



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-14332-TDI/1126

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DE CERÂMICAS DE SiC
ADITIVADAS COM ALUMINA E ÓXIDOS DE TERRAS RARAS**

Míriam Kasumi Hwang

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais,
Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos
Drs. Cosme Roberto Moreira da Silva e Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada
em 30 de junho de 2006.

INPE
São José dos Campos
2006

620.173.25

Hwang, M. K.

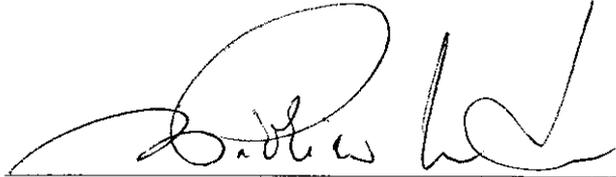
Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras / Míriam Kasumi Hwang. – São José dos Campos: INPE, 2006.

124 p. ; (INPE-14332-TDI/1126)

1.Carbeto de silício. 2.Alumina. 3.Metals de terra rara.
4.Sinterização via fase líquida. 4.Propriedade mecânica.
5. Microestrutura. 6.Fluência. I.Título.

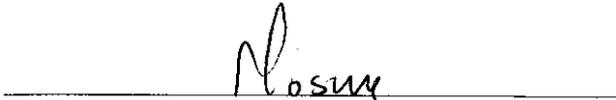
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Francisco Piorino Neto



Presidentes / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva



Orientador(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



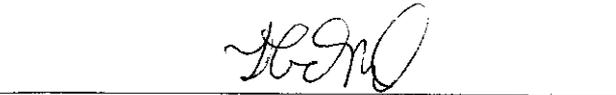
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. José Vitor Cândido de Souza



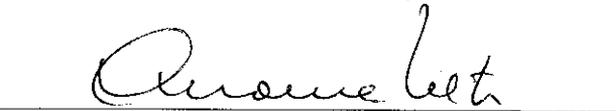
Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo



Convidado(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dr. Carlos de Moura Neto



Convidado(a) / ITA / SJC Campos - SP

Aluno (a): **Miriam Kasumi Hwang**

São José dos Campos, 30 de junho de 2006

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável, para aprender a conhecer a influência libertadora do reino da alma, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.” - Albert Einstein

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.” – Isaac Newton

“É triste falhar na vida; porém, mais triste é não tentar vencer.” – F. D. Roosevelt

“Viver e não ter a vergonha de ser feliz. Cantar e cantar e cantar a beleza de ser um eterno aprendiz.” – Gonzaguinha

*À Hatsu Nakada Hwang e ao Hwang Won Soo (meus pais),
meus primeiros e mais assíduos professores da vida, que me
ensinaram mais que qualquer pessoa, a quem eu jamais terei
palavras suficientes para expressar todo meu amor e
carinho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologias Espaciais e ao Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de realização deste curso de doutorado.

Ao Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA), ao Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), à Divisão de Materiais (AMR), pela oportunidade de aprimoramento profissional. Aos chefes de Divisão (Pedro P. Campos) e Subdivisões e aos gerentes de Projeto, pela permissão e apoio.

Ao Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, pela paciência e dedicação na orientação, por encontrar tempo mesmo com suas grandes atribuições e pela habilidade na arte de ensinar, ao explicar de modo simples os assuntos mais complicados.

À Profa. Maria do Carmo, pela orientação acadêmica e participação na orientação deste trabalho.

Aos membros titulares da banca, professores Carlos de Moura Neto (ITA) e José Vitor C. de Souza (INPE), pelas sugestões propostas à tese. Ao Prof. Francisco C. L. Melo (AMR), pela atenção, disposição, paciência e conselhos. Ao Prof. Francisco Piorino Neto (AMR), pelo apoio e incentivo, principalmente nos ensaios de fluência, pela dedicação e espontaneidade nos momentos cruciais do trabalho.

Aos funcionários e alunos da AMR, pelo apoio, carinho e profissionalismo. Especialmente, ao Dalcy, Dario, Vavá, Gil, Galo, Claudemir, Jefferson, João Bernardes, João Batista, José Carlos, Fabio, Roberta, Luciana, Vinícius, Rodolfo, Janaína, Miriam Laurindo, Vera, Angelina, Duarte, Adriano, Galvão e Jesus. Ao Duque, pela maioria das imagens de MEV, pela dedicação e profissionalismo. Ao Leonildo, pelo desenho do equipamento de fluência. Ao Vitoriano, pelo companheirismo no Laboratório de Fluência. Ao Ronaldo e à Rosa, pela presteza e atenção, principalmente em horários extra-oficiais para acompanhamento de ensaios.

Ao Prof. Claudinei (Faenquil), pelo corte e retificação das amostras para fluência e pelas sugestões.

Aos funcionários e alunos do LAS/INPE, pela colaboração e coleguismos, em especial à Maria L. Brison, Danieli, Sérgio, Rogério, Yuliya e Ana Claudia. À Alessandra e Carolina, pela dedicação na secretaria de pós-graduação. Ao José A. J. Rodrigues (LCP/INPE), pelas análises de picnometria de hélio.

Aos funcionários e alunos do IPEN/CNEN-SP, pela simpatia, profissionalismo e colaboração de sempre, por cederem gentilmente o CTR para a pesquisa. À Juliana Marchi e Valter Ussui, pela presteza e apoio geral. Ao Nildemar, pelos ensaios de MET. À Profa. Ana Helena A. Bressiani, minha eterna professora, a quem tenho muita admiração, carinho e respeito. Ao Prof. Luis Filipe C. P. de Lima, pela atenção, profissionalismo e sugestões.

Ao Serviço de Pós-graduação do INPE pelos serviços de acompanhamento das atividades que permitiram o cumprimento de todas as fases deste curso de doutorado.

A meus pais e irmãos (Edison, Lidia, Hailson e Kelson), que me incentivam sempre e deram base para concluir mais uma etapa importante da minha vida.

Ao Rossano, pela amizade, carinho e compreensão nos momentos de insegurança.

Aos amigos, por me darem muita força e motivação. Não preciso dizer quem são, porque são muitos e eles sabem que são uns heróis para mim, preciosos como diamante, e possuem um lugar especial no meu coração.

A Deus, por tudo, principalmente por me dar saúde e colocar pessoas tão especiais no meu caminho, que me ajudaram a superar os obstáculos e motivaram-me a seguir adiante.

