<sup>23</sup>.

O processo de queima, com duração entre 32 e 40 horas, alcança temperaturas acima de 2400 °C. A reação de formação do SiC (1) é altamente endotérmica até 1500 °C, por isso é necessária a utilização de temperaturas acima de 2000 °C na síntese deste material para a obtenção de uma alta taxa de produção<sup>22</sup>.



Após resfriamento, o material é separado de acordo com as fases presentes ( $\beta$ -SiC ou  $\alpha$ -SiC). Em baixas temperaturas (1500 °C - 2000 °C), tem-se normalmente a formação do carbeto de silício tipo  $\beta$ , enquanto que em altas temperaturas (2000 °C - 2600 °C), ocorre a formação do  $\alpha$ -SiC, ou seja, quanto mais próximo dos eletrodos, maior a presença de  $\alpha$ -SiC. Após separação física, o SiC é beneficiado por meio de moagem, peneiramento e separação magnética de impurezas<sup>23,24</sup>.

O SiC é formado por ligações predominantemente covalentes, o que lhe confere propriedades, como: baixa massa específica, alto módulo de elasticidade, condutividade térmica relativamente alta, altas resistências à abrasão, à corrosão e mecânica em altas temperaturas<sup>25,26</sup>. As características singulares do carbeto de silício permitem que ele seja utilizado em diversas aplicações estruturais, como, câmaras de combustão, bocal de foguete, refratário, cadinho, mobília de fornos, elementos de aquecimento, rolamentos, trocadores de calor, componentes para engenharia automotiva, ferramentas de corte e aplicações na área nuclear, como por exemplo: parede de reatores termonucleares, componentes estruturais avançados para fissão ou fusão e semicondutor de detectores de radiação nuclear<sup>27,28,29</sup>.

A unidade básica de construção da estrutura cristalina do SiC é baseada em um arranjo tetraédrico, onde os átomos de carbono (C) estão no centro e os de silício (Si) estão nos vértices ou vice-versa (FIG.1). As camadas polares idênticas de  $\text{Si}_4\text{C}$  (ou  $\text{SiC}_4$ ) são continuamente empilhadas e a permutação de seqüências de empilhamento permite um número infinito de diferentes ordenações unidimensionais (politipos) sem variação na estequiometria. A seqüência de empilhamento das referidas configurações define a estrutura do material, em que a unidade básica é a seqüência mais curta de formação dos politipos.

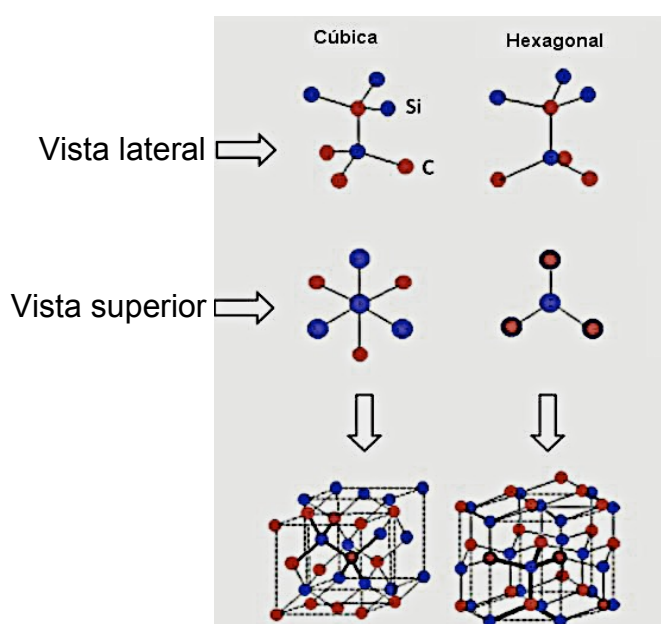


FIGURA 1: Estruturas atômicas e cristalinas de diferentes politipos de SiC<sup>14</sup>.

Os politipos de carbeto de silício são identificados por uma combinação de letras e números. Os números indicam a quantidade de camadas empilhadas (3, 6, 15) e as letras indicam se o politipo possui estrutura cúbica (C), hexagonal (H) ou romboédrica (R), como por exemplo: 3C, 4H, 6H e 15R, sendo estes, os mais comumente encontrados. A estrutura cúbica (3C) é denominada fase  $\beta$ -SiC e os vários politipos hexagonais e romboédricos, fase  $\alpha$ -SiC<sup>25,30</sup>.

A estrutura cúbica é formada pelo empilhamento sucessivo de duplas camadas paralelas. As diversas modificações hexagonais e romboédricas podem ser derivadas da estrutura cúbica pela rotação das duplas camadas em orientações paralelas e antiparalelas<sup>25</sup>, conforme (FIG.2).

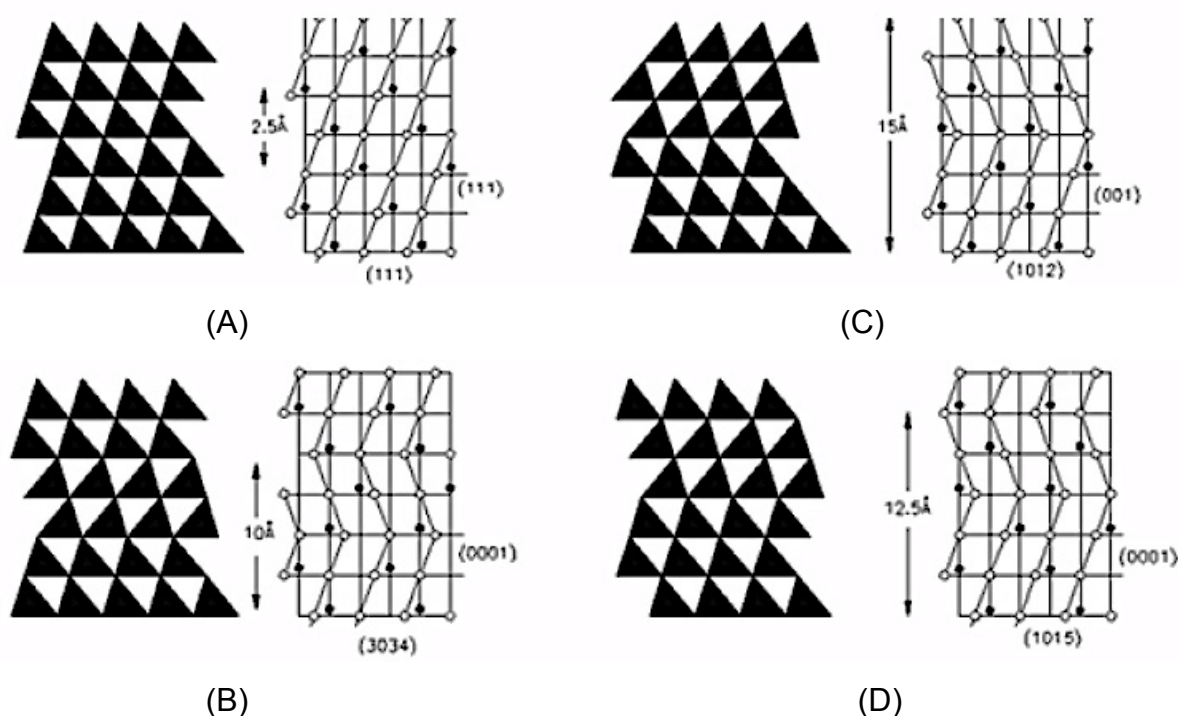


FIGURA 2: Representação esquemática dos politipos mais comuns do carbeto de silício: (A) cúbico (3C); (B) hexagonal 4H; (C) hexagonal 6H e (D) romboédrico 15R<sup>25</sup>.

A utilização de  $\alpha$ -SiC como material de partida no processo de sinterização gera uma microestrutura mais fina e equiaxial em comparação à obtida quando utiliza-se  $\beta$ -SiC, devido a estabilidade do  $\alpha$ -SiC em altas temperaturas. Já o uso de  $\beta$ -SiC como matéria-prima resulta em amostras com grãos maiores e mais alongados, devido a transformação da fase  $\beta$  para  $\alpha$ <sup>31</sup>.

A diferença de microestrutura pode influenciar nas propriedades do material sinterizado, pois grãos menores e mais equiaxiais provenientes do  $\alpha$ -SiC,

de maneira geral, favorecem o aumento da resistência à flexão, enquanto grãos maiores e mais alongados tendem a aumentar a tenacidade à fratura<sup>4</sup>.

Para obter a densificação do SiC é possível utilizar-se da sinterização no estado sólido ou via fase líquida. As principais vantagens da sinterização via fase líquida são<sup>25,35,32,33</sup>:

- Aumento da taxa de densificação pela ação de forças de capilaridade e redução do atrito entre as partículas sólidas;
- A fase líquida formada por meio da fusão de óxidos aditivos aumenta a velocidade de sinterização, sendo possível a obtenção de um material com boa densificação em menor temperatura.
- Produção de componentes com alta tenacidade à fratura, decorrente da microestrutura com grãos maiores e mais alongados.
- A obtenção de propriedades mecânicas, de acordo com a aplicação pretendida, é possível por meio de controle de variáveis como: quantidade e proporção dos aditivos, temperatura e tempo de sinterização,<sup>7,8,34</sup>.

### 3.2 Sinterização via fase líquida

A sinterização via fase líquida é importante para materiais com predominância de ligações covalentes e baixa taxa de difusão<sup>35</sup>, como por exemplo, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, AlON e BN. O processo de sinterização via fase líquida pode ser dividido em três etapas: rearranjo, solução-precipitação e coalescimento dos grãos<sup>35</sup>, conforme FIG.3.

Rearranjo: Com o aumento da temperatura no processo de sinterização, há formação da fase líquida proveniente da fusão dos aditivos utilizados. A etapa do rearranjo é rápida, ocorrendo nos primeiros minutos após a formação do líquido. Esta fase está relacionada com o ângulo diedro, que é definido como a relação entre a energia de contorno de grão e a da interface sólido-líquido ou sólido-vapor<sup>2,33,35</sup>.

O ângulo diedro varia de 0° a 180° e quanto menor for seu valor, melhor será a permeabilidade do líquido nos contornos de grãos. Na FIG.4 estão representadas as condições de molhamento em função do ângulo. Para obtenção de um baixo ângulo é necessário que a energia interfacial sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ) seja muito menor que a energia sólido-sólido ( $\gamma_{ss}$ )<sup>33,35</sup> (TAB.1).

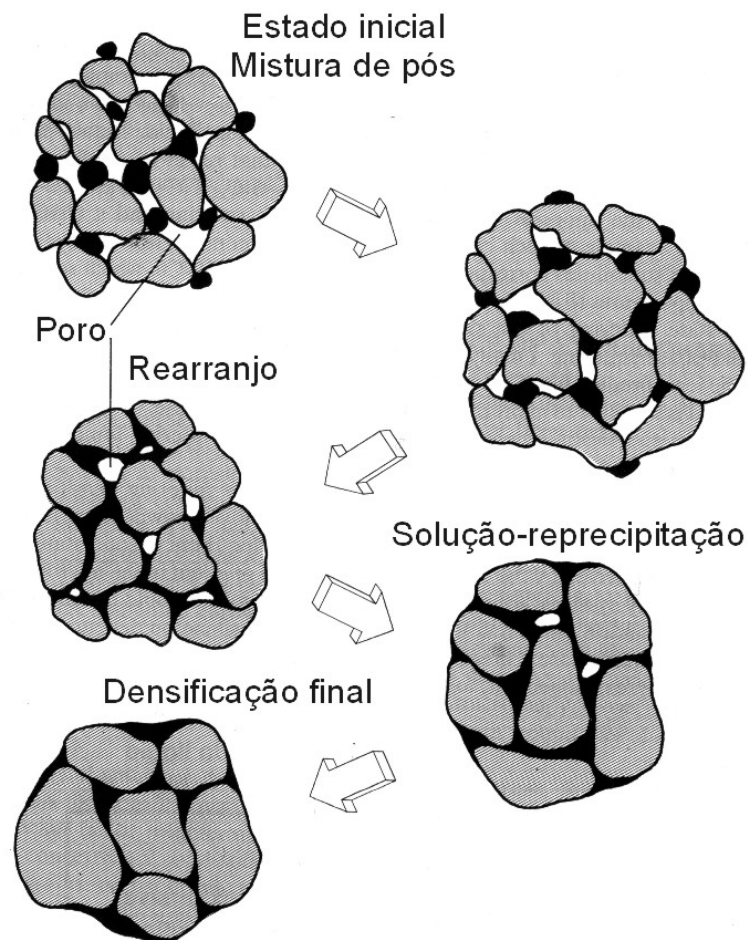


FIGURA 3: Representação das etapas da sinterização via fase líquida<sup>33</sup>

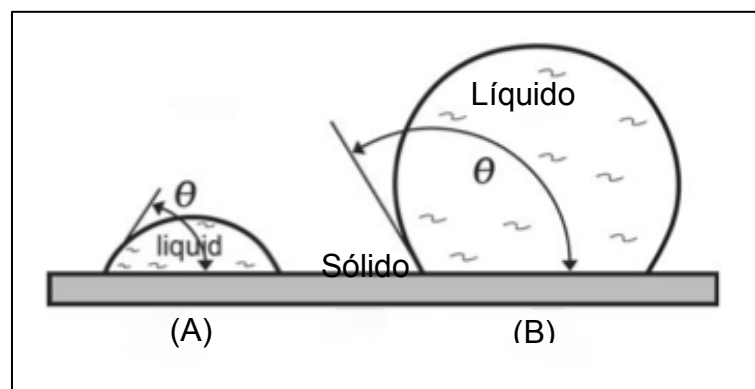


FIGURA 4: Condições de molhamento do líquido no sólido, tendo: (A) boa condição de molhamento e (B) condição ruim de molhamento<sup>33</sup>.

TABELA 1: Distribuição da fase secundária de acordo com o ângulo diedro<sup>35</sup>.

Razão $\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$	Ângulo diedro $\theta$	Distribuição da fase secundária
$\geq 2$	$0^\circ$	Todos os grãos separados por fase líquida
$3^{1/2} - 2$	$0^\circ - 60^\circ$	Esqueleto contínuo ao longo dos grãos formando prismas aproximadamente triangular na intersecção de 3 grãos.
$1 - 3^{1/2}$	$60^\circ - 120^\circ$	Penetração parcial nos pontos triplos sem rede contínua
$\leq 1$	$\geq 120^\circ$	Isoladas, tendendo a esferas

Um bom molhamento faz com que as tensões capilares atuem de modo que o líquido se distribua entre as partículas sólidas e os pequenos poros, favorecendo o contato entre estas partículas, minimizando a energia superficial do sistema e promovendo a densificação, já que as partículas se reempacotam com um número de coordenação maior, promovendo a retração linear<sup>3,35</sup>. Esta densificação depende do tamanho e forma do pó de partida, assim como da quantidade e viscosidade da fase líquida<sup>35</sup>.

Solução-precipitação: Nesta etapa ocorre a dissolução de uma parte da fase sólida na fase líquida, a qual é transportada por difusão através do líquido, supersaturando-o e reprecipitando. Este processo está diretamente relacionado com a solubilidade do sólido no líquido. Para que a densificação seja favorecida, o ideal é que a solubilidade do sólido no líquido seja maior do que a do líquido no sólido, já que a taxa de densificação depende da transferência de massa através do líquido. Se a solubilidade do sólido no líquido for baixa, ocorre o aparecimento de poros no local onde se encontra a fase líquida, comprometendo a densificação, conforme FIG.5<sup>32,33</sup>.

Esta etapa é caracterizada pela densificação e por crescimento de grãos (FIG.6). Estes processos ocorrem simultaneamente e podem ser acompanhados pela acomodação do formato de grãos e o preenchimento dos poros residuais pelo líquido<sup>35,33</sup>. A quantidade de fase líquida pode influenciar diretamente na microestrutura do material após sinterização, pois quanto maior a quantidade de líquido, maior a tendência de se obter grãos com formato arredondado. Já com a diminuição da fase líquida, os grãos tendem a desenvolver faces planas e assumem a forma de um poliedro, dependendo da diferença de energia entre os planos<sup>3</sup>.



Coalescência: esta é a etapa final do processo de sinterização via fase líquida, na qual ocorre crescimento de grãos resultante do processo de coalescência. Os grãos podem coalescer por difusão no estado sólido ou difusão através de uma fina camada de líquido<sup>3,35</sup>.

A força motriz para este processo é a diminuição da energia livre, juntamente com a redução da área de contorno de grãos. Esta etapa ocorre sem alterar significativamente a densificação<sup>35</sup> e é caracterizada também pelo isolamento e arredondamento dos poros, os quais normalmente estão localizados nos contornos de grãos, já que são removidos por transporte de massa. O transporte ocorrido nos contornos de grãos é maior que o transporte por volume dos grãos<sup>35,36</sup>.

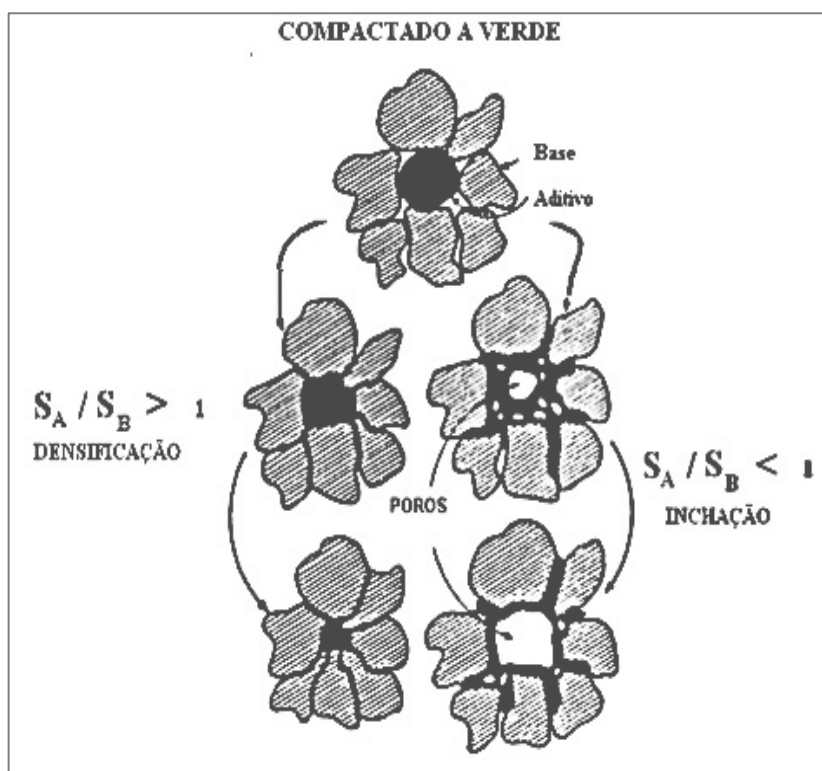


FIGURA 5: Relação entre a solubilidade do sólido ( $S_A$ ) no líquido ( $S_B$ ) e do líquido no sólido<sup>32</sup>.

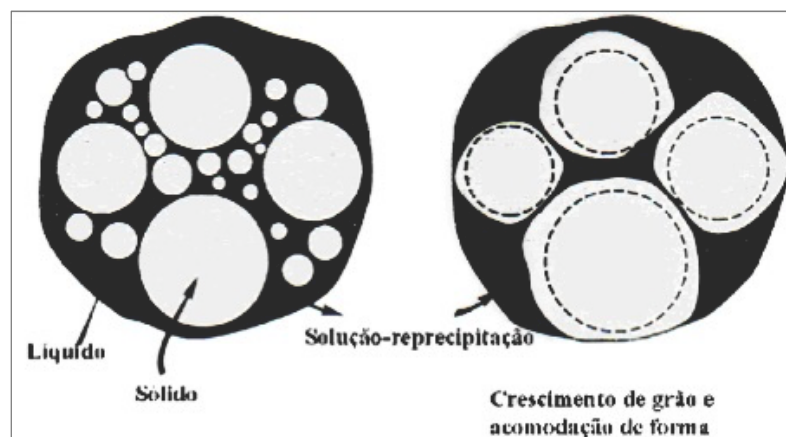


FIGURA 6: Esquema representativo da etapa de solução reprecipitação<sup>33</sup>.

Em relação ao processo de densificação, três mecanismos são considerados:

➤ Densificação por achatamento de contato: nos pontos de contato intergranulares, a solubilidade é maior do que em outras superfícies sólidas, pois forças capilares atrativas promovem o molhamento pelo líquido. Esta diferença de solubilidade (ou potencial químico) faz com que a dissolução do sólido ocorra nos pontos de contato, sendo transportado e reprecipitado fora destes pontos, permitindo a aproximação dos centros sob a ação da força de tensão superficial<sup>3</sup>.

➤ Densificação acompanhada por Ostwald Ripening: quanto menor o grão, maior a solubilidade, ou seja, grãos menores são dissolvidos, precipitando sobre grãos maiores. Estimativas teóricas das taxas de retração devido ao mecanismo Ostwald Ripening são difíceis, no entanto, observações experimentais mostram que o mecanismo é dominante na terceira etapa (coalescência)<sup>3</sup>.

➤ Difusão no estado sólido: Este mecanismo também é característico da terceira etapa da sinterização, já que o coalescimento de grãos pode ocorrer por uma fina camada intermediária de líquido ou por difusão no estado sólido, que ocorre através dos contornos de grãos<sup>3,32</sup>.

A modificação de apenas uma variável na sinterização via fase líquida pode alterar as características do material. A utilização de diferentes proporções de aditivos  $Y_2O_3:Al_2O_3$  na sinterização do  $Si_3N_4$ , por exemplo, pode alterar a viscosidade do líquido formado, o processo de solução-reprecipitação, bem como, as transformações de fases, influenciando diretamente na densificação, no

crescimento de grãos e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas do material obtido<sup>7,34,37</sup>.

### 3.2.1 Sinterização via fase líquida do SiC

O interesse na sinterização via fase líquida para o carbetos de silício tem crescido continuamente, pois a fase líquida formada, por meio da fusão de óxidos aditivos, aumenta a velocidade de sinterização, sendo possível a obtenção de um material com boa densificação em menor temperatura (entre 1750 e 2000 °C), em comparação com a sinterização do SiC no estado sólido, que normalmente ocorre acima de 2000 °C<sup>38,39,40</sup>.

Entender a influência das variáveis do processo de sinterização via fase líquida, assim como das fases formadas, tanto na densificação quanto nas propriedades mecânicas do SiC, tem sido tema de vários estudos, sendo que este é um assunto ainda não completamente fundamentado<sup>6,7,8,40</sup>.

Negita<sup>5</sup>, por meio de estudo termodinâmico, determinou a probabilidade de reações químicas entre o SiC e vários óxidos utilizados como aditivos, na faixa de temperatura de 2027 °C a 2127 °C, obtendo-se como mais estáveis: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> e alguns óxidos de terras raras, dentre os vinte e sete óxidos pesquisados. Estes óxidos foram considerados mais estáveis porque não reagem com o SiC para formar outros compostos durante a sinterização, diferentemente de outros como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Em estudo mais recente, Noviyanto e Yoon<sup>41</sup> analisaram a utilização de diversos óxidos como aditivos, verificando que alguns destes, como: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>, reagem com o SiC, formando carbetos e silicatos com o metal correspondente, enquanto os óxidos Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO, se apresentam mais estáveis, confirmando os estudos de Negita<sup>5</sup>.

Dentre os possíveis óxidos aditivos, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estão entre os mais utilizados na sinterização via fase líquida do SiC. De acordo com a literatura<sup>5,40,42,43,44,45</sup>, utilizando Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é possível a obtenção de resultados tão bons ou melhores em comparação a utilização de outros aditivos como: BaO, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e AlN.

Apesar de se apresentarem mais estáveis, o uso de óxidos metálicos como aditivo de carbetos de silício sinterizado via fase líquida, ainda gera uma perda

de massa proveniente da formação de espécies gasosas. Para minimizar esta perda, durante a sinterização, utiliza-se a convencionalmente chamada cama de pó em torno do SiC a ser sinterizado<sup>25</sup>. A cama de pó é um particulado formado pela mistura de componentes iguais ou semelhantes ao material que se deseja sinterizar, já que esta não deve reagir e nem contribuir para o aumento de massa do material sinterizado. Essa cama gera pressão parcial de gases suficiente para diminuir o escape de aditivos, auxiliando na densificação<sup>45,46</sup>.

A formação de fase líquida em compostos contendo SiC possibilita a solução-reprecipitação e, durante o resfriamento, o líquido se solidifica formando fases amorfas e/ou cristalinas. As fases comumente formadas, utilizando-se  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$  são:  $Al_2Y_4O_9$ -YAM;  $Al_5Y_3O_{12}$ -YAG;  $YAlO_3$ -YAP;  $Y_2SiO_5$ . Estas fases presentes entre os contornos de grão e nos pontos triplos alteram fortemente as propriedades mecânicas em relação ao material sinterizado no estado sólido<sup>4,21</sup>.

As propriedades mecânicas do SiC sinterizado via fase líquida dependem de algumas características como: quantidade, composição e como são distribuídas as fases secundárias presentes (amorfas e/ou cristalinas), assim como o formato e tamanho dos grãos de SiC. Estas características podem ser determinadas por meio do controle de variáveis de sinterização como: tipo e quantidade de aditivos, taxa de aquecimento, temperatura, atmosfera, patamar de sinterização, entre outros<sup>7,8,40,47</sup>.

A quantidade de aditivos necessária para uma boa densificação varia entre 5 e 20% em massa<sup>8,10</sup>, porém é fundamental a análise da influência do tipo e quantidade de aditivos nas demais propriedades requeridas para o SiC. De acordo com Gonzalez et al.<sup>8</sup>, a alteração da quantidade de aditivos de 20% para 5%, diminuindo a quantidade de fase secundária formada, proporciona maior densificação (96% para 98% DT) e dureza do material (de 15 GPa para 24 GPa). No entanto, a diminuição da fase secundária, dificulta o crescimento de grãos e consequentemente, diminui a tenacidade à fratura de 2,6  $MPa.m^{1/2}$  para 1,4  $MPa.m^{1/2}$ .

Apesar de a quantidade de aditivos exercer grande influência nas propriedades do SiC, as condições de sinterização também interferem significativamente pois, ainda considerando Gonzalez et al.<sup>8</sup>, verifica-se que o aumento de patamar de 2 para 5 horas, mantendo constante a proporção de aditivo (20%), gera um aumento no tamanho de grão, aumentando, assim, a tenacidade e diminuindo a dureza.

As atmosferas comumente empregadas durante a sinterização do SiC via fase líquida são nitrogênio e argônio. Quando a atmosfera de nitrogênio é utilizada, átomos deste gás são incorporados ao líquido formado, aumentando a viscosidade, diminuindo o molhamento e dificultando a solubilidade do sólido<sup>37</sup>, o que torna a atmosfera de argônio mais recomendável para maior densificação. De acordo com Izhevskiy et al.<sup>2</sup>, esta interferência causada pela atmosfera de nitrogênio é mais significativa na presença de  $Y_2O_3$ , pois o líquido contendo este óxido já se apresenta normalmente mais viscoso<sup>34</sup>.

De acordo com a literatura<sup>47,48</sup>, também é possível verificar que a atmosfera de argônio, apesar de favorecer a densificação em comparação com a de nitrogênio, seu uso é recomendável para um máximo de 1 hora de patamar, quando se deseja obter um material de alta dureza. O aumento do tempo de sinterização sob atmosfera de argônio favorece o crescimento de grãos mais significativamente do que em atmosfera de nitrogênio, diminuindo o número de pontos triplos formados e aumentando a concentração de fases secundárias nestes pontos. Estas mudanças na microestrutura contribuem para a diminuição da dureza, pois fases secundárias, como YAG e YAM, apresentam menor dureza que o carbeto de silício<sup>47,49</sup>.

A diminuição da dureza do material não ocorre apenas pelo aumento do tamanho de grão, mas também pela dureza específica das fases secundárias obtidas em cada atmosfera (Ar e  $N_2$ ). No estudo de Lopez et al.<sup>48</sup>, foi alterado o tempo de patamar em atmosfera de Ar e  $N_2$ , utilizando-se a fase YAG pré-reagida como aditivo e temperatura de sinterização de 1950 °C. Foi verificado que, com o aumento do patamar, há uma diminuição da dureza das fases secundárias obtidas em atmosfera de argônio. Esta alteração ocorre porque o líquido obtido em atmosfera de  $N_2$  apresenta maior viscosidade e refratariedade, aumentando a estabilidade em altas temperaturas, mantendo constante a composição química das fases secundárias. Já o líquido formado em atmosfera de argônio, devido a menor estabilidade química, sofre degradação, o que altera a composição química da fase YAG e, assim, diminuindo a dureza do SiC sinterizado com o aumento de patamar<sup>37,48</sup>.

É possível realizar a densificação do carbeto de silício via fase líquida por vários processos, sendo os mais comuns: sinterização convencional (sem pressão) em forno resistivo de grafite, prensagem a quente (HP) e prensagem isostática a quente (HIP), sendo os dois primeiros aplicados neste trabalho.

Alguns comparativos entre estes dois métodos já foram realizados<sup>6,50,51</sup>, sendo que a densidade do material obtido por prensagem a quente, em geral, é maior do que a do material sinterizado sem pressão. De acordo com Can et al.<sup>6</sup>, o processo de sinterização pelo método convencional é mais suscetível à vaporização de óxidos voláteis, inclusive do SiO<sub>2</sub> presente na superfície do SiC, gerando uma diminuição na quantidade de líquido formado e na taxa de difusão, o que diminui a densificação do material.

Outro fator considerado é que na prensagem a quente, enquanto a temperatura promove o aumento do transporte de material, a pressão intensifica ainda mais este transporte, por deformação plástica e deslizamento de partículas inteiras, facilitando a difusão dos átomos do sólido na fase líquida e o preenchimento dos pontos tripos, aumentando a densificação do material<sup>3,52</sup>

O material sinterizado sem pressão, em geral, apresenta maior tenacidade à fratura e menor dureza em comparação ao material sinterizado por prensagem a quente<sup>8,50</sup>, devido a:

➤ O material sinterizado sem pressão, em geral, possui microestrutura com grãos mais alongados, proporcionando um aumento na tenacidade à fratura em virtude do mecanismo de deflexão de trincas<sup>50</sup> (ver item 3.3.4). Apesar de ser mais característico da sinterização sem pressão, a obtenção de grãos mais alongados pode ser favorecida também na prensagem a quente pelo aumento da temperatura e/ou do patamar<sup>8</sup>.

➤ A maior densificação obtida pelo material prensado à quente e a obtenção de uma microestrutura mais uniforme e, normalmente, com grãos menores quando comparada à sinterização sem pressão, favorece o aumento da dureza do material<sup>6</sup>.

Considerando a resistência ao choque térmico, objetivo deste estudo, não é possível determinar, baseando-se apenas nos estudos comparativos entre a sinterização sem pressão ou por prensagem a quente<sup>8,50,51</sup>, qual seria o melhor processamento. Quanto maior a tenacidade à fratura, maior a resistência ao choque térmico, indicando que a sinterização sem pressão seria mais recomendada. Em contrapartida, a densificação deve ser a maior possível, pois baixas densidades podem prejudicar a condutividade térmica do material, propriedade relacionada à resistência ao choque térmico, o que colocaria a prensagem a quente como a mais indicada.

O estudo em relação à proporção de aditivos ( $Y_2O_3:Al_2O_3$ ) utilizada na sinterização via fase líquida do SiC também é um ponto relevante, já que a variação na proporção entre os óxidos possibilita alterar as características do líquido formado, interferindo no processo de difusão, na densificação, na microestrutura e na composição das fases intergranulares, podendo modificar as propriedades termomecânicas do material sinterizado<sup>6,8,50</sup>.

### 3.3 Propriedades mecânicas e termomecânicas

#### 3.3.1 Dureza

A dureza está relacionada à medida da resistência de um material a uma deformação plástica e elástica. É usualmente definida como a resistência de um material à indentação, onde um pequeno penetrador é forçado contra a superfície do material a ser testado, utilizando carga e tempo de aplicação pré-estabelecidos. As características resultantes, como tamanho e profundidade da deformação, determinam a medida de dureza<sup>54,56</sup>.

Para determinação da dureza de um material são utilizados testes conhecidos como: Rockwell, Brinell, Knoop e Vickers. As medidas de dureza são relativas, por isso há certas ressalvas ao comparar valores determinados por diferentes técnicas<sup>56</sup>.

No caso do teste de dureza Vickers, o penetrador é de diamante, com formato piramidal. O ângulo entre as faces da pirâmide ( $\alpha$ ) é de  $136^\circ$  (FIG.7). O valor de dureza Vickers (HV) é determinado pela relação entre a força aplicada e a área de superfície da impressão feita na amostra, representada pela equação 2.

$$HV = \frac{2P}{d^2} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \quad (2)$$

Tendo P como a força aplicada; d, medida da diagonal da impressão Vickers e  $\alpha$ , o ângulo entre as faces do penetrador.

Na literatura, há uma variação significativa nos valores de dureza para as cerâmicas à base de carbetos de silício sinterizado via fase líquida, sendo possível encontrar valores entre 10 e 27 GPa<sup>48,53</sup>. A dureza está diretamente ligada à composição, quantidade presente de fases secundárias e microestrutura, sendo que

estas características estão relacionadas ao tipo e quantidade de aditivos, à temperatura e atmosfera de sinterização, gerando um grande número de variáveis envolvidas.

De acordo com Izhevsky et al.<sup>47</sup>, o aumento no tamanho de grão diminui o número de pontos triplos formados, ocasionando um aumento da concentração de fases secundárias nestes pontos. Esta maior concentração de fases secundárias, como YAG e YAM, contribui para a diminuição da dureza, já que estas apresentam menor dureza que o carbeto de silício<sup>47, 49</sup>.

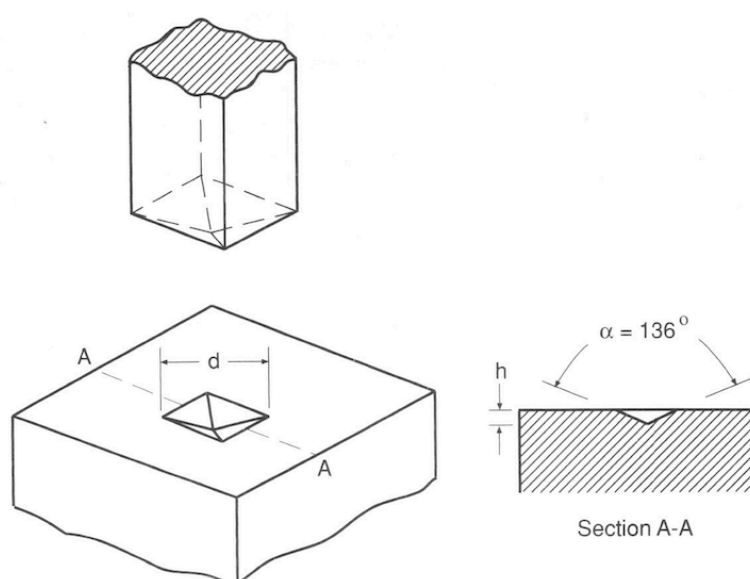


FIGURA 7: Esquema de indentação de dureza Vickers<sup>54</sup>.

### 3.3.2 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, tem grande importância na aplicação de materiais cerâmicos, pois está diretamente relacionado a outras propriedades mecânicas, como, tensão de ruptura e resistência à propagação de trincas sob ação de choque térmico<sup>58</sup>.

A deformação elástica é aquela em que removidos os esforços atuantes sobre o corpo, ele volta a sua forma original. Conforme FIG.8, é possível observar que a deformação elástica resulta de uma relação linear entre tensão e deformação, sendo que a tangente da inclinação desse segmento linear corresponde ao módulo de elasticidade (E). O módulo de elasticidade é a medida de rigidez de um material sólido e pode ser definido pela Lei de Hooke<sup>54</sup>, de acordo com a equação 3.



$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (3)$$

Tendo  $\sigma$ , como a tensão aplicada;  $E$ , o módulo de elasticidade ou módulo de Young e  $\varepsilon$ , a deformação elástica. Assim, para uma determinada tensão, quanto maior o valor de “ $E$ ”, menor a deformação elástica e mais rígido é o material. Para os materiais cerâmicos, os valores do módulo de elasticidade são normalmente expressos em gigapascal (GPa).

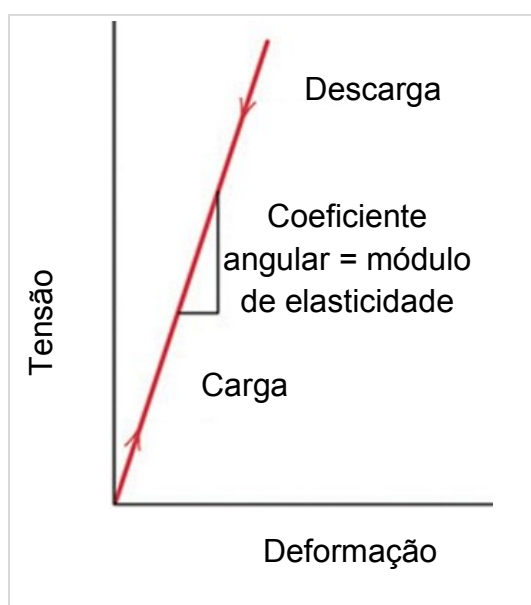


FIGURA 8: Diagrama esquemático tensão-deformação de acordo com a deformação elástica linear<sup>56</sup>.

Quando a tensão,  $\sigma$ , é aplicada em um material sólido, gerando uma deformação elástica, é possível medir a deformação transversal (em relação à direção longitudinal de aplicação de carga). Esta deformação está relacionada com o coeficiente de Poisson, estabelecendo assim, uma relação entre deformações ortogonais, conforme equação 4<sup>56</sup>.

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} \quad (4)$$

Tendo  $\nu$  como a razão de Poisson (adimensional),  $\varepsilon_x$ , a deformação na direção  $x$ ;  $\varepsilon_y$ , deformação na direção  $y$  e  $\varepsilon_z$ , deformação na direção  $z$ . O uso do sinal negativo ocorre porque as deformações transversais e longitudinais possuem sinais contrários, assim a contração transversal ocorrida de acordo com a extensão longitudinal gera um coeficiente de Poisson positivo.

Para materiais homogêneos e isotrópicos, os módulos de cisalhamento e de elasticidade estão relacionados entre si, e com o coeficiente de Poisson, por meio da equação<sup>55,56</sup>.

$$E = 2G ( 1 + \nu ) \quad (5)$$

Sendo  $\nu$ , a razão de Poisson; E, o módulo de elasticidade e G, o módulo de cisalhamento.

Os materiais policristalinos podem ser considerados materiais isotrópicos pelo fato de os cristais serem, na maioria dos casos, orientados aleatoriamente, tendo um mesmo valor de módulo para qualquer direção de ensaio.

Os métodos de caracterização do módulo elástico são classificados em quase-estáticos e dinâmicos. No caso dos métodos dinâmicos, o corpo de prova não fica inutilizado após o ensaio, e pode ser empregado em sua função normalmente ou ensaiado outras vezes. No estudo dos danos causados por choque térmico, é possível avaliar a evolução da resistência mecânica medindo-se o módulo elástico após sucessivas aplicações de ciclos térmicos, em uma mesma amostra<sup>57</sup>. Utilizado-se outro parâmetro de avaliação, como a resistência à flexão, torna-se necessária uma amostra distinta para cada medição<sup>58</sup>.

Os métodos dinâmicos possuem vantagens como: empregar pequenas amostras, serem rápidos e não-destrutivos<sup>58</sup>. Um dos métodos dinâmicos consiste em calcular o módulo elástico a partir de frequências naturais de vibração do corpo de prova e de seus parâmetros geométricos. Basicamente, são três os modos de vibração empregados: longitudinal, flexional ou transversal e torcional, sendo que os dois primeiros permitem o cálculo do módulo elástico e o último, possibilita a determinação do módulo de cisalhamento e a razão de Poisson.

O modo flexional ou transversal de vibração é o mais complexo dos três métodos, pois a frequência de ressonância ocorre não somente pelo comprimento e seção transversal, mas pela razão entre os dois. Para barras delgadas, o uso da vibração flexional é a mais recomendável, pois neste caso, é mais fácil excitar a vibração flexional do que a longitudinal<sup>58</sup>.

Como o módulo de elasticidade pode variar de acordo com a composição, microestrutura, quantidade e tipos de defeitos, como, poros e trincas<sup>58</sup>, é possível encontrar carbeto de silício sinterizado via fase líquida com módulo de elasticidade variando de 280 GPa<sup>39</sup> a 440 GPa<sup>6</sup>.

### 3.3.3 Resistência à flexão

A resistência à flexão da amostra ou módulo de ruptura é definida como a tração máxima na amostra no momento da fratura. Para esta avaliação é utilizado o ensaio de flexão transversal, no qual barras prismáticas ou cilíndricas, são flexionadas até a fratura. O carregamento de compressão na parte superior do corpo de prova gera tensões de tração na parte inferior, onde a tensão é calculada a partir da espessura da barra, do momento fletor e do momento de inércia da seção transversal<sup>56</sup> (FIG.9).

O corpo cerâmico é muito mais sensível a esforços de tração do que a de compressão. Sendo assim, a amostra deve falhar devido à tração atuando na metade inferior da peça, principalmente na superfície inferior, onde a tração atinge valores máximos.

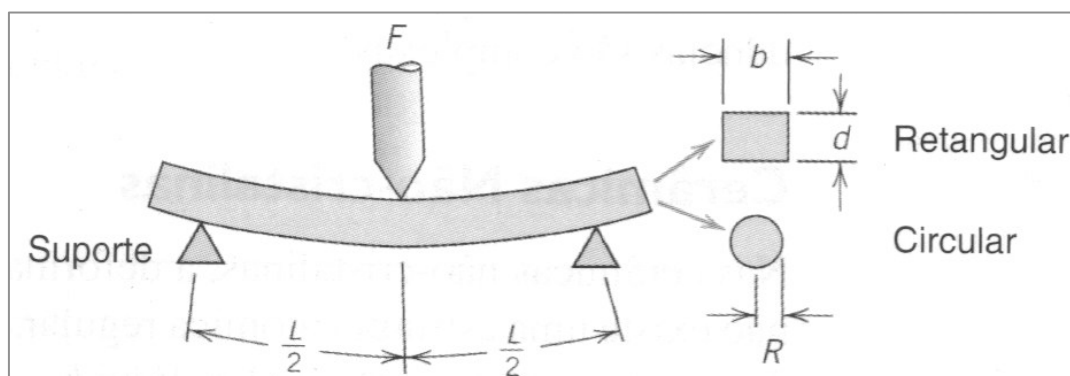


FIGURA 9: Esquema de aplicação de carga em três pontos para determinação resistência à flexão<sup>56</sup>.

A tensão de flexão máxima é dada por:

$$\sigma = \frac{Mc}{I} \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (6)$$

Tendo M como o momento fletor máximo; c, a distância do centro do corpo de prova até a parte mais externa e I, o momento de inércia da seção transversal. Já F; L ; b e d estão representados na FIG.9.

O ensaio de flexão é muito comum em materiais cerâmicos dado à facilidade de preparação das amostras e de realização da medida. Existem dois tipos de ensaio de flexão: de três e de quatro pontos (FIG.10).



FIGURA 10: Esquema do ensaio de resistência à flexão: (A) três pontos e (B) quatro pontos.

A resistência mecânica dos materiais frágeis é mais baixa em comparação ao seu valor teórico, devido aos defeitos estruturais presentes, sendo relacionado o tamanho e geometria dos defeitos a um fator de amplificação da tensão. O corpo cerâmico é muito mais sensível a esforços de tração do que a de compressão. Assim, a amostra tende a falhar devido à tração atuando na metade inferior da peça, principalmente na superfície inferior, onde a tração atinge valores máximos. Com isso, maiores valores de resistência podem ser encontrados utilizando ensaios de flexão de três pontos.

O motivo do ensaio de flexão de três pontos apresentar maior valor é relacionado a distribuição de tensões e de defeitos que iniciam a ruptura ao longo da estrutura da amostra. No caso de três pontos o valor máximo de tração ocorre no centro da amostra e cai à medida que se aproxima das extremidades, chegando a zero nos pontos de apoio inferiores. No caso de quatro pontos, são usados dois roletes de carga e o valor máximo mantém-se por toda a extensão entre os pontos superiores de aplicação da carga e cai entre estes pontos e os pontos inferiores de apoio, gerando maior volume de distribuição de carga e, assim, maior probabilidade de conter defeitos estruturais que poderiam causar a fratura<sup>59</sup>.

Os resultados obtidos no ensaio de flexão podem variar de acordo com: a velocidade de aplicação da carga, os defeitos superficiais, as características microscópicas e, principalmente, com a geometria da seção transversal da amostra, já que em corpos cerâmicos maiores, a probabilidade de se encontrar defeitos mais críticos, ou seja, com maior fator de ampliação de tensão, é maior.

A resistência à flexão é outra propriedade que pode variar significativamente quando se trata de carbetos de silício, pois quando aditivado com carbono e boro, este material alcança valores de resistência à flexão entre 300 e 450

MPa, já no caso de carbetto de silício sinterizado via fase líquida, utilizando aditivos adequados, é possível alcançar valores de 700 MPa<sup>60,61</sup>.

A resistência à flexão também pode ser um parâmetro importante para monitorar a resistência ao choque térmico de um material<sup>17,62</sup>. De maneira geral, com a aplicação de ciclos de choque térmico pode haver formação de trincas e microtrincas que são responsáveis pela diminuição da resistência à flexão. O aumento da diferença de temperatura de aplicação do choque térmico torna mais significativa a diminuição da resistência<sup>63,64,78</sup>.

### 3.3.4 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é uma propriedade indicativa da resistência do material à fratura frágil quando uma trinca estiver presente. No caso dos materiais cerâmicos, que possuem fratura frágil, e não sofrem deformação plástica, a tensão crítica de tração, acima da qual haverá propagação da trinca e, conseqüentemente, falha no material é descrita utilizando os princípios de mecânica de fratura e critérios de Griffith, conforme equação 7<sup>56</sup>:

$$\sigma_c = \left( \frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Tendo:  $\sigma_c$ , tensão crítica de tração;  $a$ , o comprimento da trinca;  $E$ , o módulo de elasticidade e  $\gamma_s$ , a tensão superficial do material.