RESUMO

Neste trabalho, são analisadas as propriedades mecânicas em temperatura ambiente (dureza e tenacidade à fratura) e em altas temperaturas (fluência compressiva), em amostras de cerâmicas de carbetos de silício (SiC) com adição de óxidos de terras raras (OTR) e alumina (Al_2O_3). O OTR é obtido pela calcinação de CTR (concentrado de terras raras - Nuclemon), que possui aproximadamente 76 % de ítria (Y_2O_3). São estudadas três composições (% em massa): A90 (90 % SiC, 5 % Al_2O_3 e 5 % OTR), A80 (80 % SiC, 10 % Al_2O_3 e 10 % OTR) e A70 (70 % SiC, 20 % Al_2O_3 e 10 % OTR). Estas misturas de pós passaram por moagem, peneiramento e conformação. A seguir, os compactados foram sinterizados na pressão atmosférica em 2000°C e por prensagem a quente em 1800°C. Nestas cerâmicas, foram determinados alguns parâmetros de propriedades mecânicas na temperatura ambiente (dureza superficial Vickers e tenacidade à fratura) e em altas temperaturas (taxa de deformação, energia de ativação e expoente de tensão). Foram caracterizadas também por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. O estudo de fluência compressiva foi focado na amostra obtida por prensagem a quente (A90), que apresenta as melhores propriedades em temperatura ambiente, e foi realizado sob tensões de 150 a 300 MPa e temperaturas de 1300, 1350 e 1400°C, durante 72 horas. Alguns ensaios adicionais foram feitos utilizando a amostra A70, com o objetivo de comparação de resultados. A amostra A90 apresenta melhores resultados nos parâmetros de fluência. A microestrutura e as fases foram estudadas na superfície lateral da amostra exposta ao ar, durante os ensaios de fluência. As análises mostram que a oxidação e a fase secundária influenciam os parâmetros analisados. Os possíveis mecanismos de fluência que operam neste sistema são difusão, escorregamento de contornos de grão e cavitação.

DEVELOPMENT, MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF SiC CERAMICS WITH ALUMINA AND RARE EARTH OXIDES ADDITIONS

ABSTRACT

In this work, the mechanical properties are determined at room temperature (hardness and fracture toughness) and high temperatures (compressive creep) of SiC ceramic samples with alumina (Al_2O_3) and rare earth oxides (REO) additions. The REO is obtained by REC (rare earth concentrate - Nuclemon) calcinations, which contains 76 wt % of yttria (Al_2O_3). Three compositions have been studied: A90 (90 wt% SiC, 5 wt% Al_2O_3 and 5 wt% REO), A80 (80 wt% SiC, 10 wt% Al_2O_3 and 10 wt% REO) and A70 (70 wt% SiC, 20 wt% Al_2O_3 and 10 wt% REO). The powder mixtures were milled, sieved and compacted. The compacted samples were cold pressed and sintered at 2000°C and hot-pressed at 1800°C. Some parameters of mechanical properties were determined at room temperature (Vickers surface hardness and fracture toughness) and high temperatures (deformation rate, activation energy and stress exponent). They were also characterized by X-ray diffraction, electron scanning and transmission microscopy. Compressive creep study was carried out on samples with the best room temperature properties (A90), under stress up 150 to 300 MPa and temperatures of 1300, 1350 and 1400°C, during 72 hours. Some creep tests were also performed on A70 samples, to compare different compositions. These samples have been analyzed in relation to the strain rate, activation energy and stress exponent. The A90 sample has shown better results in the creep parameters. The microstructure and phases are investigated on the sample surface after the creep. The oxidation and secondary phase have influenced the creep parameters. The possible active creep mechanisms in this system are diffusion, grain boundary sliding and cavitation.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	25
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1 Carbetos de silício	27
2.2 Sinterização	30
2.3 Alumina	32
2.4 Terras raras	33
2.5 Perda de massa	34
2.6 Diagramas de equilíbrio de fases do sistema óxido.....	35
2.7 Cama de pó	38
2.8 Propriedades mecânicas.....	39
2.8.1 Dureza e tenacidade à fratura	39
2.8.2 Fluência	40
2.8.2.1 Mecanismos de fluência	47
2.8.2.2 Fluência em materiais metálicos e cerâmicos	53
2.8.2.3 Fluência em cerâmicas covalentes.....	54
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 Proporção entre aditivos	63
3.2 Sinterização convencional.....	64
3.3 Sinterização por prensagem a quente	65
3.4 Caracterização	66
3.4.1 Massa específica	66
3.4.2 Difratomia de raios X.....	67
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	67
3.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	68
3.4.5 Dureza e tenacidade à fratura	69
3.4.6 Fluência	69
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1 Caracterização dos pós precursores	73
4.2 Caracterização das cerâmicas obtidas por sinterização convencional.....	77
4.3 Caracterização das cerâmicas obtidas por sinterização por prensagem a quente	84

4.4 Comportamento em fluência	92
4.4.1 Estudo da fluência nas cerâmicas A90	92
4.4.2 Estudo da fluência nas cerâmicas A70	110
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

LISTA DE FIGURAS

2.1 Diagrama de fases SiC	28
2.2 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema alumina-íttria	36
2.4 Diagrama ternário de equilíbrio de fases do sistema alumina, ítria e sílica	38
2.5 Comportamento de um material variando σ e T.	41
2.6 Estágios da fluência	42
2.7 Curvas da deformação em função do tempo para diferentes temperaturas	43
2.8 Gráfico $\ln(d\epsilon_s/dt)$ em função de $(1/T)$	44
2.9 Curvas de deformação em função do tempo para diferentes tensões aplicadas.	45
2.10 Variação do $\log(d\epsilon_s/dt)$ em função do $\log \sigma$	46
2.11 Dois mecanismos de difusão em fluência: a) Nabarro-Herring; b) Coble.	47
2.12 Empilhamento e escalagem de discordância em cunha	50
2.13 Cavidade do tipo lenticular	51
3.1 Fluxograma simplificado das principais etapas do trabalho.....	62
3.2 Esquema do equipamento de fluência.	70
4.1 Difratoograma de raios X do pó de SiC.	73
4.2 Difratoograma de raios X do pó de alumina	74
4.3 Difratoograma de raios X do pó de concentrado de terras raras calcinado.	75
4.4 Difratoograma de raios X do pó de BN	75
4.5 Difratoogramas de raios X das misturas dos pós precursores.	76
4.6 Difratoogramas de raios X das cerâmicas submetidas à sinterização convencional...78	
4.7 Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados) da superfície polida: a) A70; b) A80; c) A90.....	79
4.8 Micrografias obtidas por MEV da cerâmica A70 (elétrons secundários): a) grãos; b) detalhes das faces de um grão.	80
4.9 Micrografias obtidas por MEV da cerâmica A70: a) grãos (elétrons secundários); b) fase secundária (elétrons retroespalhados).	80
4.11 Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada da cerâmica A80: a) grãos de diversos tamanhos; b) grão alongado; c) clivagem.	82
4.12 Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada da cerâmica A80.....	82
4.13 Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada da cerâmica A90.....	83
4.14 Difratoogramas de raios X das cerâmicas obtidas por prensagem a quente.....	87
4.15 Micrografias obtidas por MEV da superfície polida das cerâmicas sinterizadas por prensagem a quente (elétrons retroespalhados): a) A70; b) A80 e c) A90.	87
4.16 Micrografias obtidas por MEV das superfícies fraturadas na seção transversal das cerâmicas sinterizadas por prensagem a quente (elétrons secundários): a) A70; b) A80 e c) A90.	88
4.17 Micrografia obtida por MET (imagem de campo claro) - A90.....	90
4.18 Imagens obtidas por MET a) campo claro; b) campo escuro; c) difração de elétrons em área selecionada; d) padrão correspondente ao YAG (DIFPAT).	91
4.19 Curvas da taxa de deformação em função do tempo e T = 1300°C.	93