Na equação anterior, é considerado que antes da trinca abrir, a tensão na frente da trinca deforma elasticamente o material, acumulando energia elástica e conseqüentemente, a energia total. Quando há propagação de trinca, a energia elástica é liberada. No entanto, a criação da superfície da trinca aumenta a energia do sistema devido ao aumento da energia superficial. Assim, se o aumento da energia pela criação da superfície for menor que o aumento da energia pela deformação elástica, a propagação de trinca se torna energeticamente favorável.

De acordo com a teoria elástica, há uma distribuição de tensão em torno da trinca, sendo que o fator de intensidade de tensão é definido de acordo com a equação 8<sup>72</sup>.

$$K = Y\sigma \sqrt{\pi a} \quad (8)$$

Tendo:  $\sigma$ , a tensão externa;  $a$ , o comprimento da trinca;  $Y$ , um parâmetro adimensional que depende tanto do tamanho, quanto da geometria da trinca e da amostra.

Como a equação 7 é uma expressão geral, que não leva em consideração a distribuição de tensão em torno da trinca, o fator de intensidade ( $K$ ) representa melhor a ocorrência de propagação de uma trinca, pois este considera a geometria da peça e da trinca, as quais efetivamente influenciam sua propagação. Para uma peça de forma e dimensões conhecidas que fratura sob uma determinada tensão externa  $\sigma_c$ , como resultado de uma trinca de dimensões e forma conhecidas, é possível determinar a tenacidade à fratura conforme equação 9:

$$K_{Ic} = Y\sigma_c \sqrt{\pi a} \quad (9)$$

Sendo que  $I$  do  $K_{Ic}$  indica que este é o fator de intensidade para o modo I de fratura, conforme FIG.11.

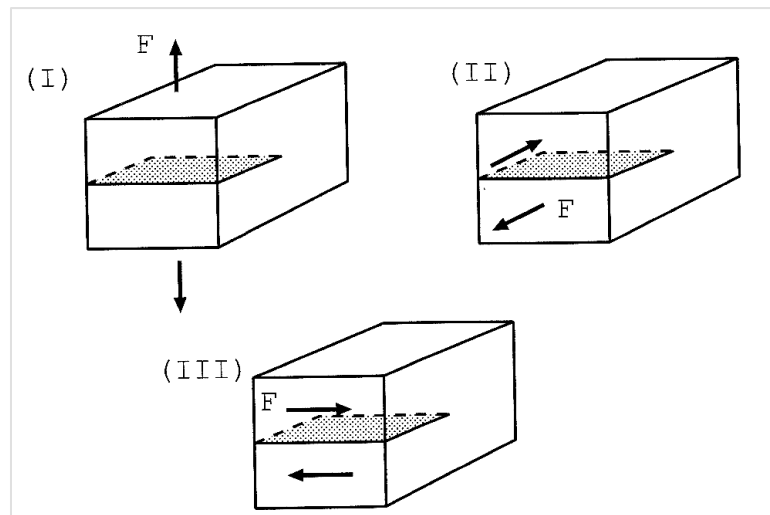


FIGURA 11: Modos de propagação de trincas. Modo I- abertura, Modo II-deslizamento, Modo III- rasgamento<sup>72</sup>.

É possível encontrar uma grande variação no valor de tenacidade à fratura para o carbetto de silício sinterizado via fase líquida, apresentando-se entre 3,5<sup>51,68</sup> e 6,5 GPa<sup>44</sup>. Esta diferença pode ocorrer devido a densidade e a microestrutura do material, as quais são dependentes das variáveis de processo. No estudo de Kalantar e Fantozzi<sup>65</sup>, por exemplo, amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$

adquirem alta tenacidade à fratura devido ao crescimento do tamanho médio de grãos e da presença de grãos mais alongados, o que favorece os mecanismos de tenacificação.

As diferentes técnicas existentes para determinação da tenacidade à fratura podem produzir valores distintos para uma mesma amostra<sup>68</sup>. Existem vários métodos padronizados para o ensaio de tenacidade à fratura sob condições de deformação plana ( $K_{Ic}$ ), dentre eles: quebra por flexão de barras entalhadas com ponta em "V" (SEVNB), tração (CT), torção dupla (DT), indentação por fratura Vickers (IF).

A técnica da indentação é bem estabelecida na literatura para avaliar a tenacidade de diversos tipos de materiais cerâmicos<sup>66,67,68</sup>. Embora a precisão que a trinca é medida na indentação Vickers e o grande número de equações propostas na literatura, gerem alguns resultados discrepantes, é um método que pode ser utilizado para comparação entre cerâmicas densas. A vantagem deste método é ser relativamente simples, no qual é necessária apenas uma amostra com superfície plana e polida<sup>68</sup>.

A impressão Vickers em superfícies polidas é acompanhada pela formação de trincas em cada vértice da impressão (FIG.12). É possível identificar dois tipos principais de trincas radiais na medida de tenacidade à fratura em impressão Vickers: mediana ou "half-penny" e Palmqvist.

Estas trincas são diferenciadas da seguinte maneira: as trincas radiais de Palmqvist são geradas dentro do plano que contém o eixo do penetrador, originando-se, na maioria das vezes, no vértice da impressão, enquanto as trincas radiais medianas propagam-se paralelamente ao eixo de carregamento, podendo ser geradas abaixo da zona de deformação plástica, na forma de círculos cheios ou segmentos circulares truncados<sup>69</sup> (FIG.13).

Para os dois sistemas de nucleação de trincas (mediana e Palmqvist) existem equações matemáticas para a avaliação da tenacidade à fratura, baseadas nos conceitos da mecânica de fratura linear elástica (MFLE). Cada formulação utiliza diferentes expressões semi-empíricas para avaliar este parâmetro. Contudo, é possível resumir a maioria das relações em dois grandes grupos de acordo com a razão carga e comprimento, conforme indicado nas equações 10 e 11<sup>70</sup>:

$$K_{Ic} = \Pi \frac{P}{c^{3/2}} \quad \text{Equação geral para trinca mediana} \quad (10)$$

$$K_{Ic} = \Pi \frac{P}{l^2} \quad \text{Equação geral para trinca Palmqvist} \quad (11)$$

Tendo  $\Pi = p(E/Hv)r$ ; E, o módulo elástico; Hv, a dureza Vickers; c, o comprimento do centro de impressão até a ponta da trinca; p e r assumem diferentes valores de acordo com a razão carga e comprimento.

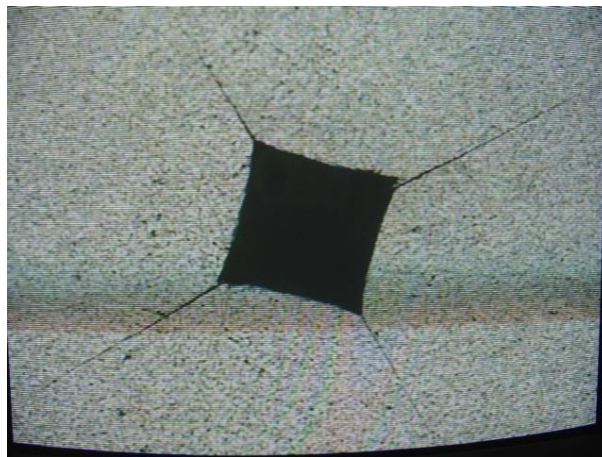


FIGURA 12: Exemplo de formação de trincas na impressão Vickers<sup>67</sup>.

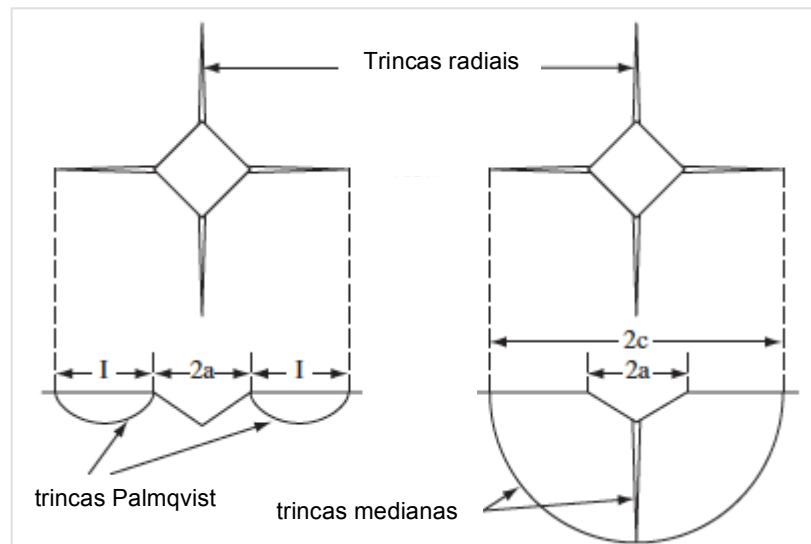


FIGURA 13: Tipos de trincas formadas na impressão Vickers<sup>69</sup>.

Dentre os mecanismos para aumentar a tenacidade à fratura de um material estão: deflexão de trinca, ponteamento da trinca ("crack bridging") e geração de microtrincas. No caso da deflexão, ocorre uma mudança de plano na



propagação, diminuindo a intensidade de tensão na ponta da trinca. São exemplos de deflexão de trincas: quando a trinca propaga pelos contornos de grãos (fratura intergranular) e quando a trinca encontra algum obstáculo e desvia, como por exemplo, uma segunda fase<sup>65,72</sup>.

O ponteamto consiste em ancorar a trinca por meio de mecanismo de absorção de energia no rastro da trinca. A tenacificação é gerada pelas forças de atrito que agem nos contornos de grãos, entre os grãos alongados e a matriz, reduzindo o deslocamento de abertura da trinca e a intensidade de tensão na ponta desta<sup>65,72</sup>. A geração de microtrincas ao redor da trinca principal também pode ser considerada como um mecanismo de tenacificação, por ser possível reduzir a intensidade de tensão na ponta do defeito maior<sup>71</sup>.

### 3.3.5 Fratura dos materiais

#### 3.3.5.1 Mecanismos de fratura frágil

O processo de fratura envolve necessariamente a propagação de uma ou mais trincas no corpo sólido, sendo que essas trincas podem ser preexistentes ou nucleadas durante a aplicação de tensão. Esta fratura é, em geral, caracterizada como<sup>72</sup>:

✓Dúctil - quando a propagação da trinca é acompanhada de extensa deformação plástica macroscópica.

✓Frágil - quando a propagação da trinca ocorre sem o desenvolvimento de uma zona plástica extensa.

A fratura frágil pode ser definida como aquela que ocorre com baixa energia absorvida, ou seja, pouca ou nenhuma deformação plástica e rápida propagação de trinca. Para materiais cristalinos são identificados dois principais mecanismos<sup>56,72</sup>: fratura intergranular e clivagem.

A clivagem é o nome dado à fratura transgranular, onde as trincas passam através dos grãos. Neste mecanismo, a propagação da trinca corresponde à ruptura sucessiva e repetida de ligações atômicas ao longo de planos cristalográficos específicos. A superfície de fratura pode exibir uma textura granulada ou facetada correspondente aos planos cristalográficos onde as trincas se

propagam. A fratura intergranular ocorre ao longo dos contornos de grão, ou seja, quando a interface entre os grãos é menos coesa que o seu interior.

O limite de resistência teórico de materiais cerâmicos, levando em consideração as forças de ligações interatômicas, é maior do que a resistência experimental. Esta diferença se dá pela existência de pequenos defeitos presentes no material, considerados concentradores de tensões (pontos onde a magnitude de uma tensão de tração aplicada é amplificada<sup>56</sup>).

Para materiais frágeis, o crescimento de trincas é baseado na mecânica de fratura elástica linear (MFEL). Esta área da ciência utiliza basicamente duas abordagens clássicas, que se consolidaram com o tempo e com os resultados experimentais. Estas abordagens são: a energética originalmente proposta por Griffith em 1921, e a teoria elástica linear clássica desenvolvida por Irwin na década de 50.

Griffith desenvolveu um critério para a propagação de uma trinca no formato elíptico (FIG.14). O modelo de Griffith é um critério de balanço energético, uma vez que, se a energia ganha pela liberação da energia elástica com o crescimento da trinca ultrapassar a energia necessária para criar duas novas superfícies, ela irá crescer, propagando-se de forma incontrável<sup>72</sup>.

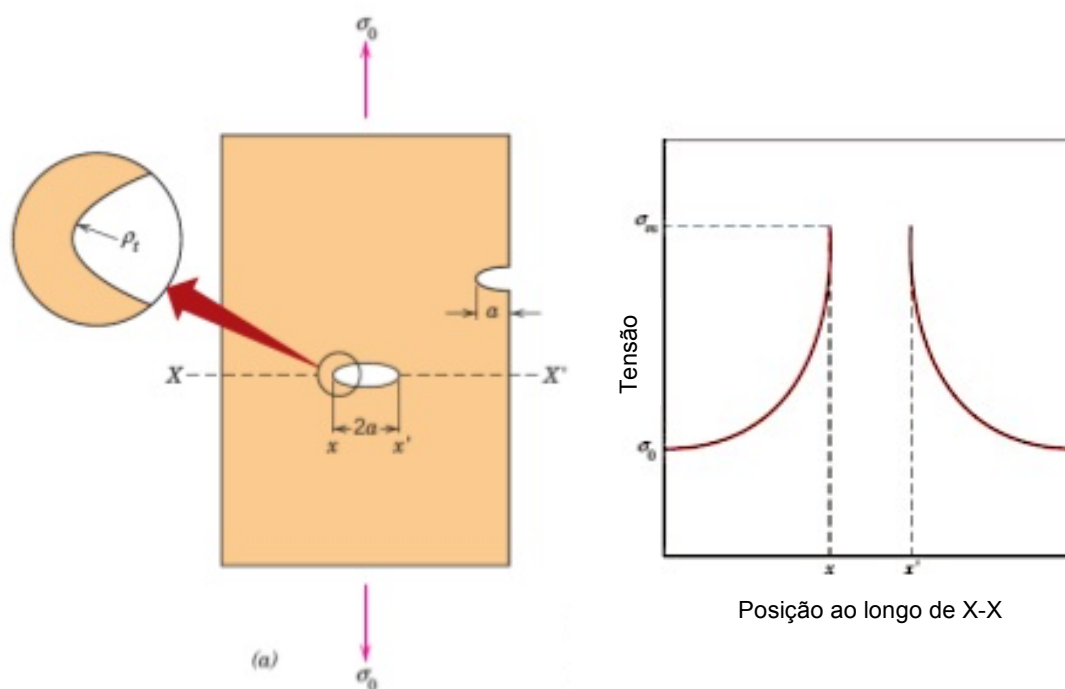


FIGURA 14: Trinca elíptica na superfície e no interior de um corpo sob tração. A ponta da trinca é onde ocorre uma grande concentração de tensão<sup>56</sup>.

Assim, a tensão crítica ( $\sigma_c$ ) necessária para a propagação de uma trinca em um material frágil, que não sofre qualquer deformação plástica, pode ser descrita pela equação 12:

$$\sigma_c = \left( \frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Tendo: E; o módulo de elasticidade;  $\gamma_s$ , energia de superfície e a, metade do comprimento da trinca.

Irwin, com base nos estudos de Griffith, determinou a força de extensão da trinca (G), definida como sendo a taxa de liberação de energia elástica por unidade de acréscimo de comprimento da trinca. Irwin demonstra que a abordagem da energia é equivalente a abordagem do fator de Intensidade de tensão (K), de acordo com a qual a fratura ocorre quando uma distribuição de tensão crítica,  $K_c$ , na frente da ponta da trinca é atingida.

A propriedade do material que governa a fratura pode ser estabelecida como um fator de intensidade de tensão crítico,  $K_c$ , ou em termos da energia como um valor crítico,  $G_c$ . A demonstração da equivalência entre G e K fornece a base para o desenvolvimento da mecânica da fratura elástica linear, Isto pois a forma da distribuição da tensão ao redor e próximo à ponta de uma trinca é sempre a mesma.

Assim, a mecânica de fratura elástica linear se fundamenta em quatro hipóteses<sup>72</sup>:

- Defeitos sempre existem nos materiais frágeis;
- Estes defeitos podem ser simulados por uma trinca plana passante de tamanho 2a em uma placa infinita;
- Durante o carregamento do sólido com um estado de tensão ( $\sigma$ ), desenvolve-se um estado de tensão não homogêneo na placa, que será descrito por uma função K ( $\sigma, a$ ), denominada fator de intensificação de tensão
- O material apresenta uma resistência intrínseca à propagação de trincas.

### 3.3.5.2 Fratura por fadiga

A fadiga é um processo de degradação das propriedades mecânicas de um material que se caracteriza pelo crescimento lento de uma ou mais trincas sob a ação de tensões dinâmicas e oscilantes, ocorrendo, normalmente, após um período de tensões repetidas ou ciclos de deformação<sup>56,72</sup>.

Na fadiga térmica, foco deste estudo, as tensões são normalmente induzidas pelo uso de elevadas temperaturas e por tensões térmicas variáveis. Neste caso, tensões de origem mecânica de uma fonte externa não precisam estar presentes. As tensões térmicas ocorrem porque a superfície do material submetida ao resfriamento brusco resfria de maneira mais rápida gerando tensões em relação ao interior deste material<sup>56</sup>.

A fratura por fadiga pode ser dividida em três estágios: nucleação da trinca, propagação estável da trinca e propagação instável da trinca<sup>72</sup>, conforme esquema a seguir:

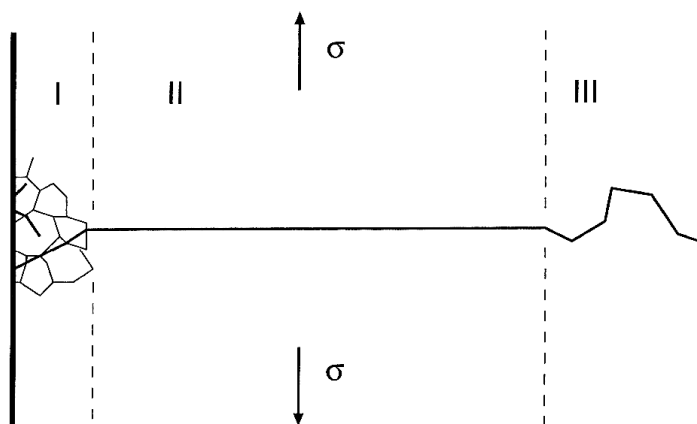


FIGURA 15: Representação esquemática dos três estágios de trinca de fadiga I - nucleação da trinca, II- propagação estável da trinca, III- propagação instável da trinca<sup>72</sup>.

As trincas referentes ao estágio I (FIG.15), normalmente tem início na superfície do componente ou em algum ponto de concentração de tensão, como: contornos de grão e interfaces matriz:inclusão. Neste estágio, as trincas crescem pouco, formando microtrincas.

O segundo estágio (propagação de trinca) é muito importante, pois chega a ocupar 95% da vida útil de um componente. Após o estágio I, as microtrincas

encontram contornos de grão (não necessariamente o primeiro que a microtrinca encontra), alterando a orientação e iniciando o estágio II (propagação estável de trincas), onde a trinca principal começa a se propagar, de forma descontínua, aproximadamente perpendicular ao plano de máxima tensão. No caso de componentes com múltiplos concentradores de tensão, mais de uma trinca principal pode se propagar.

Após determinado tamanho crítico, a trinca atinge condições necessárias para sofrer crescimento instável (estágio III). Quando a trinca alcança um comprimento crítico, causa a ruptura do componente. Apesar de a propagação estável de trincas ser proveniente de microtrincas, estas podem ser consideradas benéficas, pois aumentam a energia de fratura dos materiais dificultando a propagação de trincas e reduzindo o dano sofrido por choque térmico<sup>73,74</sup>.

Grande parte da vida de fadiga é consumida na etapa de crescimento da trinca. Dependendo do nível da solicitação de fadiga, a trinca pode se propagar ao encontro de algum obstáculo um pouco mais resistente, como um contorno de grão, caracterizando os mecanismos de tenacificação. No entanto, estes mecanismos podem não estar presentes, facilitando a propagação da trinca, o que pode comprometer a peça, ocasionando ruptura em um curto período de utilização<sup>72,74</sup>.

No comportamento do material frente ao choque térmico, a variação térmica ( $\Delta T$ ) é responsável pelas tensões criadas e, conseqüentemente, pela nucleação e crescimento de trincas. Em estudos sobre análise de trincas em materiais submetidos a choque térmico observa-se que quanto maior  $\Delta T$ , maior a propagação de trincas e menor a vida útil do material<sup>75</sup>.

### 3.3.6 Resistência ao choque térmico

Para determinação dos requisitos exigidos ao material cerâmico, assim como a estimativa do seu ciclo de vida é fundamental a compreensão do grau de dano, ou degradação, gerado neste material quando submetido ao choque térmico<sup>76</sup>.

Para simulação de choque térmico, visando a análise do desempenho do material, alguns métodos são adotados para gerar diferenças bruscas de temperatura<sup>18,9,78,79</sup>. O método mais utilizado, devido à sua simplicidade, é o de aquecimento em altas temperaturas e rápido resfriamento em água. Para tanto, o material é aquecido em forno com temperaturas previamente estabelecidas e após

estabilização, faz-se um rápido resfriamento em água com temperatura controlada (usualmente em temperatura ambiente)<sup>77</sup>, sendo posteriormente avaliados os danos causados<sup>78</sup>.

Os resultados deste tipo de teste estão demonstrados na FIG.16, onde a ocorre uma diminuição brusca da resistência em uma diferença de temperatura denominada diferença de temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ). A medida que a temperatura de aquecimento aumenta acima de  $\Delta T_c$ , a resistência diminui, porém de forma mais gradual. A temperatura de aquecimento varia de acordo com o material e a aplicação requerida<sup>77</sup>.

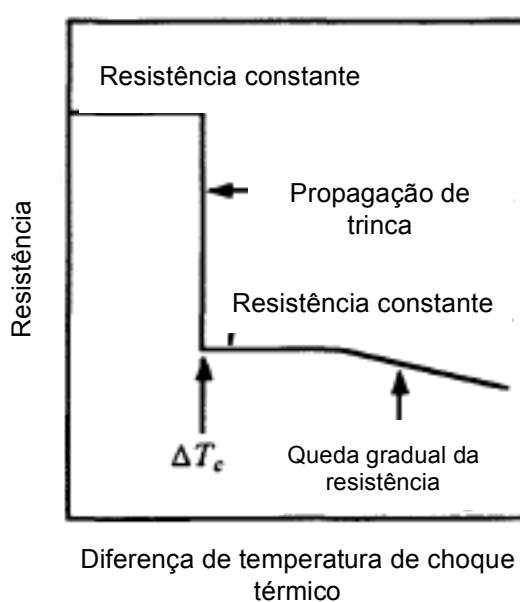


FIGURA 16: Esquema do comportamento da resistência em função da temperatura crítica ( $\Delta T_c$ )<sup>77</sup>.

Além do resfriamento rápido em água, outros métodos podem ser adotados para provocar a mudança brusca de temperatura, como, por exemplo, utilizando nitrogênio líquido<sup>79</sup>. Encontra-se também na literatura, a realização de choque térmico com aquecimento rápido por meio de resistência elétrica e resfriamento natural, ao invés do resfriamento brusco<sup>9</sup>. Neste caso, a temperatura máxima (1000 °C) foi obtida em 20 s e o resfriamento foi realizado lentamente até temperatura ambiente, porém este não é um método muito eficiente considerando que, as falhas de choque térmico em materiais cerâmicos ocorrem de forma mais severa no resfriamento, onde a superfície do material resfria de maneira mais rápida que o seu interior, ocasionando tensões térmicas<sup>80</sup>.

A temperatura adotada para o ensaio de resistência ao choque térmico e o número de vezes que o material é submetido às diferenças bruscas de temperatura (ciclos térmicos), influenciam diretamente nas propriedades do material, pois quanto maior o número de ciclos e a variação de temperatura adotada, maior a probabilidade de propagação de trincas, diminuindo a densidade, a resistência à flexão, assim como o módulo de elasticidade<sup>28</sup>.

Para avaliação dos danos causados ao material submetido a choque térmico, são utilizados alguns indicadores, como: número de ciclos térmicos necessários para ocorrer o início da formação de trincas, assim como a determinação de alguns parâmetros antes e após determinado número de ciclos térmico como: densidade do material, resistência à flexão, módulo de elasticidade e análise da propagação de trincas pelo método de indentação<sup>18,9,17,81,92</sup>.

A teoria de Hasselman, baseada na teoria frágil de Griffith, é muito utilizada para avaliar o comportamento do material cerâmico por iniciação ou propagação de trincas sob tensão térmica<sup>18,79,82,92</sup>. Nesta teoria é proposto um parâmetro de resistência à fratura do material submetido a choque térmico, denominado R, dado pela equação 13:

$$R = \sigma (1 - \mu)/E\alpha \quad (13)$$

Sendo:  $\sigma$ , a resistência à flexão;  $\mu$ , a razão de Poisson; E, o módulo de elasticidade, e  $\alpha$ , o coeficiente de expansão térmica. Quanto maior o valor de R, maior a resistência do material ao início de uma trinca durante a aplicação de choque térmico<sup>92</sup>. De acordo com este parâmetro, um material com elevada resistência à flexão e baixos módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica possui uma alta resistência ao choque térmico.

Outro parâmetro desenvolvido por Hasselman é o  $R^{IV}$ , que representa a resistência do material à propagação de trincas, ou a danos causados por choque térmico, dado pela equação:

$$R^{IV} = E\gamma_f/\sigma^2(1 - \mu) \approx (K_{IC}/\sigma)^2/(1 - \mu) \quad (14)$$

Tendo  $\gamma_f$ , como a energia de fratura e  $K_{IC}$ , a tenacidade à fratura. A influência aparentemente antagônica de E nas equações 13 e 14 é o resultado das diferentes formas de expressar a energia de deformação. Uma das formas de

maximizar  $R$  e  $R^{IV}$  é o aumento de  $\gamma_f$  e a redução de  $\sigma$ , porém sem causar prejuízo a integridade mecânica do material, de acordo com a sua aplicação<sup>79</sup>.

A teoria de Hasselman é utilizada para a previsão do comprimento final de trincas após choque térmico de materiais com trincas inicialmente pequenas, contudo, este modelo possui restrições matemáticas que impossibilitam seu uso para este fim. Estas restrições ocorrem devido à descoberta dos fenômenos de dissipação de energia pela microestrutura, já que Hasselman determina o tamanho final de trincas, por princípio de conservação de energia, sem levar em consideração a interação entre a trinca e a microestrutura<sup>83</sup>.

A energia total de fratura também é utilizada como parâmetro ( $\gamma_t$ ) de avaliação do comprimento final de trincas, porém, o resultado não é muito preciso no caso de choque térmico, já que este ensaio não é considerado um processo contínuo, ou seja, não se desenvolve de forma constante do início ao fim da propagação de trinca.

Neste caso, deve-se levar em consideração a energia dissipada durante a propagação de trincas, demonstrando um comportamento descontínuo. Em materiais que apresentam processos de interação entre a trinca e a microestrutura, a energia não é consumida uniformemente durante a propagação, variando com o aumento gradual da zona de processo em que se desenvolvem tais interações, até um tamanho máximo dessa zona<sup>83</sup>.

É possível encontrar alguns estudos referentes à análise do desenvolvimento da trinca ao longo de ciclos de choque térmico<sup>75,83,84</sup>, sendo que com o aumento da diferença de temperatura de ciclo térmico ( $\Delta T$ ), há uma tendência das trincas longas aumentarem de tamanho, enquanto as curtas, tornam-se menores.

De acordo com as considerações gerais sobre choque térmico, é possível afirmar que o estudo desta propriedade, tem ganhado importância cada vez maior quando se trata de materiais cerâmicos aplicados em altas temperaturas, pois esta avaliação possibilita prever o comportamento do material durante a utilização, estimar o ciclo de vida e, conseqüentemente auxiliar na melhoria de desempenho destes produtos.



### 3.3.6.1 Choque térmico de materiais contendo SiC

Muitos estudos sobre o processo de sinterização, microestrutura e propriedades do SiC já foram realizados<sup>85,86, 87</sup>, já que se trata de um material com aplicações interessantes, como por exemplo: turbinas a gás, refratários e ferramentas de corte. A faixa de temperatura de uso do carbeto de silício em suas diferentes aplicações é bem ampla, ocorrendo, na maioria das vezes, em altas temperaturas (TAB.2).

TABELA 2: Exemplos de aplicação do SiC e suas respectivas temperaturas de utilização

	Aplicação	Temperatura de utilização (°C)
1	Trocadores de calor	≈ 150 <sup>88</sup>
2	Sensores MEMS (Micro- Electro-Mechanical Systems) para setor aeroespacial	entre 215 e 450 <sup>14</sup>
3	Rolamentos	entre 100 a 800 <sup>12</sup>
4	Motores automotivos (sensor)	≈ 300 <sup>14</sup>
5	Mancais de bombas submersas	máxima de 600 <sup>89</sup>
6	Turbina a gás	≈ 600 <sup>14</sup>
7	Motores aeronáuticos (sensor)	≈ 600 <sup>14</sup>
8	Bico de carbeto de silício	até 900 <sup>90</sup>
9	Ferramentas de corte	até 1000 <sup>95</sup>
10	Cadinho para fusão e cadinho para filtragem	até 900 <sup>90</sup>
11	Tubo de calor para forno de normalização em moinho de rolamento de aço	≈ 1380 <sup>91</sup>
12	Rolos para forno de sinterização	≈ 1380 <sup>91</sup>
13	Refratários	máxima de ≈ 1450 <sup>15</sup>
14	Elementos de aquecimento elétrico	máxima 2000 <sup>16</sup>

Foram encontrados poucos estudos direcionados à compreensão da resistência ao choque térmico deste material, sendo que, dentre os encontrados, o

SiC, em geral, se apresenta como compósito ou como aditivo<sup>9,18,19,78,82</sup>. Nestes estudos envolvendo o SiC, a temperatura de aquecimento no choque térmico varia entre 200°C<sup>17</sup> e 950°C<sup>28</sup>.

De acordo com a literatura<sup>10,60,77</sup>, há uma grande variação na temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ) de materiais contendo carbetos de silício, apresentando valores de 300<sup>77</sup> a 760 °C<sup>10</sup>, esta diferença ocorre principalmente pela variação da condutividade térmica (de 65 a 87 W/mK). A ampla faixa de valores destas características está diretamente ligada a variações no processo como: tipo de aditivo utilizado, tipo e a temperatura de sinterização<sup>10,60</sup>.

Em um dos estudos de choque térmico realizado com carbetos de silício<sup>78</sup>, é possível verificar o bom resultado do SiC comercial, por meio da avaliação do comportamento térmico do compósito cordierita/SiC na proporção 30:70 (em massa). Foi determinada uma boa resistência ao choque térmico deste material após 36 ciclos térmicos na temperatura de 950 °C. Embora tenha sido evidenciada nucleação de trincas, não houve ocorrência de crescimento de trincas suficientes para causar degradação significativa no material. Considerando que a aplicação do material cordierita/SiC seja em revestimento de fornos na indústria do aço, uma alta resistência ao choque térmico gera um número pequeno de reparos no forno, e conseqüentemente, baixo custo com paradas e manutenções.

Kaiser et. al<sup>82</sup> estudaram o efeito da adição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 0% e 8% no compósito Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+(10% e 20%)SiC em massa, com o objetivo de verificar a influência de fases secundárias, oriundas da utilização de aditivos, nas propriedades de tenacidade à fratura e resistência ao choque térmico. A adição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gera fases secundárias nos pontos triplos que causam um efeito positivo na resistência ao choque térmico. Este efeito é explicado pela maior taxa de fluência das amostras contendo Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diminuindo a tensão térmica, assim como o módulo de elasticidade. Além disso, presença de fase secundária faz com que a propagação de trinca ocorra na região de contorno de grão, aumentando a tenacidade em comparação ao sistema sem adição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A variação na proporção de SiC, neste caso (de 10 para 20%), não causa alteração significativa no comportamento térmico do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Outro estudo importante é o do comportamento do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-(20%)SiC, tendo 2%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em massa como aditivos, frente ao choque térmico<sup>18</sup>. A adição de SiC alterou o comportamento térmico do material, pois apesar de ser responsável

pela diminuição das resistências à flexão em temperatura ambiente e à iniciação de trincas, o SiC aumenta a resistência à propagação de trincas, o que diminui os danos causados por choque térmico. Além da avaliação da adição de SiC, também foi realizada uma análise com relação ao efeito da variação de temperatura ( $\Delta T$ ) no choque térmico do material, resultando em uma diminuição significativa da resistência à flexão a partir de 600 °C.

O estudo sobre a resistência ao choque térmico de ZrB<sub>2</sub>-SiC(20%) foi realizado por Meng et. al.<sup>9</sup>, tendo sido utilizado o método de aquecimento rápido por meio de resistência elétrica. Houve a formação de óxidos durante o resfriamento, e em decorrência disso, um aumento da resistência à flexão. No início dos ciclos térmicos, por meio da medição da resistência à flexão, verifica-se um aumento da resistência ao choque térmico, desencadeado pela formação gradual de fase vítrea rica em SiO<sub>2</sub> na superfície do compósito ZrB<sub>2</sub>-SiC. Acima de 30 ciclos, a resistência ao choque térmico diminui devido à formação de voláteis, como, CO e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provenientes da reação de ZrB<sub>2</sub> e SiC com o oxigênio, ocasionando um aumento da porosidade e diminuição da resistência à flexão.

No estudo de Liang et. al.<sup>81</sup>, o composto avaliado também foi o ZrB<sub>2</sub>-SiC (20%), tendo 10% de AlN como aditivo e utilizando o método de resfriamento rápido em água a temperatura ambiente, adotando  $\Delta T$  máximo = 480 °C. Foi constatada a propagação estável de trincas com ciclos nas temperaturas entre 100-400 °C. A análise das trincas foi realizada pelo método de indentação, ocorrendo crescimento instável em temperaturas superiores a 400 °C.

Em outro estudo<sup>17</sup>, carbetos de silício nanométrico foram adicionados (8% em massa) ao compósito AlON (oxinitreto de alumínio), visando a melhoria da resistência ao choque térmico. Apesar de o AlON possuir excelentes propriedades químicas e mecânicas, suas propriedades térmicas podem ser melhoradas com a adição de SiC, pois este possui menor coeficiente de expansão e maior condutividade térmica. A adição do SiC nanométrico aumentou tanto a resistência à fratura, quanto o módulo de elasticidade, monitorados antes e após choque térmico em temperaturas de até 275 °C.

Outro compósito estudado é o C/SiC obtido por sinterização via fase líquida<sup>28</sup> com adição de 10% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na proporção molar de 1:5. Foi comparada a resistência à flexão do SiC com e sem adição de fibras de carbono,

constatando que a resistência do SiC sem adição de fibra é significativamente maior que a do compósito C/SiC, devido a diferença de coeficiente de expansão térmica entre os dois materiais. A degradação da resistência à flexão, proveniente da formação de poros e trincas de superfície, causada pelo carbono, torna-se mais expressiva com o aumento da temperatura de choque térmico.

A resistência ao choque térmico do compósito SiC/BN com adição de BN em até 52% em peso apresenta bons resultados<sup>92</sup>. A adição de BN, além de melhorar a resistência ao início de trinca, também aumenta a resistência aos danos causados por choque térmico, devido à presença de poros, pois estes inibem a propagação instável de trincas. Contudo, a alta porosidade originada pelo BN, faz com que a máxima densidade relativa obtida seja de 75,1%, consideravelmente baixa se o objetivo for a obtenção de cerâmicas densas.

A resistência ao choque térmico do composto formado apenas por SiC+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado via fase líquida foi avaliada no estudo de Kovalciková et al.<sup>10</sup>, porém este material foi analisado apenas como referência para avaliação quanto à adição de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em até 10%. Neste caso, foi utilizada a prensagem a quente, na temperatura de 1850 °C, variando o tempo de patamar em atmosfera de N<sub>2</sub>. Embora, o objetivo da adição de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tenha sido melhorar a tenacidade à fratura do material e conseqüentemente, a resistência ao choque térmico do material, foi verificado que esta adição não alterou significativamente estas propriedades, assim como a densificação. Já o aumento de patamar de 1 para 5 horas, apesar não alterar a densidade do material, desencadeou um grande crescimento de grãos, devido à transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  do SiC, aumentando o valor de tenacidade das amostras sem adição de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, de 2,90 MPa.m<sup>1/2</sup> para 4,54 MPa.m<sup>1/2</sup>.

A análise da resistência ao choque térmico determina o desempenho do SiC quanto aos requisitos exigidos em diferentes aplicações, tornando-se primordial a determinação do nível de danos gerados por variações de temperatura. Os estudos apresentados demonstram que são atingidos bons resultados em termos de resistência ao choque térmico, utilizando o SiC na forma de compósito. Com isso, no presente estudo, é realizada a avaliação da resistência ao choque térmico do carbeto de silício sinterizado via fase líquida, já que esta é uma propriedade muito requerida em diversas aplicações deste material, utilizando temperatura de aquecimento de choque térmico entre 600 e 900 °C ( $\Delta T = 576$  °C e 876 °C).

A avaliação foi feita com base nas variações de processo como: temperatura de sinterização, proporção e processamento dos óxidos aditivos  $Y_2O_3:Al_2O_3$ , já que estas variáveis interferem diretamente na microestrutura, assim como nas propriedades termomecânicas do SiC<sup>6,45,47,53</sup>.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Preparação das misturas

#### 4.1.1 Misturas sem reação prévia dos aditivos

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: carbeto de silício (SiC): BF17, H.C. Starck com 90% de  $\beta$ -SiC, contendo 1,42% de oxigênio; óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ): CT 3000 SG, Almatís, com pureza de 99,8% e óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ): HC Starck, Grade C, com 99% de pureza.

As misturas foram realizadas com 90% SiC e 10% em mol de  $Y_2O_3:Al_2O_3$ , variando as proporções dos aditivos conforme descrito na TAB.3.

TABELA 3: Composições das misturas contendo 90% mol de SiC

Misturas	Razão molar $Y_2O_3:Al_2O_3$	Aditivos (% massa)		Total de aditivos (% massa)	Densidade teórica ( $g/cm^3$ )
		$Y_2O_3$	$Al_2O_3$		
F2:1	2:1	12,14	2,20	14,34	3,362
F1:1	1:1	10,27	3,71	13,98	3,348
F1:2	1:2	7,86	5,70	13,56	3,332
F1:3	1:3	6,38	6,93	13,31	3,322
F1:4	1:4	5,36	7,11	13,11	3,315

As misturas foram processadas da seguinte maneira:

✓ Moagem em moinho Szegvari Attritor System Union Process, por 4 horas, utilizando jarro e haste de polipropileno e esferas de carbeto de silício, com diâmetro médio de 3 mm. A velocidade de rotação da haste foi de 300 rpm. A suspensão foi preparada com 100 g de pó ( $SiC+Y_2O_3:Al_2O_3$ ) em álcool isopropílico, utilizando dispersante orgânico para uma moagem mais eficiente.

✓ Secagem da suspensão em rotoevaporador marca Heidolph, WB 2000 em temperatura de 80 °C e rotação de 60 rpm.

✓ Secagem em estufa a 110 °C por 24 horas, para garantir a saída de todo álcool.

✓ Desagregação da mistura em almofariz e passagem em peneira 100 mesh.

#### 4.1.2 Misturas com reação prévia dos aditivos

As misturas com os melhores resultados de densificação (F1:3 e F1:4) foram novamente preparadas, porém, utilizando  $Y_2O_3:Al_2O_3$  previamente reagidos com o intuito de maximizar as reações entre os aditivos (FYAG - 1:3 e FY4 - 1:4). A prévia reação entre  $Y_2O_3:Al_2O_3$  foi realizada de acordo com o seguinte procedimento<sup>93</sup>:

✓ Mistura dos óxidos em misturador tipo túbula, por 2 horas.

✓ Prensagem uniaxial de barras  $\approx 60 \times 12 \times 5$  mm.

✓ Tratamento térmico das barras a 1100 °C em forno tipo mufla, por 1 hora.

✓ Moagem das barras em moinho de bolas por 24 horas, utilizando água como meio dispersor;

✓ Secagem em estufa a 110 °C, por 24 horas;

✓ Desagregação do pó em almofariz e passagem em peneira 100 mesh.

Após reação dos óxidos aditivos, as misturas FYAG e FY4, contendo 90% em mol de SiC, foram preparadas seguindo o procedimento descrito no item 4.1.1.

## 4.2 Caracterização das matérias primas e misturas

As matérias-primas (SiC,  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$ ) e o material particulado proveniente das misturas  $SiC+Y_2O_3:Al_2O_3$  foram caracterizados da seguinte forma:

✓ Distribuição granulométrica, por espalhamento de laser: ensaio realizado em analisador Cilas, modelo 1064.

✓ Morfologia das partículas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV): os pós foram recobertos com ouro para observação em MEV Philips XL 30.

✓ Área superficial de partícula, por BET: o equipamento utilizado para essa determinação foi o Quantachrome Nova 1200 BET Surface Area Analyser, versão 3.11.

✓As matérias primas e os materiais particulados resultantes das reações entre os óxidos  $Y_2O_3:Al_2O_3$  foram analisados por difração de raios X, com medições realizadas entre 10 e 80°, no equipamento Philips X'Pert MD 40, Cu  $K\alpha$ . Para identificação das fases presentes foram utilizados o programa X'Pert Score Plus File Associations e as seguintes fichas de referência: 01-072-0927/01-086-1326 ( $Y_2O_3$ ), 00-042-1468/01-088-0826 ( $Al_2O_3$ ), 01-072-1853 ( $Y_3Al_5O_{12}$ -YAG), 00-034-0368 ( $Al_2Y_4O_8$ -YAM), 01-070-1677 ( $YAlO_3$ -YAP), 072-0018 (SiC-6H), 01-073-1662 (SiC-15R), 00-029-1127 (SiC-4H) e 01-073-1665 (SiC-3C).

### 4.3 Preparação das amostras

#### 4.3.1 Análise térmica dilatométrica

Para o ensaio dilatométrico, os materiais particulados provenientes das misturas foram prensados uniaxialmente (Prensa Schulz) com diâmetro de 7 mm e aproximadamente 10 mm de altura, utilizando pressão de 20 MPa e isostaticamente a frio (Prensa National Forge), a 200 MPa .

A análise térmica dilatométrica foi realizada em dilatômetro DIL 402 E/7 Netzsch Thermal Anaysis, utilizando taxa de aquecimento de 15°C/min até 1950 °C e patamar de 1 hora em atmosfera de argônio, para as amostras F2:1, F1:1 e F1:2. Para as amostras FY4, FYAG, F1:3 e F1:4, não foi adotado tempo de patamar e a temperatura máxima foi de 1850 °C, com o intuito de evitar reação entre a amostra e o suporte do equipamento.

#### 4.3.2 Prensagem a quente

As misturas na forma de particulados foram colocadas em matriz de grafite de 10 mm de diâmetro recoberta com BN. A densificação foi realizada utilizando taxa de aquecimento de 30 °C/min, 40 MPa de pressão e 30 minutos de patamar, nas temperaturas de 1750 °C e 1850 °C.

Os primeiros testes realizados não foram satisfatórios pois houve reação entre a amostra e a matriz de carbono da prensa, conforme detalhado no item 5.3.



Na tentativa de diminuir o contato entre a mistura e a matriz, o material particulado foi previamente prensado em corpos de prova de 10 mm de diâmetro, a 20 MPa em prensa uniaxial (Schulz) e a 200 MPa em prensa isostática (National Forge). Estes corpos de prova cilíndricos foram colocados na matriz de carbono e prensados a quente em temperaturas de 1750 °C e 1850 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C/min, utilizando mínima pressão e sem patamar.

#### **4.3.3 Sinterização sem pressão**

Para a sinterização sem pressão, todas as misturas foram prensadas uniaxialmente com aproximadamente 10 mm de diâmetro e altura, utilizando pressão de 20 MPa e isostaticamente a frio a 200 MPa. As misturas FYAG e FY4 também foram compactadas em barras de  $\approx 60 \times 6 \times 3$  mm, utilizando pressão uniaxial de 60 MPa e isostática de 200 MPa, com o objetivo realizar os ciclos de choque térmico.

Os corpos de prova foram sinterizados em forno resistivo de grafite (Astro 1000, 4560, FP 20, Thermal Technology Inc.), utilizando cama protetora com composição molar de 90%SiC+10%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na proporção 1:1, atmosfera dinâmica de argônio comercial, taxa de aquecimento de 15 °C/min e patamar de 1 h em temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.

As amostras cilíndricas foram utilizadas para determinação da densidade, perda de massa, dureza, tenacidade à fratura e análise da microestrutura, enquanto as amostras na forma de barras foram utilizadas para realização dos ciclos de choque térmico e determinação de: módulo de elasticidade, resistência à flexão, porosidade e análise de trincas.

### **4.4 Caracterização das amostras após sinterização.**

#### **4.4.1 Densidade e perda de massa**

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Arquimedes, utilizando a equação 15.

$$d = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \rho_l \quad (15)$$

Sendo  $d$ , a densidade;  $M_s$ , a massa da amostra seca;  $M_u$ , a massa úmida;  $M_i$ , a massa imersa e  $\rho_l$ , a densidade do líquido utilizado no ensaio (água).

Após determinação da densidade aparente, a densidade relativa foi calculada (em porcentagem) tendo como base a densidade teórica resultante das matérias-primas utilizadas, uniformizando as comparações. O uso dos valores da densidade das fases secundárias originaria uma variação máxima de 0,5% no resultado da densidade relativa, por isso não foram considerados.

Como há volatilização de óxidos durante o processo de sinterização (item 3.2.1), a perda de massa das amostras foi determinada (em porcentagem) a partir da diferença entre as massas, antes e após sinterização.

#### 4.4.2 Difração de raios X

A identificação das fases cristalinas das amostras sinterizadas foi realizada por difração de raios X, utilizando equipamento Philips X'Pert MD 40, Cu  $K\alpha$ , com medições de  $2\theta$  entre 10 e 80°. As amostras foram analisadas após serem cortadas em seção transversal. Para identificação das fases presentes foram utilizados o programa X'Pert Score Plus File Associations e as seguintes fichas de referências: 01-072-0927 ( $Y_2O_3$ ), 00-042-1468 ( $Al_2O_3$ ), 01-072-1853 ( $Y_3Al_5O_{12}$ -YAG), 00-034-0368 ( $Al_2Y_4O_8$ -YAM), 01-070-1677 ( $YAlO_3$ -YAP), 00-036-1476 ( $Y_2SiO_5$ ), 01-072-0018 (SiC-6H), 01-073-1662 (SiC-15R), 00-029-1127 (SiC-4H) e 01-073-1665 (SiC-3C).