4.20	Curvas da taxa de deformação em função do tempo e $T = 1350^{\circ}\text{C}$.	93
4.21	Curvas da taxa de deformação em função do tempo e $T = 1400^{\circ}\text{C}$.	94
4.22	Gráfico $\ln(d\epsilon_s/dt)$ em função de T^1 - cerâmica A90.	94
4.23	Gráfico $\log(d\epsilon_s/dt)$ em função do $\log(\sigma)$ – A90.	95
4.24	Difratogramas de raios X, após o ensaio de fluência em 1300°C .	97
4.25	Difratogramas de raios X, após o ensaio de fluência em 1350°C .	98
4.26	Difratogramas de raios X, após o ensaio de fluência em 1400°C .	99
4.27	Micrografias obtidas por MEV da cerâmica A90 em 200 MPa, após ensaio de fluência nas temperaturas: a) 1300°C ; b) 1350°C ; c) 1400°C .	100
4.28	Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados) da cerâmica A90, apresentando a perda parcial de camada: a) interface; b) porosidade da superfície interna de SiC.	101
4.29	EDS da camada superficial da cerâmica A90 após o ensaio de fluência.	102
4.30	Micrografias obtidas por MEV da superfície da cerâmica A90: microestrutura tubular.	103
4.31	Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados) da superfície da cerâmica A90: microestrutura tubular e as plaquetas	104
4.32	EDS referente a plaquetas	105
4.33	Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados): cavidades esféricas e assimétricas	106
4.34	Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados): cavidades esféricas, ensaiadas em 1400°C com 250 MPa.	107
4.35	Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados) da cerâmica A90 ensaiada em 1400°C com 300 MPa e rompida após 20 minutos de ensaio: a) conjunto de bolhas; b) detalhes da bolha; c) cavidades e trincas; d) esferas	109
4.36	Curvas da taxa de deformação em função do tempo - cerâmica A70.	111
4.37	Curvas da taxa de deformação em função do tempo - cerâmica A90	111
4.38	Gráfico $\ln(d\epsilon_s/dt)$ em função de T^1 para a cerâmica A70.	112
4.39	Gráfico $\log(d\epsilon_s/dt)$ em função do $\log(\sigma)$ – A70.	113
4.40	Difratogramas de raios X da cerâmica A70, realizados na superfície após o ensaio de fluência com tensão de 200MPa.	114
4.41	Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados) das cerâmicas A70 ensaiadas em: a) 1300°C com 200 MPa; b) 1300°C com 300 MPa; c) 1350°C com 200 MPa; d) 1400°C com 200 MPa.	115

LISTA DE TABELAS

2.1 Fases cristalinas da alumina.	33
2.2 Valores de literatura de dureza e tenacidade à fratura de cerâmicas de SiC com adição de Al_2O_3 , Y_2O_3	40
3.1 Dados do Fabricante (H.C. Starck) do pó de SiC.	62
3.2 Composição química do pó do OTR	63
3.3 Porcentagem das composições das amostras	64
4.1 Massa específica real dos pós.	76
4.2 Valores de massas específica e relativa - sinterização convencional.	77
4.3 Valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura das cerâmicas obtidas por sinterização convencional.....	84
4.4 Valores de massas específicas das cerâmicas sinterizadas (prensagem a quente). ...	85
4.5 Valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura por indentação Vickers para as cerâmicas sinterizadas por prensagem a quente.	90
4.6 Valores de taxa de deformação em função da temperatura e tensão.	92
4.7 Valores de energia de ativação (Q_c) em função da tensão aplicada (σ).	95
4.8 Valores do expoente de tensão em função da temperatura de fluência.	96
4.9 Valores dos diâmetros das cavidades esféricas em função da temperatura de ensaio de fluência e tensão ($s = 200MPa$) para a cerâmica A90.	107
4.10 Valores das taxas de deformação para as cerâmicas A70 e A90 ($s = 200 MPa$). .	112
4.11 Valores de Q_c ($\sigma = 200 MPa$) para as cerâmicas A70 e A90.	112
4.12 Valores de $d\epsilon_s/dt$ e n para as cerâmicas A70 e A90 em $1300^\circ C$	113
4.13 Valores de diâmetro das cavidades (200 MPa)	115

LISTA DE SÍMBOLOS

ω	Ângulo de inclinação da pirâmide Vickers
2θ	Ângulo de difração de raios X
A	Comprimento médio da diagonal de impressão (Vickers)
C	Metade do comprimento da trinca radial
d	Tamanho de grão
D_b	Coefficiente de difusão no contorno de grão
D_v	Coefficiente de difusão no grão
de/dt	Taxa ou velocidade de fluência
E	Módulo de Young
H_v	Dureza Vickers
k	Constante de Boltzman
K_{IC}	Tenacidade à fratura
m_i	Massa imersa
m_s	Massa seca
m_u	Massa úmida
n	Expoente de tensão
P	Carga aplicada no penetrador (Vickers)
p_1	Pressão ambiente
p_2	Pressão do gás
Q_c	Energia de ativação

r_b	Raio da bolha (oxidação)
r_c	Raio de curvatura da casca esférica (cavidade)
R_0	Constante universal dos gases
T	Temperatura
a_b	Fator numérico adimensional
a_v	Fator numérico adimensional
γ_b	Energia específica do contorno de grão (por unidade de área)
γ_i	Energia específica da interface partícula-matriz (por unidade de área)
γ_p	Energia específica da superfície livre da partícula (por unidade de área)
γ_s	Energia específica da superfície livre da cavidade (por unidade de área)
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
e	Deformação (fluência)
ρ	Massa específica
ρ_A	Massa específica aparente
ρ_G	Massa específica geométrica
ρ_L	Massa específica do líquido na temperatura em avaliação
ρ_V	Massa específica volumétrica
s	Tensão mecânica
θ	Ângulo na extremidade do buraco (cavidade)
O	Volume atômico

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR	- Divisão de Materiais do IAE
CNEN	- Comissão Nacional de Energia Nuclear
CTA	- Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial
CTR	- Concentrado de Terras Raras
DRX	- Difractometria de raios X
EMEC	- <i>The Electronic and Mechanical Engineering Co. Ltda</i>
FAENQUIL	- Faculdade de Engenharia Química de Lorena
IAE	- Instituto de Aeronáutica e Espaço
ICDD	- <i>International Centre for Diffraction Data</i>
INB	- Indústrias Nucleares do Brasil
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPEN	- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	- <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LAS	- Laboratório Associado de Materiais e Sensores do INPE
LVDT	- <i>Linear Variable Differential Transformer</i>
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
NUCLEMON	- Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda.
OTR	- Óxidos de Terras Raras
YAG	- <i>Yttrium Aluminum Garnet</i>

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O carbeto de silício (SiC) é um material cerâmico de caráter covalente, que tem despertado grande interesse em muitas áreas, inclusive aeroespacial, principalmente devido às propriedades mecânicas em altas temperaturas¹. Entre estas propriedades destacam-se: dureza, resistência mecânica, resistência à fluência e à oxidação, associada à alta condutividade térmica e a um baixo coeficiente de expansão térmica. Possui aplicações como material estrutural, abrasivo, refratário, fotocatalisador, sensor de pressão, componente eletrônico e em reatores nucleares². O SiC tem ligação química predominantemente covalente, responsável pela boa resistência mecânica, mas que induz um coeficiente de autodifusão baixo, dificultando a densificação durante a sinterização. Para melhorar esta densificação, geralmente são usados aditivos.