#### 4.4.3 Propriedades mecânicas

Para a realização dos ensaios de dureza e tenacidade à fratura pelo método de impressão Vickers, as amostras foram cortadas transversalmente em ISOMET 2000, Buehler, embutidas, desbastadas em carbetto de silício 1000 mesh e polidas com pasta de diamante com granulometria de 30 a 1  $\mu m$ .

A dureza e a tenacidade à fratura foram determinadas pelo método de impressão Vickers, utilizando durômetro Buehler Macro Vickers 5112. Foram realizados testes com cargas de 3, 5, 10 e 30 kgf, com duração de 15 segundos,

para determinação da melhor carga de indentação, estabelecida por meio da curva dureza X carga aplicada. A carga selecionada foi 10 kgf em função da impressão de trincas suficientemente longas nos cantos da impressão e da estabilização dos valores obtidos de dureza.

A dureza e a tenacidade foram obtidas pela média de 10 indentações por amostra e a medição da impressão foi realizada em microscópio óptico do próprio equipamento.

A dureza foi calculada de acordo com a equação 16:

$$H_V = 0,0018544 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (16)$$

Sendo:  $H_V$ , a dureza;  $P$ , a carga aplicada e  $d$ , a média da medida das diagonais da impressão Vickers.

Considerando o perfil de trinca observado como do tipo mediana (item 3.3.4), assim como a relação  $c/a$ , a tenacidade à fratura do material foi calculada pela equação de Antis (equação 17)<sup>10,81,94,95</sup>:

$$K_{Ic} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (17)$$

Sendo:  $K_{Ic}$ , a tenacidade à fratura;  $E$ , o módulo de elasticidade;  $H$ , dureza;  $P$ , a carga aplicada e  $c$ , o comprimento do centro de impressão até a ponta da trinca (FIG.17).

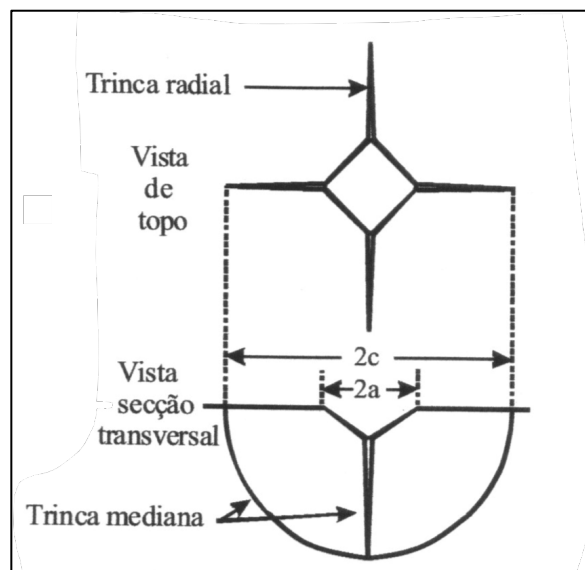


FIGURA 17: Formação de trincas ao redor da indentação Vickers<sup>69</sup>.

#### 4.4.4 Microscopia eletrônica

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de analisar a morfologia das partículas das matérias-primas, a microestrutura do material sinterizado e a formação e propagação de trincas após choque térmico, utilizando os equipamentos: tabletop, modelo TM3000-Hitachi, MEV-Philips XL 30 e MEV - FEG Jeol, modelo JSMG70, com auxílio, quando necessário, do EDS (espectroscopia de energia dispersiva).

No caso das matérias-primas, o pó foi colocado diretamente no porta amostra. Para avaliação da microestrutura, foi realizada tanto o preparo de polimento quanto o de ataque do material fraturado. No caso do polimento, as amostras foram cortadas transversalmente em ISOMET 2000, Buehler, embutidas, desbastadas em carbetto de silício 1000 mesh e polidas com pasta de diamante com granulometria de 30 a 1  $\mu\text{m}$ .

As amostras fraturadas foram atacadas quimicamente. O objetivo deste ataque é de solubilizar a fase secundária, visando a obtenção de uma melhor imagem dos grãos de carbetto de silício. Para isso, as amostras foram colocadas em cadinho e cobertas com tetraborato de sódio. Os cadinhos foram colocados em fornos tipo mufla, em temperatura de 760 °C por 4 minutos. Após resfriamento, as amostras foram retiradas do cadinho, utilizando água quente para dissolução do tetraborato de sódio.

Todas as amostras analisadas foram recobertas com ouro em equipamento Sputter Coater Baltec SC050.

#### 4.4.5 Distribuição de tamanho médio de grão

Para determinação da distribuição de tamanho de grãos, as amostras fraturadas foram atacadas com tetraborato de sódio. A análise foi realizada utilizando o software Quantikov<sup>96</sup>, versão 2013/11, em imagens obtidas a partir de micrografias eletrônicas de varredura, tendo sido feito o contorno manual dos grãos em transparências. Nesta análise, os poros ou arrancamentos não foram considerados (área escura) e os grãos foram totalmente fechados para uma medida precisa (FIG.18). Os parâmetros analisados na distribuição de tamanho de grãos

foram comprimento, diâmetro e fator de forma, sendo medidos pelo software, conforme FIG.19. O número de grãos analisados por amostra variou de 300 a 600.

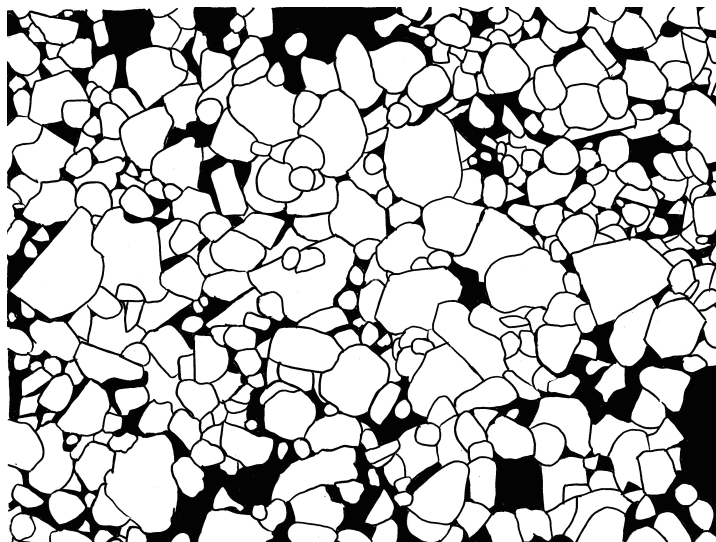


FIGURA 18: Exemplo de imagem processada para medição do tamanho de grão por meio do software Quantikov.

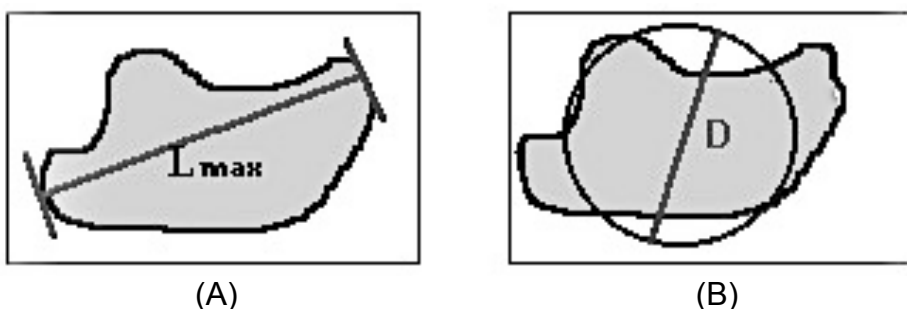


FIGURA 19: Parâmetro para tratamento estatístico do programa Quantikov com base (A) no comprimento e (B) no diâmetro<sup>96</sup>.

#### 4.5 Ciclos de choque térmico

Para a realização dos ciclos de choque térmico, as amostras FYAG e FY4 em formato de barras foram aquecidas em forno tubular, por 30 minutos, e rapidamente resfriadas em recipiente com água, em temperatura de aproximadamente 24 °C . As amostras foram secas em estufa a 100 °C, até obtenção de massa constante. Os ciclos de choque térmico foram realizados em três temperaturas: 600 °C, 750 °C e 900 °C.

#### 4.5.1 Avaliação das amostras após choque térmico

Os danos causados por choque térmico nas amostras foram analisados por monitoramento do módulo de elasticidade, resistência à flexão, porosidade e análise de trincas.

O módulo de elasticidade foi determinado após cada ciclo de choque térmico, sendo 50, o número máximo de ciclos aplicados. O método utilizado foi o de frequência natural de vibração, pelo modo flexional. A medição foi realizada no equipamento Grindosonic MKS 5, utilizando-se a média de 10 determinações de frequência de vibração.

De acordo com a norma ASTM E-1876<sup>55</sup>, o módulo elástico de barras retangulares excitadas pelo método flexional pode ser obtido pela equação 18:

$$E = 0,9465 (mf_f^2/b) (L^3/t^3) T_1 \quad (18)$$

Sendo que  $m$  é a massa do corpo de prova (g);  $f_f$ , a frequência de ressonância flexional fundamental (Hz);  $t$ , a dimensão da seção transversal paralela à direção de vibração (mm);  $L$ , o comprimento da barra (mm);  $b$ , a largura da barra (mm) e  $T_1$  é o fator de correção para o modo flexional, determinado pela equação 19:

$$T_1 = 1 + 6,585 (1 + 0,0752\mu + 0,8109 \mu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L}\right)^4 - \left[ \frac{8,341 (1 + 0,2023\mu + 2,173 \mu^2) (t/L)^4}{1,000 + 6,338 (1 + 0,1408\mu + 1,536 \mu^2) (t/L)^2} \right] \quad (19)$$

Sendo que  $\mu$  representa o coeficiente de Poisson do material analisado. O valor adotado de coeficiente para o SiC foi de 0,17.

A resistência à flexão foi determinada por ensaios de três pontos e, devido ao formato das amostras (barras), a equação adotada (equação 20) foi a referente à sessões transversais retangulares, conforme item 3.3.3 e norma ASTM C 1161-02<sup>97</sup>.

$$\sigma = \frac{3F_f L}{2bd^2} \quad (20)$$

Por se tratar de ensaio destrutivo, a resistência à flexão foi determinada apenas nas amostras sinterizadas e, após 1, 25 e 50 ciclos de choque térmico. A

porosidade também foi determinada nos mesmos ciclos, utilizando-se do princípio de Arquimedes e de acordo com a seguinte equação:

$$P = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (21)$$

Sendo: P, a porosidade;  $M_s$ , a massa da amostra seca;  $M_u$ , a massa úmida e  $M_i$ , a massa imersa.

A avaliação da formação e propagação de trincas foi feita por microscopia eletrônica de varredura na superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1750, 1850 e 1950 °C e rompidas no ensaio de resistência à flexão após 1 e 50 ciclos de choque térmico a 600 e 900 °C.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das matérias primas e misturas

As distribuições de tamanho de partícula do SiC e dos óxidos demonstram que os pós são finos (FIG.20) e as misturas (FIG.21) possuem grande similaridade tanto nas curvas de distribuição como no diâmetro médio ( $D_{50}$ ) (TAB.4). A semelhança entre as misturas ocorre porque todas são compostas de 90% SiC e 10% aditivos, sendo a proporção entre  $Y_2O_3:Al_2O_3$ , a única variação existente.

TABELA 4: Área superficial (AS) e tamanho ( $D_{50}$ ) de partículas das matérias primas e misturas

Material	SiC	$Al_2O_3$	$Y_2O_3$	F2:1	F1:1	F1:2	F1:3	F1:4	FYAG	FY4
AS(m <sup>2</sup> /g)	17,2	8,5	16,6	16,3	17,0	16,4	17,5	15,7	17,7	17,6
$D_{50}$ (μm)	0,42	0,83	1,22	0,51	0,57	0,53	0,56	0,54	0,46	0,48

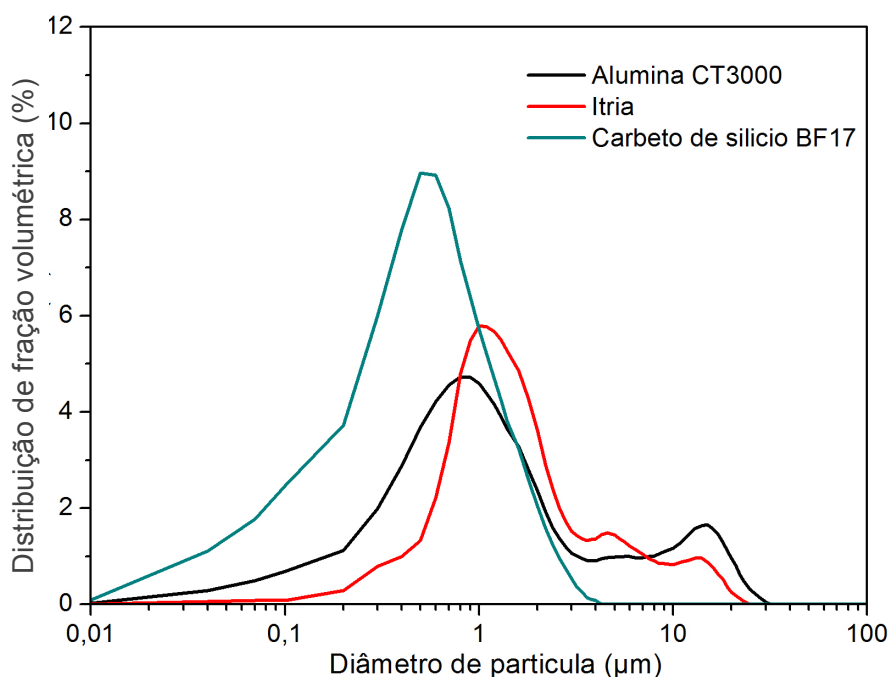


FIGURA 20: Distribuição granulométrica das matérias-primas.



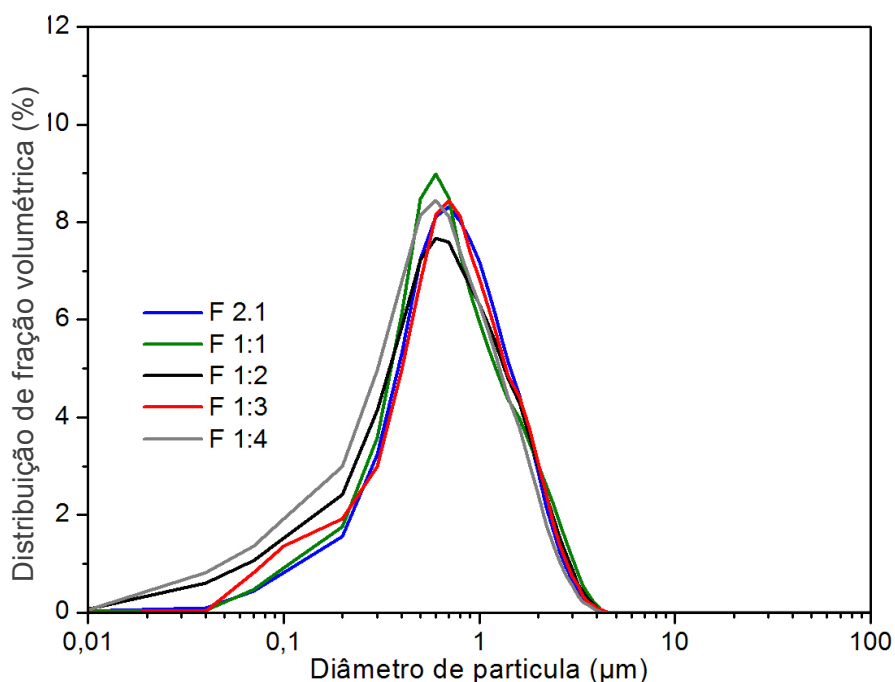


FIGURA 21: Distribuição granulométrica das misturas sem reação prévia dos óxidos aditivos.

Certa similaridade entre as curvas de distribuição também ocorre para as misturas com os óxidos previamente reagidos (FYAG e FY4) em comparação às misturas F1:3 e F1:4 (TAB.4), sendo possível verificar uma pequena diminuição no  $D_{50}$  nas misturas FY4 e FYAG, o que indica que a moagem em moinho de bolas do material obtido na pré-reação entre os aditivos  $Y_2O_3:Al_2O_3$  foi efetiva (FIG.22).

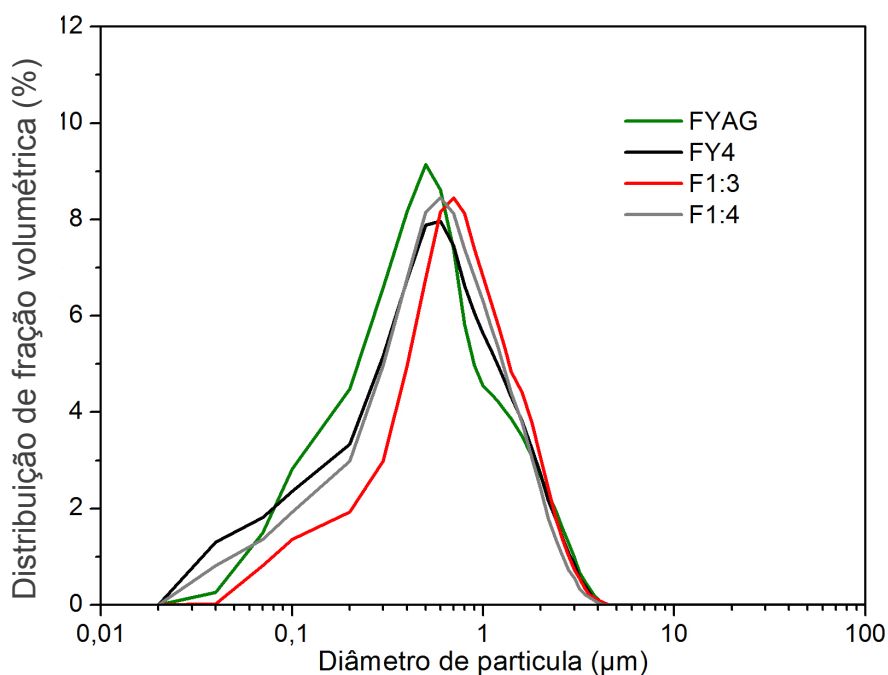


FIGURA 22: Distribuição granulométrica das misturas FYAG, FY4, F1:3 e F1:4.

Com relação ao formato das partículas das matérias-primas (FIG.23), o SiC e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam maior uniformidade em comparação à ítria, no entanto, no caso dos óxidos, essa uniformidade tem menor importância em relação ao SiC, já que estes são utilizados como aditivos formadores de líquido na sinterização<sup>35</sup>.

As misturas preparadas possuem uma estreita distribuição de tamanho de partículas submicrométricas, enquanto o SiC possui o menor tamanho médio, maior área de superfície específica e formato mais equiaxial das partículas em comparação aos óxidos. Considerando que o SiC é a matéria-prima principal (90% em mol das misturas), as características de suas partículas favorecem o processo de densificação, pois formatos mais equiaxiais auxiliam no empacotamento, gerando menor retração e maior densidade inicial<sup>98</sup>. Além disso, um menor tamanho médio de partículas e uma maior área de superfície aumentam o contato entre as partículas, resultando em um material com maior densidade<sup>35,98</sup>, assim como verificado em outros estudos<sup>37,44</sup>.

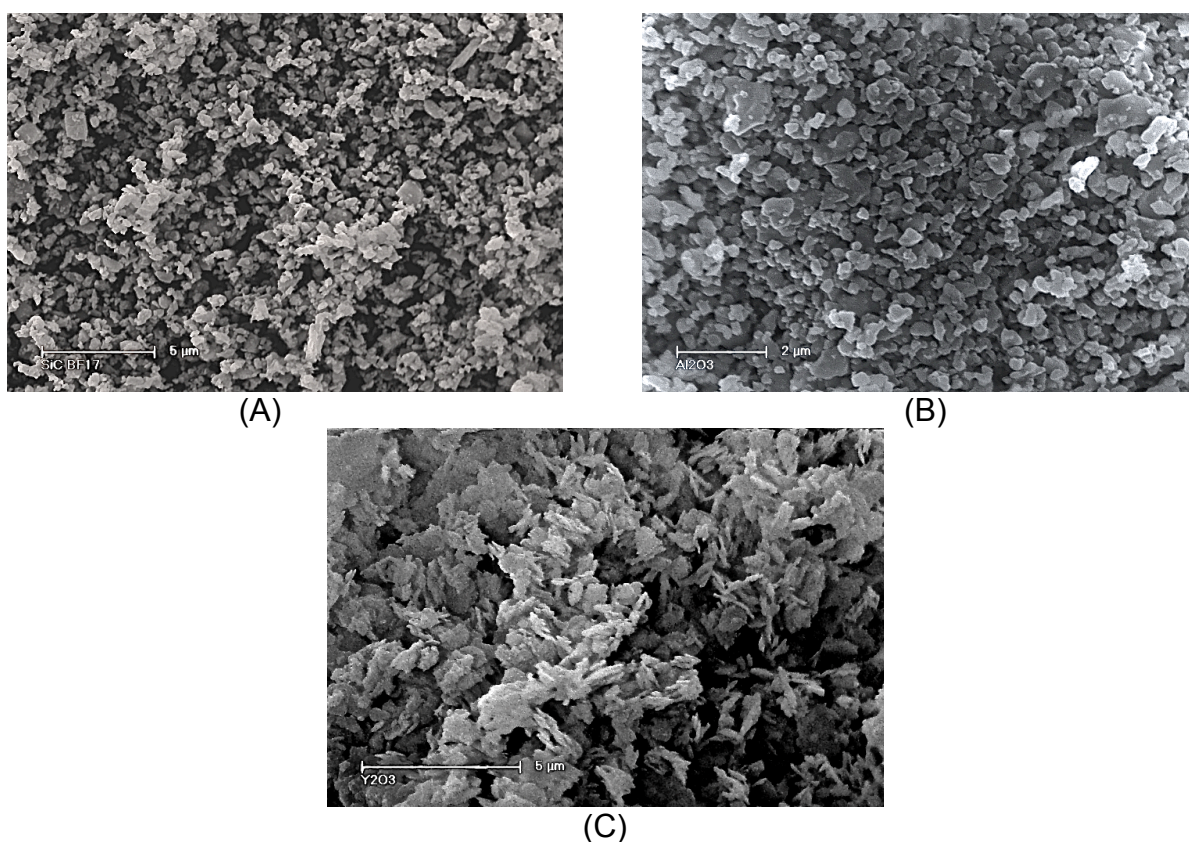


FIGURA 23: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das matérias-primas (A) SiC, (B)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e (C)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

De acordo com os difratogramas das matérias-primas (FIG.24 a 26) não são detectadas fases cristalinas distintas de cada pó analisado. No caso do carbeto de silício, verifica-se a presença de SiC cúbico (3C) e hexagonal (6H), sendo este, o único politipo de estrutura hexagonal identificado. Não são identificados politipos romboédricos no SiC na forma de particulado.

A análise de fases cristalinas do particulado resultante da reação entre os óxidos (FIG.27) evidencia a presença das fases YAP ( $\text{YAlO}_3$ ) e YAM ( $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ ), demonstrando que houve reação entre os óxidos, porém, não completa, já que as fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  também estão presentes. Embora haja variação na proporção dos óxidos aditivos (1:3 e 1:4), verifica-se que o particulado resultante da reação entre os aditivos apresentam difratogramas semelhantes.

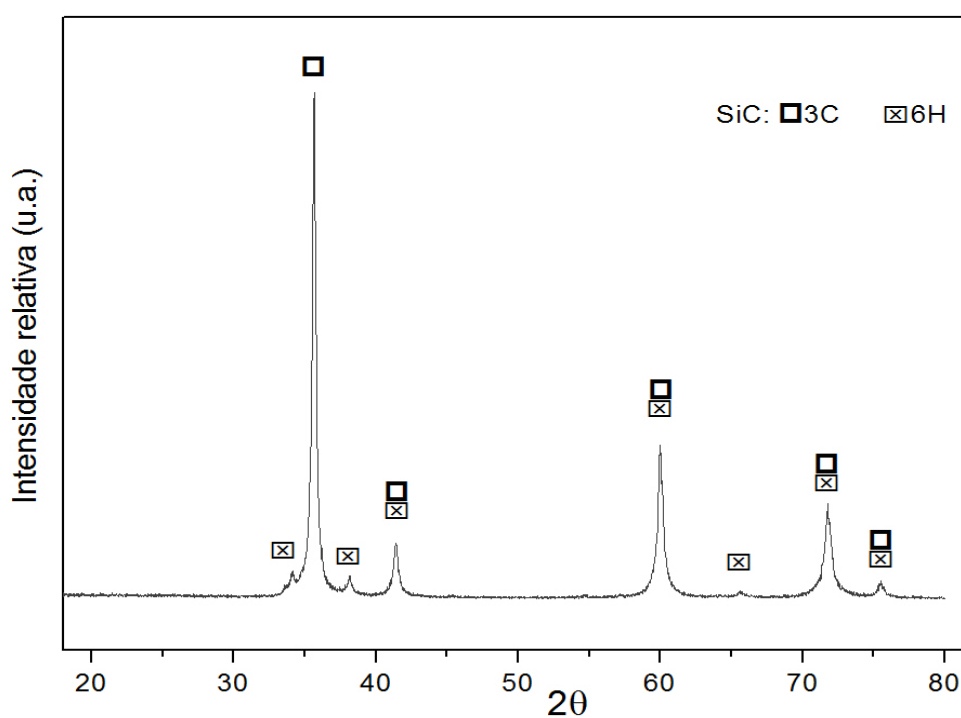
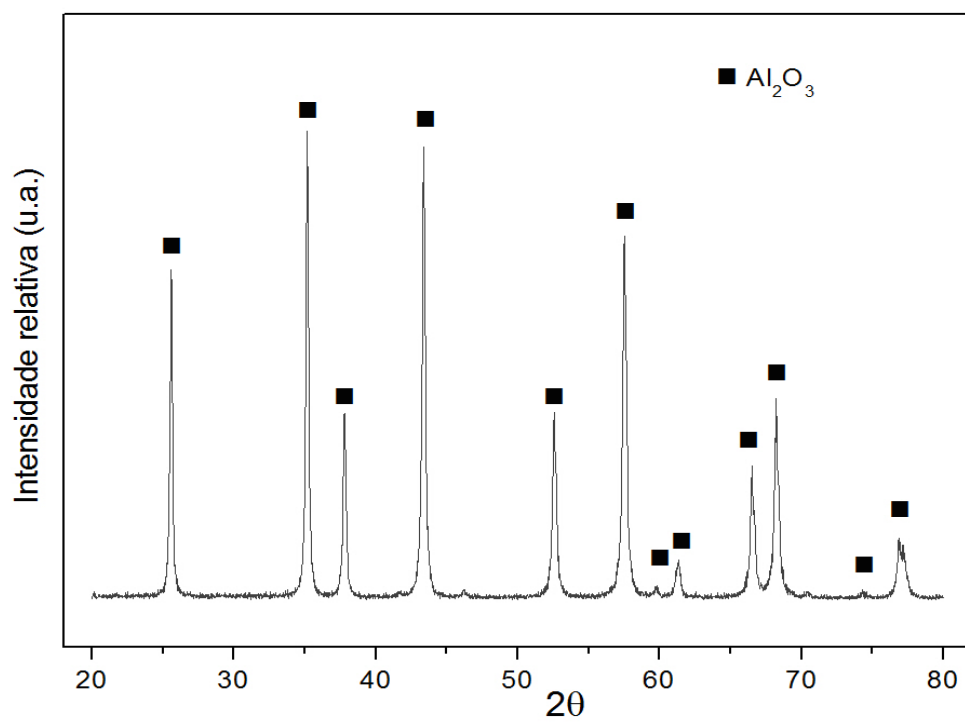
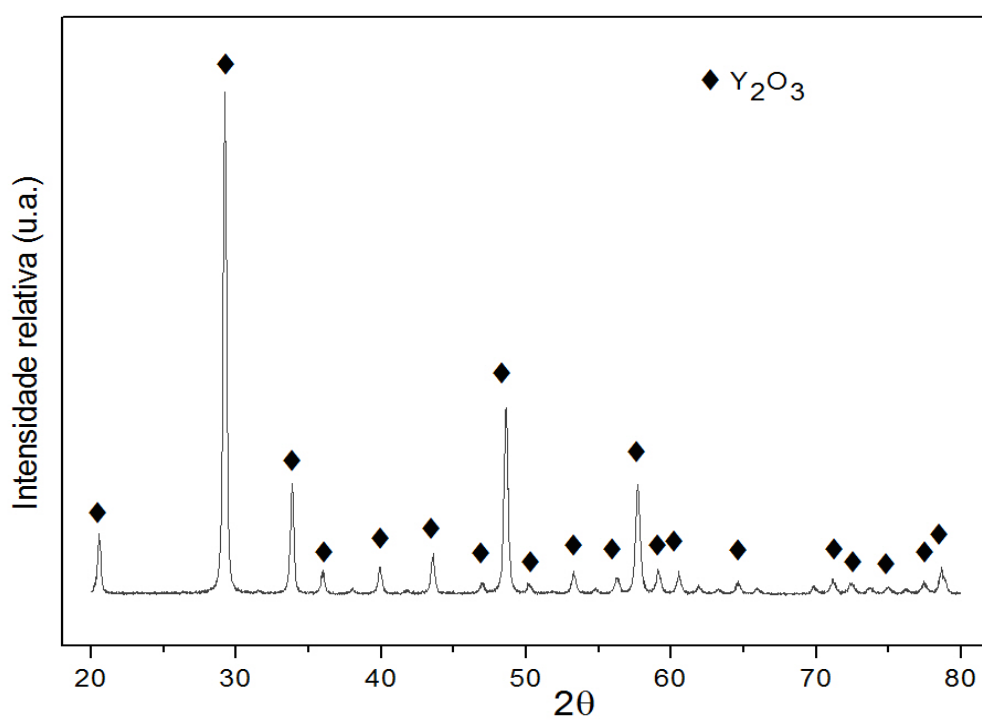


FIGURA 24: Difratograma de raios X de SiC (pó).

FIGURA 25: Difratoograma de raios X de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pó).FIGURA 26: Difratoograma de raios X de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pó).

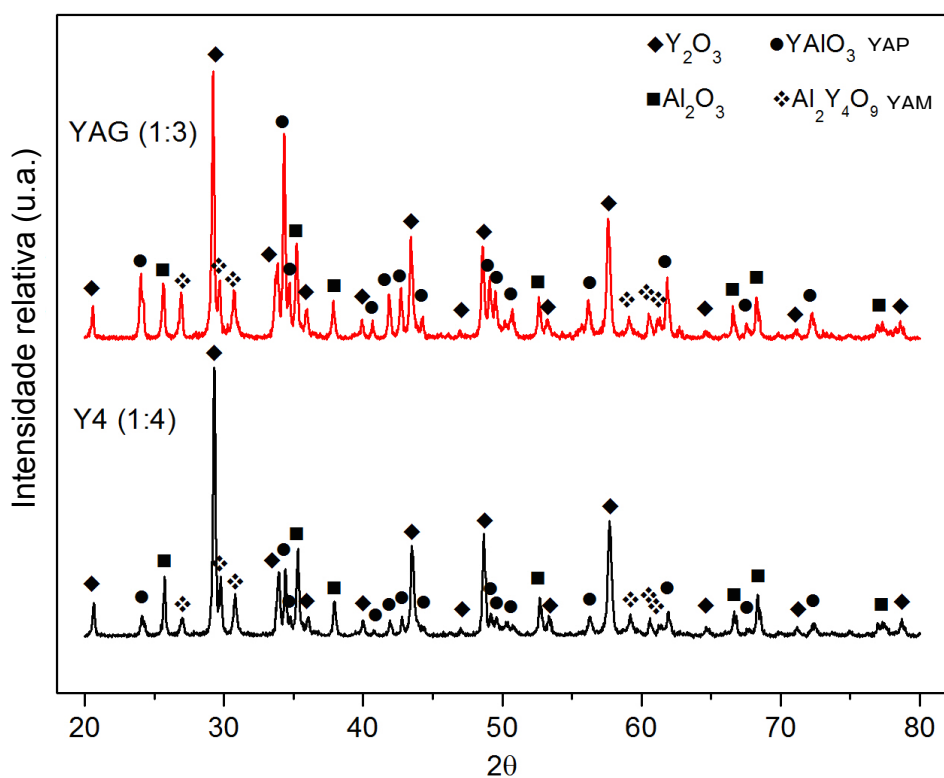


FIGURA 27: Difratoograma de raios X do material particulado proveniente da reação entre óxidos aditivos.

## 5.2 Ensaio dilatométrico

Nos ensaios de dilatométrica, o SiC e as amostras F2:1, F1:1 e F1:2 foram submetidos a tratamento térmico até 1950 °C, com patamar de 1 hora.

Com base nos resultados obtidos nas primeiras análises, foram adotadas as condições de temperatura máxima de 1850 °C, sem uso de patamar para as amostras com proporções 1:3 e 1:4 de  $Y_2O_3:Al_2O_3$ . Os resultados obtidos são apresentados nas FIG.28 a FIG.31:

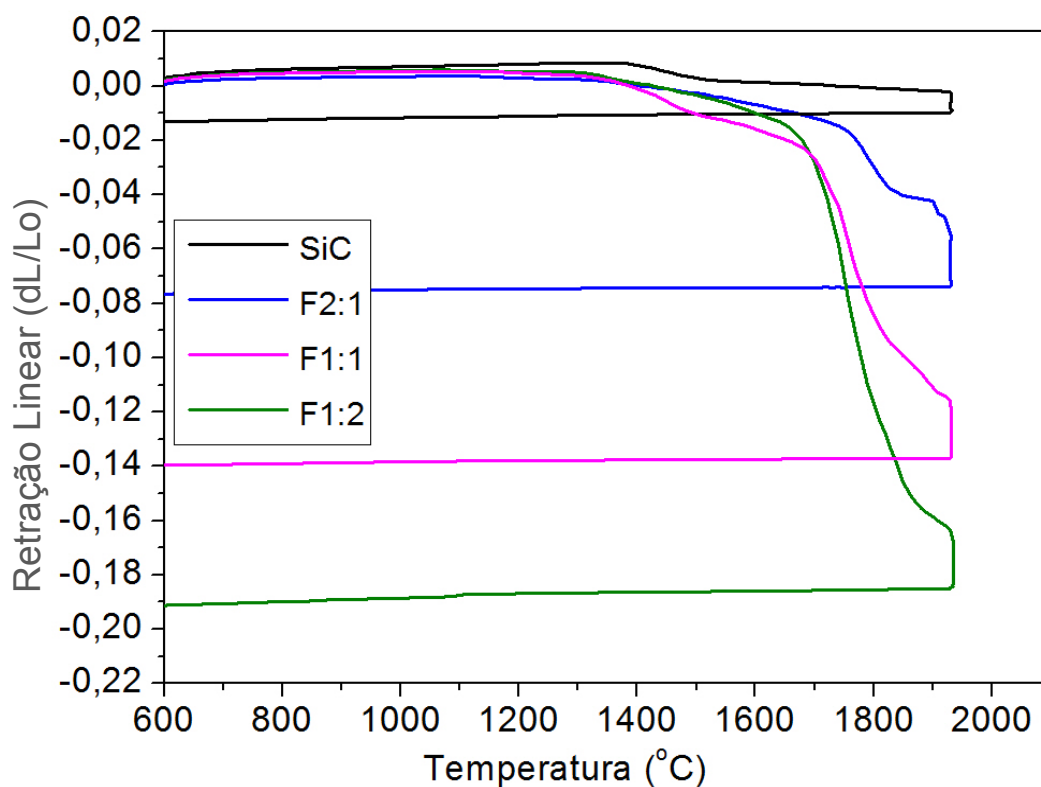


FIGURA 28: Retração linear das amostras tratadas a 1950 °C, 1 h de patamar.

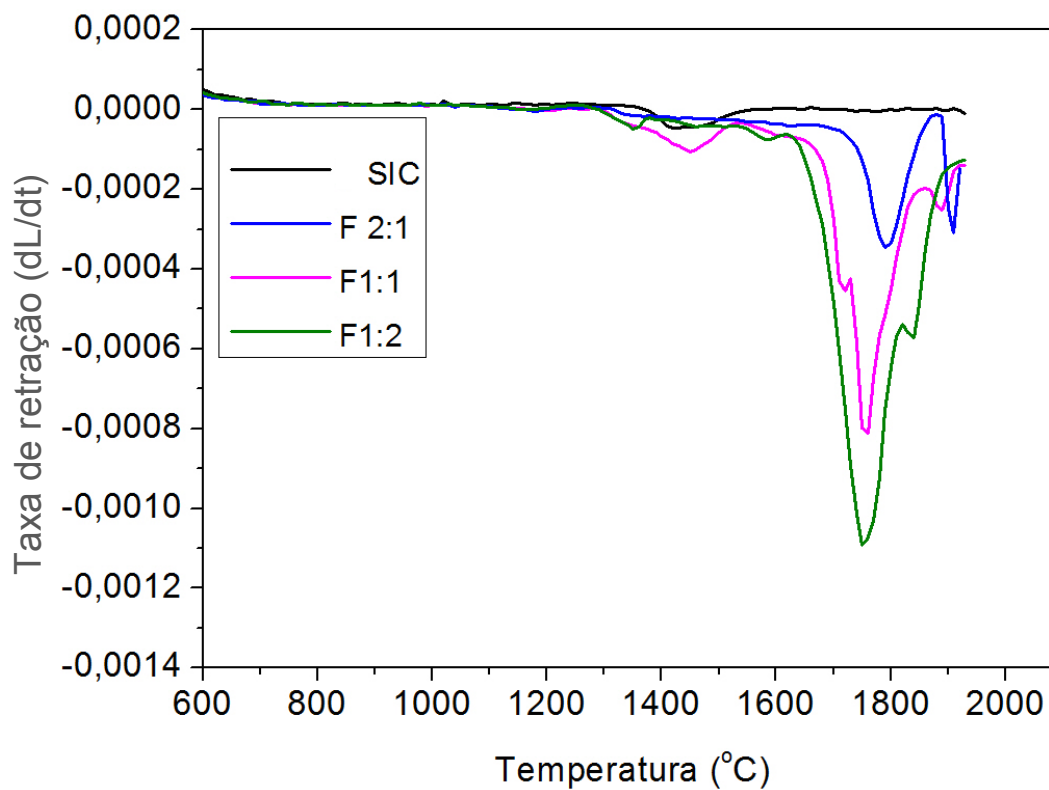


FIGURA 29: Taxa de retração das amostras tratadas a 1950 °C.

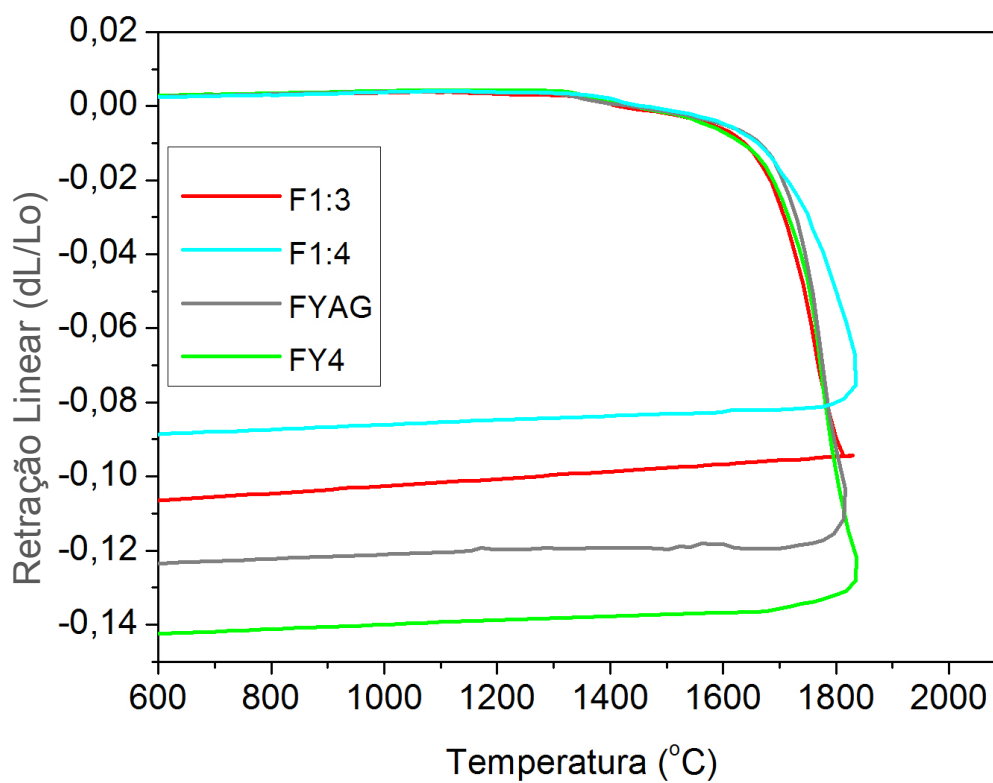


FIGURA 30: Retração linear das amostras tratadas a 1850 °C, sem patamar.

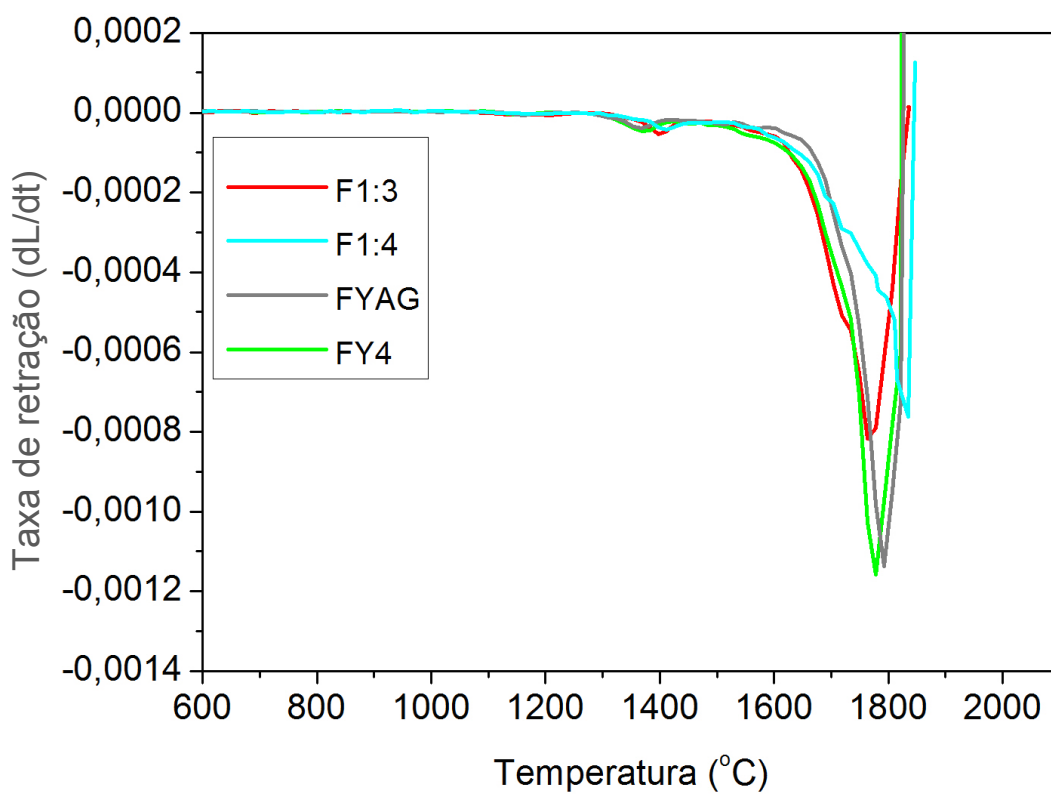


FIGURA 31: Taxa de retração das amostras a 1850 °C, sem patamar.

O carbeto de silício sem aditivos apresenta uma retração muito pequena, com formação apenas de um pico de pequena intensidade, em torno de 1350 °C (FIG.28 e 29). Este pico também ocorre nas misturas com adição de óxidos, sem diferença significativa de intensidade, pois trata-se do processo de rearranjo<sup>37,99</sup>.

De acordo com Falk<sup>99</sup>, o início da retração é proveniente da reação do SiO<sub>2</sub> contido na superfície do SiC, formando um primeiro filme fino amorfo em temperatura relativamente baixa (aproximadamente 1400 °C), antes de qualquer formação expressiva de fase líquida.

Como o SiO<sub>2</sub> é superficial, além de interferir no rearranjo, também é responsável por melhorar a força de ligação entre a fase líquida e as partículas de SiC, favorecendo a redução da temperatura de sinterização<sup>100</sup>, no caso das amostras com aditivos.

No diagrama de fases Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é possível encontrar alguns eutéticos, indicando formação de líquido, conforme variação na proporção entre os óxidos (FIG.32). A menor temperatura eutética encontra-se em torno de 1820 °C, a qual é mais alta que a temperatura de formação de líquido apresentada pelas misturas analisadas. A formação de fase líquida em temperaturas mais baixas que 1820 °C é proveniente da presença do SiO<sub>2</sub>, pois a menor temperatura eutética entre SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontra-se em torno de 1350 °C, ocorrendo com aproximadamente 33% de SiO<sub>2</sub> (FIG.33). Considerando a quantidade de oxigênio presente no SiC e a perda de massa ocorrida até 1750 °C (item 5.4.2), a pequena quantidade de SiO<sub>2</sub> presente nas misturas estudadas (menor que 3%) faz com que a formação de líquido ocorra em temperatura mais alta que 1350 °C, porém, abaixo de 1820 °C (menor temperatura eutética entre Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

No caso dos particulados resultantes da reação entre os óxidos aditivos é possível verificar, por meio dos difratogramas de raios X, a presença das fases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e YAP, o que de acordo com Yasuda et. al.<sup>101</sup>, origina um pseudo-eutético na temperatura de 1702 °C (FIG.34), sendo consideravelmente mais baixa em comparação à menor temperatura eutética entre Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1820 °C). A formação deste pseudo-eutético no sistema Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conseqüentemente diminui a temperatura de formação de líquido no sistema SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das misturas com óxidos previamente reagidos, alterando a retração das amostras FYAG E FY4 em relação à F1:3 e F1:4.