A cerâmica de SiC sinterizada via fase líquida com aditivos óxidos apresenta uma excelente combinação das propriedades química, mecânica e térmica, que a torna uma candidata promissora para a fabricação de componentes estruturais a fim de serem aplicados em altas temperaturas³⁻⁴. Os aditivos do tipo óxido usados para auxiliar este tipo de sinterização podem ser: a alumina e a ítria⁴⁻¹⁹; $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)²⁰; o nitreto de alumínio e a ítria^{3,21-23}; o Lu_2O_3 e o nitreto de alumínio³; a alumina, a ítria e o óxido de cálcio²⁴⁻²⁷; óxidos separados de terras raras (ítria, La_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , Nd_2O_3)^{28,29} e a alumina, o nitreto de alumínio e a ítria³⁰.

A estrutura e a composição química da interface do contorno de grão influenciam as propriedades mecânicas em temperatura ambiente^{12,31} e em altas temperaturas^{21,32}.

O objetivo deste trabalho de tese é estudar o efeito da adição de óxidos de terras raras (OTR) mais alumina (Al_2O_3), na sinterização de cerâmicas de carbeto de silício (SiC), analisando principalmente o comportamento mecânico do material na temperatura ambiente e em altas temperaturas (1300, 1350 e 1400°C - neste trabalho, estas

temperaturas são considerados altas, por se tratar de cerâmicas de SiC), comparando os resultados com cerâmicas similares à base de SiC aditivadas com ítria. Primeiramente, foram determinados alguns parâmetros de propriedades mecânicas em temperatura ambiente (dureza e tenacidade à fratura) e analisada a influência da massa específica relativa, fase e microestrutura, nestas cerâmicas com três composições químicas diferentes. A cerâmica sinterizada que apresenta os melhores resultados de propriedades mecânicas foi escolhida para estudo em altas temperaturas, por fluência compressiva.

O OTR utilizado neste trabalho possui aproximadamente 76 % em massa de ítria e é produto da calcinação de concentrado de terras raras (CTR). O CTR, por sua vez, foi produzido pela NUCLEMON, cujas unidades de beneficiamento atualmente pertencem às Indústrias Nucleares do Brasil (INB)³³. Este CTR é uma mistura de carbonato de terras raras, extraído de areias monazíticas, cujo processo de obtenção é mais simples e de menor custo que a de óxidos individuais com alto grau de pureza química, obtidos a partir da separação de terras raras³⁴. O primeiro uso de aditivos de mistura de óxidos de terras raras e alumina, na sinterização de SiC, foi introduzido por Cutler e colaboradores³⁵, em 1989. Em estudo recente, Santos³⁶ verificou que o uso de OTR (aproximadamente 44 % em massa de ítria - FAENQUIL), em substituição à ítria, pode representar uma redução no custo de até 75 % na produção da cerâmica. Entretanto, o custo deste produto pode variar conforme as oscilações do mercado.

A proposta de originalidade deste trabalho é o estudo das propriedades mecânicas em altas temperaturas, por fluência compressiva, de cerâmicas sinterizadas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras (~ 76 % em massa de ítria). Vários estudos em fluência de cerâmicas à base de SiC sinterizadas via fase líquida vêm sendo publicados, principalmente nas últimas décadas^{3,7,21,30,37}. O estudo em fluência de cerâmicas de SiC com a mistura de aditivos usada neste trabalho ainda é inédito.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Carbetos de silício

O minério de SiC é raramente encontrado na natureza. A primeira ocorrência conhecida foi relatada em 1905 por Moissan, na composição de um meteorito³⁸. O pó de SiC é produzido comercialmente, em larga escala, principalmente pelo método de Acheson, que obteve a patente em 1893, denominando seu produto de carborundum³⁹. O objetivo de sua pesquisa era produzir material com certas propriedades a fim de que pudesse ser útil como substituto do diamante e outros materiais abrasivos. Acheson usou carbono puro (coque) e sílica, submetendo a mistura à ação de uma corrente elétrica, com tensão e tempo suficientes para produção do carborundum³⁹. A temperatura de formação do SiC pelo método de Acheson¹ ocorre entre 2200 a 2400°C.

A redução carbotérmica, que resulta na formação de SiC, é representada pela equação¹:



A pureza química do SiC sólido pode determinar sua cor: verde-claro apresenta pureza de 99,8%; verde-escuro, 99,5% e preto, 99%. Estes materiais com níveis de 98 a 99% de pureza química são usados como abrasivos e refratários⁴⁰.

O carbeto de silício apresenta uma única formulação estequiométrica cristalina (SiC), possuindo concentrações atômicas iguais de carbono e silício (Figura 2.1), com duas fases cristalinas: α e β . A fase α é composta por vários politipos hexagonais e romboédricos, enquanto que a fase β apresenta apenas a estrutura cúbica⁴¹. Os politipos diferenciam-se entre si pelo empilhamento de camadas². Há teorias sobre a formação de politipos, que geralmente são baseadas na presença de impurezas químicas, discordâncias e temperatura de formação⁴¹. Os politipos de SiC são caracterizados pelo fato de qualquer átomo da rede estar sempre ligado tetraedricamente a quatro átomos de outra espécie, ou seja, cada átomo de carbono está ligado a quatro átomos de silício e

vice-versa. A notação mais usual para identificar politipos é a de Ramsdell, representada por um número seguido de uma letra. Nesta notação, o número indica a quantidade de camadas unitárias que se repetem numa seqüência, e a letra está relacionada ao sistema cristalino. Os politipos mais comuns do SiC são¹ 2H, 3C, 4H, 6H e 15R.