Acima de 1700 °C, as curvas de taxa de retração das misturas, quando comparadas ao SiC sem aditivos, apresentam picos mais significativos (FIG.29 e 31), representando a formação de fase líquida proveniente dos aditivos óxidos, a qual está ligada à etapa de solução-reprecipitação<sup>37, 102, 103</sup>. A diferença na intensidade dos picos em relação à máxima taxa de retração das amostras pode ser associada tanto ao volume quanto à viscosidade do líquido formado pelos óxidos<sup>34,41</sup>. De acordo com Hampshire et. al.<sup>34</sup>, a viscosidade do líquido formado tende a ser mais influenciada pelo tipo de aditivo e pela proporção entre eles, enquanto o volume de líquido, pela quantidade total de aditivos adicionada.

Neste trabalho, a utilização de diferentes proporções em mol de  $Y_2O_3:Al_2O_3$  pode gerar certa variação de massa e volume dos aditivos adicionados, devido à diferença de massa molar e densidade entre os óxidos. Analisando as composições apresentadas no item 4.1.1 (TAB.3), é possível verificar uma variação em relação à massa total dos aditivos, porém sem a ocorrência de variação significativa no volume. A amostra F2:1, de maior massa, é a que apresenta menor taxa de retração entre as amostras, demonstrando, neste caso, que a quantidade total de aditivos, não é a origem da diferença na taxa de retração, assim, a influência maior seria da proporção entre os óxidos.

De acordo com os resultados de dilatométrica apresentados na FIG.29, há um aumento da taxa de retração com o aumento da concentração de  $Al_2O_3$ , justificando a diminuição da temperatura de análise das amostras com proporção 1:3 e 1:4 de  $Y_2O_3:Al_2O_3$ , visando evitar potencial reação entre o material analisado e o suporte de amostra do dilatômetro.

Embora a quantidade de líquido seja mais relacionada com a quantidade total de óxidos, a proporção entre  $Y_2O_3:Al_2O_3$  em função da temperatura de sinterização também pode influenciar na formação do líquido. Conforme diagrama de fases (FIG.32) as amostras com maior concentração de  $Al_2O_3$  (1:3 e 1:4) estão mais próximas à menor temperatura eutética (1820 °C com 79% em mol de  $Al_2O_3$ ) e apresentam taxa de retração mais significativa, indicando que composições com maior proximidade deste eutético proporcionam maior quantidade de líquido em menor temperatura, favorecendo a etapa de solução-reprecipitação, assim como verificado em outros estudos<sup>7,41,104,105</sup>.

Considerando que as composições mais próximas da menor temperatura eutética possuem maior concentração de alumina, e que o aumento da concentração de  $Y_2O_3$  gera um aumento da viscosidade da fase líquida<sup>106</sup>, observa-se que, tanto o aumento na quantidade de líquido quanto a diminuição de sua viscosidade estão relacionadas com a maior concentração de  $Al_2O_3$ , aumentando assim, a máxima taxa de retração<sup>34</sup>.

As misturas com  $Y_2O_3:Al_2O_3$  pré reagidos (FYAG e FY4) apresentam maior taxa máxima de retração em comparação com as misturas sem pré-reação (FIG.31), pois devido a formação do pseudo-eutético entre  $Al_2O_3$ -YAP, há uma diminuição da temperatura de formação de líquido, acelerando o processo de difusão, o que conseqüentemente, aumenta a retração e a densificação do material em temperaturas mais baixas.

De acordo com os resultados de dilatometria, é possível verificar que, em geral, as misturas com maior concentração de  $Al_2O_3$  apresentam maior taxa de retração, favorecendo a densificação do SiC sinterizado via fase líquida.

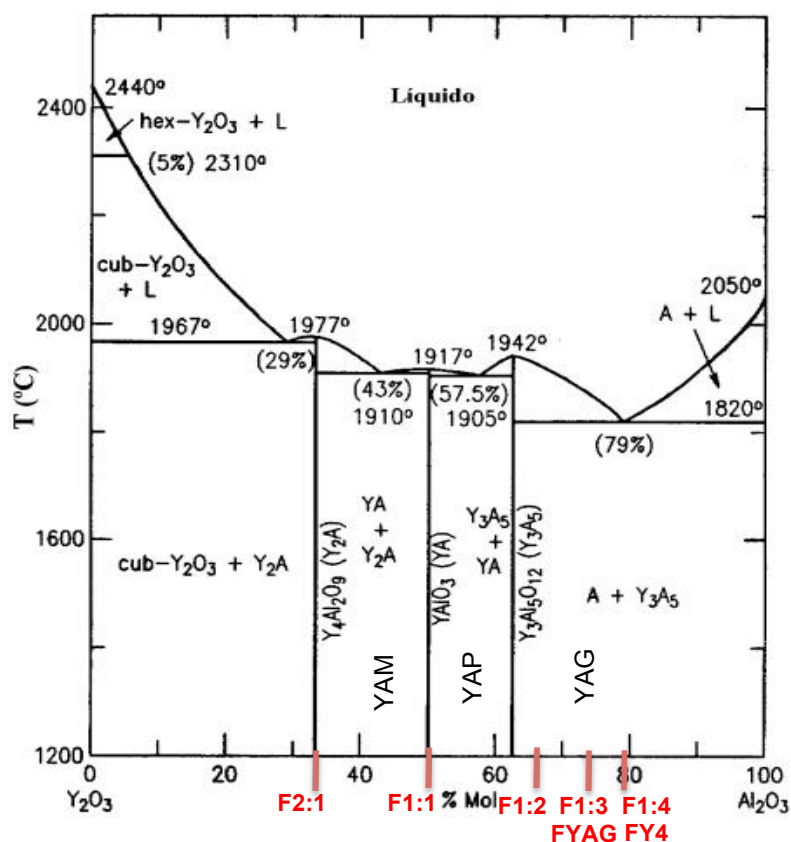


FIGURA 32: Diagrama de fases binário do sistema ítria-alumina<sup>107</sup>

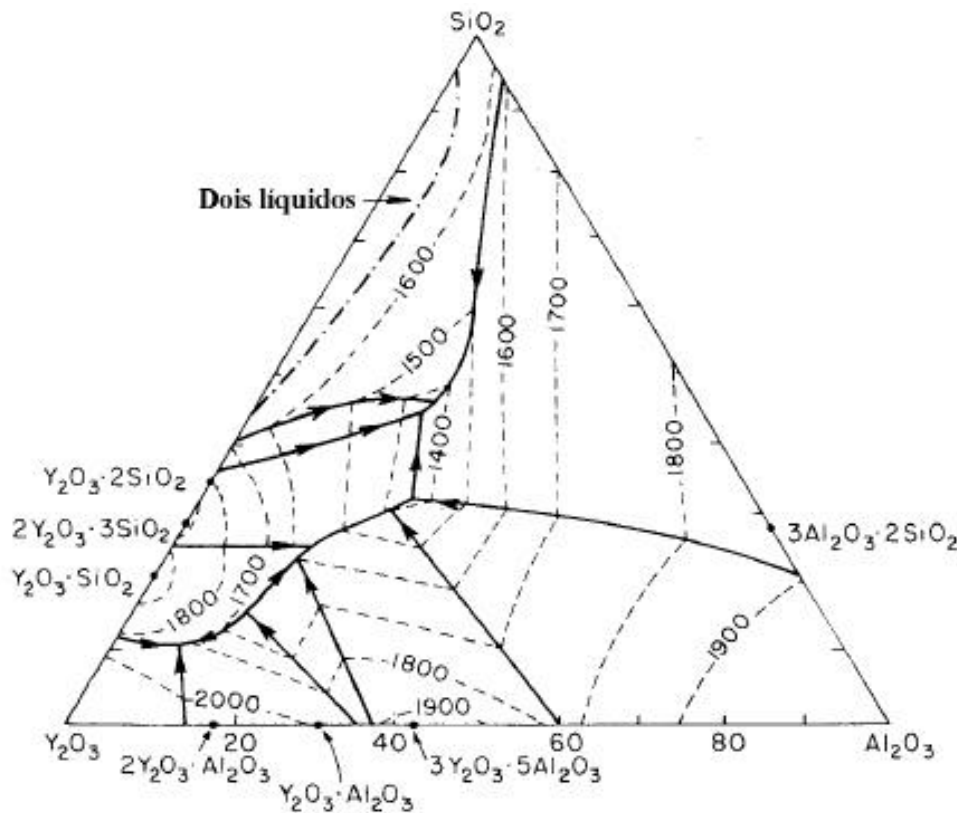


FIGURA 33: Diagrama de fases ternário do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ <sup>108</sup>.

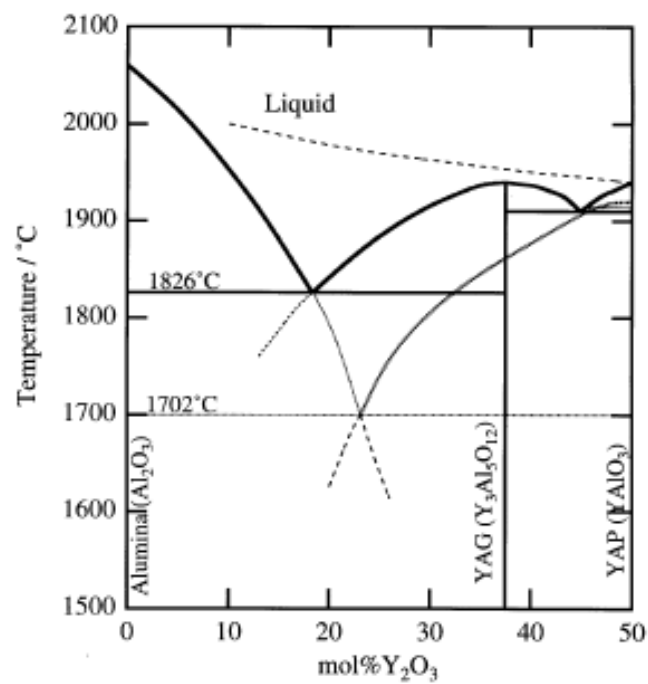


FIGURA 34: Diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  com alto teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>101</sup>.

### 5.3 Prensagem a quente

Embora a dilatométrica das misturas com alto teor de  $Y_2O_3$  não tenha apresentado um resultado tão favorável à densificação, os primeiros testes em prensagem a quente foram realizados com estas misturas também, já que este processo, devido à aplicação de pressão, acelera os mecanismos de sinterização, sendo possível melhorar a densificação em relação à dilatométrica.

Os primeiros resultados obtidos a  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ , com as amostras F1:3, F1:1 e F2:1, não foram satisfatórios porque, após resfriamento, não foi possível separar as amostras da matriz de carbono, indicando uma reação entre as mesmas. Para confirmação, a amostra F1:3 e a matriz de carbono foram cortadas em local de possível reação e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (FIG.35). Com a utilização do EDS, é possível verificar grande concentração de ítrio na interface amostra-matriz, o que não era previsto já que a matriz foi recoberta com BN.

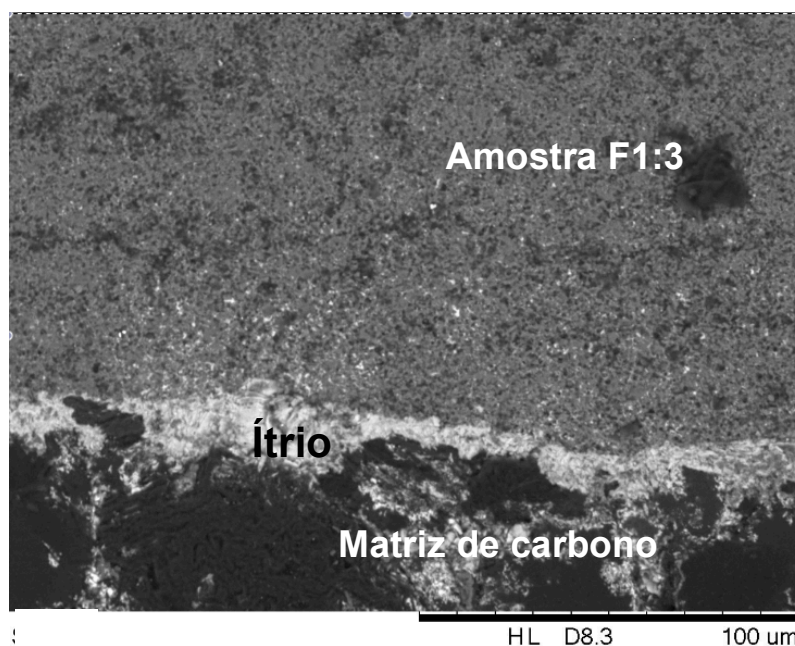
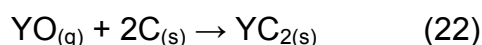


FIGURA 35: Microscopia eletrônica de varredura do material (F1:3) prensado a quente sem reação prévia dos óxidos aditivos.

De acordo com Wahab et.al.<sup>109</sup>, este fenômeno ocorre porque o ítrio tem a tendência de, por difusão, se direcionar ao carbono e reagir, conforme reação:



Embora esta reação ocorra a 2100 °C, já é possível encontrar vapor de ítrio entre 1500 °C e 2000 °C<sup>109</sup>, podendo estar presente na temperatura em que foi realizada a prensagem a quente (1750 °C), principalmente considerando que, neste processo os mecanismos de difusão são acelerados.

Com base nesta análise, foram preparadas amostras cilíndricas por prensagem uniaxial e isostática e, posteriormente inseridas na matriz de carbono, na tentativa de minimizar o contato entre as mesmas. Mesmo com a adoção deste procedimento, o resultado foi igualmente sem êxito.

Assim, foram preparadas composições com os aditivos  $Y_2O_3:Al_2O_3$  previamente reagidos nas proporções 1:3 e 1:4 (amostras FYAG e Fy4), visando diminuir a quantidade de  $Y_2O_3$  livre, e assim, evitar reação entre amostra-matriz. As proporções 1:3 e 1:4 foram escolhidas devido a maior taxa de retração e, conseqüentemente maior densificação. Apesar de estar em menor concentração, ainda é possível encontrar a fase  $Y_2O_3$  após reação entre os aditivos (ver item 5.1), originando novamente a ocorrência de reação (FIG.36).

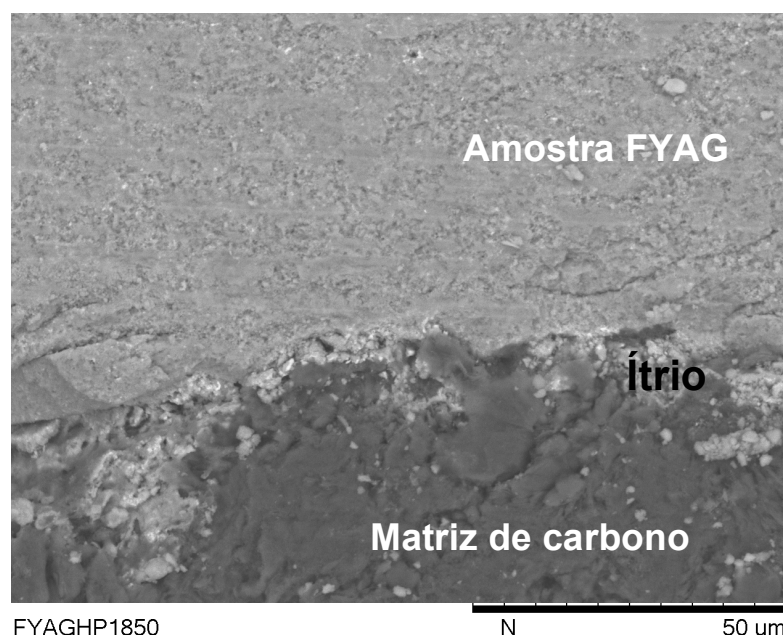


FIGURA 36: Microscopia eletrônica do material prensado a quente com reação prévia dos óxidos aditivos.

Diante dos resultados obtidos, foram empregados os dois procedimentos simultaneamente: utilização das misturas com os óxidos aditivos reagidos e prensagem uniaxial prévia. Com o uso simultâneo dos dois procedimentos foi

possível a retirada da amostra sem ocorrência de reação com a matriz, utilizando o  $Y_2O_3$  como parte da composição dos aditivos. As amostras prensadas a quente foram caracterizadas quanto à densificação, e os resultados estão demonstrados na TAB.5.

TABELA 5: Densidade das amostras obtidas por prensagem a quente

Amostra	Temperatura (°C)	Densidade relativa (%)
FYAG	1750	79,5*
FY4		73,3 ± 1,6
FYAG	1850	91,7 ± 1,5
FY4		93,1 ± 1,2

\* A mistura não apresenta desvio padrão porque foi realizado apenas um teste por prensagem a quente. As demais foram obtidas a partir da média de 3 corpos de prova.

A densidade obtida está coerente com a de outros estudos quando sinterizadas a 1850 °C<sup>6,50,51</sup>, no entanto, a 1750 °C verifica-se uma baixa densificação, considerando o processo de prensagem a quente. Para ser possível a realização da prensagem a quente sem ocorrência de reação, alguns parâmetros foram significativamente alterados em relação a outros estudos<sup>6,50,51</sup>, como: a não utilização de patamar e a adoção de pressão mínima. Estas alterações prejudicam a densificação ocorrida no processo solução-precipitação, devido à diminuição do tempo de sinterização e da carga aplicada na prensagem a quente.

Assim, considerando os parâmetros utilizados, o processamento por prensagem a quente gera uma densificação das amostras semelhante a outros estudos quando sinterizadas a 1850 °C.

## 5.4 Sinterização sem pressão

### 5.4.1 Densidade

Amostras de diferentes composições foram sinterizadas nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C, por 1 hora. A densidade relativa das amostras foi determinada e os valores são apresentados na TAB.6.

As amostras sinterizadas a 1750 °C apresentam menor densidade quando comparadas com as amostras sinterizadas nas demais temperaturas. Esta diferença está relacionada com as curvas de variação dimensional (FIG.28 e 30), pois em torno de 1750 °C as amostras não atingiram a máxima retração, demonstrando que esta temperatura não é suficiente para que as amostras apresentem total densificação. Verifica-se que a máxima taxa de retração encontra-se em torno de 1800 °C (item 5.2), indicando que não há boa densificação do SiC via fase líquida em temperaturas mais baixas.

TABELA 6: Densidade relativa das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C

Amostra/ Temperatura (°C)	Densidade Relativa (%)						
	F2:1	F1:1	F1:2	F1:3	F1:4	FYAG	FY4
1750	69,1 ± 1,2	72,5 ± 0,9	67,2 ± 1,4	67,6 ± 0,8	68,5 ± 1,0	81,5 ± 2,1	82,8 ± 1,8
1850	83,1 ± 0,7	89,6 ± 1,0	92,8 ± 1,3	94,3 ± 1,1	92,7 ± 1,7	95,3 ± 1,0	95,2 ± 1,0
1950	79,9 ± 0,9	84,4 ± 1,1	91,3 ± 0,6	95,4 ± 0,8	93,0 ± 1,2	94,9 ± 0,6	95,2 ± 0,5

Nas temperaturas de 1850 °C e 1950 °C, em geral, o aumento da concentração de  $Al_2O_3$  proporciona maior densificação das amostras. Além disso, as que possuem maior teor de  $Al_2O_3$  (F1:2, F1:3 e F1:4) apresentam densidades mais próximas entre si, assim como taxa de retração, em relação às amostras F2:1 e F1:1, o que é coerente, uma vez que, as composições F1:2, F1:3 e F1:4 estão localizadas na mesma região do diagrama de fases (FIG.32).

De acordo com os resultados, a modificação na composição dos aditivos influencia na densidade do material. As amostras que apresentam menor densidade são as de maior proporção de  $Y_2O_3$  em relação ao  $Al_2O_3$ . As amostras com maior concentração de  $Y_2O_3$  tendem a exibir menor formação de líquido com maior viscosidade<sup>106</sup>, proporcionando assim a diminuição da taxa de dissolução de partículas de carbeta de silício e do processo de difusão. Estes fatores contribuem para a diminuição da densificação do material<sup>34,104,110</sup>.

A diferença mais significativa de densidade das amostras FYAG e FY4, quando comparadas às amostras sem reação prévia dos aditivos, ocorre a 1750 °C,

pois, conforme discutido no item 5.2, a pré-reação dos aditivos e conseqüentemente, a presença das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAP}$ , aceleram a formação de fase líquida assim como, as reações de sinterização, produzindo maior densificação em temperaturas mais baixas.

As amostras com reação prévia dos aditivos (FYAG e FY4) apresentam pequena diferença de densidade em relação à F1:3 e F1:4, com o aumento da temperatura de sinterização de 1850 °C para 1950 °C. Contudo, considerando o erro associado, as amostras FYAG e FY4 não apresentam diferenças significativas entre si, demonstrando que, tanto a variação na proporção dos aditivos de 1:3 para 1:4, quanto o aumento da temperatura de 1850 °C para 1950 °C não alteram a densidade de forma significativa.

#### **5.4.1.1 Sinterização sem pressão x prensagem a quente**

De acordo com outros estudos<sup>6,50,51</sup>, amostras obtidas por prensagem a quente em geral, apresentam maior densidade em relação às amostras sinterizadas sem pressão, tendo como base dois principais fatores:

✓ O método convencional (sem pressão) é mais suscetível à vaporização de voláteis, inclusive do  $\text{SiO}_2$  presente na superfície do SiC, gerando uma diminuição na quantidade de líquido formado, dificultando a densificação do material.

✓ Na prensagem a quente, a aplicação de pressão sobre as amostras durante a sinterização, pode ajudar na difusão da fase líquida formada pelos aditivos, melhorando o preenchimento dos contornos de grão, assim como a dissolução do SiC no líquido, beneficiando a densificação do material e tornando a microestrutura mais equiaxial.

No entanto, a densidade das amostras obtidas com a utilização de pressão (item 5.3) foi menor que a obtida por sinterização sem pressão. Esta diferença entre as densidades é proveniente das alterações realizadas nas condições de densificação, as quais foram adotadas para evitar a reação amostra/matriz na prensagem a quente.

Dentre estas alterações, estão: a maior taxa de aquecimento (30 °C/min) em comparação à sinterização sem pressão (15 °C/min) e a não utilização de patamar no processo de prensagem a quente, gerando uma diminuição no tempo de



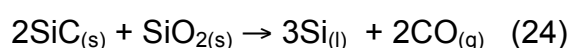
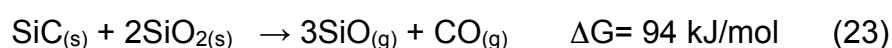
sinterização via fase líquida, o que pode prejudicar a densificação ocorrida na etapa solução-precipitação<sup>33</sup>. A adoção de pressão mínima é outro fator que pode ter contribuído para a obtenção de uma menor densidade, já que durante o processo de prensagem uniaxial a quente, a aplicação de pressão externa, associada à alta temperatura, acelera a cinética de densificação pelo aumento do contato entre as partículas e pelo maior empacotamento destas<sup>111</sup>.

A sinterização sem pressão em comparação à prensagem a quente, além de ter apresentado melhor desempenho, em termos de densificação das amostras, apresenta menor custo devido a possibilidade de produção de maior número de amostras por sinterização. Assim, foi adotado apenas o processo sem pressão para o estudo de resistência ao choque térmico do SiC.

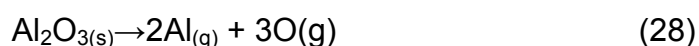
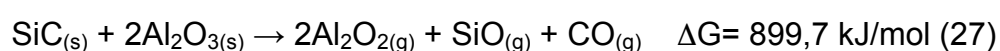
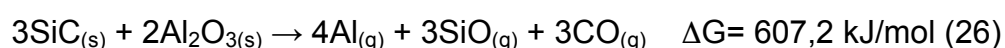
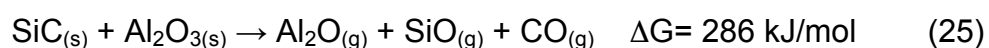
#### 5.4.2 Perda de massa

Para realização da análise da perda de massa torna-se necessária a avaliação das principais reações de volatilização que ocorrem durante o processo de sinterização do SiC com adição de  $Y_2O_3:Al_2O_3$  (na temperatura de 2000 K)<sup>102,112</sup>, representadas a seguir:

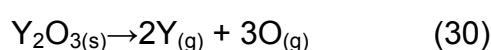
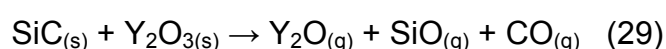
Reações entre SiC e o  $SiO_2$ :



Reações entre SiC e o  $Al_2O_3$ :



Reações entre SiC e o  $Y_2O_3$ :



Embora tenham sido representadas diversas reações, as principais reações que ocorrem na sinterização via fase líquida de carbetto de silício são as 23, 25 e 29<sup>112</sup>.

O  $\Delta G$  referente a reação entre SiC-SiO<sub>2</sub>, apesar de ser positivo, o que indica ser uma reação termodinamicamente desfavorável, é significativamente menor que os das demais reações ocorridas durante a sinterização de SiC com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando-se assim, termodinamicamente mais favorável em relação às demais. Além disso, o SiO<sub>2</sub> se encontra na superfície das partículas de SiC, já que sua formação se dá entre a reação do SiC e o oxigênio do ar<sup>102</sup>. Estes fatores fazem com que a reação SiC-SiO<sub>2</sub> ocorra antes das demais, ou seja, a primeira perda de massa é originada pela reação 23, em  $\approx 1400$  °C, coerente com o primeiro pico observado na dilatométrica.

Grande et. al.<sup>112</sup> verificaram que até 1700-1750 °C, a principal perda de massa se dá pela reação SiC-SiO<sub>2</sub>. Nesta faixa de temperatura, também é possível a volatilização de outros óxidos como o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém, sem muita representatividade. As demais reações de volatilização se tornam mais expressivas com a elevação da temperatura de sinterização, justificando o aumento da perda de massa em temperaturas acima de 1750 °C, conforme resultados representados na TAB.7:

TABELA 7: Perda de massa das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.

Perda de massa (%)							
Amostra/ Temperatura (°C)	F2:1	F1:1	F1:2	F1:3	F1:4	FYAG	FY4
1750	0,3 <u>+0,08</u>	1,2 <u>+0,11</u>	2,8 <u>+0,39</u>	2,9 <u>+0,06</u>	3,0 <u>+0,05</u>	4,4 <u>+0,17</u>	4,0 <u>+0,10</u>
1850	1,4 <u>+0,09</u>	2,3 <u>+0,11</u>	4,1 <u>+0,18</u>	5,2 <u>+0,16</u>	4,7 <u>+0,11</u>	4,9 <u>+0,13</u>	4,4 <u>+0,15</u>
1950	2,2 <u>+0,37</u>	4,1 <u>+0,38</u>	6,0 <u>+0,34</u>	6,5 <u>+0,40</u>	5,8 <u>+0,17</u>	5,7 <u>+0,18</u>	5,0 <u>+0,22</u>

A partir dos resultados obtidos com as amostras sinterizadas a 1750 °C, é possível determinar que o SiO<sub>2</sub> não volatiliza por completo, pois com base na quantidade de oxigênio presente no SiC BF17 (1,42% - de acordo com o fabricante) e na reação 23, a volatilização completa do SiO<sub>2</sub> representaria uma perda de massa

em torno de 3,5%, porém, as amostras sem reação prévia dos aditivos apresentam valores menores a 1750 °C. No caso das amostras com óxidos previamente reagidos, a perda de massa é mais significativa na temperatura de 1750 °C, em comparação com as demais, pois neste caso, há formação de líquido em temperatura mais baixa, favorecendo a evaporação dos aditivos contidos nesta fase líquida.

As amostras com maior concentração de  $Y_2O_3$  possuem menor perda de massa durante sinterização, o que está coerente com outros estudos<sup>37,102</sup>. Para justificar este comportamento Grande et. al.<sup>112</sup> determinaram, por meio da análise da composição do material antes e após sinterização, que, dentre as reações de volatilização ocorridas na sinterização, a de  $Y_2O_3$  é insignificante quando comparada às reações do  $SiO_2$  e do  $Al_2O_3$ . A menor volatilização do  $Y_2O_3$  pode ser proveniente de sua reação com outro óxido, como por exemplo o  $SiO_2$ , formando silicato com menor pressão de vapor, uma vez que a presença de fases secundárias tende a diminuir a perda de massa do material<sup>112,113</sup>.

Outro estudo que também avalia a menor perda de massa proveniente do  $Y_2O_3$  em relação aos demais compostos é o de Baud et. al.<sup>114</sup>, no qual foram analisadas as pressões parciais de gases gerados pelo SiC,  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$  separadamente, e em conjunto. A menor perda de massa proveniente do  $Y_2O_3$  ocorre porque, quando misturado ao SiC e ao  $Al_2O_3$ , este óxido gera pressões parciais menores de  $Y(g)$  e  $YO(g)$  do que quando analisado separadamente. Esta diminuição das pressões parciais não ocorre com os outros gases formados, confirmando os resultados obtidos neste trabalho.

É possível constatar também que, nas proporções adotadas, o tipo de óxido utilizado tem maior influência que a quantidade total em massa dos aditivos, já que as amostras F2:1 e F1:1, apesar de possuírem a maior massa total de aditivos (item 4.1.1), são as que apresentam os menores valores de perda de massa, o que também corrobora com a menor volatilização do  $Y_2O_3$ .

Nas temperaturas de 1850 °C e 1950 °C, as composições FYAG e FY4, que possuem as fases YAP e YAM antes da sinterização, apresentam menor perda de massa, quando comparadas à F1:3 e F1:4, o que é coerente, levando em consideração que a reação prévia dos óxidos diminui a concentração de  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$  livres e a presença de fases secundárias tende a diminuir a perda de massa do

material<sup>112,113</sup>. No entanto, considerando o erro associado, esta diferença é pequena, isso porque, ainda é possível conferir a presença das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  após reação dos óxidos e, mesmo que em menor proporção, as fases secundárias também são responsáveis pela formação de voláteis<sup>112,113</sup>.

Apesar de apresentarem maior perda de massa, as amostras com maior concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1:3 e 1:4) em geral, apresentam os melhores resultados em termos de densificação, contribuindo para um melhor desempenho do material sinterizado. De acordo com estudos baseados no tipo de aditivo utilizado<sup>45,115</sup> e na variação da proporção entre os mesmos<sup>37,123</sup>, é possível conferir que não há uma relação direta entre a densificação e a perda de massa das amostras. No geral, verifica-se que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em comparação à aditivos como  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{AlN}$ <sup>115,123</sup>, tende a apresentar maior perda de massa devido a maior reatividade com o SiC, porém, forma um líquido de menor viscosidade, colaborando para maior densificação.

#### 5.4.3 Difração de raios X (DRX)

A detecção das fases cristalinas foi realizada em todas as amostras com diferentes composições, sinterizadas nas temperaturas de 1750 °C, 1850 °C e 1950 °C. Os difratogramas de raios X são apresentados nas FIG.37 a 43.

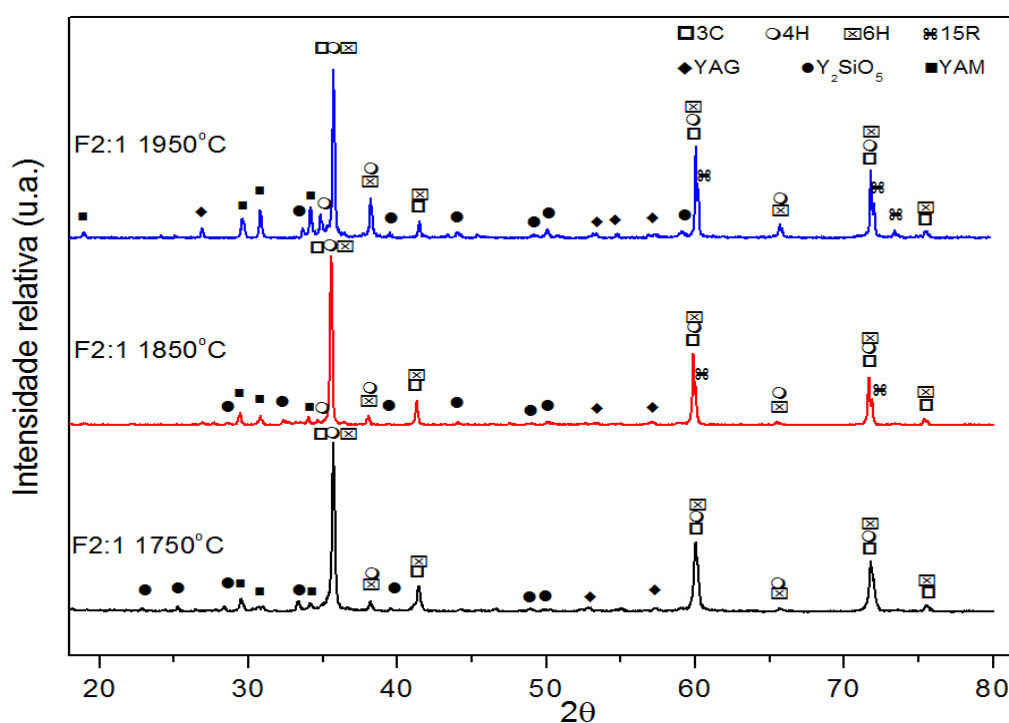


FIGURA 37: Difratogramas de raios X da amostra F2:1 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.

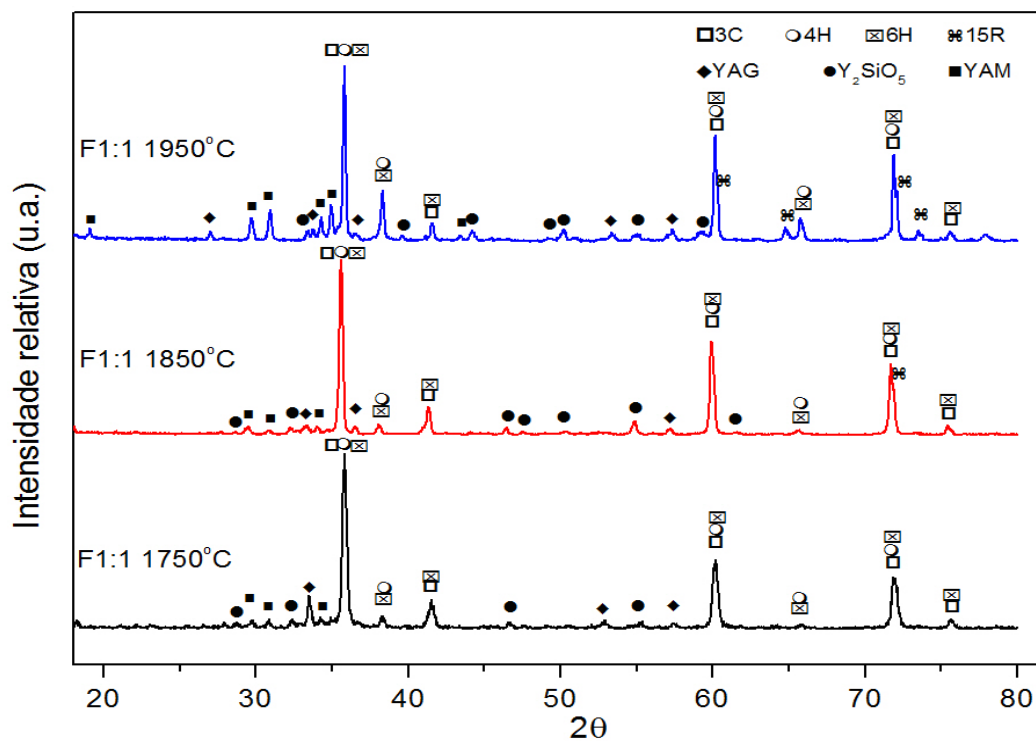


FIGURA 38: Difratomogramas de raios X da amostra F1:1 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.

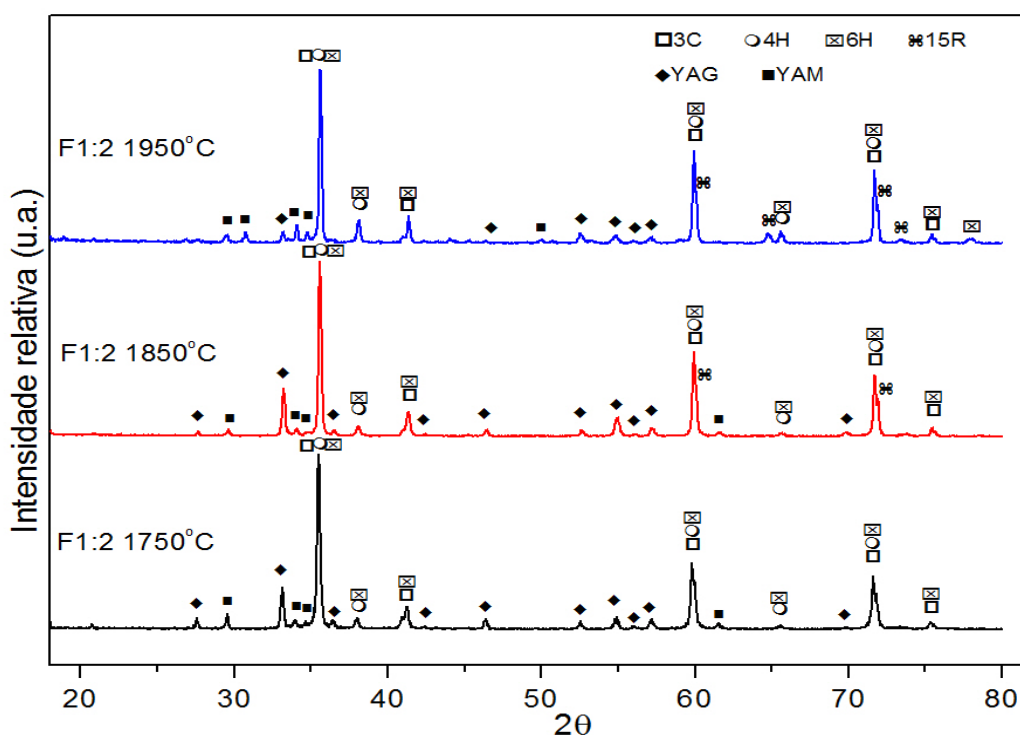


FIGURA 39: Difratomogramas de raios X da amostra F1:2 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.

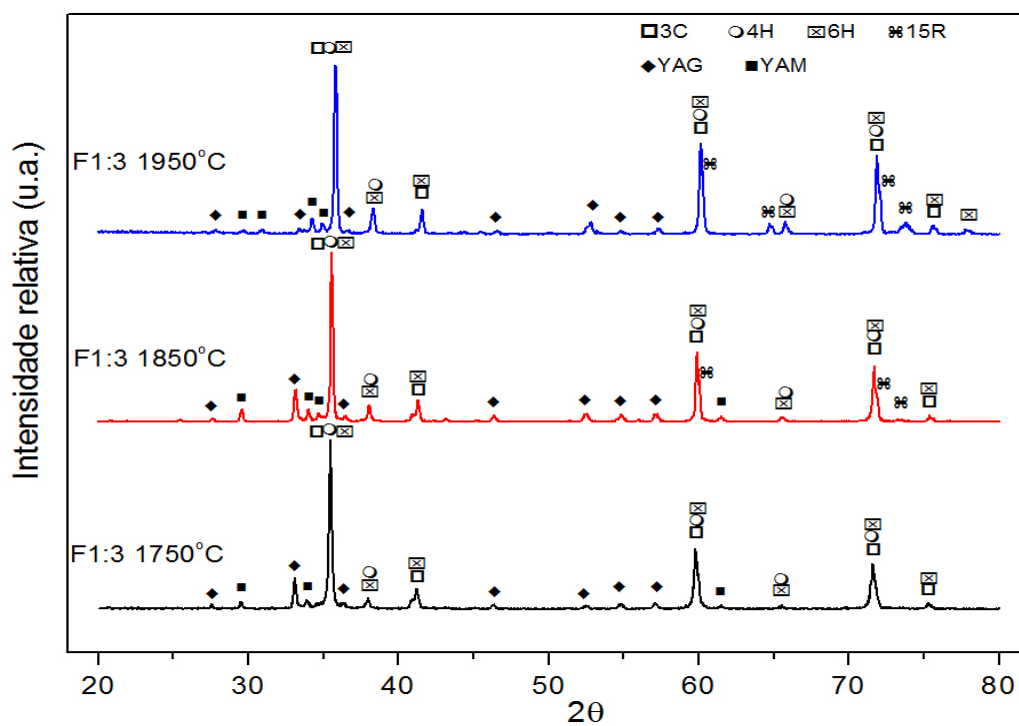


FIGURA 40: Difratomogramas de raios X da amostra F1:3 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.

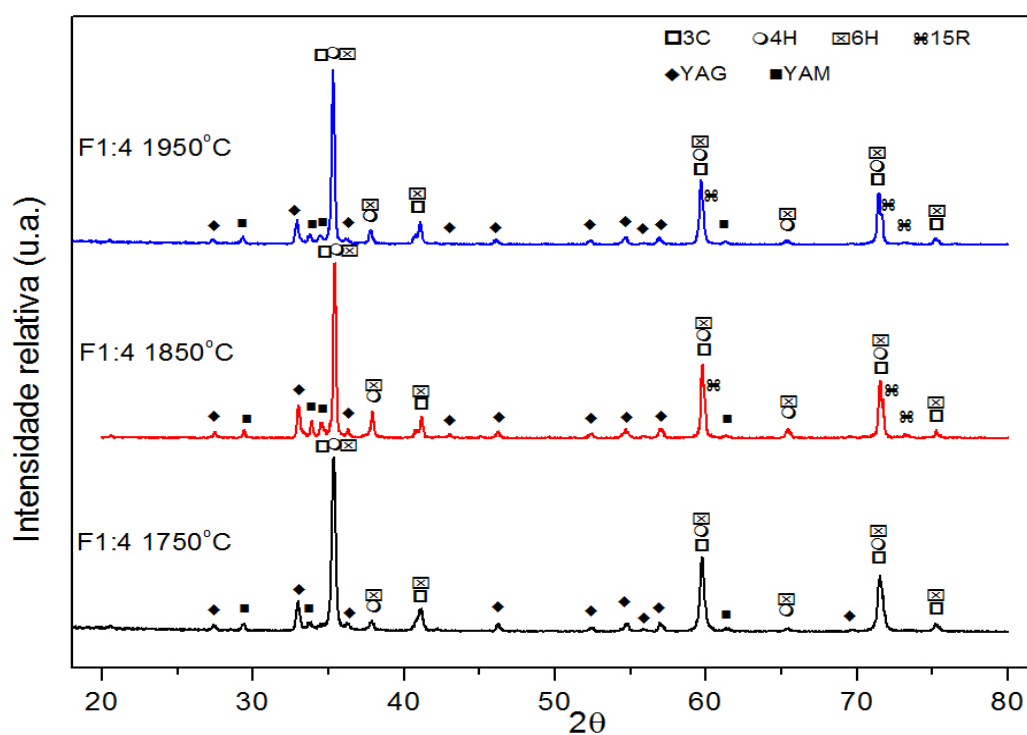


FIGURA 41: Difratomogramas de raios X da amostra F1:4 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.

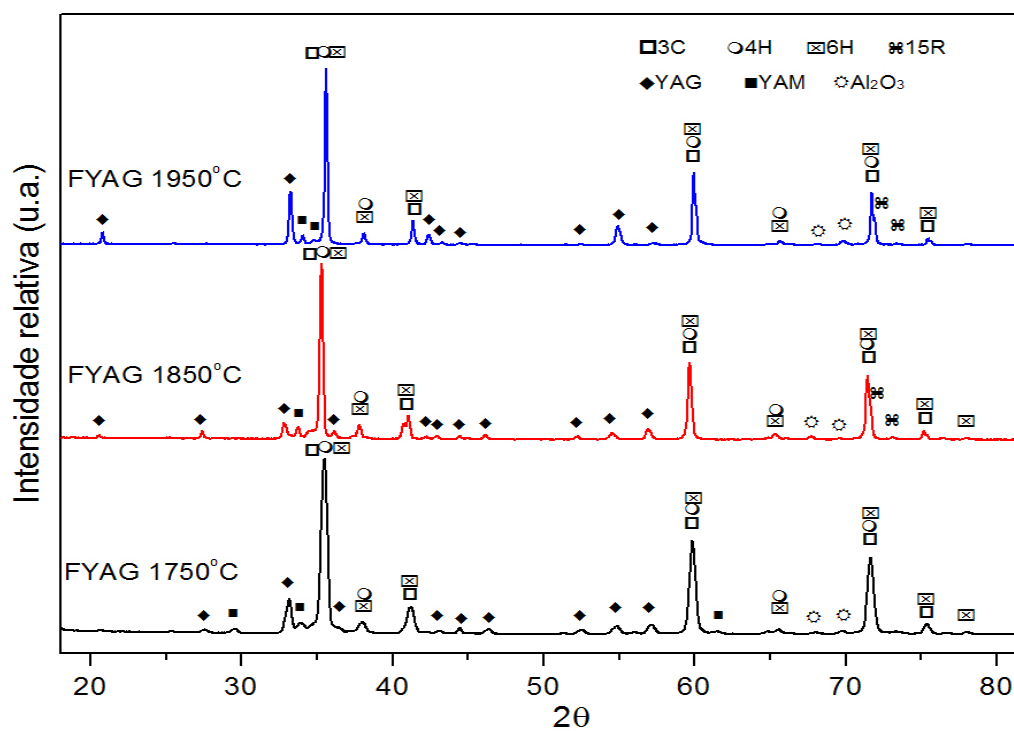


FIGURA 42: Difratogramas de raios X da amostra FYAG sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.