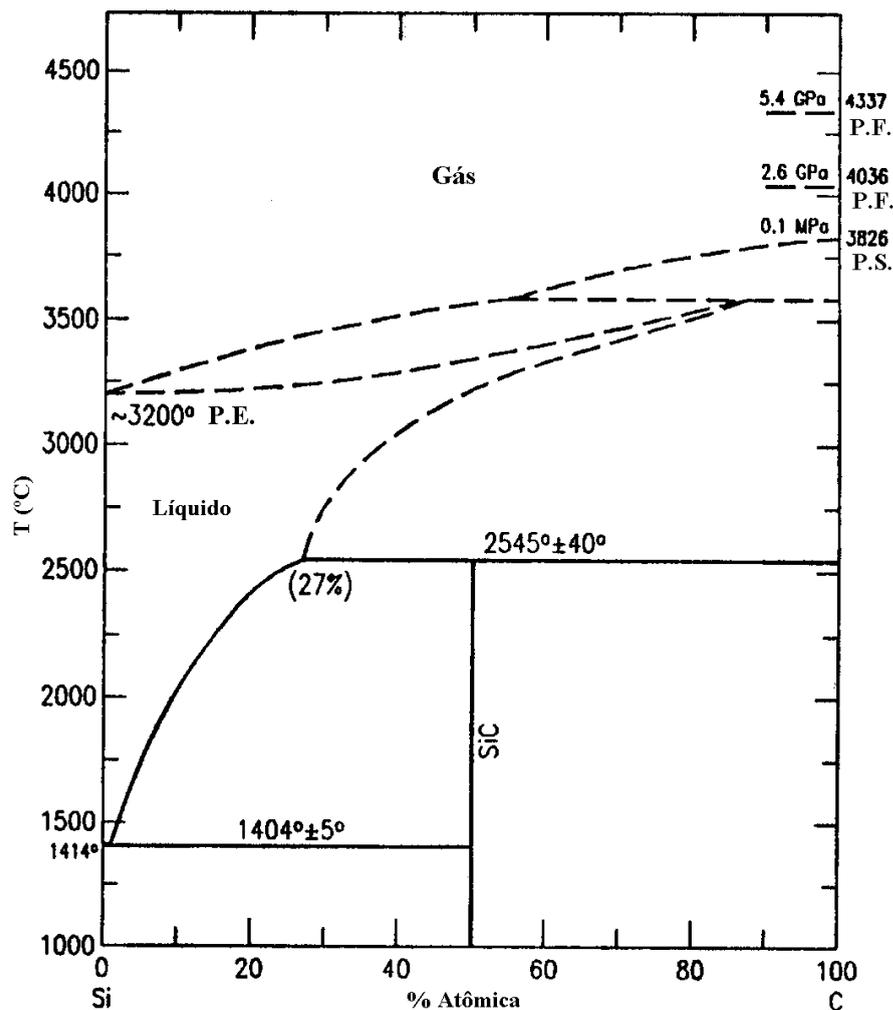


FIGURA 2.1 - Diagrama de fases SiC, onde P.E.: Ponto de Ebulição; P.F.: Ponto de Fusão e P.S.: Ponto de Sublimação.
 FONTE: adaptada de Olensinski & Abbaschian⁴².

O material cerâmico de SiC tem ligações químicas de caráter predominantemente covalente (~ 88 %) e 12 % iônica, sendo a distância de aproximadamente 1,89 Å entre

os átomos de C e Si. A massa específica da cerâmica sinterizada de SiC pode variar de 3,166 a 3,249 g.cm⁻³, na temperatura ambiente, dependendo do politipo presente ⁴³.

Devido ao grande interesse no uso de cerâmicas à base de SiC, diversas pesquisas foram e continuam sendo feitas para melhorar a densificação na sinterização deste material. O emprego de aditivos de sinterização no estado sólido de compactados de SiC começou, segundo Prochazka, com Alliegro em 1958. Este pesquisador adicionou pequenas quantidades de alumínio, boro, ferro, ou outros elementos químicos e utilizou a prensagem a quente na mistura dos pós de SiC e aditivos para diminuir a temperatura e pressão durante a sinterização⁴⁴. Em 1973, o próprio Prochazka observou que a pressão poderia ser reduzida pelo uso de pós de SiC ricos em carbono com adição de boro. Além disto, o uso de pó muito fino de SiC com esses aditivos torna possível obter altos valores de massa específica, sem aplicação de pressão, apenas pelo aquecimento em atmosfera de argônio em 2100°C⁴⁴. Estudos posteriores usando boro e carbono como aditivos continuaram a serem efetuados⁴⁵⁻⁴⁶. Um dado preocupante, em sinterização em altas temperaturas, é a possível ocorrência de um crescimento exagerado de grão⁴⁷, o que pode prejudicar as propriedades mecânicas da cerâmica e, em alguns casos, inibir a densificação⁴⁸. Por esta razão, tornam-se importantes estudos em sinterização via fase líquida, que pode ser efetuada em temperaturas de sinterização inferiores em relação às de estado sólido.

Para sinterização via fase líquida de cerâmicas de SiC, é comum o uso de aditivos óxidos^{12,13,24,44,47,49-51}. O intuito desta adição é incentivar a reação química dos pós durante a sinterização e formar a fase líquida. O líquido formado deve fluir pelos contornos de grão, devido às forças de capilaridade, possibilitando melhor rearranjo das partículas sólidas e aumentando a possibilidade de densificação.

O maior problema associado ao uso de aditivos óxidos é sua eventual reação com o SiC formando compostos voláteis, que podem retardar a densificação^{41,47}. Segundo Izhevskiy e colaboradores⁴¹, baseados em análises termodinâmicas de reações químicas, um número limitado de óxidos, tais como Al₂O₃, BeO, Y₂O₃, HfO₂, e óxidos de terras

raras não decompõem o SiC durante a sinterização na faixa de temperatura de 2000 a 2100°C.

A fase intergranular formada durante a sinterização via fase líquida influencia diretamente as propriedades químicas e mecânicas do material sinterizado³¹. Esta fase pode ser vítrea ou parcialmente cristalina, tendo em vista ser praticamente inevitável a presença de um filme vítreo intergranular residual, nas sinterizações via fase líquida de SiC e Si₃N₄^{25,31}.

2.2 Sinterização

Entre as várias definições de sinterização⁵², pode ser citada como “o processo térmico que resulta na redução da área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e normalmente densificação”⁵³.

O SiC, por possuir ligações de natureza predominantemente covalente, apresenta dificuldade de ser sinterizado, devido ao seu baixo coeficiente de autodifusão. Faz-se necessário então o uso de aditivos de sinterização.

A sinterização no estado sólido inicia-se com o contato entre partículas dos pós precursores e a formação do pescoço por difusão no estado sólido. A força motriz para este tipo de sinterização é a redução da energia total superficial do sistema pela movimentação dos átomos em direção à região do pescoço. Os principais mecanismos atuantes são: difusão superficial, difusão volumétrica, difusão no contorno de grão, fluxo viscoso, fluxo plástico e transporte de vapor⁵⁴.

A sinterização via fase líquida é uma boa opção para promover uma densificação melhor, reduzindo a temperatura de sinterização em relação à de estado sólido. Há três fatores importantes na sinterização via fase líquida: solubilidade sólida no líquido; molhamento dos grãos sólidos pelo líquido e difusão de elementos da fase sólida no líquido⁵⁴.

A escolha das características físicas e químicas do pó é de suma importância para sinterização e estes fatores interferem nas propriedades do material resultante. Podem ser citados como fatores relevantes⁵⁵:

- Composição química, que determina os compostos químicos (fases) formados durante o processo termicamente ativado;
- Tamanho e forma de partículas do pó inicial;
- Existência de aglomerados de partículas e/ou poros, que dificulta a difusão atômica durante a sinterização, prejudicando a densificação do material;
- Homogeneidade e isotropia quanto a: massa específica inicial, granulometria e composição química.

Na sinterização via fase líquida, os pós precursores são inicialmente misturados aos aditivos e aquecidos em uma determinada temperatura, para iniciar a formação de fase líquida. O ângulo de contato representa o balanço metaestável entre energias interfaciais. Após a formação da fase líquida, ocorrem três estágios dependentes da energia superficial do sistema: rearranjo, solução-reprecipitação e estágio final de sinterização⁵⁴.

O rearranjo das partículas ocorre devido às forças capilares decorrentes do líquido que molha as partículas sólidas. Há um reempacotamento destas partículas com um número de coordenação maior, ajudando a densificação. De forma a minimizar a energia do sistema, a fase líquida migra preferencialmente para as regiões com capilares menores, que possuem uma maior energia por unidade de volume. Como os poros menores são mais fáceis de serem preenchidos durante a sinterização, é benéfico usar partículas menores. A fase líquida também contribui para promover os contatos entre as partículas sólidas, colocando-as em contato por compressão o que minimiza a energia superficial do sistema. A formação de contatos é o precursor da coalescência e da acomodação de grãos. As irregularidades de formatos das partículas, durante o processo de empacotamento, produzem cisalhamento nos contatos entre as mesmas, o que contribui

para um melhor rearranjo. Conseqüentemente, as partículas são reempacotadas com uma alta coordenação com o líquido espalhando-se entre elas⁵⁴.