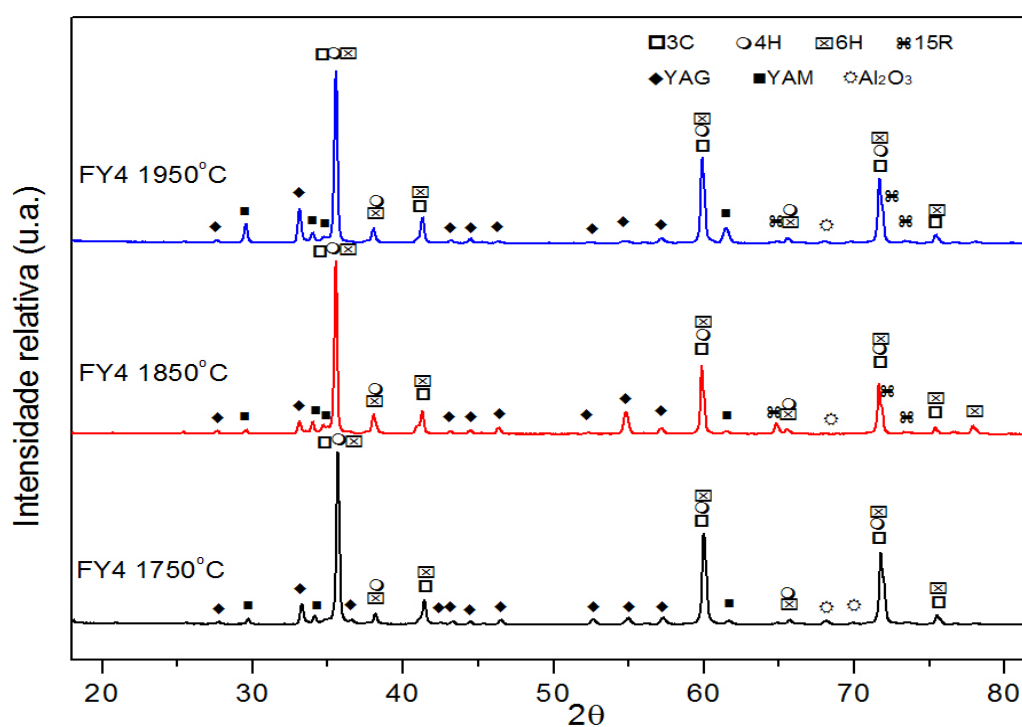


FIGURA 43: Difratogramas de raios X da amostra FY4 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C.

TABELA 8: Fases presentes nas amostras sinterizadas em três diferentes temperaturas de sinterização.

Amostra	Temperatura (°C)	Fases obtidas							
		SiC				YAM	YAG	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		6H	3C	4H	15R	Al <sub>2</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		
F 2:1	1750	X	X	X	----	X	X	X	----
	1850	X	X	X	X	X	X	X	----
	1950	X	X	X	X	X	X	X	----
F 1:1	1750	X	X	X	----	X	X	X	----
	1850	X	X	X	----	X	X	X	----
	1950	X	X	X	X	X	X	X	----
F 1:2	1750	X	X	X	----	X	X	----	----
	1850	X	X	X	X	X	X	----	----
	1950	X	X	X	X	X	X	----	----
F 1:3	1750	X	X	X	----	X	X	----	----
	1850	X	X	X	X	X	X	----	----
	1950	X	X	X	X	X	X	----	----
F1:4	1750	X	X	X	----	X	X	----	----
	1850	X	X	X	----	X	X	----	----
	1950	X	X	X	X	X	X	----	----
F YAG	1750	X	X	X	X	X	X	----	X
	1850	X	X	X	X	X	X	----	X
	1950	X	X	X	X	X	X	----	X
FY4	1750	X	X	X	X	X	X	----	X
	1850	X	X	X	X	X	X	----	X
	1950	X	X	X	X	X	X	----	X

As estruturas 3C e 6H estão presentes em todas as amostras, assim como no SiC antes da sinterização (item 5.1). Os demais politipos encontrados (4H e 15R) são resultantes da alteração do SiC de  $\beta \rightarrow \alpha$ <sup>40</sup>, demonstrando que, não houve transformação completa da fase  $\beta$  para  $\alpha$  nas sinterizações, caso contrário, os picos referentes apenas aos politipos 4H, 6H e 15R se apresentariam com maior intensidade. Considerando os parâmetros utilizados neste estudo: aditivos e temperatura de sinterização, seria necessário maior tempo de sinterização para ocorrer maior transformação  $\beta \rightarrow \alpha$ <sup>25</sup>.

São encontradas algumas teorias para explicar a existência de diversos politipos do SiC, levando em consideração algumas questões como: as relações estruturais e os fatores que controlam a formação ou a estabilidade de um determinado politipo como impurezas, pressão ou temperatura<sup>25,116</sup>. Até 1700 °C não há muita transformação de fase, porém, acima desta temperatura, a transformação de fase  $\beta$  para  $\alpha$  ocorre de maneira mais significativa<sup>40,45</sup>.



De acordo com os resultados obtidos, as transformações  $\beta \rightarrow \alpha$  do SiC podem ser evidenciadas pela ausência do politipo 15R nas amostras sinterizadas a 1750 °C, porém, identificado a partir de 1850 °C. De acordo com a literatura<sup>45,118</sup>, com o aumento da temperatura, a transformação do SiC para a fase 15R, ocorre em detrimento da diminuição dos politipos 4H e 6H, no entanto, de acordo com os resultados, não é possível identificar claramente esta diminuição.

Outra evidência da transformação polimórfica é que o politipo 4H não é identificado antes da sinterização do SiC, porém, a partir de 1750 °C este politipo está presente. De acordo com a literatura<sup>117,118</sup>, carbeto de silício contendo alumínio, aditivo utilizado neste estudo, tende a estabilizar o politipo 4H, em detrimento do politipo 6H.

As fases secundárias YAM ( $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ ), YAG ( $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ ) e  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  também foram identificadas, comprovando que os aditivos óxidos reagiram no processo de sinterização, formando fases cristalinas. Esta reação se dá por meio da fusão de óxidos aditivos, formando uma fase líquida que possibilita a solução-reprecipitação e, durante o resfriamento, se solidifica formando fases amorfas e/ou cristalinas como, aluminatos e silicatos de terras raras<sup>25,34</sup>. A detecção de fases secundárias nas amostras não significa total cristalização na região intergranular, pois ainda ocorre a presença de filmes vítreos que separam as fases cristalinas secundárias do contorno do SiC<sup>34,99,119</sup>.

De acordo com Neher et. al.<sup>7</sup>, é possível a identificação da fase YAG para amostras com razão molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$  menor que 1,5, tanto na presença, quanto na ausência de SiC na sinterização e, acima dessa razão, ou seja, com menor concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é detectada fase a YAM. De acordo com os resultados obtidos, as duas fases (YAG e YAM) estão presentes em todas as amostras, independentemente da razão molar entre  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ , a qual varia entre 0,25 e 2.

A fase  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , detectada somente nas amostras F2:1 e F1:1 (FIG.37 e 38) é proveniente da maior concentração de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , possibilitando a reação deste óxido com o  $\text{SiO}_2$  não volatilizado presente na superfície das partículas de SiC. A detecção desta fase secundária está coerente com os resultados de menor perda de massa destas amostras, já que a formação de silicatos com menor pressão de vapor oriunda da reação entre óxidos como o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e o  $\text{SiO}_2$  tende a diminuir a volatilização do material<sup>112</sup>.

A fase YAP ( $\text{YAlO}_3$ ), apesar de estar presente no particulado proveniente da reação entre os aditivos, não foi detectada no SiC após sinterização, pois esta só é estável em altas temperaturas e sua presença só seria justificada devido à decomposição da fase YAG em YAP (metaestável) e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>120</sup>. A fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  só foi detectada nas amostras FYAG e FY4 (TAB.8), demonstrando que, mesmo após prévia reação entre os óxidos e da sinterização deste material resultante com o SiC, há cristalização do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sem a presença do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

#### 5.4.4 Microestrutura

Na FIG.44 estão apresentadas as micrografias das amostras F2:1, F1:1, F1:2 e F1:3 sinterizadas a 1950 °C (temperatura em que está mais evidente a diferença entre as amostras em termos de tamanho de grãos). Foram realizadas análises das amostras F1:3 e F1:4 em todas as temperaturas de sinterização (1750, 1850 e 1950°C), para comparação com as amostras FYAG e FY4 (FIG.45 e 46).

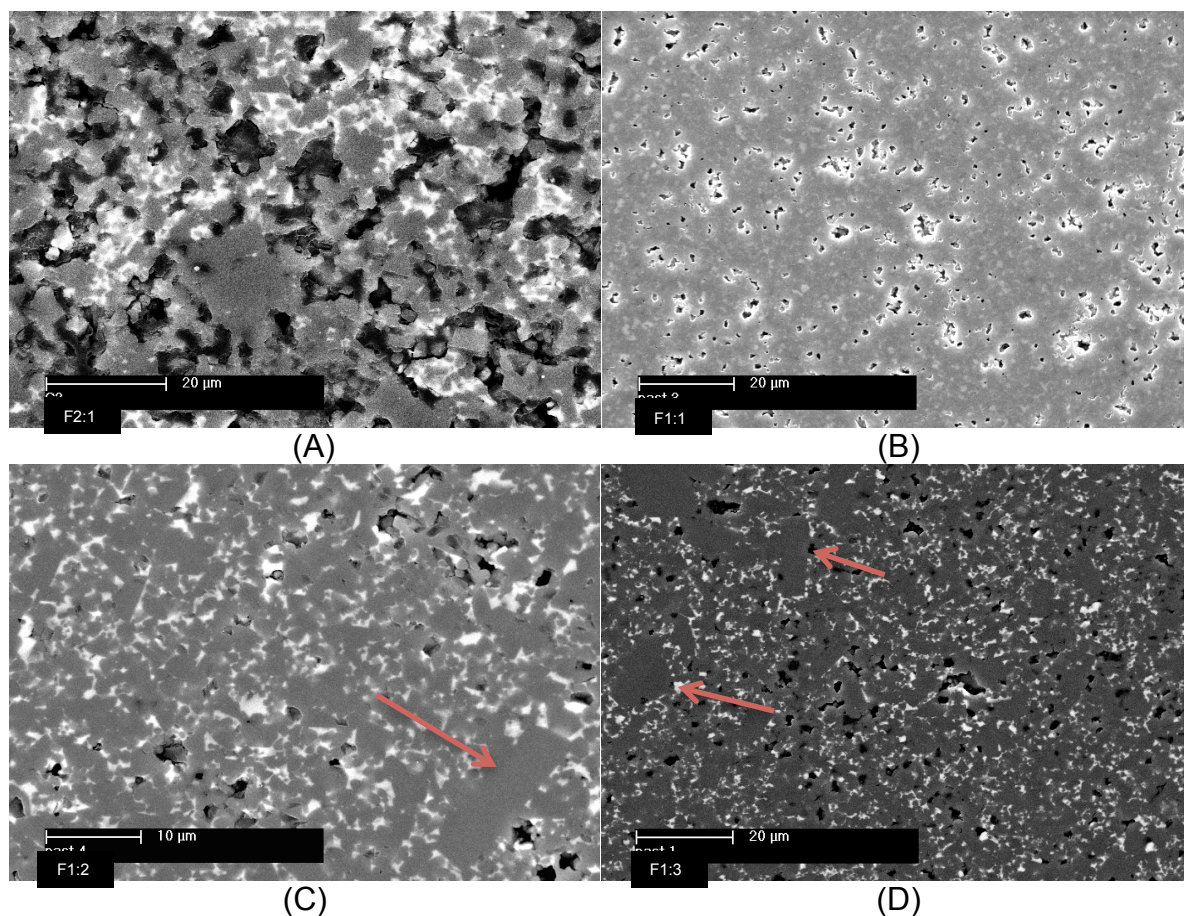


FIGURA 44: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas e polidas a 1950 °C: (A) F2:1; (B) F1:1; (C) F1:2 e (D) F1:3.

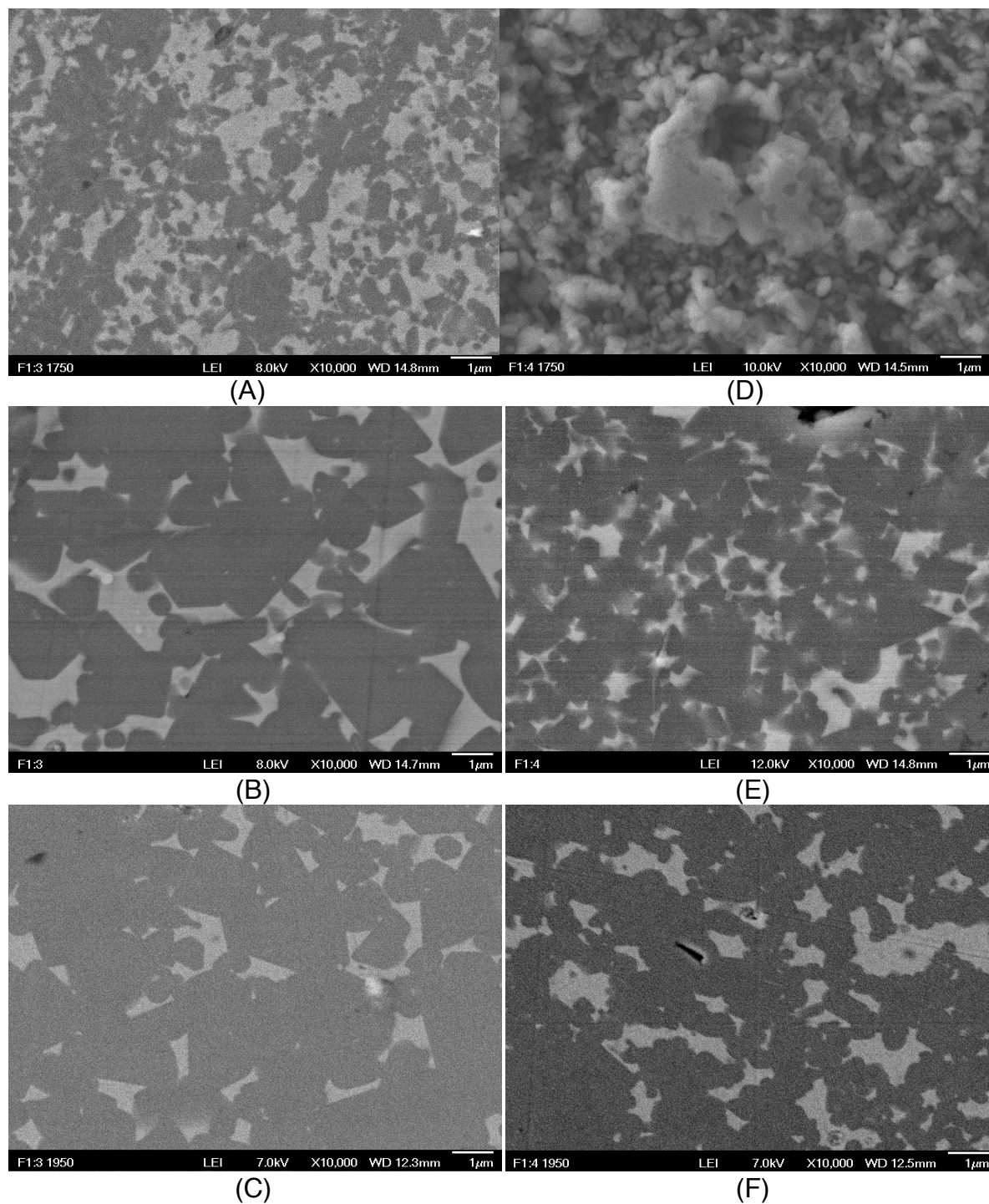


FIGURA 45: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas e polidas: F1:3 (A)1750 °C; (B)1850 °C; (C)1950 °C; e F1:4 (D)1750 °C; (E)1850 °C; (F)1950 °C.

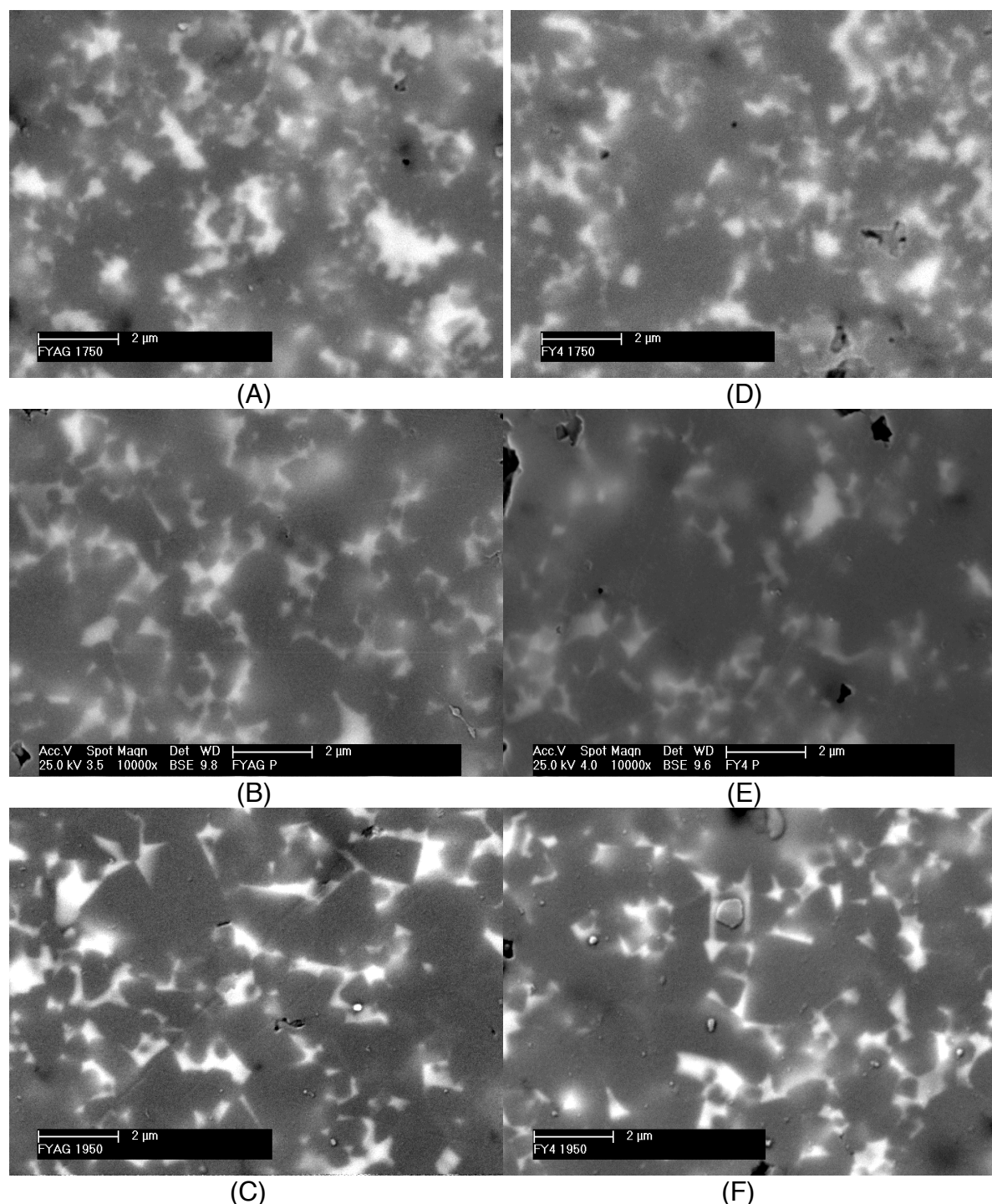


FIGURA 46: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas e polidas: FYAG (A)1750 °C; (B)1850 °C; (C)1950 °C; e FY4 (D)1750 °C; (E)1850 °C; (F)1950 °C

As regiões mais claras ao redor dos grãos de SiC (regiões mais escuras) representam as fases secundárias. O contraste ocorre devido a diferença de massa atômica, por isso as regiões das micrografias com elementos de maior número atômico apresentam-se mais claras, neste caso, devido ao ítrio (Y) em comparação ao alumínio (Al), silício (Si), carbono (C) e oxigênio (O). As amostras F1:2 e F1:3

(FIG.44) sinterizadas a 1950 °C são as que apresentam uma distribuição da fase secundária mais homogênea, dentre as primeiras composições.

A transformação de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  (cúbica para hexagonal e/ou romboédrica) é, em geral, acompanhada por um crescimento preferencial dos grãos, ao longo das direções equivalentes [0001] da estrutura hexagonal e [111] da cúbica. A diferença entre as diversas estruturas cristalinas é o empacotamento das camadas (111) da estrutura cúbica, estabelecendo uma certa periodicidade, permitindo coexistir diferentes politipos em um mesmo grão<sup>25</sup>. O crescimento de grãos é observado com o aumento da temperatura de sinterização (FIG.45 e 46), provavelmente proveniente do crescimento anisotrópico que ocorre na transformação do SiC ( $\beta \rightarrow \alpha$ )<sup>40</sup>.

Além do aumento da temperatura, neste estudo, outros dois fatores contribuem para o aumento do tamanho de grão: o uso de  $\beta$ -SiC como material de partida e a utilização da atmosfera de argônio. O  $\beta$ -SiC em comparação ao  $\alpha$ -SiC, gera grãos de alta razão de aspecto, cujo crescimento anisotrópico adicional é induzido pela transformação polimórfica  $\beta \rightarrow \alpha$  na sinterização. Com relação a atmosfera de argônio, grãos anormalmente maiores podem ser formados, devido às características distintas da fase líquida, uma vez que, quando a atmosfera de nitrogênio é utilizada, átomos deste gás são incorporados ao líquido produzido, aumentando a sua viscosidade, diminuindo o molhamento e dificultando a solubilidade do sólido, em comparação a de argônio<sup>37</sup>.

Verifica-se que, principalmente quando sinterizadas nas temperaturas de 1850 °C e 1950 °C, a amostra F1:3 possui grãos maiores que a F1:4, no entanto, utilizando-se aditivos previamente reagidos (amostras FYAG e FY4) esta diferença não é perceptível. Devido à reação prévia dos óxidos  $Y_2O_3:Al_2O_3$ , as amostras FYAG e FY4 apresentam uma composição inicial de aditivos semelhantes, contendo as fases YAM, YAP,  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$ , resultando em características similares entre as amostras, inclusive da microestrutura, após sinterização.

A semelhança com relação ao tamanho de grão de SiC das amostras FYAG e FY4 pode ser observada nas micrografias após ataque químico com tetraborato de sódio (FIG.47). Este ataque solubiliza as fases secundárias, melhorando a visualização dos grãos de SiC e tornando mais evidente o maior crescimento de grão das amostras sinterizadas a 1950 °C, em comparação com as

sinterizadas a 1850 °C. O aumento de tamanho de grãos foi confirmado por meio do software Quantikov, descrito posteriormente.

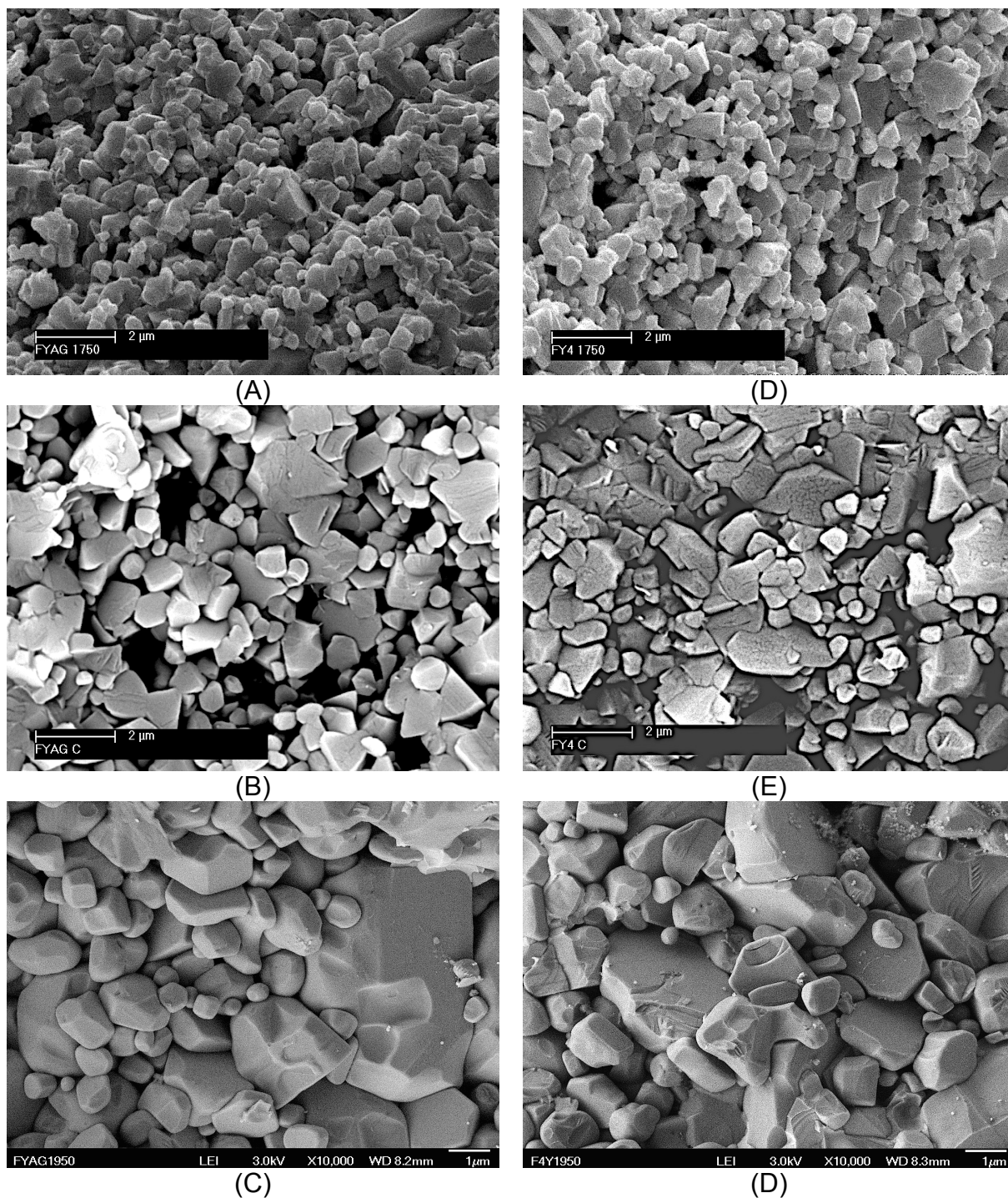


FIGURA 47: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas, fraturadas e atacadas com tetraborato de sódio FYAG (A) 1750 °C (B) 1850 °C; (C) 1950 °C; e FY4 (D) 1750 °C; (E) 1850 °C; (F) 1950 °C

#### 5.4.1 Distribuição do tamanho médio de grão

A análise da distribuição do diâmetro e do comprimento de grãos foi realizada utilizando o software Quantikov apenas para as amostras FY4 e FYAG, pois são as utilizadas na análise da resistência ao choque térmico. Os resultados estão dispostos nos gráficos FIG.48 a 61 e na TAB.9:

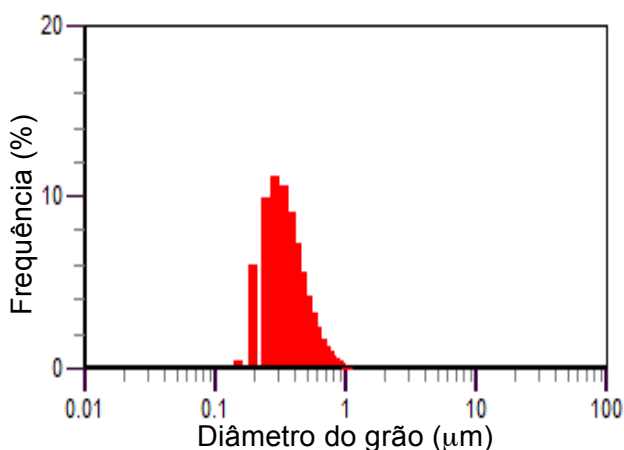


FIGURA 48: Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FYAG a 1750 °C.

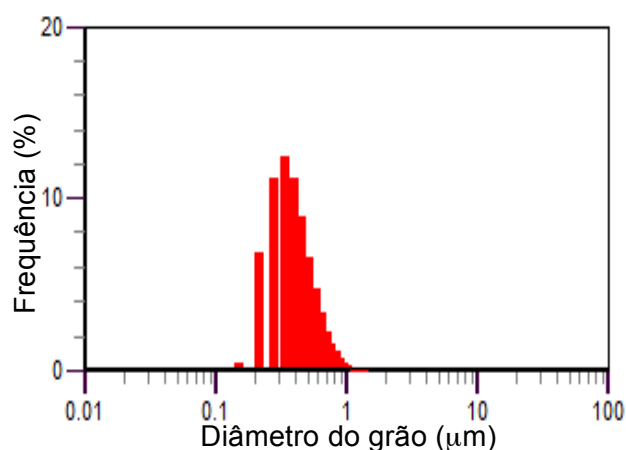


FIGURA 49: Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FY4 a 1750 °C.

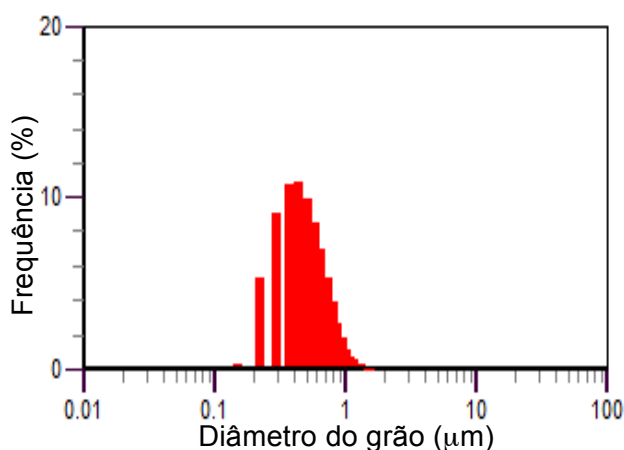


FIGURA 50: Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FYAG a 1850 °C.

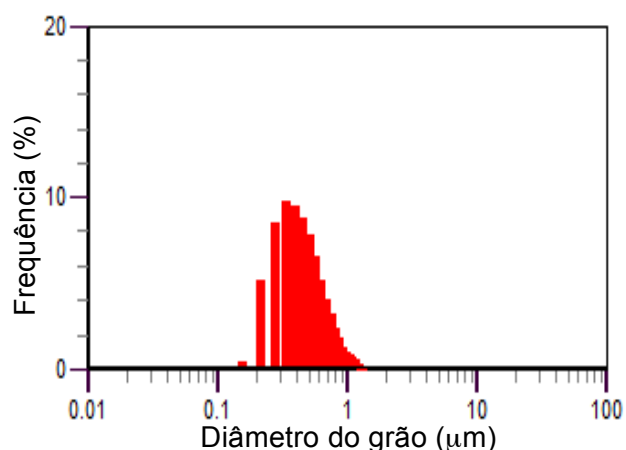


FIGURA 51 Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FY4 a 1850 °C.

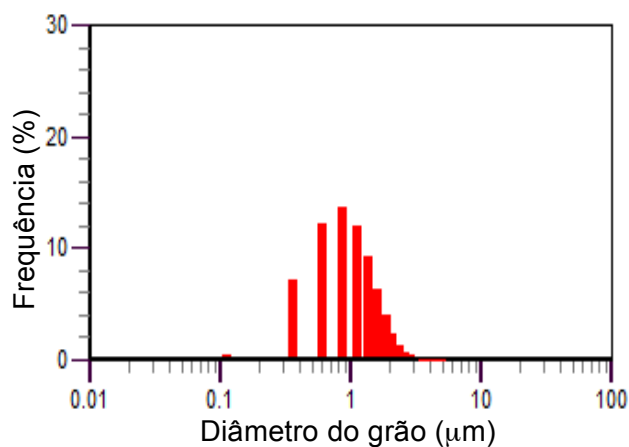


FIGURA 52: Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FYAG a 1950 °C.

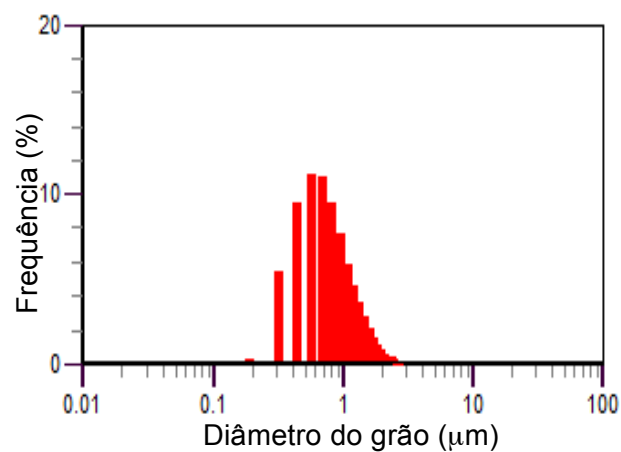


FIGURA 53 Distribuição de tamanho de grãos por diâmetro FY4 a 1950 °C.

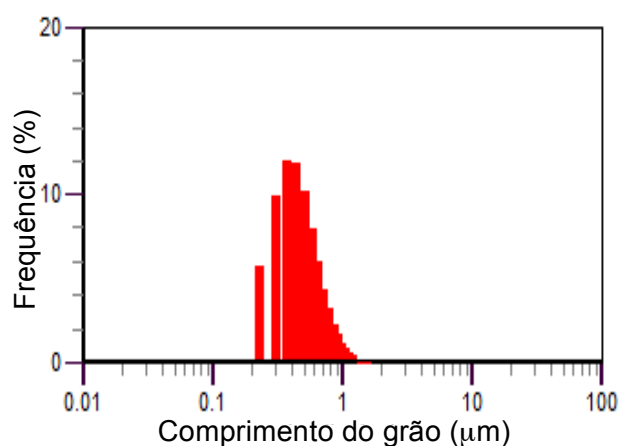


FIGURA 54: Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FYAG a 1750 °C.

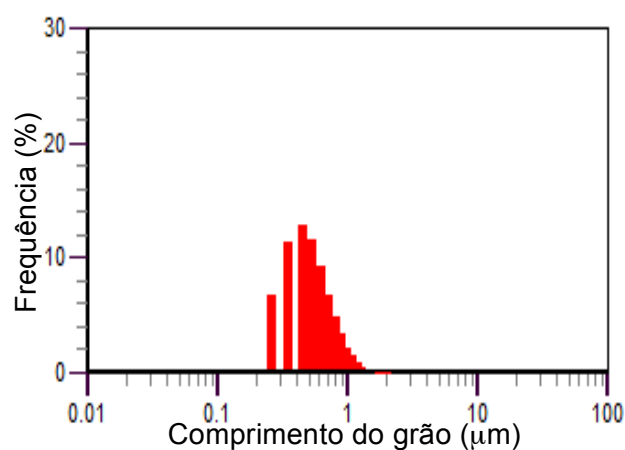


FIGURA 55 Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FY4 a 1750 °C.

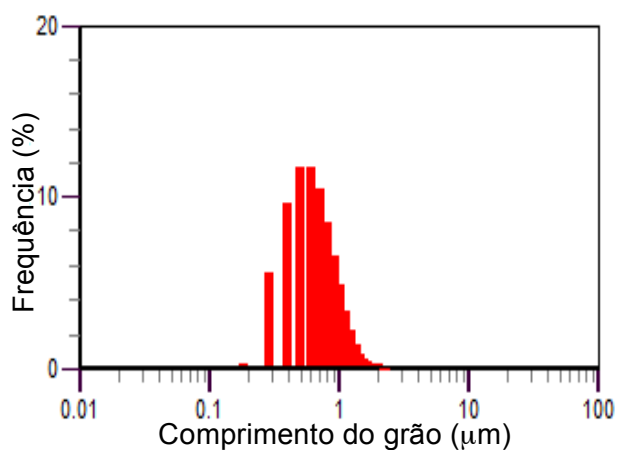


FIGURA 56: Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FYAG a 1850 °C.

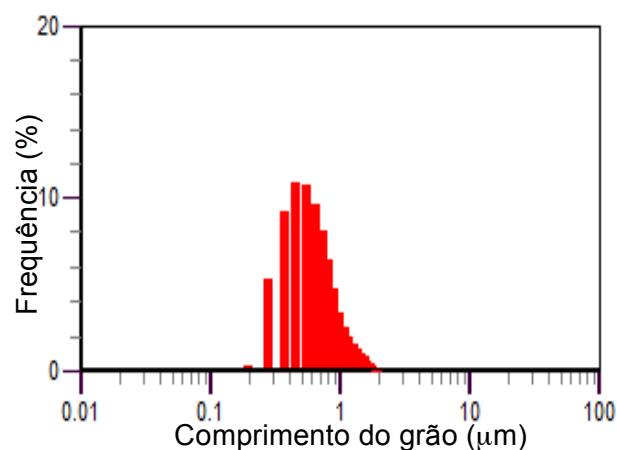


FIGURA 57 Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FY4 a 1850 °C.



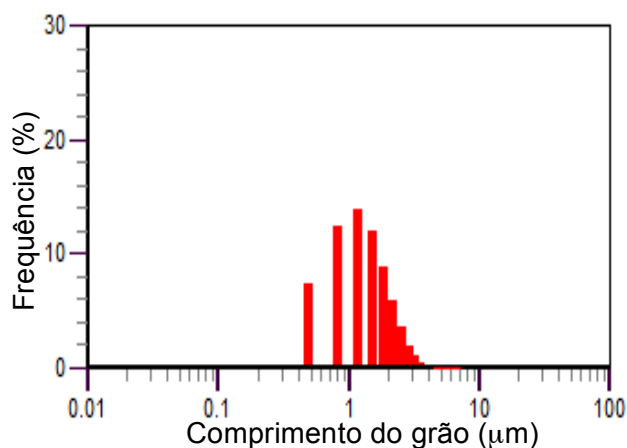


FIGURA 58: Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FYAG a 1850 °C.

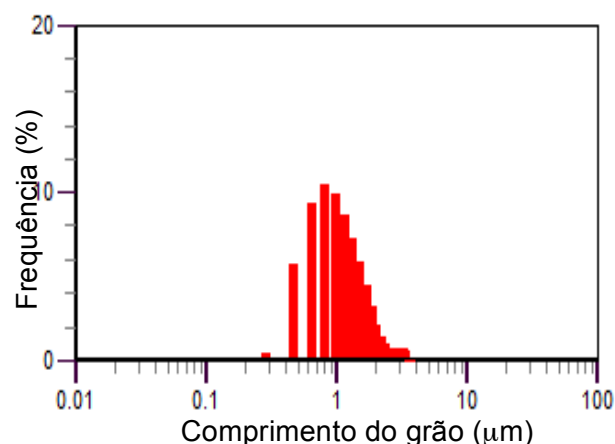


FIGURA 59 Distribuição de tamanho de grãos por comprimento FY4 a 1850 °C.

TABELA 9: Tamanho mínimo, médio e máximo de grão das amostras sinterizadas.

Amostra	Temperatura (°C)	Tamanho de grão (μm)					
		Diâmetro			Comprimento		
		Mínimo	Médio	Máximo	Mínimo	Médio	Máximo
FYAG	1750	0,15	0,39	1,09	0,17	0,47	1,58
FY4		0,15	0,41	1,40	0,17	0,51	2,04
FYAG	1850	0,17	0,56	1,62	0,19	0,66	2,34
FY4		0,16	0,52	1,35	0,19	0,63	2,20
FYAG	1950	0,20	1,16	5,10	0,21	1,24	6,60
FY4		0,26	1,04	3,82	0,29	1,14	4,52

Observa-se que a alteração na proporção dos aditivos  $Y_2O_3:Al_2O_3$  de 1:3 para 1:4 não é suficiente para alterar significativamente o comportamento em relação ao crescimento de grãos, uma vez que, as amostras FYAG e FY4 apresentam distribuição de tamanho muito semelhante quando sinterizadas na mesma temperatura (FIG. 48 a 59).

Para as duas composições, há um crescimento de grãos com o aumento da temperatura, ocorrendo tanto para o diâmetro quanto para o comprimento. O aumento no tamanho de grãos em função da temperatura ocorre tanto para o valor mínimo, quanto para os valores médio e máximo (TAB.9), porém, considerando os tamanhos médio e máximo, o aumento mais significativo ocorre com a elevação da temperatura de 1850 °C para 1950 °C (FIG.60).

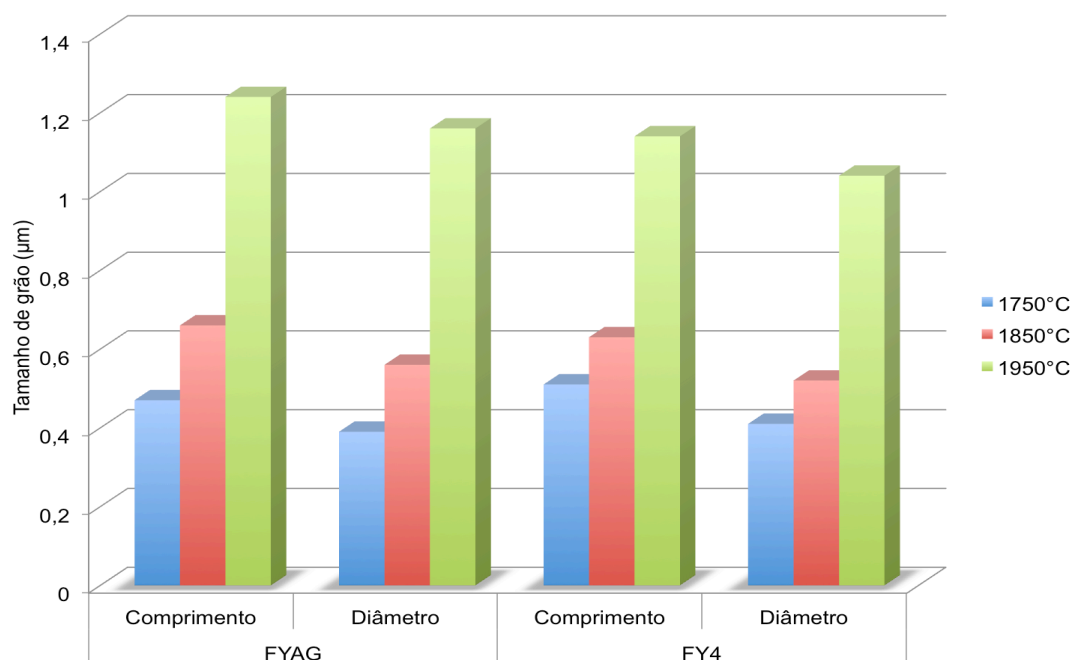


FIGURA 60: Tamanho médio dos grãos de SiC nas amostras FYAG e FY4 em função da temperatura de sinterização.

Embora ocorra o aumento das duas variáveis (diâmetro e comprimento), não é possível afirmar se ocorre alongamento dos grãos, ou seja, se a alteração foi mais significativa para o comprimento em relação ao diâmetro. Para avaliação do alongamento dos grãos, torna-se necessária a análise do fator de forma, representada pela esfericidade destes.

De acordo com os resultados (FIG.61), é possível verificar que, para todas as temperaturas de sinterização, os grãos se apresentam mais alongados do que esféricos, uma vez que, apresentam valores entre 0,5 e 0,6 e para serem considerados esféricos deveriam possuir um fator acima de 0,80<sup>96</sup>. Para o SiC sinterizado via fase líquida, este comportamento é esperado uma vez que, a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  é acompanhada por uma modificação da morfologia dos grãos que adquirem elevada razão de aspecto (grãos  $\alpha$ ) em detrimento da forma equiaxial (grãos  $\beta$ )<sup>121,122</sup>.

Embora os grãos já se apresentem de forma mais alongada a partir de 1750 °C, o aumento da temperatura de sinterização de 1750 °C para 1950 °C, assim como a variação na proporção dos aditivos, não influencia significativamente para o alongamento dos grãos sob as condições adotadas neste trabalho, pois os valores de esfericidade não apresentam diferença expressiva, com a modificação destas variáveis.

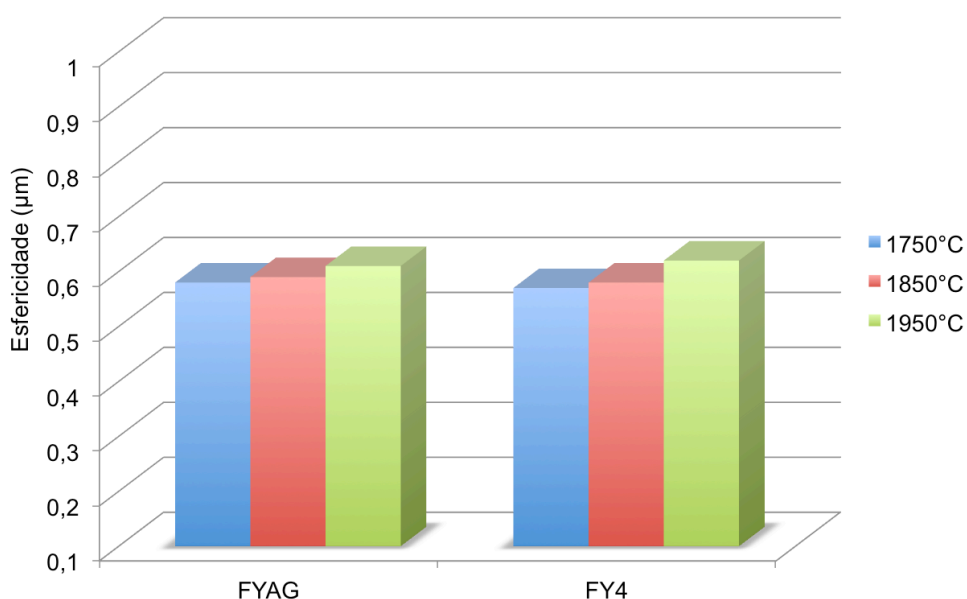


FIGURA 61: Análise do fator de forma dos grãos de SiC das amostras FYAG e FY4 em função do aumento da temperatura.

Assim, observa-se que a temperatura de sinterização é o fator de maior influência em relação ao crescimento de grãos, porém o aumento de 1750 °C para 1950 °C não é tão significativo em relação ao alongamento destes, já a variação da composição não exerce influência em nenhuma característica de distribuição de tamanho de grãos.

#### 5.4.2 Dureza

A dureza das amostras, com diferentes composições e sinterizadas nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950 °C, foi determinada e os valores são apresentados na TAB.10.

É possível observar que as amostras F1:2, F1:3, F1:4, FYAG e FY4 sinterizadas a 1850 °C e a 1950 °C apresentam valores próximos àqueles apresentados na literatura<sup>93,123</sup>. Com relação a variação na proporção de aditivos, verifica-se que as amostras que possuem  $Y_2O_3:Al_2O_3$  entre 1:2 e 1:4, localizadas na mesma região do diagrama de fases, possuem os maiores valores de dureza.

No caso da temperatura de sinterização, o aumento de 1750 °C para 1850 °C aumenta significativamente a dureza das amostras, devido à maior densificação. Já o aumento de 1850 °C para 1950 °C causa uma pequena queda nos valores. Apesar de o erro associado minimizar a diferença entre os resultados,

em algumas amostras, como F1:1, F1:3 e FY4, mesmo considerando o erro, é possível constatar a diminuição da dureza a 1950 °C.

TABELA 10: Dureza das amostras sinterizadas a 1750, 1850 e 1950 °C.

Amostra Temperatura (°C)	Dureza (GPa)						
	F2:1	F1:1	F1:2	F1:3	F1:4	FYAG	FY4
1750	2,7 <sub>+0,8</sub>	4,1 <sub>+0,3</sub>	3,7 <sub>+0,5</sub>	3,3 <sub>+0,3</sub>	3,5 <sub>+0,4</sub>	11,5 <sub>+0,9</sub>	12,7 <sub>+0,6</sub>
1850	3,7 <sub>+0,4</sub>	11,6 <sub>+0,3</sub>	18,5 <sub>+0,9</sub>	20,8 <sub>+0,8</sub>	18,5 <sub>+0,8</sub>	20,1 <sub>+1,4</sub>	20,0 <sub>+1,2</sub>
1950	3,3 <sub>+0,4</sub>	8,1 <sub>+0,4</sub>	17,8 <sub>+1,0</sub>	18,6 <sub>+1,1</sub>	17,9 <sub>+1,2</sub>	18,0 <sub>+1,1</sub>	17,4 <sub>+0,7</sub>

Verifica-se que, em geral, amostras com maior densidade possuem maior dureza. A comparação entre FYAG/FY4 e F1:3/F1:4 sinterizadas a 1750 °C, torna evidente esta relação, uma vez que, as amostras FYAG/FY4 apresentam as duas propriedades significativamente maiores que F1:3/F1:4, mesmo possuindo as mesmas proporções entre os aditivos. No entanto, o aumento da temperatura de 1850 °C para 1950 °C, apesar de não alterar expressivamente a densidade, gera diminuição da dureza, podendo, neste caso, ser relacionada ao aumento de tamanho de grãos.

Conforme literatura<sup>8,10,47</sup> e os resultados obtidos (item 5.4.1), o crescimento significativo de grãos proporciona um aumento de pontos de concentração de fases secundárias, possível de ser observado nas microestruturas das amostras sinterizadas a 1950 °C (FIG.46). O aumento das dimensões médias dos pontos triplos formados podem prejudicar as propriedades mecânicas, já que as fases secundárias apresentam menor dureza que o SiC<sup>47,119</sup>.

No estudo de Costa et. al.<sup>49</sup> é possível verificar a dureza de amostras compostas apenas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diferentes proporções, variando entre 2,4 e 11,2 GPa, sendo que a composição que apresenta o maior valor está localizada próximo à menor temperatura eutética do sistema Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mesmo considerando apenas a maior dureza obtida pelas misturas entre os óxidos (11,2 GPa), ainda é

menor que a do SiC (de 17 a 30 GPa)<sup>60</sup>, confirmando que grandes concentrações de fases secundárias podem prejudicar a dureza do SiC sinterizado via fase líquida.

Assim, nas condições adotadas neste estudo, os melhores resultados de dureza do SiC são obtidos quando as amostras possuem maior concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (proporção Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 1:2 e 1:4) e utilizando-se temperatura de sinterização de 1850 °C.

#### 5.4.3 Tenacidade à fratura

Os valores de tenacidade à fratura, calculados por meio da equação de Antis<sup>10,81,94</sup>, das amostras com diversas proporções Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sinterizadas em diferentes temperaturas, estão dispostos na TAB.11.

De acordo com os resultados, é possível observar que, principalmente as amostras sinterizadas a 1850 °C e 1950 °C apresentam valores próximos aos apresentados na literatura<sup>68,69,124</sup>. Não foi possível determinar a tenacidade das amostras F2:1 e F1:1 sinterizadas a 1750 °C, pois quanto maior a porosidade das amostras, maior a dificuldade em determinar as medidas da trinca com precisão<sup>68</sup>.

TABELA 11: Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas.

Amostra Temperatura (°C)	Tenacidade à fratura (GPa)						
	F2:1	F1:1	F1:2	F1:3	F1:4	FYAG	FY4
1750	---*	---*	2,5+ 0,7	2,7+ 0,9	2,9+ 0,9	2,9+ 0,7	3,3+ 0,6
1850	4,4+ 0,7	4,8+ 1,0	4,0+ 0,7	3,7+ 0,8	4,1+ 0,8	3,8+ 0,7	3,6+ 0,8
1950	4,9+ 0,6	5,0+ 0,7	5,1+ 0,7	4,4+ 0,8	4,3+ 0,9	4,0+ 0,7	3,9+ 0,7

\* Não foi possível a visualização nítida das trincas formadas.

Considerando o erro associado, verifica-se que a alteração na proporção dos aditivos Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não é suficiente para alterar significativamente a tenacidade das amostras, quando sinterizadas na mesma temperatura.

A influência exercida pela temperatura de sinterização na tenacidade à fratura já é mais significativa. O aumento da tenacidade em função do aumento da

temperatura é proveniente da maior densificação do material, assim como, do crescimento de grãos.

Ao contrário do que ocorre com a dureza, o crescimento de grãos ocorrido na sinterização a 1950 °C melhora a tenacidade à fratura das amostras, uma vez que, a presença de grãos maiores pode gerar alguns mecanismos de tenacificação provenientes de deflexão de trinca ou ponteamto<sup>10,65,124</sup> (item 3.3.4).

Considerando que a resistência ao choque térmico, foco deste estudo, é diretamente influenciada pela tenacidade à fratura do material, verifica-se, neste caso, que a temperatura de 1950 °C é a mais indicada para a sinterização do SiC+Y<sub>3</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto a variação na composição das amostras não gera influência significativa.

#### 5.4.4 Módulo de elasticidade das amostras sinterizadas

A determinação do módulo de elasticidade foi feita apenas para as amostras FYAG e FY4, escolhidas para o estudo de choque térmico do SiC, pois apresentam bons resultados de densidade e dureza, inclusive em temperaturas mais baixas (1750 °C). Os resultados do módulo de elasticidade das amostras estão apresentados na TAB.12.

TABELA 12: Módulo de elasticidade das amostras após sinterização

Amostra	Temperatura (°C)	Módulo de elasticidade (GPa)
FYAG	1750	209 ± 15
FY4		228 ± 12
FYAG	1850	327 ± 9
FY4		325 ± 7
FYAG	1950	324 ± 12
FY4		321 ± 9

Levando em consideração o erro associado, as amostras FYAG e FY4, sinterizadas na mesma temperatura, não apresentam diferenças significativas entre si em relação ao módulo de elasticidade inicial, ou seja, a variação na proporção dos óxidos previamente reagidos não é suficiente para alterar esta propriedade de forma expressiva. De acordo com os gráficos (FIG.62 e 63), é possível verificar que há

uma relação entre densidade e módulo de elasticidade e que as amostras FYAG e FY4 possuem comportamentos muito similares.

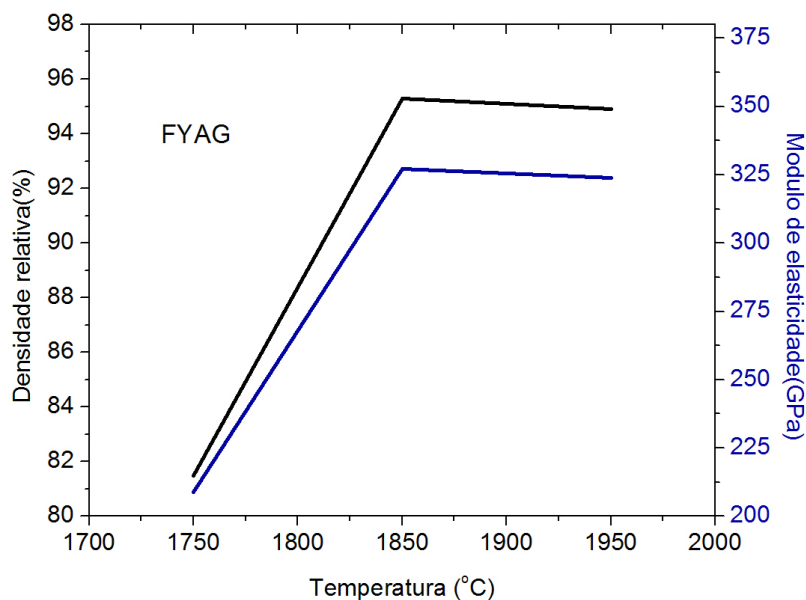


FIGURA 62: Comportamento do módulo de elasticidade e densidade da amostra FYAG sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950°C.

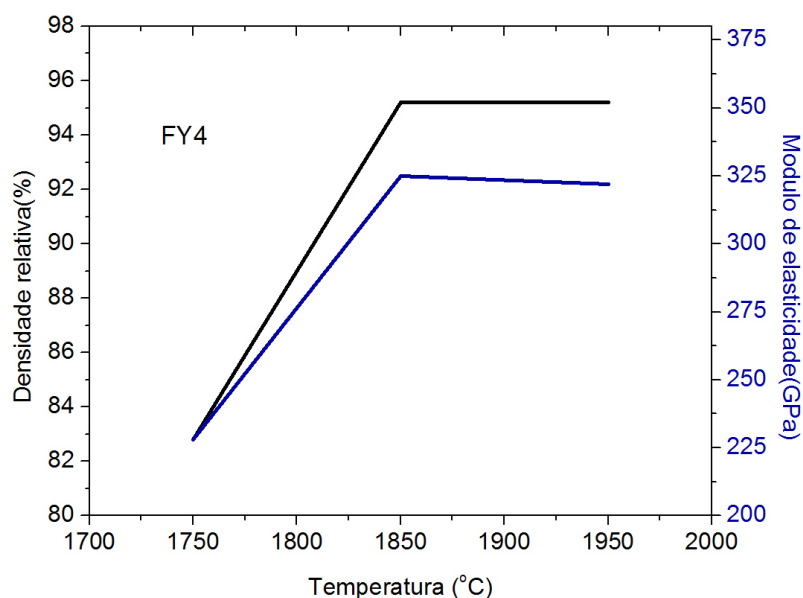


FIGURA 63: Comportamento do módulo de elasticidade e densidade da amostra FY4 sinterizada nas temperaturas de 1750, 1850 e 1950°C.

As amostras sinterizadas a 1750 °C são as que apresentam menor módulo de elasticidade, o que é coerente, já que defeitos pré-existent, como microtrincas e poros, além de diminuírem a densidade, atuam como concentradores

de tensão, tornando-se responsáveis pelos baixos valores das propriedades mecânicas do material, incluindo do módulo de elasticidade do material<sup>58</sup>.

É possível observar que o aumento de temperatura de sinterização de 1850 °C para 1950 °C não gera diferença significativa no valor do módulo de elasticidade, demonstrando que a modificação na microestrutura não influencia diretamente esta propriedade, diferentemente da dureza e da tenacidade à fratura, as quais foram significativamente alteradas.

O módulo de elasticidade foi uma das propriedades escolhidas para avaliar o material frente ao choque térmico, pois a degradação de propriedades mecânicas ocorrida pela mudança brusca de temperatura, se dá principalmente em decorrência do aparecimento e propagação de trincas e microtrincas, interferindo diretamente no módulo elástico. Isto pode ocorrer de forma distinta em amostras com pequenas variações microestruturais, possibilitando monitorar e diferenciar o comportamento de materiais distintos<sup>125,126</sup>.

## **5.5 Avaliação do material após ciclos de choque térmico**

### **5.5.1 Módulo de elasticidade**

O módulo de elasticidade das amostras foi determinado após cada ciclo de choque térmico realizado por meio de aquecimento a 600, 750 e 900 °C e, resfriamento em água com temperatura de aproximadamente 24 °C, gerando assim  $\Delta T$  igual a 576, 726 e 876 °C, respectivamente. O valor inicial de  $\Delta T$  (576 °C) está entre os valores  $\Delta T_c$  encontrados para o SiC (de 300<sup>77</sup> a 760 °C<sup>10</sup>).

O resultado foi expresso pela variação do módulo ocorrida após cada ciclo térmico ( $E/E_0$ ), tendo E como o módulo de elasticidade após choque térmico e  $E_0$ , o módulo de elasticidade inicial da amostra após sinterização. Os resultados estão apresentados nas FIG. 64 a 72 e TAB.13 a 15)



➤ Ciclos térmicos realizados a 600 °C ( $\Delta T=576$  °C)

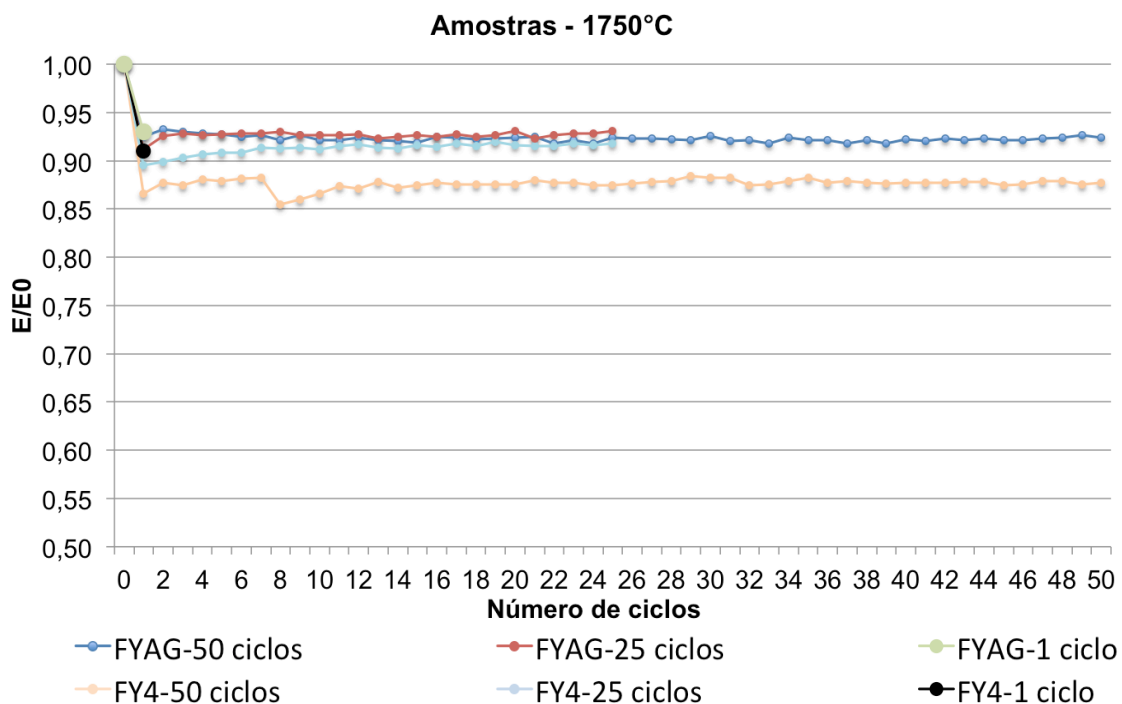


FIGURA 64: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T=576$  °C das amostras sinterizadas a 1750 °C.

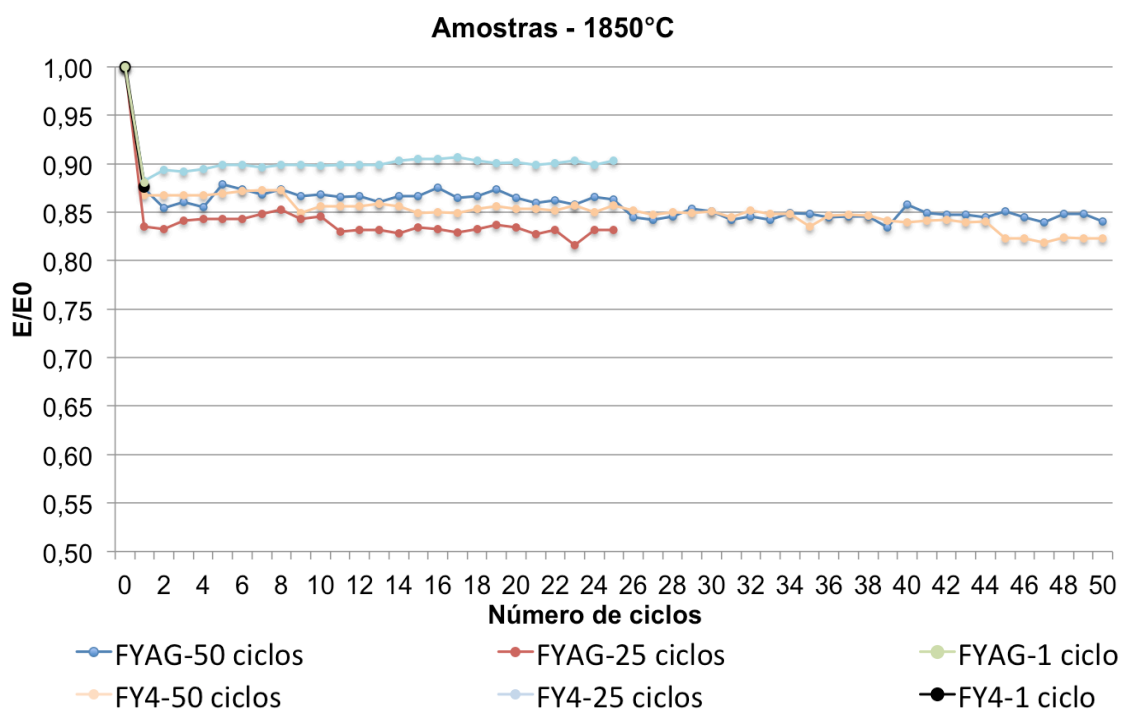


FIGURA 65: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T=576$  °C das amostras sinterizadas a 1850 °C.

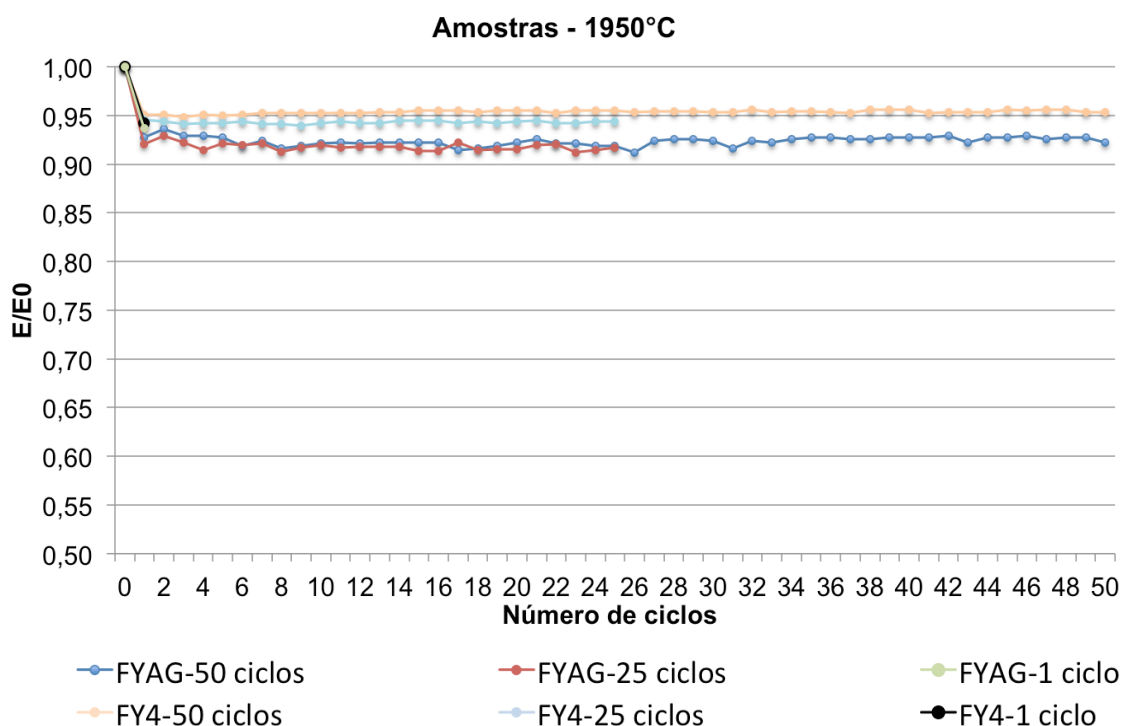


FIGURA 66: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T=576$  °C das amostras sinterizadas a 1950 °C.

TABELA 13: Variação de  $E/E_0$  de acordo com o número de ciclos térmicos aplicados a 600 °C ( $\Delta T=576$  °C)

Ciclos de choque térmico	Variação de $E/E_0$ das amostras com 50 ciclos de choque térmico (%)					
	FYAG		FY4		FYAG	
	1750 °C		1850 °C		1950 °C	
De 0 para 1	7,51	12,98	12,57	13,28	7,30	4,92
De 0 para 25	7,62	12,54	13,68	14,26	8,10	4,51
De 0 para 50	7,62	12,25	14,91	15,62	7,80	4,67

Independente do módulo de elasticidade inicial e da temperatura de sinterização das amostras, com ciclo térmico a 600 °C ( $\Delta T=576$  °C), há uma queda inicial do módulo já no primeiro ciclo, seguida de estabilização a partir do segundo, permanecendo até a aplicação de 50 ciclos de choque térmico (FIG.64 a 66).

A característica de estabilização do módulo de elasticidade é determinada, conforme literatura<sup>125</sup>, pela equação 31:

$$E(N) = E_0 - A (1 - \exp(-\alpha N)) \quad (31)$$

Sendo que  $E(N)$  é o módulo de elasticidade em função do número de ciclos de choque térmico ( $N$ ) em determinada temperatura ( $\Delta T$ );  $E_0$ , é o módulo de elasticidade livre de microtrincas;  $A$ , é a constante de saturação, definida como  $E_0 - E_{sat}$ , em que  $E_{sat}$  é o estado estacionário do módulo de elasticidade realizado após um número suficiente de ciclos e,  $\alpha$  é a constante de velocidade que mede a taxa que a fadiga térmica do material se aproxima da saturação.

A estabilização ocorre devido à formação de trincas curtas no material, que é interpretado como fissuras, cujo comprimento é comparável ao tamanho dos grãos do material ou de outras características microestruturais. O comportamento de estabilização, representado pela equação 31, ocorre para choque térmico de pequena gravidade, pois quando ocorrem maiores danos há coalescência de trincas e conseqüentemente, fraturas mais significativas<sup>125</sup>.

Verifica-se, portanto, que a primeira temperatura de aquecimento adotada ( $\Delta T = 576$  °C) para a caracterização frente ao choque térmico das amostras FYAG e FY4, não representa condições severas de choque térmico para este material, o que pode estar ligado ao fato de que  $\Delta T$  (576 °C) está entre os valores  $\Delta T_c$  encontrados para o SiC (de 300<sup>77</sup> a 760 °C<sup>10</sup>).

Apesar de todas as amostras apresentarem queda no primeiro ciclo, as amostras sinterizadas a 1850 °C apresentam uma queda mais significativa em comparação às amostras a 1750 °C. Isso pode ser relacionado a maior porosidade inicial das amostras sinterizadas a 1750 °C, pois os poros devem inibir a formação de microtrincas, diminuindo a queda do módulo de elasticidade.

Já as amostras sinterizadas a 1950°C apresentam a menor diminuição do módulo de elasticidade, mesmo possuindo valores semelhantes de densidade e módulo de elasticidade inicial, quando comparadas com as de 1850°C. Neste caso, a menor queda do módulo de elasticidade está relacionada com a microestrutura, já que as sinterizadas a 1950°C apresentam maior tamanho de grãos.

De acordo com a TAB.13, é possível comprovar o comportamento de estabilização, já que as variações  $E/E_0$  de 0 para 1, de 0 para 25 e de 0 para 50 ciclos, apresentam-se muito próximas, comprovando que uma diminuição significativa do módulo de elasticidade ocorre apenas no primeiro ciclo de choque térmico e, a partir disso, as variações são mínimas, possivelmente originadas apenas pelo erro do ensaio. Todas as amostras testadas, exibem  $E/E_0$  acima de

0,80 ao longo de todos os ciclos térmicos a 600 °C, independentemente da temperatura de sinterização.

➤ **Ciclos térmicos realizados a 750 °C ( $\Delta T = 726$  °C)**

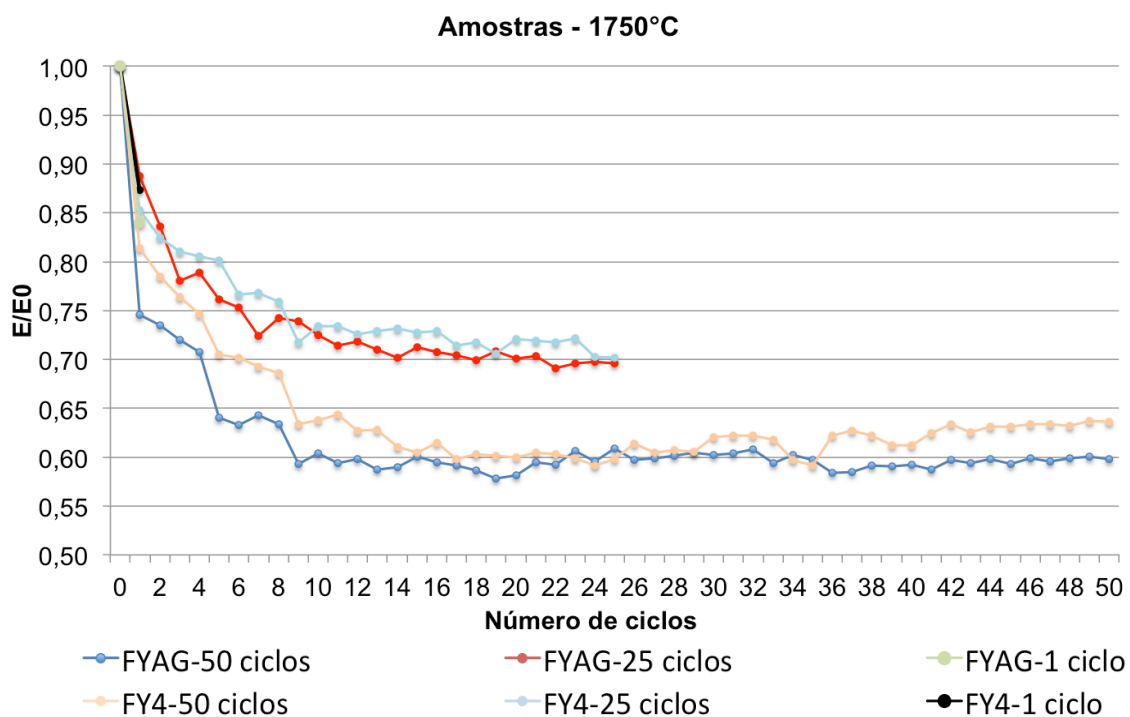


FIGURA 67: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T = 726$  °C das amostras sinterizadas a 1750 °C.

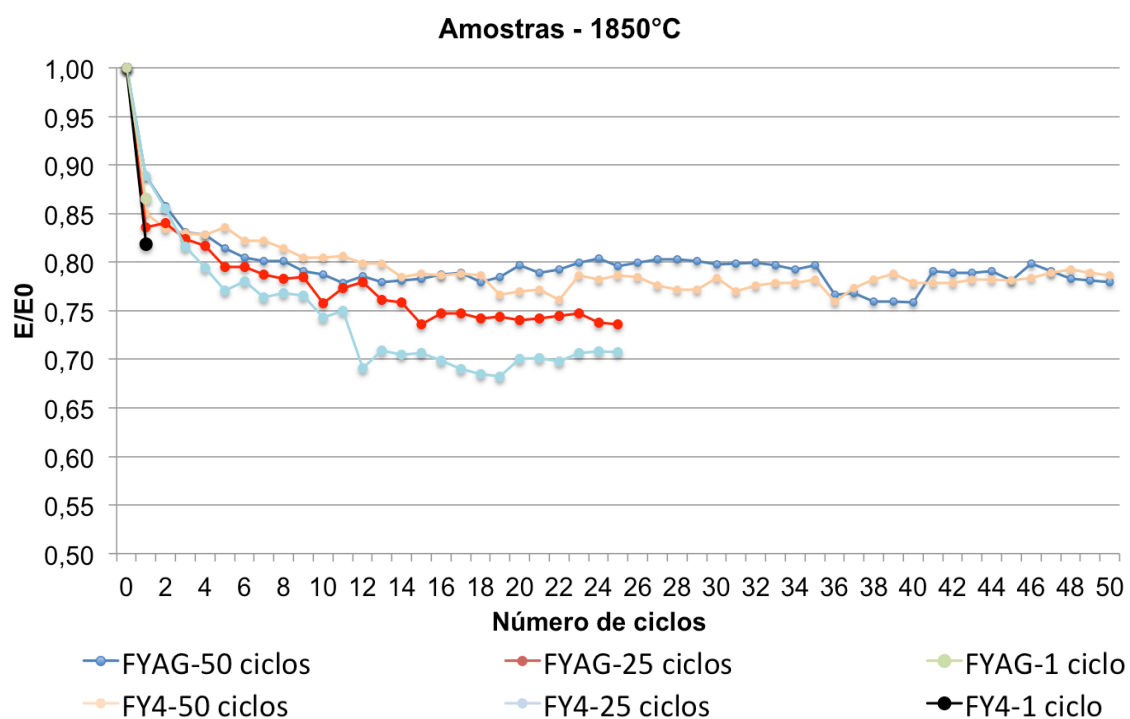


FIGURA 68: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T = 726$  °C das amostras sinterizadas a 1850 °C.

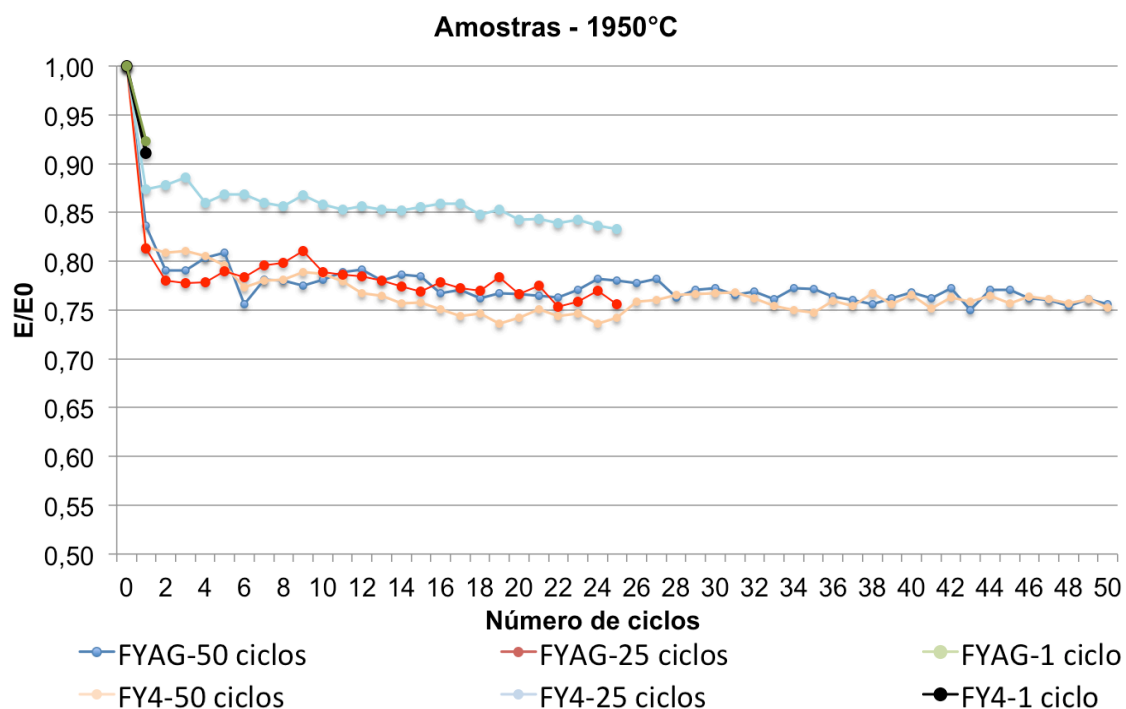


FIGURA 69: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T = 726$  °C das amostras sinterizadas a 1950 °C.

TABELA 14: Variação de E/E0 de acordo com o número de ciclos térmicos aplicados a 750 °C ( $\Delta T = 726$  °C)

Ciclos de choque térmico	Variação de E/E0 das amostras com 50 ciclos de choque térmico (%)					
	FYAG		FY4		FYAG	
	1750 °C		1850 °C		1950 °C	
De 0 para 1	22,10	19,95	11,15	14,97	16,32	18,48
De 0 para 25	38,02	33,80	20,43	21,37	22,02	25,76
De 0 para 50	38,15	34,38	22,04	21,37	24,45	24,71
De 1 para 5	8,63	6,01	7,48	1,48	2,82	1,95
De 1 para 10	13,69	12,00	10,12	4,55	5,56	2,77
De 1 para 25	15,92	13,85	9,28	6,40	5,70	7,27
De 1 para 40	16,65	15,32	13,02	7,13	6,91	5,01
De 1 para 50	16,05	14,43	10,89	6,40	8,12	6,23
De 25 para 50	0,13	0,58	1,61	0,00	2,40	-1,05

Os resultados de aplicações de choque térmico realizados a 750 °C ( $\Delta T = 726$  °C) demonstram que ocorre um comportamento de estabilização, todavia, independente da temperatura de sinterização do material, isso não acontece logo no

primeiro ciclo conforme sucedido a 600 °C, indicando que com  $\Delta T=726$  °C, ocorre fadiga térmica do material antes deste apresentar comportamento de estabilização.

As amostras aquecidas a 750 °C apresentam variação na relação E/E0 de 0 para 1 ciclo (TAB.14), porém ainda é possível identificar alteração entre os ciclos 1 e 25. Entre 25 e 50, a variação já não ocorre de maneira significativa, demonstrando um comportamento de estabilização. Apesar de exibirem comportamento estacionário, as amostras apresentam relação E/E0 mínima em torno de 0,60 após ciclos térmicos a 750 °C, indicando maior dano em comparação à temperatura de 600 °C.

Com base nas variações de E/E0 ocorridas a 750 °C, pode-se afirmar que a maior queda do módulo de elasticidade, ou seja, fadiga térmica do material, ocorre até o ciclo 10, diminuindo nos ciclos seguintes, até o alcance da estabilização.

#### ➤ Ciclos térmicos realizados a 900 °C ( $\Delta T = 876$ °C)

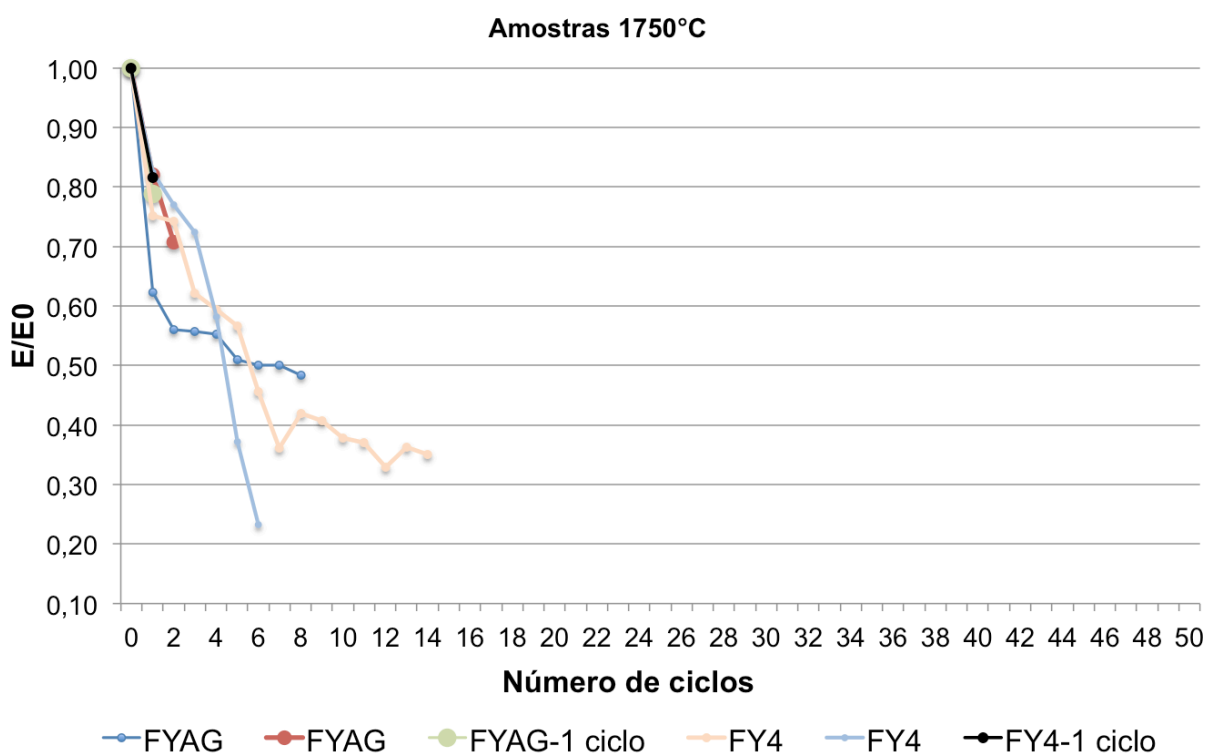


FIGURA 70: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T = 876$  °C das amostras sinterizadas a 1750 °C.

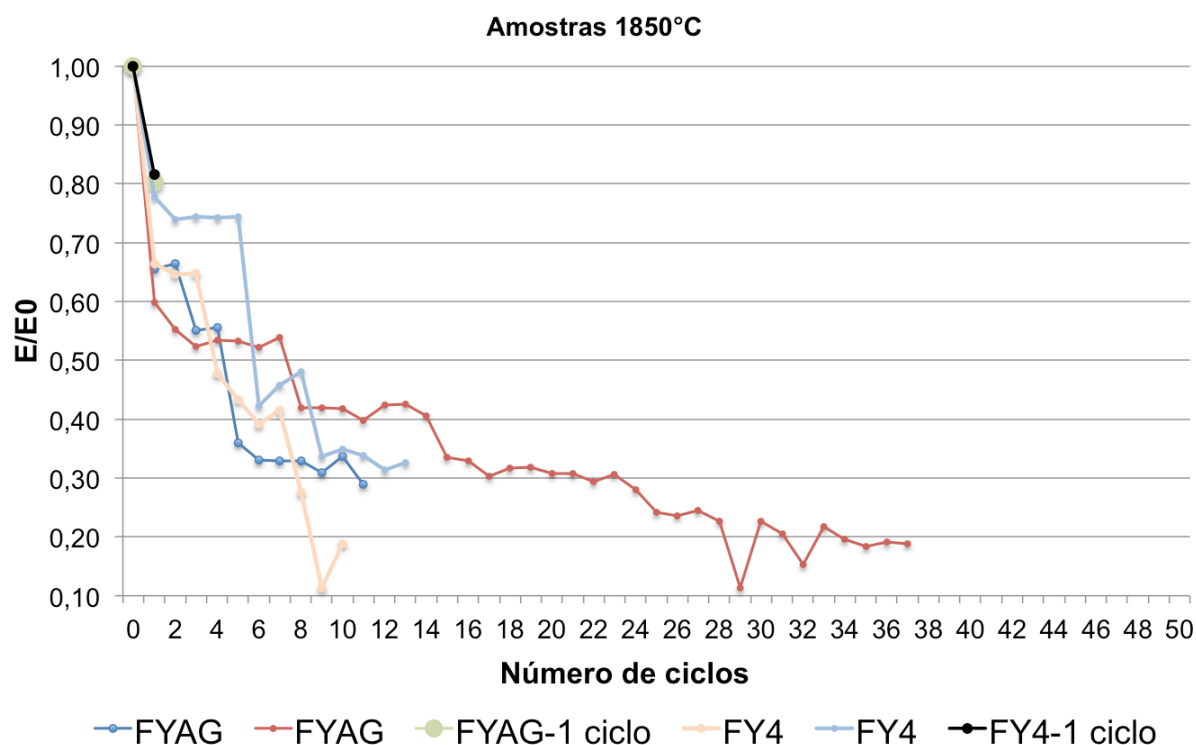


FIGURA 71: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T = 876$  °C das amostras sinterizadas a 1850 °C.

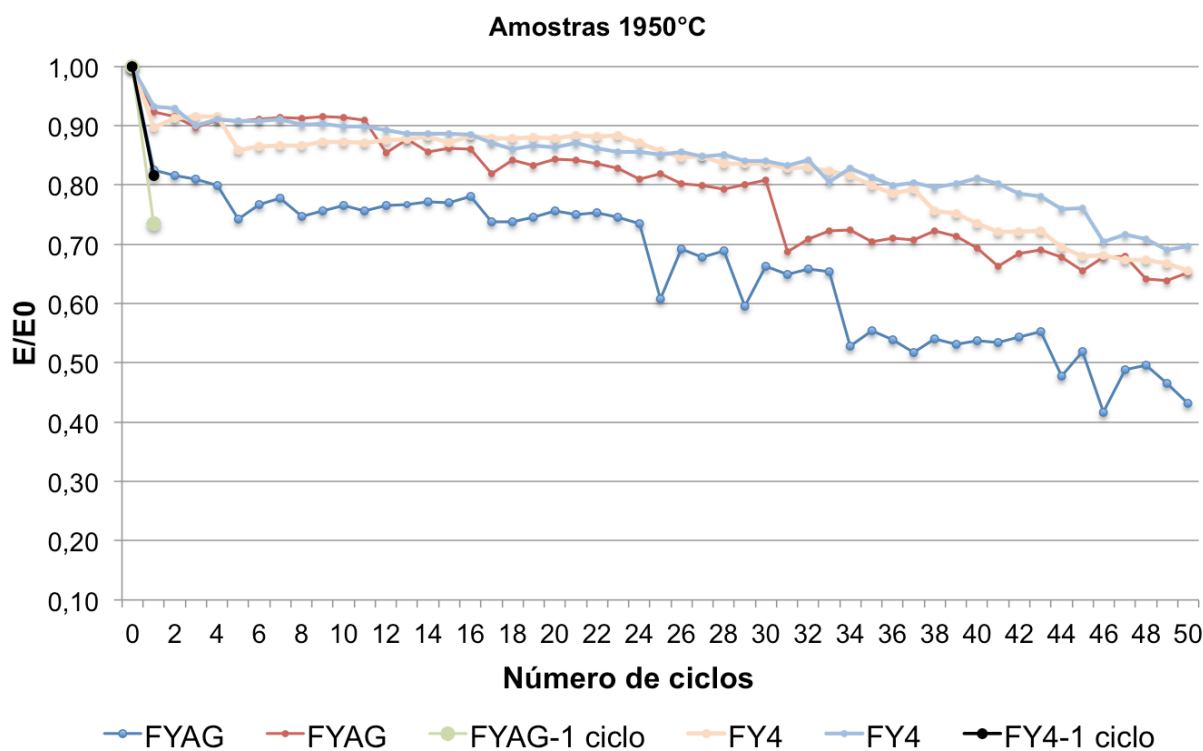


FIGURA 72: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T = 876$  °C das amostras sinterizadas a 1950 °C.

TABELA 15: Variação de E/E0 de acordo com o número de ciclos térmicos aplicados a 900 °C (com  $\Delta T = 876$  °C)

Ciclos de choque térmico	Variação de E/E0 das amostras com 50 ciclos de choque térmico (%)	
	FYAG	FY4
	1950 °C	
De 0 para 1	12,65	8,61
De 0 para 25	28,70	14,63
De 0 para 50	40,83	32,41
De 1 para 5	4,88	3,10
De 1 para 10	3,37	2,81
De 1 para 25	16,05	6,02
De 1 para 40	25,89	14,18
De 1 para 50	33,18	23,80
De 25 para 50	17,12	17,77
De 30 para 50	19,32	16,18
De 40 para 50	7,29	9,62

Os resultados de variação de módulo elástico após ciclos térmicos a 900°C ( $\Delta T = 876$  °C) (FIG. 70 a 72) apresentam comportamento distinto das temperaturas anteriormente analisadas, pois a característica de estabilização deixa de ocorrer. As amostras sinterizadas a 1750 °C e 1850 °C apresentam uma diminuição significativa do módulo de elasticidade em função do aumento do número de ciclos térmicos, resultando no rompimento do corpo de prova e/ou a impossibilidade de leitura de frequência do módulo elástico, não sendo possível, concluir o monitoramento de 25 e 50 ciclos.

O comportamento das amostras, independente da temperatura de sinterização, evidencia que a realização de ciclos com temperatura de aquecimento a 900 °C é uma condição de choque térmico mais severa, em que ocorre, em alguns casos, a fratura das amostras por fadiga térmica. Quando o comportamento de estabilização deixa de ocorrer, o fenômeno de fadiga acontece, devido ao crescimento instável de trinca no corpo de prova. Conforme item 3.3.5.2, após determinado tamanho, a trinca atinge condições necessárias para sofrer crescimento instável, alcançando um comprimento crítico, causando a ruptura do componente<sup>72,125</sup>.



É possível verificar a ausência do comportamento de estabilização pela análise da variação  $E/E_0$  (TAB.15). Enquanto os valores de módulo elástico após ciclos térmicos a 600 °C não apresentam variação significativa após o primeiro ciclo, e a 750 °C, não há variação após o 25º, com choque térmico a 900 °C ocorre alteração no decorrer de todos os ciclos aplicados, observado até nos últimos ciclos (entre 40 e 50).

As amostras FYAG e FY4 apresentam comportamento muito semelhante em relação ao choque térmico, assim como observado em outras propriedades como, densidade, dureza e tenacidade. As amostras sinterizadas a 1750 °C, apresentam o pior desempenho, pois com choque térmico a 900 °C, estas amostras resistem ao menor número de ciclos, ou seja, apresentam o menor tempo de vida útil em comparação às amostras sinterizadas a 1850 °C e 1950 °C. Estes resultados estão diretamente relacionados às características iniciais, pois são as que apresentam menores valores de densidade, dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade após sinterização.

Apesar de apresentarem queda do módulo com o aumento do número de ciclos, as amostras sinterizadas a 1950 °C são as únicas que resistem a 50 ciclos térmicos a 900 °C (FIG.72). Isto indica que com  $\Delta T = 876$  °C há maior crescimento de trincas, e conseqüentemente danos severos causados ao material. Isto é coerente, pois conforme estudo de Wu et. al.<sup>75</sup>, quanto maior a temperatura de ciclo térmico ( $\Delta T$ ), as trincas longas aumentam de tamanho, e há formação de novas trincas curtas.