A solução-reprecipitação contribui tanto para coalescência dos grãos como para densificação, via acomodação de grão, e permite o ajuste de crescimento de grãos para um preenchimento melhor de espaços vazios. A solução é a dissolução sólida no líquido e a reprecipitação é o produto da dissolução precipitando nos grãos existentes. Estes eventos são simultâneos e requerem a solubilidade do sólido no líquido e, são caracterizados por dissolução de grãos pequenos e arredondados, densificação, crescimento e acomodação de grão e desenvolvimento de um rígido esqueleto sólido. A densificação neste estágio de sinterização depende da transferência de massa através do líquido. A porosidade e a quantidade destes grãos e de pescoços decrescem, enquanto que o tamanho dos grãos cresce com o tempo. A mudança microestrutural diminui a energia do sistema pela eliminação da área interfacial⁵⁴.

O estágio final de sinterização é controlado pela densificação da estrutura sólida. Grãos de diferentes tamanhos podem coalescer, ao entrarem em contato uns com outros através dos contornos de grão por difusão no estado sólido ou difusão através de uma fina camada intermediária de líquido; rotação de grão para eliminar os contornos de grão e solução-reprecipitação dos grãos. Geralmente, os grãos maiores crescem a custas dos menores. Durante o estágio final, os poros podem ser considerados como esferas isoladas, resultando uma microestrutura de grãos sólidos, líquidos intercalados e poros isolados. A alta difusividade atômica através da fase líquida faz com que a densificação seja mais rápida, e ocorra uma diminuição dos tamanhos de poros e, conseqüentemente, da porosidade. Diversos fatores podem inibir a densificação completa, principalmente os gases aprisionados nos poros, que contribuem para que a massa específica final seja menor que a teórica⁵⁴.

2.3 Alumina

O corundum ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a fase cristalina termicamente mais estável entre os óxidos de alumínio. As outras fases são transientes e aparecem em temperaturas relativamente baixas durante a calcinação e conversão de hidróxidos de alumínio e outras fases

amorfos de materiais precursores. As fases cristalinas da alumina estão listadas⁵⁶ na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 - Fases cristalinas da alumina.

Tipo	Sistema cristalino
Corundum (α)	Romboédrico
Gama (γ)	Cúbico
Delta (δ)	Tetragonal
Theta (θ)	Monoclínico
Chi (χ)	Hexagonal
Kappa (κ)	Ortorrômbico
Eta (η)	Cúbico
Epsilon (ϵ)	Hexagonal

FONTE: ⁵⁶.

2.4 Terras raras

Os elementos terras raras foram descobertos na segunda metade do século XVIII e receberam esta denominação devido aos óxidos formados por eles apresentarem um aspecto terroso e de sua suposta escassez na natureza³³. Entretanto, sabe-se que eles são mais abundantes que muitos metais (por exemplo: zinco, cobre e níquel), e o mais raro, o túlio é mais abundante que a prata, o ouro e a platina somados⁵⁷.

Em meados do século XX, foi sugerido o termo “lantanídeos” para desvincular a idéia de escassez relacionada a esses elementos químicos. Todavia, a Comissão de Nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (“IUPAC” – *International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda a denominação de “metais de terras raras” para designar o escândio (Sc), o ítrio (Y) e os elementos lantanídeos. Dessa forma, o ítrio e o escândio estão associados aos lantanídeos por possuírem características físicas e químicas semelhantes a estes⁵⁷.

Mais de 100 minérios apresentam terras raras em sua composição, mas poucos apresentam concentrações relevantes. As principais fontes destes elementos são monazita, bastnãsitita e xenotímio, que correspondem a 95% das reservas mundiais conhecidas (China, EUA, Austrália, Índia, Brasil, países africanos e do leste asiático).

Apenas o Canadá apresenta reservas de terras raras do mineral gadolinita, enquanto que nos territórios da antiga URSS, possuem o mineral loparita⁵⁷.

A investigação tecnológica de aplicação dos metais de terras raras é constantemente estimulada nos países desenvolvidos, principalmente pelas indústrias metalúrgica (aços e ligas metálicas), química (catalisadores, petróleo), cerâmica (supercondutores, pigmentos e vidros especiais) e eletrônica (raios X, tubos de raios catódicos, fibras óticas)⁵⁷.

Os concentrados de terras raras são misturas de carbonatos de vários lantanídeos, presentes em areias de praia e junto às margens de rios. A partir do processamento dos minérios obtêm-se os carbonatos³³. Devido à grande similaridade química dos elementos de terras raras, a separação individual desses elementos é muito complexa, lenta e de custo elevado³⁴.

2.5 Perda de massa

Vários fatores podem influenciar a perda de massa durante a sinterização, por exemplo, a atmosfera de sinterização¹⁴. Diversos pesquisadores têm-se proposto a estudar o efeito da perda de massa do sistema SiC, alumina e ítria^{5,15,16,51}.

A sílica é sempre considerada como contaminante presente na superfície do pó de SiC e que, reagindo com o mesmo, pode resultar^{5,15,51}:



Esta reação química pode ser atenuada com a adição de carbono na composição pela reação, que converte a sílica novamente em carvão de silício¹⁵:



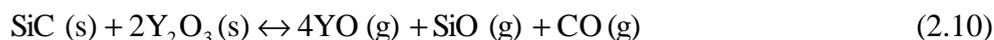
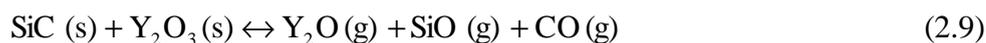
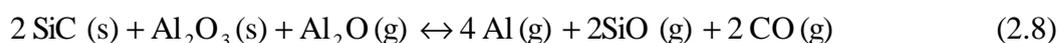
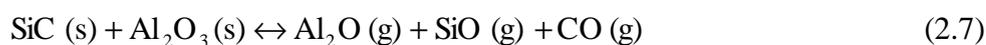
A alumina pode sublimar de forma congruente¹⁵:



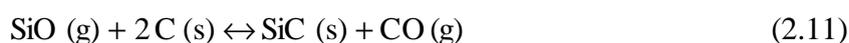
Os óxidos metálicos de terras raras parecem mais estáveis em relação à alumina e ao SiC, do ponto de vista termodinâmico nas condições de sinterização¹⁵. Embora, para temperaturas de 1000 a 2000°C, possa haver vaporização congruente da ítria⁵:



Podem ocorrer também reações de SiC com os aditivos^{5,15,16,51}:



A perda de massa pode ocorrer por oxidação do SiC com CO (g), formado segundo as Equações 2.7 a 2.10, ou produto de uma outra reação com SiO (g) e Al₂O (g) com carbono livre do material. A formação desse gás por meio dessas duas reações, aumenta a pressão do gás podendo contribuir para decomposição do carbetto de silício⁵¹:



2.6 Diagramas de equilíbrio de fases do sistema óxido.

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema alumina-ítria é mostrado na Figura 2.2. Existem três compostos congruentes: Y₃Al₅O₁₂ (cúbico – *yttrium aluminium garnet* (YAG)), YAlO₃ (ortorrômbico – monoaluminato) e Y₄Al₂O₉ (YAM - monoclinico).