O módulo de elasticidade de todas as amostras diminuem após o primeiro ciclo térmico, independentemente da temperatura de aquecimento utilizada (entre 600 e 900°C). No entanto, este decréscimo se torna mais significativo com o aumento da temperatura de choque térmico (TAB.16).

TABELA 16: Análise do módulo de elasticidade dos corpos de prova após o primeiro ciclo de choque térmico

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Módulo de elasticidade inicial (GPa)	Módulo de elasticidade após o primeiro ciclo de choque térmico (E/E <sub>0</sub> ) (%)		
			600 °C	750 °C	ΔT = 900 °C
FYAG	1750	209 ± 15	91,1	82,3	82,0
FY4		228 ± 12	89,0	83,1	80,1
FYAG	1850	327 ± 9	86,3	85,3	74,4
FY4		325 ± 7	87,5	85,2	75,2
FYAG	1950	324 ± 12	92,8	86,8	87,4
FY4		321 ± 9	94,6	88,6	89,4

Apesar de as amostras sinterizadas a 1850 °C e 1950 °C possuírem módulos de elasticidade muito próximos, as amostras a 1850 °C apresentam queda mais significativa de valores com o aumento da temperatura de choque térmico. Esta característica pode ser relacionada à fatores como:

- ✓ Diferença de coeficiente de expansão térmica entre as fases formadas;
- ✓ Relação entre as propriedades:  $R = \sigma (1 - \mu)/E\alpha$
- ✓ Microestrutura.

A diferença de coeficiente de expansão térmica entre as fases presentes nas amostras pode ser exemplificada utilizando a fase secundária YAG, formada entre os aditivos utilizados. Esta fase apresenta um coeficiente de expansão térmica de  $9,1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , maior que o do SiC ( $4,02 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ). Esta diferença de coeficiente, no resfriamento, pode originar tensões térmicas suficientes para formar microtrincas nos elementos microestruturais, como por exemplo, nos contornos de grão<sup>62,127,128</sup>, sendo assim, a maior presença de fases secundárias presentes, pode gerar maior tensão térmica.

No entanto, a diferença de coeficiente de expansão térmica não deve ser o fator de maior influência na diferença de comportamento entre as amostras sinterizadas a 1850 °C e 1950 °C, pois conforme difratogramas (item 5.4.3), não há diferença significativa entre as amostras em relação às intensidades dos picos referentes as fases secundárias.

A equação  $R = \sigma (1 - \mu)/E\alpha$  pode ser aplicada para avaliação da ocorrência inicial de fratura após choque térmico, sendo assim, quanto maior o

módulo de elasticidade da amostra, menor a resistência ao choque térmico.

Analisando o primeiro ciclo, e desconsiderando o erro associado, o módulo de elasticidade inicial das amostras sinterizadas a 1850 °C é maior que o das amostras a 1950 °C, o que poderia colaborar com a maior queda do módulo de elasticidade após o primeiro ciclo, ou seja, menor resistência ao choque térmico. Porém, este não deve ser o fator de influência predominante, uma vez que, a diferença de módulo inicial não é muito significativa, principalmente, considerando o erro associado.

A microestrutura é outro fator a ser ponderado, pois de acordo com a análise de distribuição de tamanho de grãos (item 5.4.1), as amostras sinterizadas a 1950 °C, apresentam um maior tamanho de grão em relação às sinterizadas a 1850 °C, gerando uma diferença de comportamento após ciclos de choque térmico. Grãos maiores podem gerar mecanismos de tenacificação por deflexão de trinca ou ponteamto, nos quais é consumida maior energia para a propagação da trinca, diminuindo o caminho percorrido pela mesma e conseqüentemente o dano causado pelo choque térmico<sup>10,65</sup>.

Assim, levando em consideração os resultados de acompanhamento do módulo de elasticidade e de distribuição de tamanho de grãos, a microestrutura demonstra ser o fator de maior influência para o melhor desempenho em relação a resistência ao choque térmico das amostras FYAG e FY4 sinterizadas a 1950 °C, assim como verificado no estudo de Kovalciková<sup>10</sup>.

### 5.5.2 Porosidade e resistência de ruptura à flexão

A porosidade das amostras foi determinada antes e após ciclos térmicos (1, 25 e 50), com o objetivo de verificar se o aparecimento e propagação de trincas, proveniente da aplicação de choque térmico, torna-se suficientemente significativo para alterar a densidade do material. A avaliação foi feita por meio da relação entre porosidade inicial e final. Os resultados estão dispostos na TAB.17:

TABELA 17: Variação da porosidade das amostras ao longo dos ciclos térmicos a 600, 750 e 900 °C ( $\Delta T = 576, 726$  e  $876$  °C)

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	$\frac{\text{porosidade}_{\text{inicial}}}{\text{porosidade}_{\text{final}}}$								
		Após ciclos a 600 °C			Após ciclos a 750 °C			Após ciclos a 900 °C		
		1 ciclo	25 ciclos	50 ciclos	1 ciclo	25 ciclos	50 ciclos	1 ciclo	25 ciclos	50 ciclos
FYAG	1750	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	***	***
FY4		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	***	***
FYAG	1850	0,99	0,99	0,99	1,0	1,0	1,0	0,97	***	***
FY4		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,97	***	***
FYAG	1950	1,0	1,0	1,0	1,0	0,96	0,92	0,97	0,91	0,79
FY4		1,0	1,0	1,0	1,0	0,95	0,94	0,97	0,94	0,82

\*\*\* Amostras que não resistiram até o término dos ciclos.

Embora a avaliação da porosidade seja utilizada em outros estudos como forma de monitoramento dos efeitos dos ciclos de choque térmico<sup>28,78</sup>, este parâmetro não se mostrou eficiente no desenvolvimento deste trabalho. Em ciclos térmicos a 600 °C, por exemplo, nenhuma amostra apresenta alteração significativa da porosidade, sendo que as pequenas variações devem ter sido originadas de erros aleatórios e/ou sistemáticos ligados à realização deste ensaio.

A variação na porosidade só se mostra significativa com o aumento da temperatura dos ciclos, conseqüentemente, com o aumento dos danos causados por choque térmico e principalmente, em amostras mais densas. Isto demonstra que, este não é um parâmetro eficiente quando se trata de material com porosidade inicial relativamente alta ou quando há ocorrência de comportamento estacionário.

A resistência à flexão em 3 pontos também foi determinada após 1, 25 e 50 ciclos, porém, para as amostras sinterizadas a 1750 °C e 1850 °C, com ciclos a 900 °C, a resistência foi determinada apenas com 1 ciclo, devido ao rompimento das amostras. Para as amostras sinterizadas a 1950 °C, a resistência foi determinada com 1 e 50 ciclos (TAB.18 a 20)

TABELA 18: Resistência à flexão das amostras sinterizadas e após ciclos de choque térmico realizados a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C).

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Resistência de ruptura à flexão (MPa)			
		Inicial	Após ciclo 1	Após ciclo 25	Após ciclo 50
FYAG	1750	134,2	34,6	34,1	26,2
FY4		145,0	41,2	33,8	30,9
FYAG	1850	275,5	44,0	30,4	31,4
FY4		283,2	47,5	46,1	50,6
FYAG	1950	263,7	79,3	69,0	69,8
FY4		267,7	75,3	78,3	70,7

TABELA 19: Resistência à flexão das amostras sinterizadas e após ciclos de choque térmico realizados a 750 °C ( $\Delta T = 726$  °C).

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Resistência de ruptura à flexão (MPa)			
		Inicial	Após ciclo 1	Após ciclo 25	Após ciclo 50
FYAG	1750	134,2	32,5	25,3	26,6
FY4		145,0	44,5	24,6	26,4
FYAG	1850	275,5	45,7	26,7	20,9
FY4		283,2	49,3	27,7	26,7
FYAG	1950	263,7	69,0	27,5	23,8
FY4		267,7	71,2	29,7	21,5

TABELA 20: Resistência à flexão das amostras sinterizadas e após ciclos de choque térmico realizados a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C).

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Resistência de ruptura à flexão (MPa)		
		Inicial	Após 1 ciclo	Após 50 ciclos
			900 °C	900 °C
FYAG	1750	134,2	33,19	**
FY4		145,0	38,1	**
FYAG	1850	275,5	43,6	**
FY4		283,2	37,0	**
FYAG	1950	263,7	70,4	20,1
FY4		267,7	84,6	24,3

\*\* amostras rompidas ou sem obtenção de leitura de frequência

A resistência à flexão das amostras submetidas a choque térmico a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C), assim como ocorre com o módulo de elasticidade, apresenta queda dos valores já com 1 ciclo de choque térmico, e, para os demais ciclos, independentemente da temperatura de sinterização, não há diminuição tão expressiva (TAB.18). Além disso, é possível observar que, as amostras sinterizadas a 1850°C, quando comparadas com as de 1950 °C, apresentam maior declínio da resistência com 1 ciclo de choque térmico, assim como ocorre com o módulo de elasticidade.

As amostras submetidas a choque térmico a 750 °C ( $\Delta T = 726$  °C) (TAB.19) também sofrem queda da resistência à flexão no primeiro ciclo, porém, ainda ocorre uma pequena diminuição da resistência entre o ciclo 1 e o 25.

As amostras sinterizadas a 1950 °C são as únicas que não se rompem antes do término dos 50 ciclos a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C). Neste caso, percebe-se uma diminuição mais significativa da resistência à flexão em comparação aos ciclos realizados em temperaturas mais baixas.

Independentemente da temperatura de choque térmico, a maior queda da resistência à fratura ocorre já no primeiro ciclo, diminuindo mais de 50%, o que é consideravelmente maior em comparação ao módulo de elasticidade (TAB.16), demonstrando que a presença de trincas e microtrincas compromete mais a resistência à flexão.

Comparando-se os três métodos de avaliação (porosidade, módulo de elasticidade e resistência à flexão) tem-se que:

Após o primeiro ciclo térmico a 600 °C, ocorre uma queda tanto da resistência à flexão quanto do módulo de elasticidade de todas as amostras, indicando que as microtrincas formadas durante choque térmico alteram estas propriedades, porém não são suficientes para afetar de maneira significativa a porosidade aberta do material.

Com ciclos térmicos a 750 °C, a diminuição, tanto do módulo de elasticidade quanto da resistência à flexão, é maior do que a 600 °C, sendo possível detectar alterações na porosidade das amostras sinterizadas a 1950 °C, pois já há ocorrência de fadiga.

Já a 900 °C é possível verificar um comportamento semelhante entre a resistência de ruptura e o módulo de elasticidade, onde as amostras sofrem danos

mais severos de choque térmico e não há comportamento de estabilização<sup>72,75,129</sup>. Nestas condições, o aumento da porosidade torna-se mais significativo, ocorrendo alterações desde o primeiro ciclo no caso das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1850 °C e 1950 °C.

O aumento da temperatura de aplicação de choque térmico favorece o aumento do número de trincas e microtrincas, bem como o crescimento instável destas, causando danos mais severos, originando até o rompimento do material, observado também em outros estudos<sup>75,129</sup>.

Fazendo-se uma análise dos resultados obtidos é possível afirmar que a resistência à flexão é um método eficiente para monitorar a resistência ao choque térmico de um material. No entanto, a desvantagem em relação ao módulo de elasticidade é que, por ser um método destrutivo, torna-se necessário um número bem maior de amostras para manter o mesmo acompanhamento. Além disso, o módulo de elasticidade possibilita o monitoramento da mesma amostra ao longo de todos os ciclos de choque térmico.

### 5.5.3 Análise de trincas

A análise de trincas formadas por choque térmico foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, na superfície de fratura das amostras, após ensaio de resistência à flexão ou após ruptura por choque térmico, caso das amostras sinterizadas a 1750 °C e 1850 °C, submetidas a ciclos térmicos de 900 °C.

A observação de trincas curtas nas amostras sinterizadas a 1750 °C é mais difícil devido à maior porosidade das mesmas, principalmente após ciclos de choque térmico a 600°C, pois é a temperatura em que os danos causados nas amostras são menores (FIG.73 e 74).

É possível observar trincas que são provenientes das aplicações de 50 ciclos térmicos (FIG.74B), uma vez que, não detecta-se tais trincas, mesmo as menores (em torno de 8 µm), nas micrografias destas amostras antes da aplicação de choque térmico.

➤ Amostras sinterizadas a 1750 °C

✓ Ciclos térmicos realizados a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C).

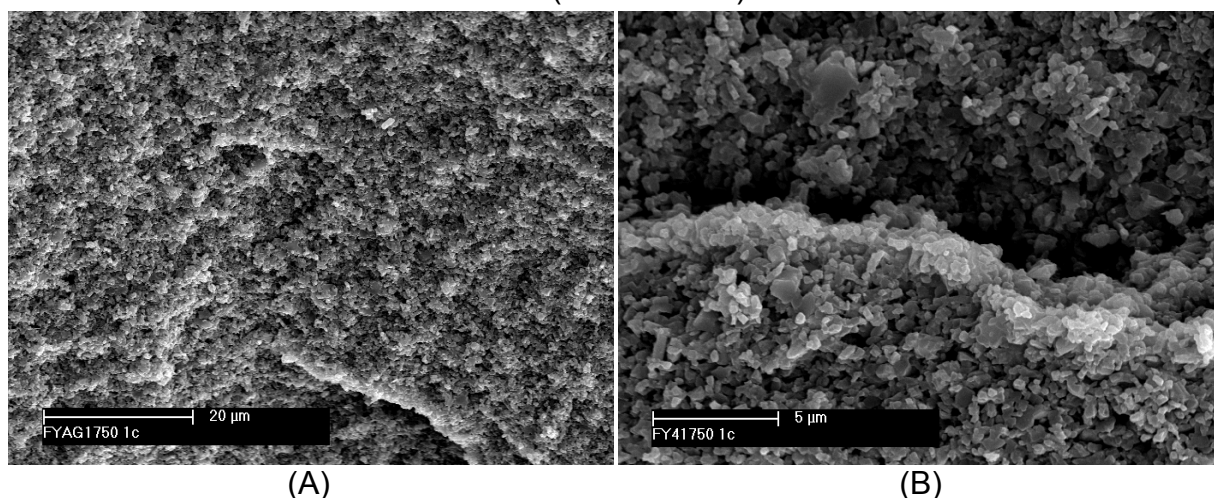


FIGURA 73: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas a 1750 °C após 1 ciclo térmico a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C). (A) FYAG e (B) FY4.

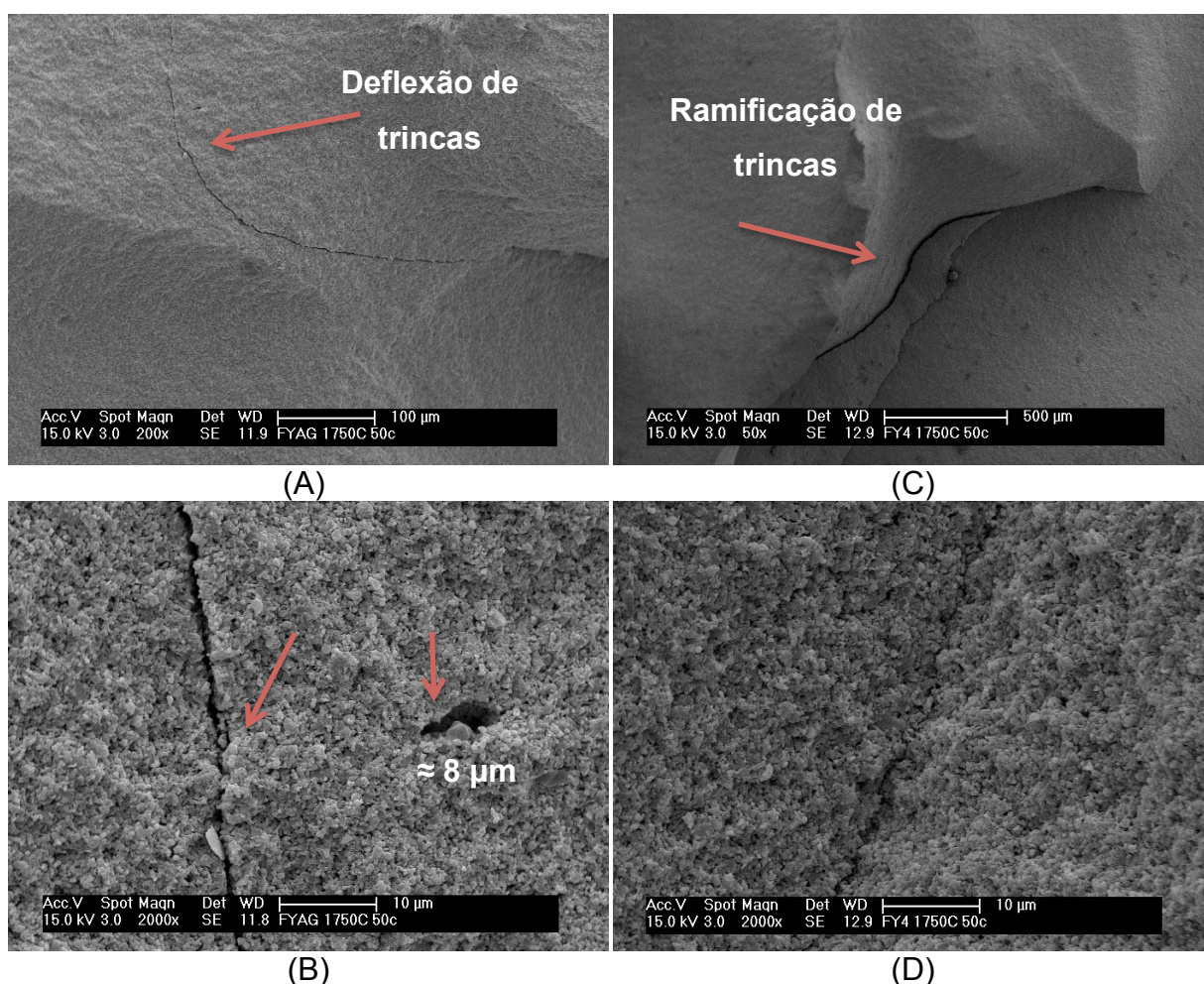


FIGURA 74: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1750 °C após 50 ciclos térmicos a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C) (A) e (B) FYAG; (C) e (D) FY4.



✓ Ciclos térmicos realizados a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C).

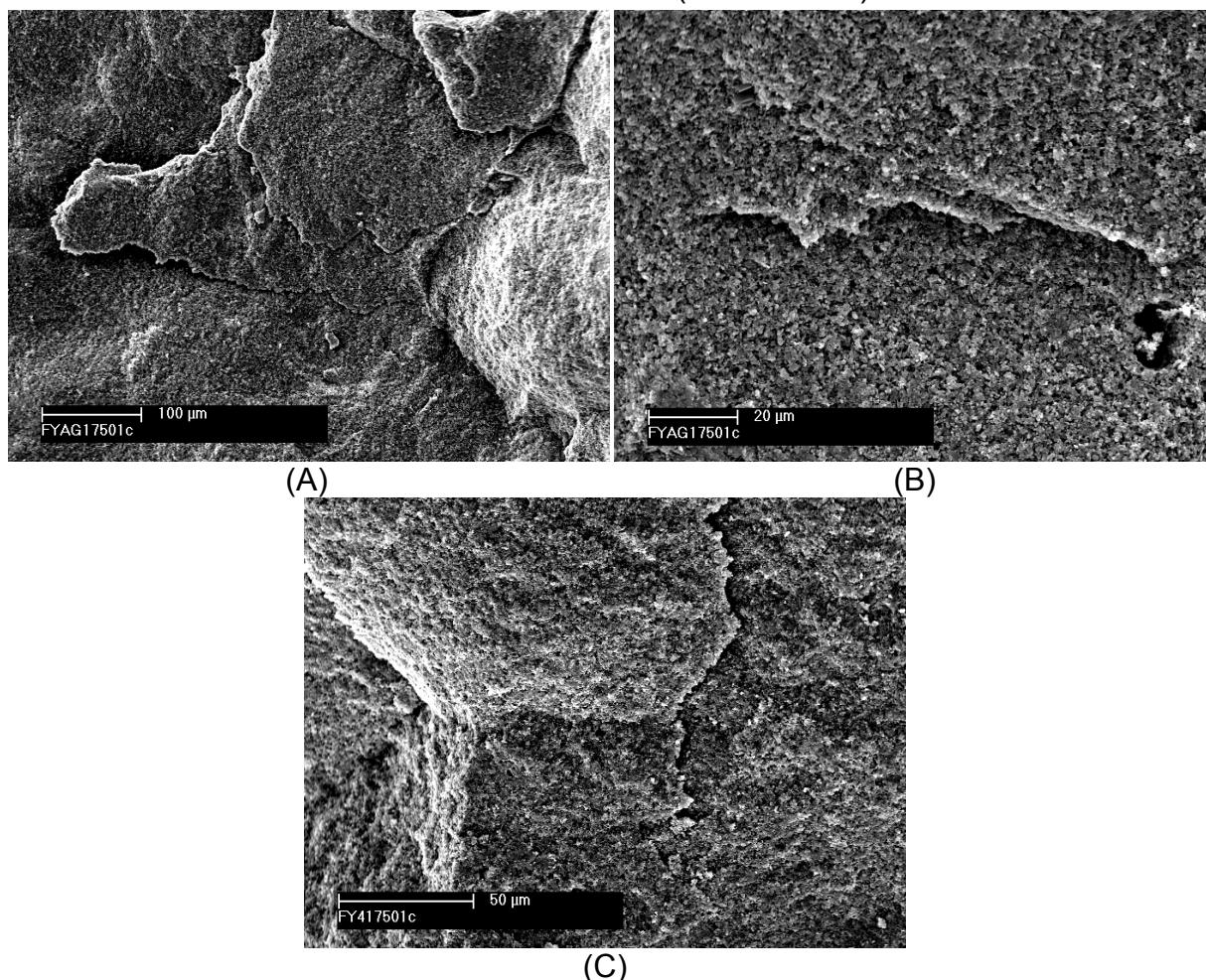


FIGURA 75: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1750 °C após 1 ciclo térmico a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C) (A) e (B) FYAG; (C) FY4.

Nas amostras submetidas a choque térmico na temperatura de 900 °C, torna-se mais evidente a presença de trincas, pois os danos causados por choque térmico nas amostras são maiores. A maior presença de trincas demonstra-se coerente com a diminuição significativa do módulo de elasticidade e da resistência à flexão, assim como, com o rompimento das amostras após alguns ciclos térmicos. O número e o comprimento das trincas são mais significativos com apenas 1 ciclo a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C) (FIG.75), em comparação às amostras submetidas a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C).

✓ Amostra rompida a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C).

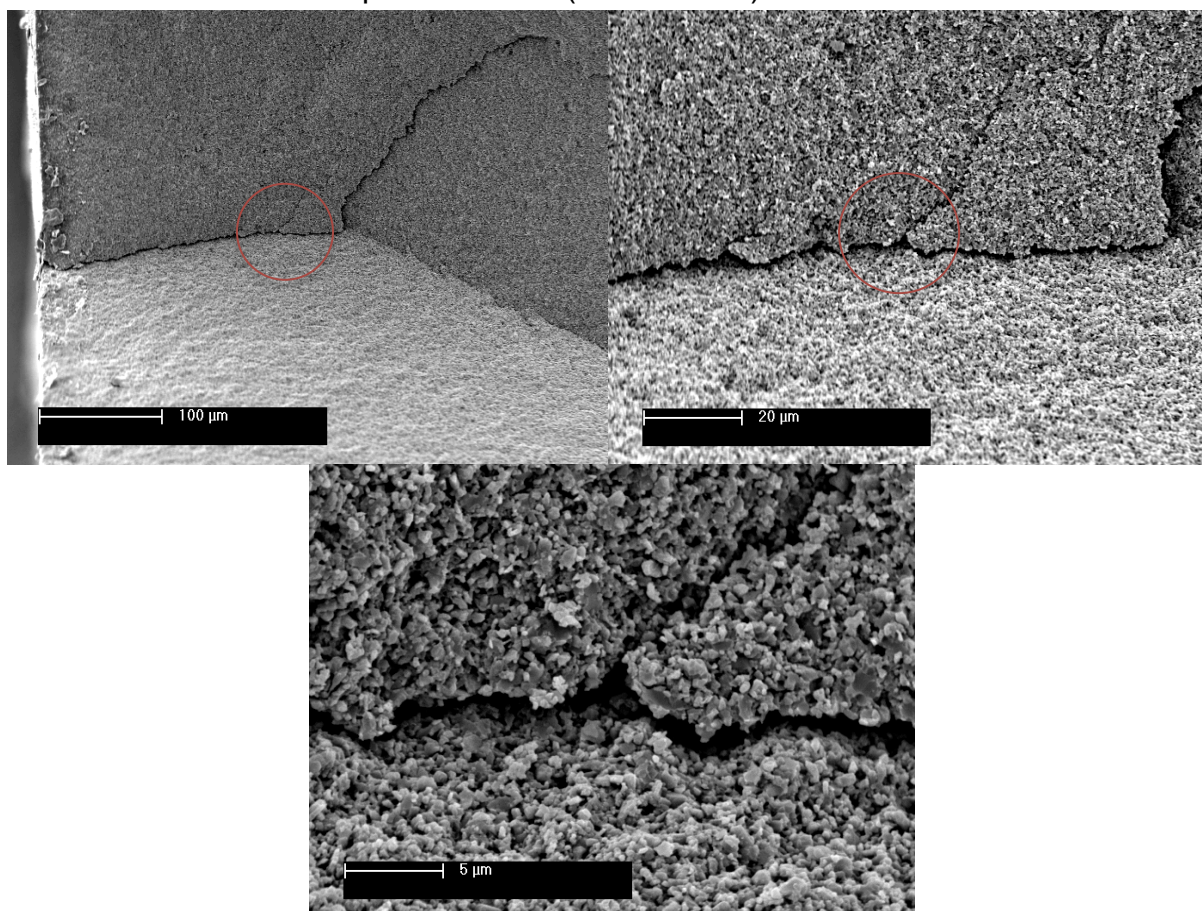


FIGURA 76 Micrografias eletrônicas de varredura da amostra FY4 sinterizada a 1750 °C e rompida com 14 ciclos de 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C) em vários aumentos, conforme áreas destacadas.

Como as amostras sinterizadas a 1750 °C não resistem a 50 ciclos a 900 °C, a análise de trincas foi realizada na amostra FY4 rompida após 14 ciclos. Observa-se na FIG.76 que há o início de formação de trinca na superfície do material indo em direção ao centro da amostra, propagando-se de forma intergranular<sup>72</sup>.

Verifica-se a presença de mecanismos de tenacificação, como por exemplo deflexão de trincas (fratura intergranular), assim como o mecanismo de ramificação de trincas ou formação de trincas menores ao redor da trinca principal, onde ocorre a redução da intensidade de tensão na ponta do defeito maior<sup>71</sup>. Estes mecanismos podem ser observados em outros estudos<sup>17</sup>, como no caso da avaliação da resistência ao choque térmico do SiC aditivado com AlON, representado na FIG.77:

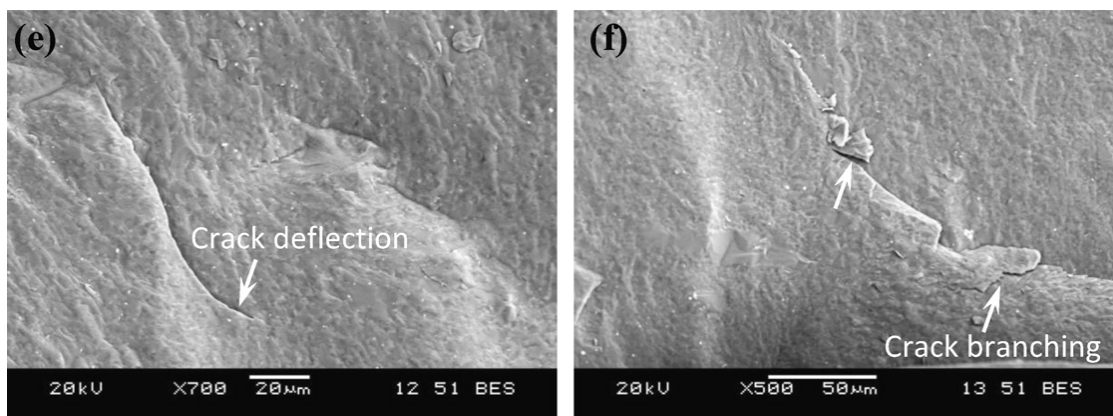


FIGURA 77: Exemplos de mecanismos de tenacificação ocorrido com o SiC aditivado com AlON<sup>17</sup>

➤ Amostras sinterizadas a 1850 °C

✓ Ciclos térmicos realizados a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C).

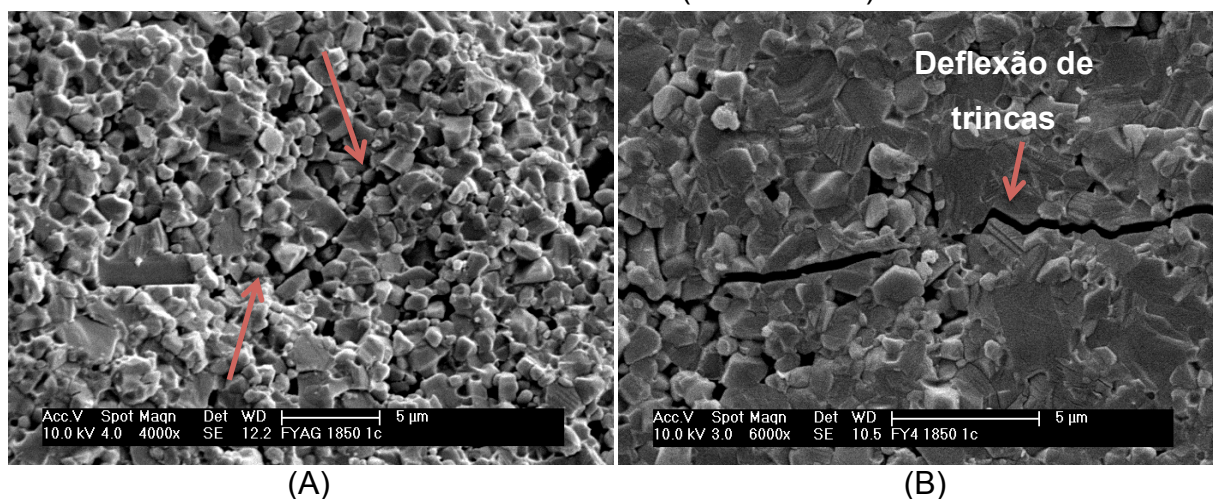
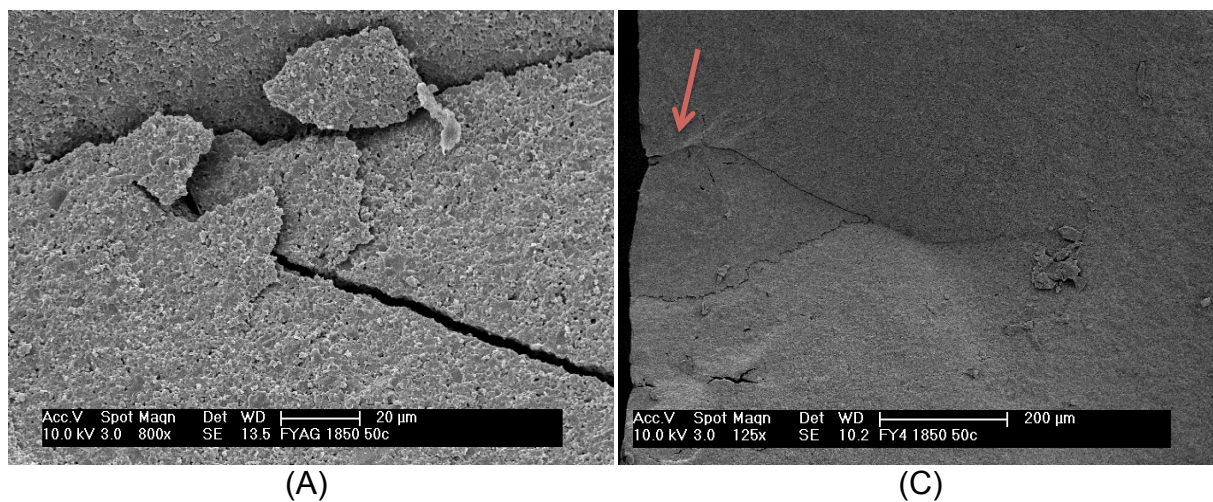


FIGURA 78: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1850 °C após 1 ciclo térmico a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C) (A) FYAG e (B) FY4.



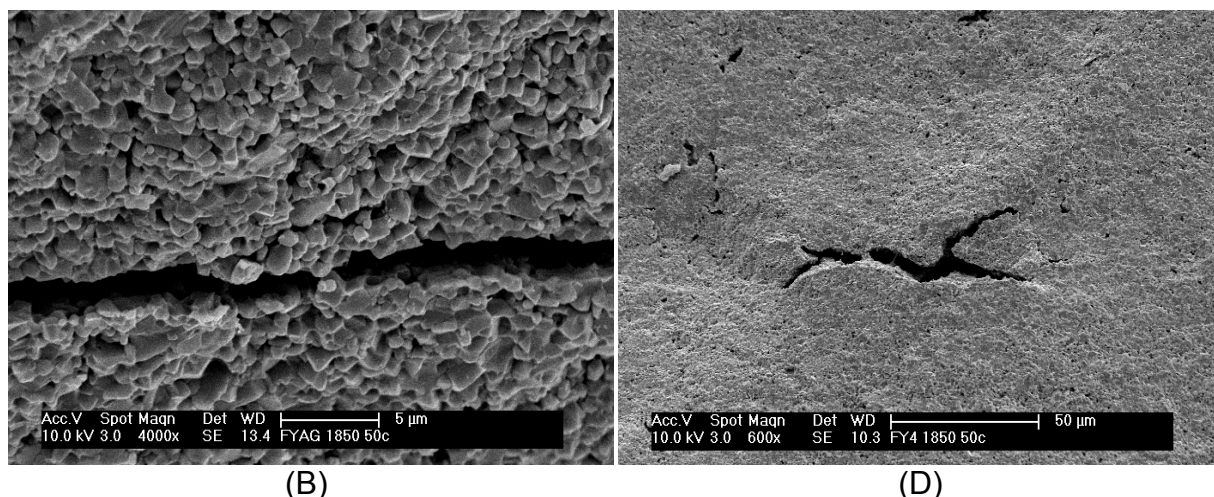


FIGURA 79: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1850 °C após 50 ciclos térmicos a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C) (A) e (B) FYAG; (C) e (D) FY4.

As pequenas trincas ocorridas em amostras mais densas, como as sinterizadas a 1850 °C, são visualizadas mais facilmente, quando comparadas com as amostras a 1750 °C. Nas amostras sinterizadas a 1850 °C é possível observar trincas longas, provenientes da superfície, após 50 ciclos térmicos a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C). (FIG.81C).

Verifica-se também que há presença de trincas (FIG.80), mesmo com a aplicação de apenas 1 choque térmico a 600 °C (menor temperatura de choque térmico), justificando a diminuição tanto do módulo de elasticidade, quanto da resistência à flexão já no primeiro ciclo. As características das trincas, assim como a presença de mecanismos de tenacificação, como deflexão de trincas, apresentam-se semelhantes ao estudo de Kovalcinová<sup>10</sup>, onde foi utilizado a temperatura de choque térmico entre 200 e 750 °C (FIG.80)

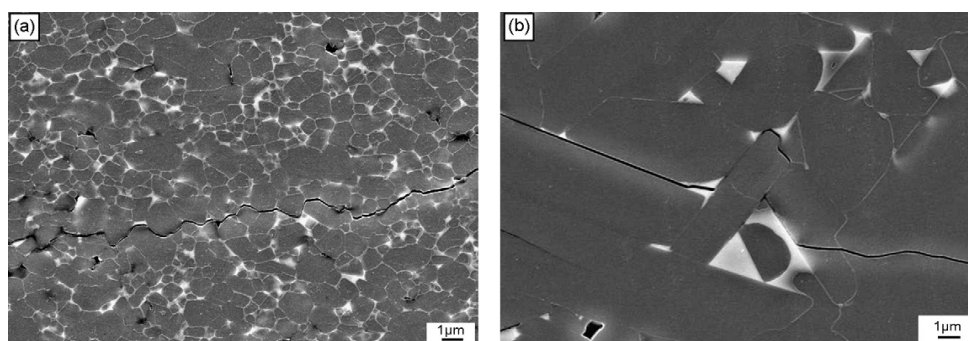


FIGURA 80: Trincas após choque térmico de amostras de  $\text{SiC}+\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$  a) propagação de trinca intergranular, com pequena deflexão de trincas, b) mecanismo de deflexão de trincas mais acentuado<sup>10</sup>.

✓ Ciclos térmicos realizados a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C).

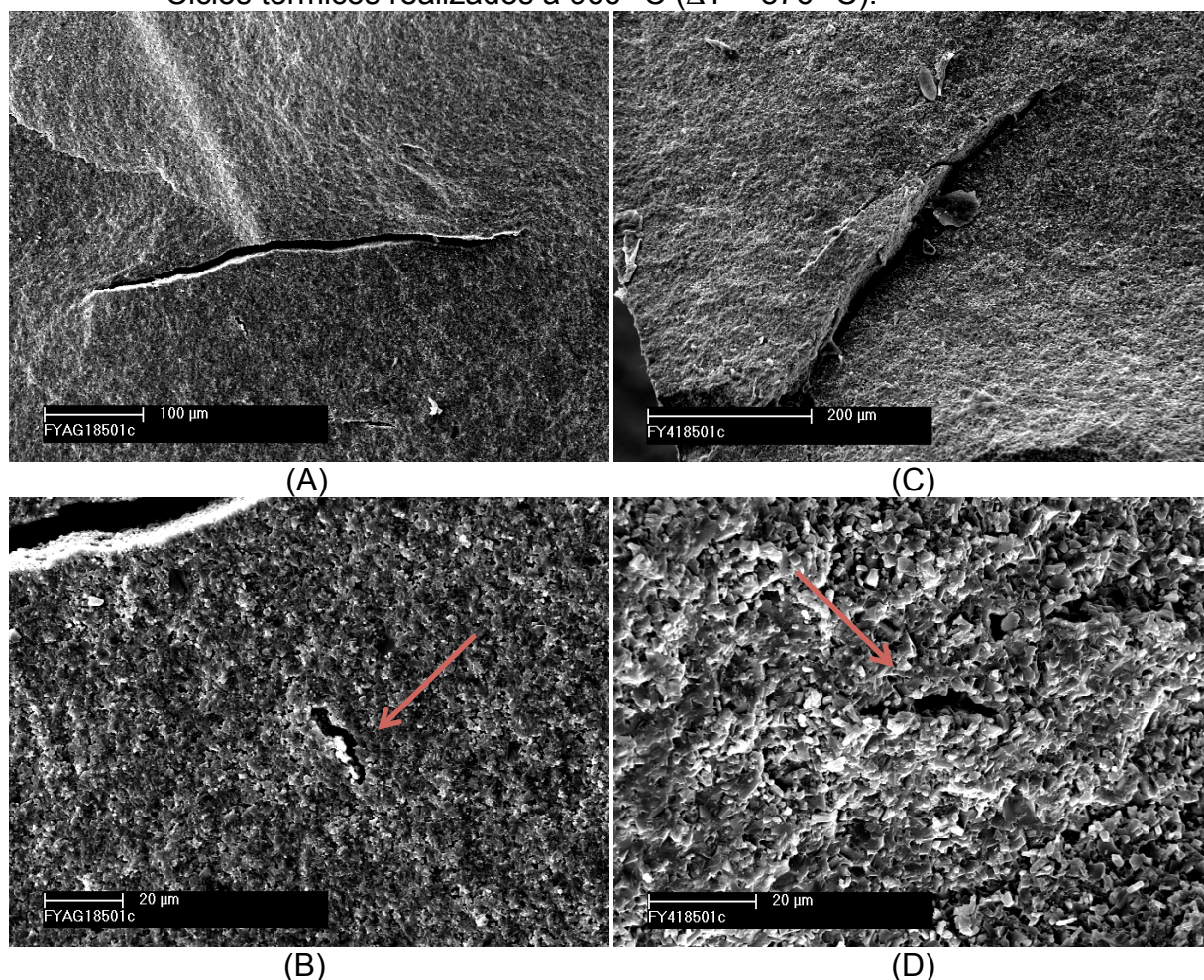


FIGURA 81: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1850 °C após 1 ciclo térmico a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C) (A) e (B) FYAG; (C) e (D) FY4.

Trincas longas também são encontradas após ciclos térmicos a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C), (FIG.83A e C), assim como trincas menores (FIG.83B e D). Tanto as trincas longas quanto as mais curtas são observadas em outros estudos. As longas, mais evidentes com o aumento da temperatura de choque térmico, também são encontradas em estudo com  $ZrO_2$  (FIG.83), indicando danos severos causados por choque térmico<sup>130</sup>, enquanto as mais curtas são verificadas na avaliação da resistência o choque térmico do compósito  $\alpha:\beta$ -SiAlON-TiN<sup>131</sup> (FIG.84).

As amostras sinterizadas a 1850 °C também não resistem a 50 ciclos de choque térmico a 900 °C, sendo rompidas após alguns ciclos (FIG.84). Neste caso, verifica-se a presença de trincas longas, o que era esperado, pois trata-se de uma amostra rompida pelo crescimento instável de trincas. A fratura ocorre de forma intergranular, demonstrando que, as amostras sinterizadas a 1850 °C em

comparação com as de 1950 °C, mesmo apresentando menor resistência ao choque térmico, também exibem mecanismos de tenacificação.

✓ Rompida a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C).

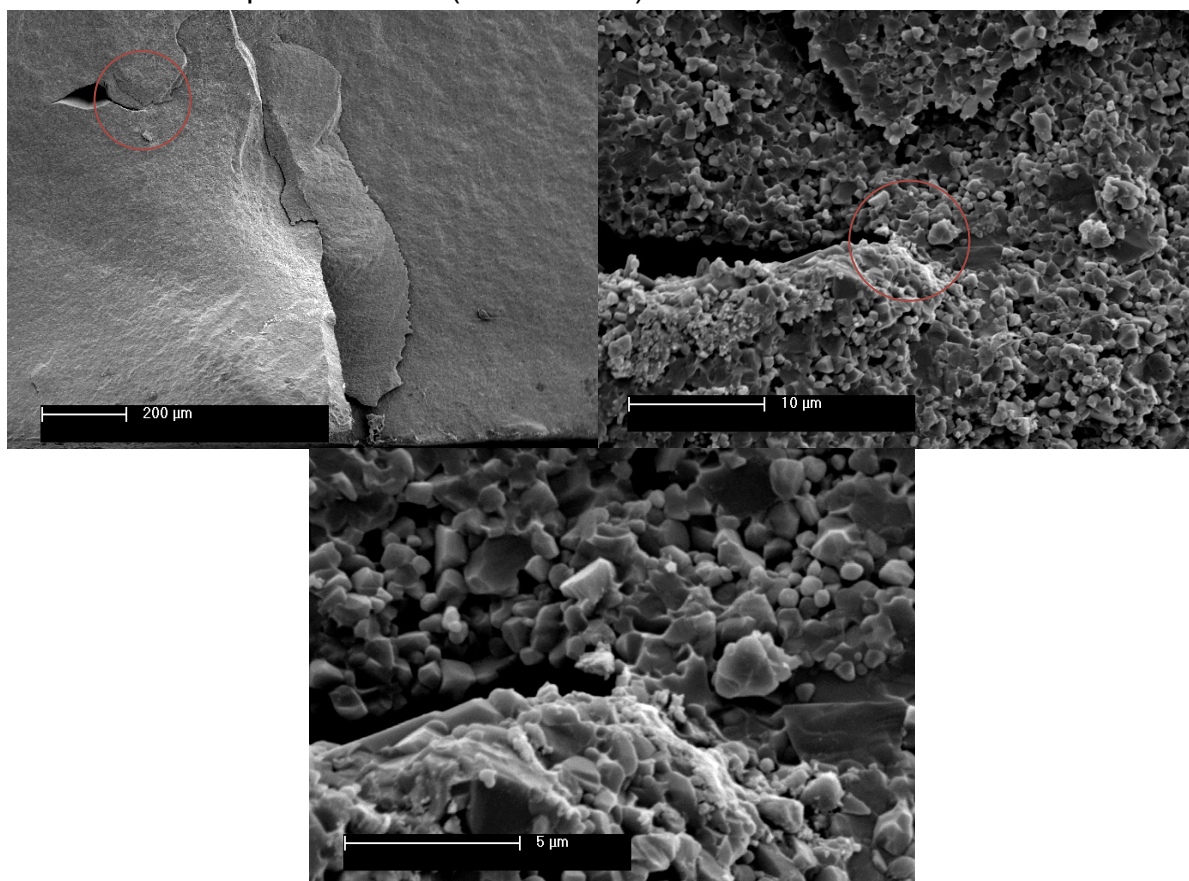


FIGURA 82: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra FYAG sinterizada a 1850 °C e rompida com 13 ciclos de 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C) em vários aumentos, conforme áreas destacadas.

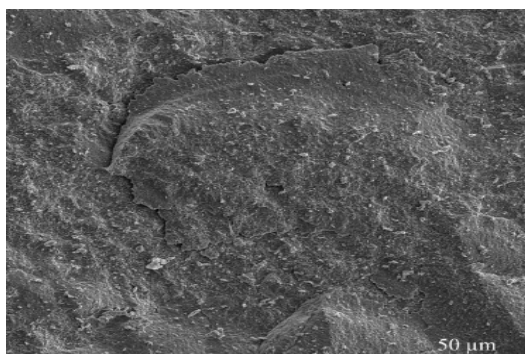


FIGURA 83: Trincas longas detectadas no  $ZrO_2$  após 1 ciclo térmico a 1600 °C<sup>130</sup>.

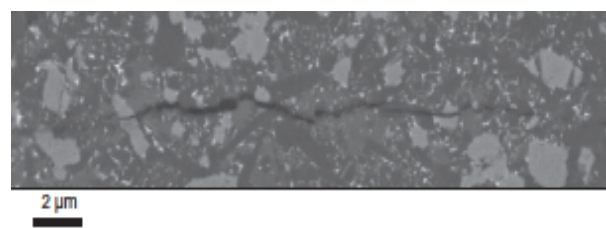


FIGURA 84: Trincas mais curtas detectadas no composto  $\alpha:\beta$ -SiAlON:TiN após choque térmico a 600 °C<sup>131</sup>.