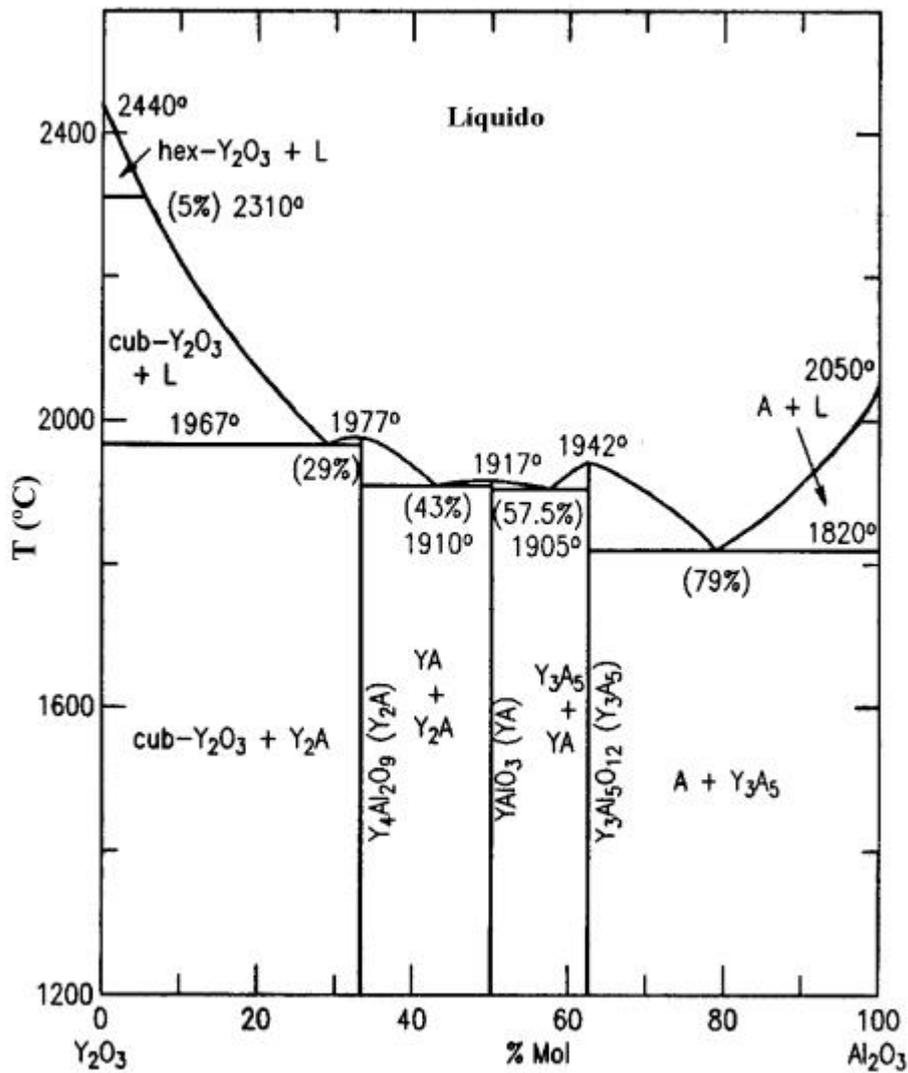


FIGURA 2.2 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema alumina-íttria, em que $A = Al_2O_3$; $Y_3A_5 = Y_3Al_5O_{12}$; $YA = YAlO_3$; $Y_2A = Y_4Al_2O_9$; L = líquido; cub: cúbico; hex:hexagonal.
 FONTE: adaptada de Adylov e colaboradores⁵⁸.

Na Figura 2.3, são apresentados os diagramas de equilíbrio de fases do sistema alumina e quatro óxidos de terras raras, presentes em maior quantidade no OTR utilizado neste trabalho (Tabela 3.2).

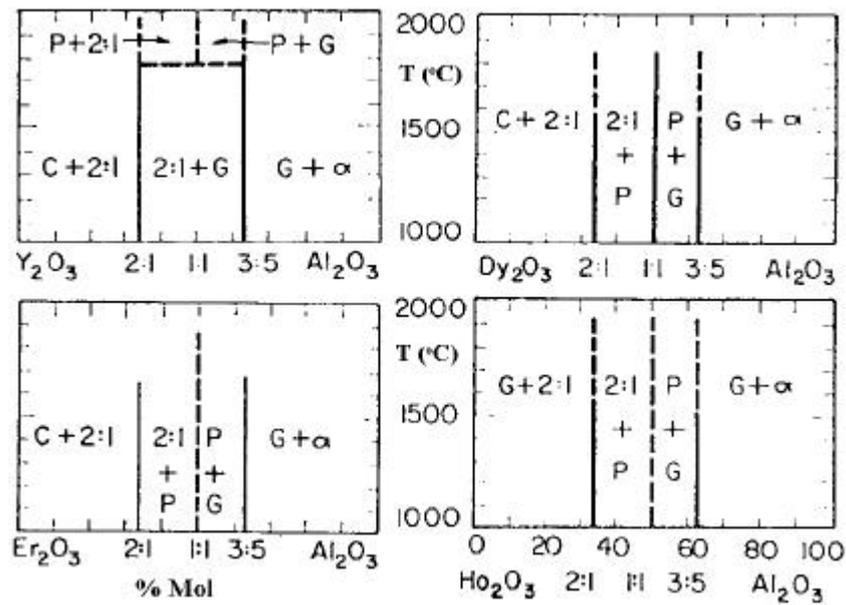


FIGURA 2.3 - Diagrama equilíbrio de fases para os óxidos de terras raras (Y, Dy, Er e Ho) e alumina, em que C: óxido de terra rara tipo C; G: garnet; α: corundum; P: peroskite.
 FONTE: ⁵⁹.

Na figura 2.4, encontra-se o diagrama de equilíbrio de fases ternário do sistema alumina-íttria-sílica. A sílica pode estar presente como impureza na superfície de pó de SiC, ou ser formado em atmosfera oxidante e reagir com a alumina e a ítria.

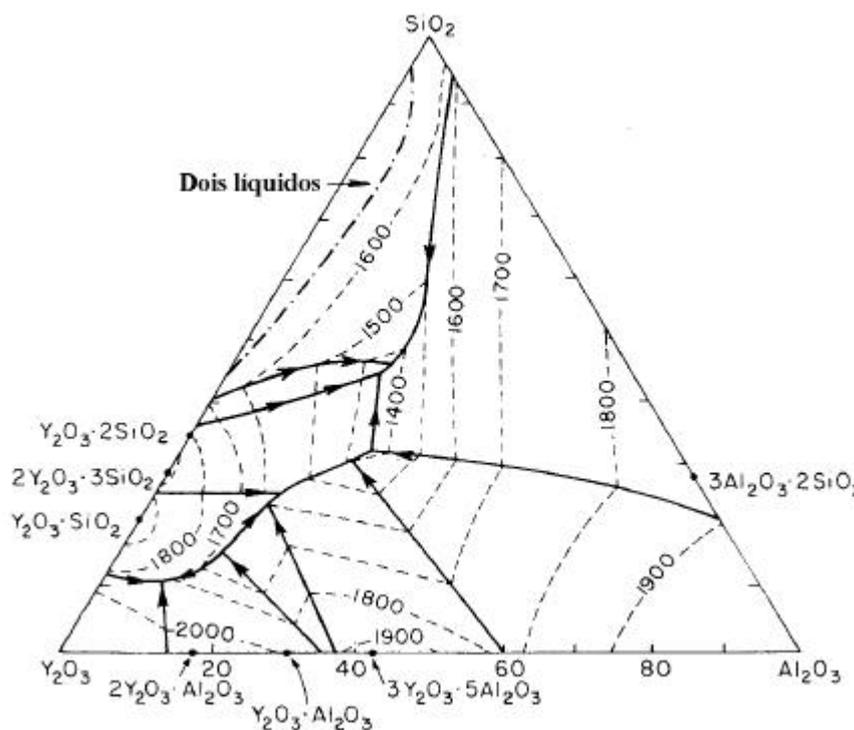


FIGURA 2.4 - Diagrama ternário de equilíbrio de fases do sistema alumina, ítria e sílica.
 FONTE: adaptada de Schneider e colaboradores⁶⁰.