➤ Amostras sinterizadas a 1950 °C

✓ Ciclos térmicos realizados a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C).

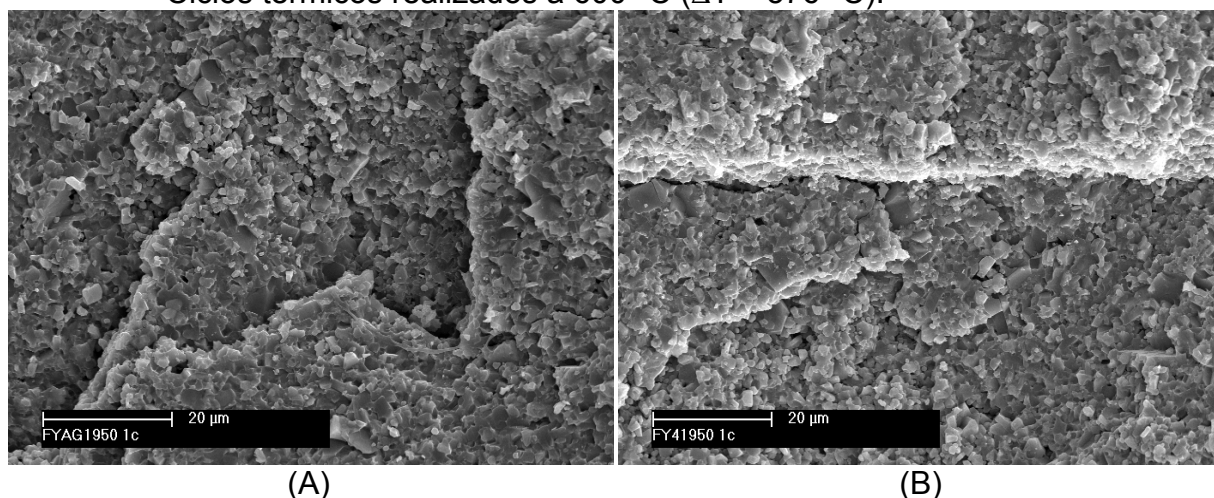


FIGURA 85: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 1 ciclo térmico a 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C). (A) FYAG e (B) FY4.

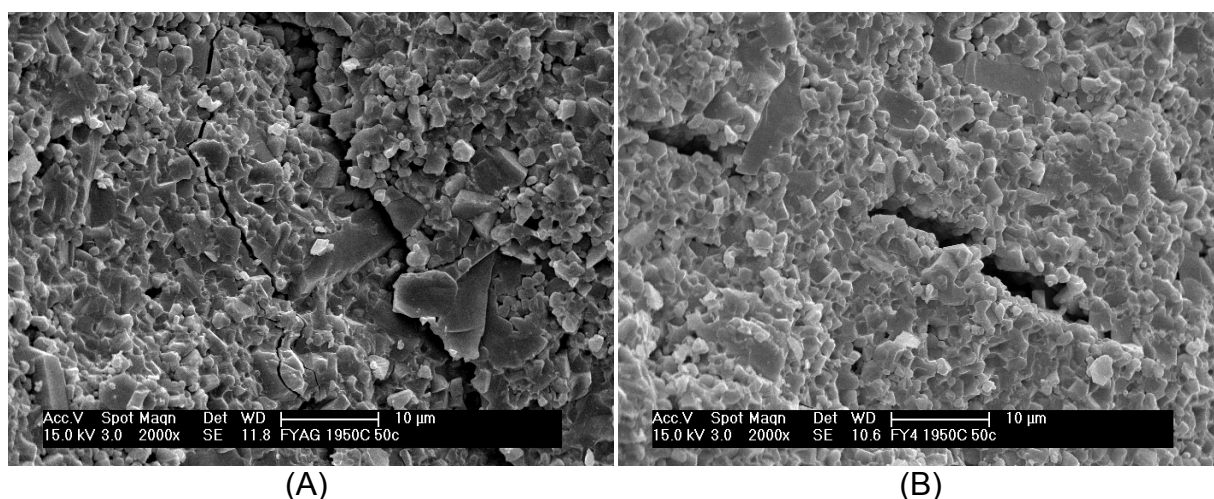


FIGURA 86: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 50 ciclos térmicos a 600 °C (A) FYAG e (B) FY4.

É possível identificar pequenas trincas nas amostras sinterizadas a 1950 °C após 1 e 50 ciclos de choque térmico na temperatura de 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C) (FIG.85B e FIG.86B). Apesar de a propagação estável de trincas ser proveniente de microtrincas, estas podem ser consideradas benéficas, pois aumentam a energia de fratura dos materiais dificultando a propagação de trincas e reduzindo o dano sofrido por choque térmico<sup>73</sup>.

✓ Ciclos térmicos realizados a 900°C ( $\Delta T = 876$  °C).

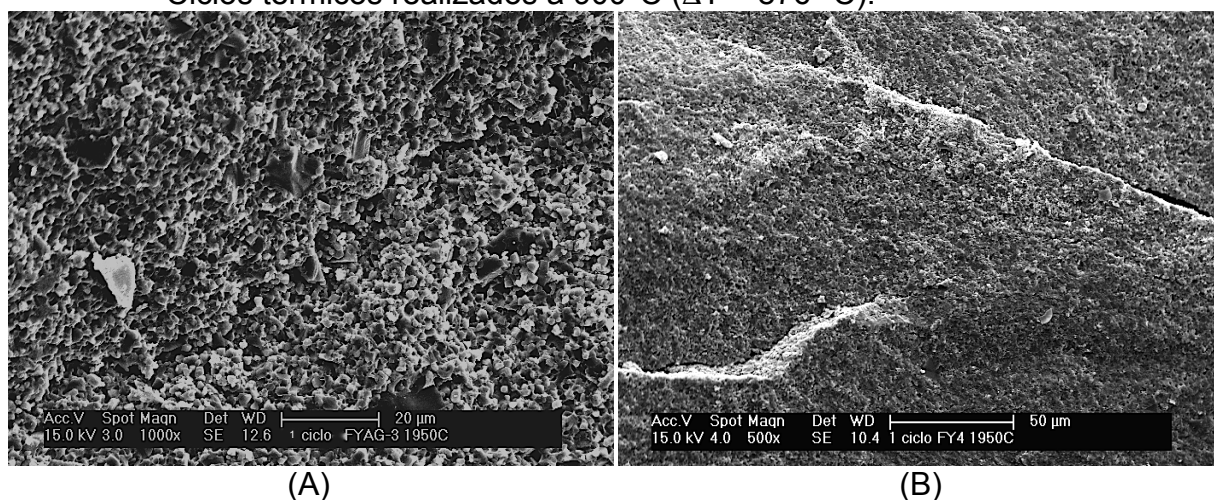
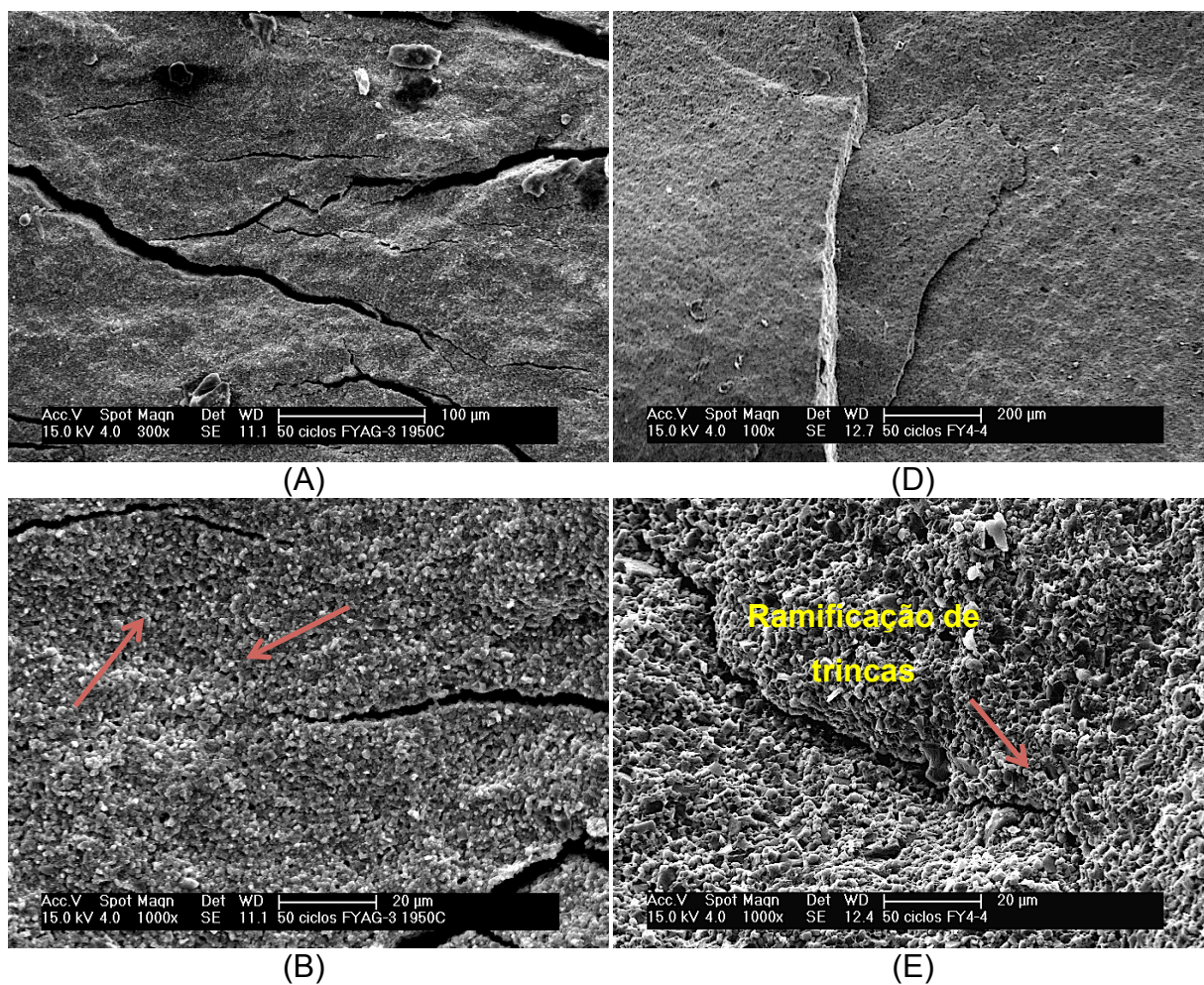


FIGURA 87: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 1 ciclo térmico a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C). (A) FYAG e (B) FY4.





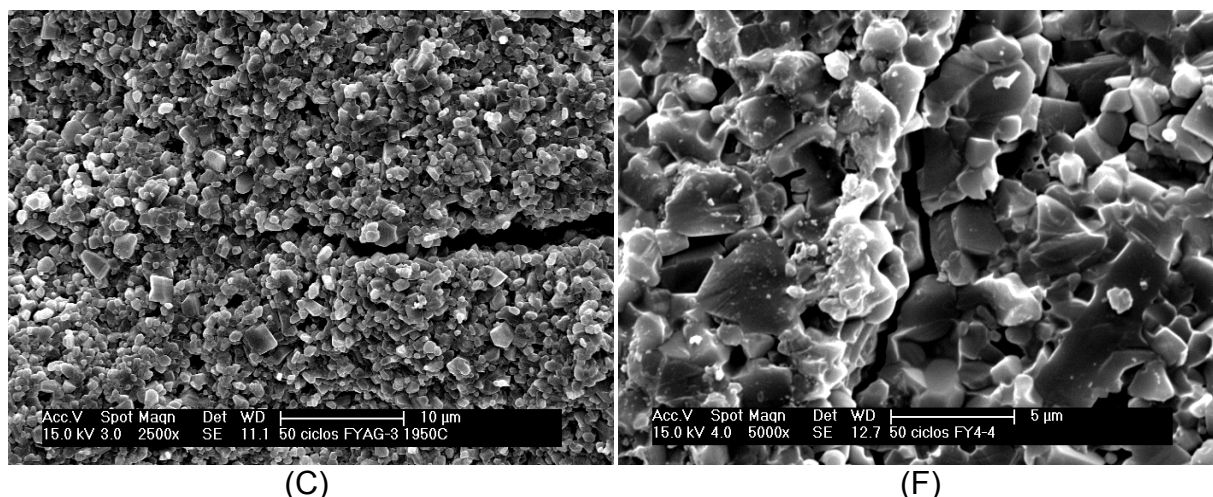


FIGURA 88: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 50 ciclos térmicos a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C) (A), (B) e (C) FYAG; (C), (D) e (F) FY4.

Embora as amostras sinterizadas a 1950 °C sejam as únicas a resistirem a 50 ciclos de choque térmico a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C) neste estudo, observa-se (FIG.90) que os danos causados são grandes, pois há um grande número de trincas longas nas amostras, justificando a diminuição expressiva do módulo de elasticidade, da resistência à flexão, assim como a alteração da porosidade em função do número de ciclos.

A deflexão e a ramificação de trincas também são identificadas neste caso (FIG.90 E e F), evidenciando a ocorrência de mecanismos de tenacificação. Na amostra FYAG, após 50 ciclos térmicos a 900 °C, verifica-se que as trincas se estreitam até o seu término, demonstrando assim, a resistência desta ao crescimento, já que, conforme a frente da trinca penetra dentro do material vai encontrando obstáculos, como poros e fases secundárias, diminuindo a velocidade de propagação<sup>72,74</sup>.

As amostras FYAG e FY4, sob as mesmas condições de sinterização e de ciclo térmico, apresentam comportamentos similares em relação à presença de trincas, o que está em concordância com os resultados de: dureza, densidade, tenacidade à fratura, resistência à flexão e módulo de elasticidade, demonstrando que a variação na proporção entre 1:3 e 1:4 de  $Y_2O_3:Al_2O_3$  não altera significativamente as características das amostras à base de SiC.

Considerando as análises realizadas nas amostras sinterizadas em temperaturas distintas, verifica-se que a temperatura de sinterização tem grande

influência na resistência ao choque térmico do material, sendo que as amostras sinterizadas a 1950 °C são as que apresentam melhor desempenho em relação à esta propriedade.

## 6 CONCLUSÕES

O processo mais viável e que apresenta maior densificação na obtenção de amostras de  $\text{SiC}+\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$  via fase líquida, sob as condições adotadas neste estudo, é a sinterização sem pressão.

As amostras com maior concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , embora possuam a maior perda de massa, apresentam maior densidade e dureza, características estas, decisivas para a escolha das composições utilizadas no estudo de choque térmico.

As amostras FYAG e FY4, com  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$  previamente reagidos, apresentam maior taxa máxima de retração em relação à F1:3 e F1:4 (sem pré-reação dos aditivos), originando uma diferença de densidade e dureza a 1750 °C proveniente da reação  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAP, a qual diminui a temperatura eutética e acelera a formação de fase líquida, bem como o processo de densificação.

A alteração na proporção  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$  pré-reagidos de 1:3 para 1:4 não gera diferença expressiva na densidade, dureza, tenacidade à fratura, módulo de elasticidade, microestrutura, bem como na resistência ao choque térmico das amostras quando sinterizadas na mesma temperatura.

As amostras submetidas ao choque térmico nas temperaturas de 600 °C ( $\Delta T = 576$  °C) e 750 °C ( $\Delta T = 726$  °C) apresentam uma queda inicial elevada do módulo de elasticidade e da resistência à flexão, seguida de um comportamento de estabilização destas propriedades. Na temperatura de 600 °C, a estabilização ocorre logo após o primeiro ciclo, enquanto a 750 °C, ocorre fadiga térmica do material, ou seja, a diminuição do módulo e da resistência continuam após o primeiro ciclo, porém de forma menos significativa, até alcançar a estabilização.

Com os ciclos de choque térmico a 900 °C ( $\Delta T = 876$  °C) há uma grande diminuição do módulo de elasticidade e da resistência à flexão logo no primeiro ciclo, porém esta diminuição continua ocorrendo ao longo dos ciclos, deixando de ocorrer o comportamento de estabilização. Esta é a única temperatura de choque térmico em que ocorre alteração expressiva da porosidade das amostras mais densas a partir do primeiro ciclo térmico. Dentre as temperaturas pré-determinadas neste

estudo de choque térmico, esta é a que representa as condições mais severas, desencadeando até fratura por fadiga térmica de algumas amostras.

O aumento da temperatura de sinterização, no geral, favorece a densificação, tenacidade à fratura das amostras e a transformação de fase  $\beta$ -SiC para  $\alpha$ , observada pelo aumento de tamanho de grãos e pela alteração dos politipos observada nos resultados de difração de raios X. No caso da dureza, as amostras sinterizadas a 1850 °C são as que possuem os maiores valores, que diminuem a 1950 °C, pois com o aumento da temperatura de sinterização há crescimento dos grãos e conseqüentemente, aumento de pontos de concentração de fases secundárias, as quais apresentam menor dureza que o SiC.

As amostras sinterizadas à 1950 °C possuem maior tenacidade à fratura, maior tamanho de grão e mecanismos de tenacificação, identificados pela análise de trincas, favorecendo assim, a diminuição de danos causados por choque térmico. A temperatura de sinterização tem grande influência em relação à resistência ao choque térmico, pois quando sinterizadas à 1950 °C, as amostras FYAG e FY4 apresentam melhor desempenho, sendo as únicas a resistirem a 50 ciclos a 900 °C. Assim, sob as condições adotadas neste estudo, esta é a temperatura mais indicada para a sinterização do SiC via fase líquida.

Considerando o desempenho em relação à resistência ao choque térmico do SiC sinterizado via fase líquida, mediante os parâmetros utilizados neste estudo, a temperatura máxima de aplicação deste material deve ser limitada a 750 °C. Esta temperatura permite o uso do SiC como: trocadores de calor, rolamentos, mancais de bombas submersas, turbinas a gás e sensor de motores automotivos e aeronáuticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MORAIS, T.L.M.; FARIAS, J.R.S. Carbetto de silício: características e desafios da produção mundial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2006, Blumenau. **Anais dos trabalhos**, Blumenau, 2006.1CD-ROM.
- 2 IZHEVSKY, V.A.; GENOVA, L.A.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 131-138, 2000.
- 3 RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.
- 4 KIM, Y.W.; MITOMO, M.; EMOTO, H.; LEE, J.G. Effect of initial  $\alpha$ -phase content on microstructure and mechanical properties of sintered silicon carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 12, p. 3136-3140, 1998.
- 5 NEGITA, K. Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: reactivities of silicon carbide with various additives. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 12, p. 308-310, 1986.
- 6 CAN, A.; HERMMANN, M.; MCLACHLAN, D.S.; SIGALAS, I.; ADLER, J. Densification of liquid phase sintered silicon carbide. **Journal of American Ceramic Society**, n. 26, p. 1707-1713, 2006.
- 7 NEHER, R.; HERRMAN, M.; BRANDT, K.; JAENICKE-RESSLER, K.; PAN, Z.; FABRICHNAYA, O.; SEIFERT, H.J. Liquid phase formation in the system SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 31, p. 175-181, 2011.
- 8 GONZALEZ, E. S.; MIRANDA, P.; GUIBERTEAU, F.; PAJARES, A. Effect of microstructure on the mechanical properties of liquid-phase-sintered silicon carbide at pre-creep temperatures. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 31, p. 1131-1139, 2011.
- 9 MENG, S.; QI, F.; CHEN, H.; WANG, Z.; BAI, G. The repeated thermal shock behaviors of a ZrB<sub>2</sub>-SiC composite heated by electric resistance method. **Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, n. 29, p. 44-48, 2011.
- 10 KOVALCIKOVÁ, A.; DUSZA, J.; SAJGALIK, P. Thermal shock resistance fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 29, p. 2387-2394, 2009.
- 11 KOVALCIKOVÁ, A.; DUSZA, J. Characteristics of fracture origins in SiC based Ceramics. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 3, p. 264-269, 2013.
- 12 POMPE, W.E. Thermal shock behavior of ceramic materials modelling and measurement In: SCHNEIDER, G.; PETZOW, G. (Ed.) **Thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics**. 1. ed. Alemanha: Kluwer Academic Publishers, 1992, p. 03-14.
- 13 BOOK ANNOUNCEMENT. Disponível em: <http://portuguese.rolling-elementbearing.com/sale-5329696-ceramic-ball-bearing-6907ce-full-ceramic-deep-groove-ball-bearing-6907-dental-apparatus-use.html>. Acesso em: 10 de julho de 2015.
- 14 FRAGA, M.A.; PESSOA, R.S.; MASSI, M.; MACIEL, H.S. Carbetto de silício como

---

material base para sensores MEMS de uso aeroespacial: uma visão geral. **Revista Matéria**, v. 19, n. 3, p. 274-290, 2014.

15 BOOK ANNOUNCEMENT . Disponível em:

[http://www.combustol.com.br/uploads/File/Catalogos/Combustol\\_Refratarios.pdf](http://www.combustol.com.br/uploads/File/Catalogos/Combustol_Refratarios.pdf).

Acesso em: 10 de julho de 2015.

16 HERRING, D.H. Elementos de aquecimento elétrico - Parte I: carbeto de silício. **Industrial Heating**. Maio, 2015. Disponível em: <http://www.revistaih.com.br/coluna-htd/elementos-de-aquecimento-eletrico-parte-i-carbeto-de-silicio/2724>. Acesso em: 10 de julho de 2015.

17 ZHAO, X.J.; RU, H.Q.; CHEN, D.L.; ZHANG, N.; LIANG, B. Thermal shock behavior of nano-sized SiC particulate reinforced AlON composites. **Materials Science and Engineering**, n. 177, p. 402-410, 2012.

18 ACCHAR, W.; GOMES, U.U.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. Study on thermal shock in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC platelets. **Journal of materials science letters**, n. 17, p. 2125-2127, 1998.

19 LI, G.; CHEN, H. Effect of repeated thermal shock on mechanical properties of ZRB<sub>2</sub>-SiC-BN Ceramic Composites. **The Scientific World Journal**, v.2014, p.1-11, 2014.

20 SHE, J.; OHJI, T. Thermal shock behaviour of porous silicon carbide ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 8, 2002.

21 LEE, S.P.; LEE, J.K.; SON, I.S.; BAE, D.S.; KOHYAMA, K. Thermal shock properties of 2D-SiCf/SiC composites. **Fusion Engineering and Design**, v. 87, p. 1244-1248, 2012.

22 GUPTA, G.S.; KUMAR, P. V.; RUDOLPH V.R.; GUPTA, M. Heat-transfer model for the Acheson process. **Metallurgical and materials transactions**, v. 32A, p. 1301-1308, 2001.

23 YAMADA, K; MOHRI, M. Properties and applications of silicon carbide ceramics. In: SOMIYA, S.; INOMATA, Y. (Ed.) **Silicon Carbide Ceramics** - 1: Fundamental and solid reaction. London: Elsevier Science, 1991, p. 13-44.

24 SiC: Método Acheson. Disponível em: <http://www.treibacher.com.br/treibacher-schleifmittel-brasil-portuguesprocessos-acheson.php>. Acesso em: 31 de agosto de 2015.

25 IZHEVSKYI, V.A.; GENOVA, L.A.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Review article: silicon carbide. structure, properties and processing. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p.1-29, 2000.

26 PADILHA, A.F. **Materiais de engenharia**: Microestrutura e propriedades. 3. ed. Curitiba-PR: Humus, 1997.

27 SRINIVASU, S.; AXINTE, A.D. Investigations on jet footprint geometry and its characteristics for complex shape machining with abrasive waterjets in silicon carbide ceramic material. In: GERHARDT, R. (Ed.) **Properties and applications of silicon carbide**. Rijeka: Intech, 2011, p. 469-503.

- 28 LEE, S.P.; SON, I.S.; LEE, J.K.; BAE, D.S.; BYUN, J.H. Microstructure and thermal shock property of liquid phase sintered Cf/SiC composites. ***Fusion Engineering and Design***, n. 87, p. 1478-1482, 2012.
- 29 FRANCESCHINI, F.; RUDDY, F.H. Silicon carbide neutron detectors. In: GERHARDT, R. (Ed.) ***Properties and applications of silicon carbide***. Rijeka: Intech, 2011, p. 275-296.
- 30 FREITAS JR, J.A. Photoluminescence spectra of SiC polytypes In: HARRIS, G. (Ed.) ***Properties of silicon carbide***, London: EMIS Datareviews Series, 1995, p. 29-41.
- 31 EOM, J.H.; KIM, Y.W.; SONG, I.H. Effects of the initial  $\alpha$ -SiC content on the microstructure, mechanical properties, and permeability of macroporous silicon carbide ceramics. ***Journal of the European Ceramic Society***, n. 32, p. 1283-1290, 2012.
- 32 REED, J.S. ***Principles of Ceramic Processing***. 2.ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1995.
- 33 GERMAN, R.M.; SURI, P.; PARK, S.J. Review: liquid phase sintering. ***Journal of Materials Science***, n. 44, p. 1-39, 2009.
- 34 HAMPSHIRE, S.; POMEROY, M.J. Grain boundary glasses in silicon nitride: A review of chemistry, properties and crystallisation. ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 32, p. 1925–1932, 2012.
- 35 KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. ***Introduction to ceramics***, New York: John Wiley & Sons Inc., 1976.
- 36 TAKAJO, S.; KAYSSER, W.A.; PETZOW, G. Analysis of particle growth by coalescence during liquid phase sintering. ***Acta Materialia***, v. 32, p. 107-113, 1984.
- 37 MARCHI, J.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Densification studies of silicon carbide-based ceramics with yttria, silica and alumina as sintering additives. ***Materials Research***, v. 4, n. 4, p. 231-236, 2001.
- 38 SANTOS, M.A.P, COSTA, C. A. Efeito da zircônia na sinterização de SiC com adições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . ***Cerâmica***, n. 52, p. 180-183, 2006.
- 39 ZAWRAH, M.F.; SHAW, L. Liquid-phase sintering of SiC in presence of CaO. ***Ceramics International***, n. 30, p. 721–725, 2004.
- 40 MA, J.; YE, F.; LIU, L.; ZHANG, H. Processing and microstructure characterization of liquid-phase sintered  $\alpha$ -SiC matrix composites. ***Journal of Alloys and Compounds***, n. 493, p. 15-18, 2010.
- 41 NOVIYANTO, A.; YOON, D.H. Metal oxide additives for the sintering of silicon carbide: reactivity and densification. ***Current Applied Physics***, p. 1-6, 2012.
- 42 LIMA, E.S.; LOURO, L.H.L; COSTA, C.R.C.; CAMPOS, J.B.; FRANCISCO C.L. Sinterização do carbetto de silício com adições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2007, Salvador. ***Anais dos trabalhos***, Salvador, 2007. 1CD-ROM.

- 43 RIBEIRO, S.; RIBEIRO, G.C.; OLIVEIRA, M.R. Properties of SiC ceramics via liquid phase using  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Dy}_2\text{O}_3$  as additives: a comparative study. *Materials Research*. v.3, n.18, p.525-529, 2015.
- 44 KIM, Y.W.; NISHIMURA, Y.T.; MITOMO, M.; LEE Y.H. High-temperature strength of silicon carbide ceramics sintered with rare-earth oxide and aluminum nitride. *Acta Materialia*, n. 55, p. 727–736, 2007.
- 45 MARCHI, J. **Sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbeto de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos**. 2003. 256p. Tese (Doutorado em Ciências na área de tecnologia Nuclear-Materiais). Programa de pós-graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada a universidade de São Paulo. São Paulo.
- 46 LIANG, H.; YAO, X.; LIU, X.; HUANG, Z. The effect of power bed on the liquid phase sintering of  $\alpha$ -SiC. *Materials and Design*, n. 56, p. 1009-1013, 2014.
- 47 IZHEVSKYI, V.A.; GENOVA, L.A.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Liquid phase sintering SiC ceramics from starting materials of different grade. *Cerâmica*, n. 50, p. 261-267, 2004.
- 48 LÓPEZ, O.B; PAJARESB, A.; ORTIZA, A.L.; GUIBERTEAUA, F. Hardness degradation in liquid-phase-sintered SiC with prolonged sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 27, p. 3359–3364, 2007.
- 49 COSTA, A.R.B.; SILVEIRA, C.A.M.; MIRANDA, G.A.B; SILVA, J.O.; OLIVEIRA, P.C.S.; SANTOS, C.; CABRAL, R.F. Estudo do comportamento mecânico da dureza e da morfologia do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG. *Cadernos UNIFOA*: Edição especial do curso de mestrado profissional em materiais, Rio de Janeiro, dez.2014. Disponível em: <<http://web.unifoa.edu.br/cadernos/ojs/index.php/cadernos/article/view/262>>. Acesso em: 24 set. 2015.
- 50 SILVA, C.C.G.; CARVALHO, F.M.S.; BRESSIANI, J.C. Effect of rare-earth oxides on properties of silicon nitride obtained by normal sintering and sinter HIP. *Journal of Rare-earths*, v. 30, n. 11, p. 1177-1183, 2012.
- 51 HWANG, M.K. **Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras**. 2006. Tese (Doutoramento) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais de São José dos Campos, São Paulo. 123p. Disponível em <<http://mtc-m17.sid.inpe.br>> Acesso em 26 de fevereiro de 2014.
- 52 SILVA, A. G. P. ; ALVES JR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, São Paulo , v. 44, n. 290, p. 225-232, 1998 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366)>
- 53 GUBERNAT, A.; STOBIEFSKI, L.; LABAJ, P. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 781–789, 2007.
- 54 DOWLING, N.E.; **Mechanical behavior of materials**: Engineering Methods for deformation, fracture, and fatigue. 2. ed., New Jersey: Prentice-Hall,1999.



- 
- 55 American Society for Testing and Materials. **Standard test for dynamic Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration**. West Conshohocken: ASTM, 1998. (ASTM E-1876).
- 56 CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 57 BELGHALEM, H.; HAMIDOUICHE, M.; GREMILLARD, L.; BONNEFONT, G.; FANTOZZI, G. Thermal shock resistance of two micro-structured alumina obtained by natural sintering and SPS. **Ceramics International**, n. 40, p. 619-627, 2014.
- 58 COSSOLINO, L.C.; PEREIRA, A.H.A. **Módulos elásticos**: visão geral e métodos de caracterização. São Paulo: ATCP Engenharia Física, 2010.
- 59 RODRIGUES, S.A.; FERRACANE, J.L.; BONA, A.D. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3 and 4 point bending tests. **Dental Materials**, v. 24, p. 426-431, 2008.
- 60 ABDERRAZAK, H.; HMIDA, E.S.H. Silicon carbide: synthesis and properties. In: GERHARDT, R. (Ed.) **Properties and applications of silicon carbide**. Rijeka: Intech, 2011, p. 361-388.
- 61 BLOOR, D. **The Encyclopedia of Advanced Materials**. Oxford: Pergamon, 1994.
- 62 WANG, S.; XU, C.; DING, Y.; ZHANG, X. Thermal shock behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC composite ceramics with added TaSi<sub>2</sub>. **Internacional Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, n. 41, p. 507-516, 2013.
- 63 WU, B.S.; CHENG, L.; ZHANG, L.; XU, Y. Thermal shock damage of a 3D-SiC/SiC composite. **Advanced Engineering Materials**, n.11, p.1046-1049, 2005.
- 64 BERTRAM, B.D.; GERHARDT, R.A. Properties and applications of ceramic composites containing silicon carbide whiskers In: GERHARDT, R. (Ed.) **Properties and applications of silicon carbide**. Rijeka: Intech, 2011, p. 197-230.
- 65 KALANTAR, M.; FANTOZZI, G. Thermo-mechanical properties of ceramics: resistance to initiation and propagation of crack in high temperature. **Materials Science Engineering**, v. 472, p. 237-280, 2008.
- 66 DIAS, A.M.S; MIRANDA, J.S.; GODOY, G.C. Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro. **Revista Matéria**, v. 14, n. 2, p. 869-877, 2009.
- 67 MEDEIROS, E.E; DIAS, A.M.S. Experimental and numerical analysis of Vickers Hardness testing. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**, n. 17, p. 9-18, 2013.
- 68 RIBEIRO, S.; RIBEIRO, G.C.; RODRIGUES, J.A. Tenacidade à fratura de cerâmicas de carbeto de silício e argila vermelha pelos métodos IF e SEVNB. **Cerâmica**, n. 60, p. 509-515, 2014.
- 69 STRECKER, K. ;RIBEIRO S.; HOFFMANN, M. J. Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method. **Materials Research**, v. 8, n. 2, p. 121-124, 2005.

- 70 CHICOT, D.; DUARTE, G.; TRICOTEAUX, A.; JORGOWSKI, B.; LERICHE, A.; LESAGE, J. Vickers indentation fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings. **Materials Science and Engineering**, n. 57, p. 65-76, 2009.
- 71 GREEN, D.J. **An introduction to the mechanical properties of ceramics**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University, 1998.
- 72 SCHÖN, C.G. **Mecânica dos Materiais** - Fundamentos e tecnologia do comportamento mecânico, 1. ed., Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2013.
- 73 CINTRA, G.B.; BRAULIO, M.A.L.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Teor de cimento e seus efeitos sobre a resistência ao choque térmico de concretos espinelizados *in-situ*. **Cerâmica**, n. 54, p. 427-434, 2008.
- 74 CUNHA, F.N.; BRADT, R.C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, n.49, p.199-215, 2003.
- 75 WU, X.; JIANG, C.; SONG, F.; LI, J.; SHAO, Y.; XU, X.; YAN, P. Size effect thermal shock crack patterns in ceramics and numerical predictions. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 35, p. 1263-1271, 2015.
- 76 HAN, J.C.; WANG, B.L. Thermal shock resistance of ceramics with temperature-dependent material properties at elevated temperature. **Acta Materialia**, n. 59, p. 1373-1382, 2011.
- 77 BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**. 2. ed., London: IOP Publishing Ltda, 2003.
- 78 DIMITRIJEVIC, M.; POSARAC, M.; MAJSTOROVIC, J.; HUSOVIC, T.V.; MATOVIC, B. Behavior of silicon carbide/cordierite composite material after cyclic thermal shock. **Ceramics International**, v. 35, p. 1077-1081, 2009.
- 79 QUINTELA, M.A.; MELO, F.; LAGE, I.J.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A. Análise da resistência ao choque térmico de refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v. 304, n. 37, p. 174-179, 2001.
- 80 CHIANG, Y.M.; DUNBAR III, P.B.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering**, New York: John Wiley & Sons, 1997.
- 81 LIANG, J.; WANG, Y.; FANG, G.; HAN, J. Research on thermal shock resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC-AlN ceramics using an indentation-quench method. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 493, p. 695-698, 2010.
- 82 KAISER, A.; BAßEN, R.; STOVER, D. Thermal shock behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p. 715-719, 1996.
- 83 PERET, C.M.; RODRIGUES, J.A. Curva de Hasselman e incorporação de energia total de fratura e curva-R. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2001, Florianópolis. **Anais dos trabalhos**. Florianópolis, 2001. 1CD-ROM.
- 84 LI, J.; SONG, F.; JIANG, C.P. Direct numerical simulations on crack formation in ceramic materials under thermal shock by using a non-local fracture model. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 2677-2687, 2013.

- 
- 85 BRANDSTADTER, A.; KOIZLIK, K.; LINKE, J.; SCHIFFERS, H.; WALLURA, E.; NICKEL, H. Influence of thermal shocks on the strength of silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials*, n. 179, p. 367-369, 1991.
- 86 WATCHMAN, J.B. *Characterization of Materials*, New York: Mc-Graw Hill, 1996.
- 87 ALFANO, D. Spectroscopic properties of carbon fibre reinforced silicon carbide composites for aerospace applications. In: GERHARDT, R. (Ed.) *Properties and applications of silicon carbide*. Rijeka: Intech, 2011, p. 231-250.
- 88 ROSA, R.B. *Análise da viabilidade da substituição dos tubos de um trocador de calor casco e tubos de vidro por carbeto de silício*. 2009. Monografia - Engenharia mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 20 p. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br>> Acesso em 10 de julho de 2015.
- 89 BOOK ANNOUNCEMENT. Disponível em: [http://www.ensivalmoret.com/IMG/pdf/Linha\\_de\\_produtos\\_PT.pdf](http://www.ensivalmoret.com/IMG/pdf/Linha_de_produtos_PT.pdf). Acesso em: 10 de julho de 2015.
- 90 BOOK ANNOUNCEMENT . Disponível em: <http://www.coronabrasil.com/cadinhos-carbeto-silicio.html>. Acesso em: 10 de julho de 2015.
- 91 BOOK ANNOUNCEMENT . Disponível em: <http://www.sisic-product.com.br/produtos/Bico-de-jateamento-de-carbeto-de-silicio.html>. Acesso em: 10 de julho de 2015.
- 92 YANG, Z.H.; JIA, D.H.; ZHOU, Y.; MENG, Q.C.; SHI, P.Y.SONG, C.B. Thermal shock resistance of in situ formed SiC-BN composites. *Materials Chemistry and Physics*, n. 107, p. 476-479, 2008.
- 93 BEREZOWSKI, L.R.; MOURA NETO, C.; MELO, F.C.L. Avaliação da resistência mecânica de cerâmicas à base de carbeto de silício. IN: VIII ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS GRADUAÇÃO DO ITA, 2002, São José dos Campos. *Anais eletrônico*, São José dos Campos, 2002. Disponível em: <<http://www.bibl.ita.br>>. Acesso em: 10 de novembro de 2014.
- 94 PAGANI, C.; MIRANDA, C.B.; BOTTINO, M.C. Avaliação da tenacidade à fratura de diferentes sistemas cerâmicos. *Journal of Applied Oral Science*, n. 11, p. 69-75, 2003.
- 95 TONELLO, K.P.S. *Compósitos de alumina com adições de NbC, TaC e TiC, para aplicação em ferramentas de cortes*. 2013. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEM/SP, São Paulo. 109p. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca>> Acesso em: 15 de julho de 2015.
- 96 PINTO, L.C.M. Quantyikov: *Um analisador microestrutural para o ambiente Windows*. 1996. 159p. Tese (Doutorado em Ciências na área de tecnologia Nuclear-Materiais). Programa de pós-graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada a universidade de São Paulo. São Paulo.
- 97 American Society for Testing and Materials. *Standard test method for determination for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature*. ASTM, 2002. (ASTM C 1161-02).

- 98 DE JONGHE, I.; RAHAMAN, M.N. Sintering of ceramics. In: SOMIYA, S.; INOMATA, Y. (Ed.) **Handbook of Advanced Ceramics**. London: Elsevier Inc., 2003, p. 187-264.
- 99 FALK, L.K.L. Microstructural development during liquid phase sintering of silicon carbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 17, p. 983-994, 1997.
- 100 LI, D.; YAO, X.; CHEN, J.; JIANG, F.; YANG, Y.; HUANG, Z.; LIU, X. Microstructure and reaction mechanism of SiC ceramic with mullite-zircon as a new liquid-phase sintering additives system, **Materials Science & Engineering**, n. 559, p. 510-514, 2013.
- 101 YASUDA, H.; OHNAKA, I.; MIZUTANI, Y.; WAKU, Y. Selection of eutectic systems in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  ceramics. **Science and Technology of Advanced Materials**, n. 2, p. 67-71, 2001.
- 102 TAGUCHI, S.P.; RIBEIRO, S.; BALESTRA, R.M. Estabilidade térmica dos sistemas  $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiC} + \text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$ . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2005, São Pedro. **Anais dos trabalhos**, São Pedro, 2005. 1CD-ROM.
- 103 MOLISANI, A.L.; YOSHIMURA, H.N.; BRESSIANI, A.H.A.; GOLDENSTEIM, H. Estudo da sinterização de nitreto de alumínio por dilatometria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2007, Salvador. **Anais dos trabalhos**. Salvador, 2007. 1CD-ROM.
- 104 LEHNER, W.; KLEEBE, H.J.; ZIEGLER, G. Variation of sintering parameters at an early stage of densification affecting  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 26, p. 201-208, 2006.
- 105 BJORKLUND, H.; FALK, L.K.L.; RUNDGREN, K.; WASEN, J.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  grain growth, Part I: effect of metal oxide sintering additives. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 17, p. 1285-1299, 1997.
- 106 BONDIOLI, M.J.; SANTOS, C.; STRECKER, K. Estudo da oxidação de cerâmicas à base de carbeto de silício sinterizado via fase líquida utilizando nitreto de alumínio e óxido de ítrio como aditivos. **Cerâmica**, n. 54, p. 198-202, 2008.
- 107 ADYLOV, G. T.; VORONOV, G. V.; MANSUROVA, E. P.; SIGALOV, I. M.; URAZAEVA, E. M. System  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . In: Roth, R. S. **Phase diagrams for ceramists**. Columbus, OH.: The American Ceramic Society, 1995, v. 11, p. 107.
- 108 BONDAR, I. A. AND GALAKHOV, F. Y. System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . In: Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. F. In: **Phase diagrams for ceramists**. Columbus, OH.: The American Ceramic Society, 1969, v. 2, p. 165.
- 109 WAHAB, H.S.; CHAKRABAR, C.L. Mechanism of yttrium atom formation in electrothermal atomization from metallic and metal-carbide surfaces of a heated graphite atomizer in atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica**, v. 36B, p. 475-481, 1981.
- 110 STRECKER, K.; GONZAGA, R.; RIBEIRO, S.; HOFFMANN, M.J. Substitution of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  by a rare earth oxide mixture as sintering additive of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics. **Materials Letters**, n. 45, p. 39-42, 2000.

- 111 BALDACIM, S.A.; SILVA, O.M.M.; SANTOS, C.; SILVA, C.R.M. Estudo do nitreto de alumínio para aplicações termo-mecânicas. *Cerâmica*, n. 51, p. 349-353, 2005.
- 112 GRANDE, T.; SOMMERSET, H.; HAGEN, E.; WIJK, K.; EINARSRUD, M. Effect of weight loss on liquid-phase-sintered silicon carbide. *Journal of American Ceramic Society*, v. 4, n. 80, p. 1047-1052, 1997.
- 113 CABRAL, R.F.; LOURO, L.H.L.; SILVA, M.H.P.; CAMPOS, J.B.; LIMA, E.S. Synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG composite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives. *Cerâmica*, n. 58, p. 14-19, 2012.
- 114 BAUD, S.; THEVENOT, F.; PISCH, A.; CHATILLON, C. High temperature of SiC with oxide additives: I. analysis in the SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 23, p. 1-8, 2003.
- 115 RIBEIRO, S.; STRECKER, K.; CAMARGO, D.; VERNILLI JR., F. Influência do tempo e do tipo de aditivo na sinterização via fase líquida do carbetto de silício. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 1999, Florianópolis. **Anais dos trabalhos**. Florianópolis, 1999. 1CD-ROM.
- 116 TOGAYA, M.; SUGIYAMA, S. Phase relationship between 3C and 6H silicon carbide at high pressure and high temperature. *Journal of American Ceramic Society*, v. 84, n. 12, p. 3013-3016, 2001.
- 117 WEIMER, A.W. *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*. London: Chapman & Hall, 1997.
- 118 WERHEIT, H.; SCHWETZ, K.A. Comparative optical investigations of sintered and monocrystalline black and green silicon carbide (SiC). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 580-585, 2004.
- 119 IZHEVSKYI, V.A.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Effect of liquid phase sintering on microstructure and mechanical properties of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN Containing SiC-based ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, v. 88, n. 5, p. 1115-1121, 2005.
- 120 CASLAVSKY, J.L.; VIECHNICKI, D.J. Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and YAlO<sub>3</sub> determined by optical differential thermal analysis. *Journal of Materials Science*, n. 15, p. 1709-1718, 1980.
- 121 LEE, C.J.; CHAE, J.I.; KIM. Effect of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> starting powder size on elongated grain growth in β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 20, p. 2667-2671, 2000.
- 122 KUECK, A.M.; DE JONGHE, L.C. Two-stages sintering inhibits abnormal grain growth during β to α transformation in SiC. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 28, p. 2259-2264, 2008.
- 123 SANTOS, C.; STRECKER, K.; SIMBAB, G.; BONDIOLI, M.J. Resistência à oxidação de cerâmicas de carbetos de silício sinterizadas por fase líquida. *Revista Matéria*, v. 13, n. 1, p. 171-179, 2008.
- 124 STRECKER, K.; HOFFMANN, M.J. Effect of AlN-content on the microstructure and fracture toughness of hot-pressed and heat-treated LPS-SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 25, p. 801-807, 2005.

- 
- 125 CASE, E.D.; KIM, Y.; LEE, W.J. Cyclic thermal shock in SiC whisker reinforced alumina and in other ceramic systems measurement. In: SCHNEIDER, G.; PETZOW, G. (Ed.) ***Thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics***. 1. ed. Alemanha: Kluwer Academic Publishers, 1992, p. 393-406.
- 126 LUZ, A.P.; SANTOS, T.; PANDOLFELLI, V.C.; MEDEIROS, J. High-alumina boron containing refractory castables. ***International Journal of Applied Ceramic Technology***, n. 6, p. 977-983, 2014.
- 127 CAO, X.Q.; VASSEN, R.; STOEVER, D. Ceramic materials for thermal barrier coating. ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 24, p. 1-10, 2004.
- 128 KONSZTOWICZ, J.K. Acoustic emission amplitude analysis in crack growth studies during thermal shock of ceramics. In: SCHNEIDER, G.; PETZOW, G. (Ed.) ***Thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics***. 1. ed. Alemanha: Kluwer Academic Publishers, 1992, p. 429-442.
- 129 LEE, S.K.; MORETTI, J.D.; READEY, M.J.; LAWN, B.R. Thermal shock resistance of silicon nitrides using an indentation–quench test. ***Journal of American Ceramic Society***, n. 85, p. 279-281, 2002.
- 130 WANG, R.; LI, W.; LI, D.; SHEN, X.; ZHANG, X.; LI, B.; YAO, J.; WU, X.; FANG, D. Thermal shock study of ceramic materials subjected to heating using a simple developed test method. ***Journal of Alloys and Compounds***, n. 626, p. 56-59, 2015.
- 131 ACIKBAS, N.C.; TEGMEN, S.; OZCAN, S.; ACIKBAS, G. Thermal shock behaviour of  $\alpha$ : $\beta$ -SiAlON-TiN composites. ***Ceramics International***, n. 40, p. 3611-3618, 2014.