2.7 Cama de pó

Grande e colaboradores estudaram o efeito da perda de massa em função da temperatura e do tempo de sinterização, e concluíram que a perda de material durante a sinterização influencia a massa específica e microestrutura⁵¹. Uma forma de minimizar a perda de massa é o uso de uma camada protetora de pó (“powder bed”). Segundo Winn e Clegg⁶¹, já foi sugerido que a reação entre aditivos óxidos e SiC na “cama de pó” gera uma pressão parcial suficiente para minimizar o escape de aditivos, auxiliando a densificação. No entanto, não há explicações detalhadas de como a “cama de pó” promova a densificação da amostra ou controle a microestrutura⁶¹. A escolha da composição da “cama de pó” é muito importante, pois sua função é minimizar a perda de massa, porém ela não deve reagir e nem contribuir para o aumento de massa do material sinterizado.

2.8 Propriedades mecânicas

Neste trabalho, são abordadas as propriedades mecânicas em temperatura ambiente (dureza e tenacidade à fratura) utilizando a indentação Vickers e em altas temperaturas, por fluência compressiva.

2.8.1 Dureza e tenacidade à fratura

A dureza Vickers é determinada pelo tamanho da deformação permanente, na superfície do material, provocada pelo penetrador piramidal de diamante com seção quadrada, na forma:

$$H_v = [2.P.\text{sen } \omega / 2] / a^2 \quad (2.14)$$

em que H_v : dureza Vickers (kgf/mm^2); P: carga aplicada pelo penetrador Vickers (kgf); ω : ângulo de inclinação da pirâmide Vickers (136°); a: comprimento médio da diagonal de impressão (mm) (para conversão de unidades: $1 \text{ GPa} = 1,02 \times 10^2 \text{ kgf/mm}^2$).

A equação proposta por Anstis e colaboradores⁶⁶ para cálculo da tenacidade à fratura é escolhida neste trabalho por ser muito usada em artigos de cerâmicas à base de SiC^{4,13,22,26,28,31,47}. Pelo emprego do indentador Vickers, a tenacidade pode ser calculada pela equação⁶⁶:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (2.15)$$

em que E: o módulo de Young; c: metade do comprimento da trinca radial. Foi atribuído o valor²⁸ de $E = 400 \text{ GPa}$.

Para fins de comparação do material sinterizado neste trabalho com os dados de literatura, na Tabela 2.2, são apresentados, os valores de massa específica relativa, dureza e tenacidade à fratura de cerâmicas de SiC com ítria e alumina como aditivos.

TABELA 2.2 - Valores de literatura de dureza e tenacidade à fratura de cerâmicas de SiC com adição de Al₂O₃, Y₂O₃.

ρ_{rel} (%)	Hv (GPa)	K _{1C} (MPa.m ^{1/2})	Sinterização	Referência
98	17,6 + 0,3	3,3 + 0,1	Convencional	⁴
98,5	19,7 ± 0,4	3,7 ± 0,2	Prensagem a quente	¹³
98,5-99,4	22,0 ± 0,8 a 22,3 ± 1,5	2,95 ± 0,10 a 3,17 ± 0,23	Prensagem a quente	³¹

FONTE: ^{4,13,31}.

2.8.2 Fluência

Fluência pode ser definida como uma deformação estrutural dependente do tempo que ocorre em um material submetido a uma tensão mecânica (s) e uma temperatura (T). Componentes de foguetes, aviões, instalações de refinarias de petróleo, equipamentos de indústrias químicas, instalações nucleares e cabos de alta tensão são exemplos de materiais que estão sujeitos às tensões mecânicas e às temperaturas elevadas. Embora nem sempre as tensões e as temperaturas operacionais dos materiais sejam constantes, o estudo da fluência possibilita uma boa estimativa da vida útil do material⁶³.

Quando se aplica uma carga em um material, ela exerce uma pressão sobre o mesmo. Conforme se aumentam a carga e/ou a temperatura, a deformação no material passa a ser mais acentuada, assim como a taxa de fluência (Figura 2.5). Dependendo da pressão exercida pela carga, do tempo e da temperatura, ele pode ou não voltar às suas dimensões e forma originais. Embora a aparência externa possa ser semelhante à forma inicial, a microestrutura pode ter sido modificada internamente⁶⁴.

A resistência mecânica e as deformações características em altas temperaturas são influenciadas principalmente pelos movimentos de discordâncias; pela mobilidade atômica e concentração de equilíbrio de vacâncias; pelo processo de difusão; pela recristalização e crescimento de grãos; pela oxidação e corrosão⁶⁴.

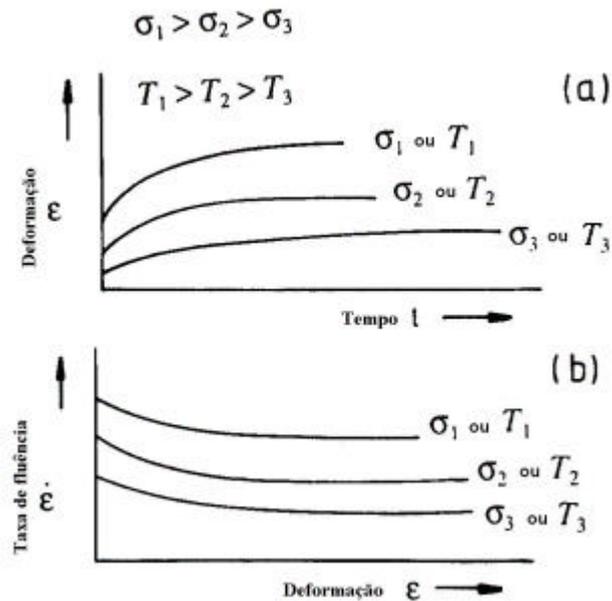


FIGURA 2.5 - Comportamento de um material variando σ e T. a) deformação em função do tempo; b) taxa de fluência em função da deformação.
 FONTE: adaptada de Evans & Wilshire⁶³.

No estudo de fluência, podem ser distinguidos 3 estágios⁶⁵ (Figura 2.6):

- Primeiro estágio – a deformação começa com uma inclinação que vai diminuindo com o tempo. Nesse estágio, há um encruamento que diminui a velocidade de fluência. O escorregamento de discordâncias é dificultado pela existência de obstáculos e barreiras, e a energia de ativação é insuficiente para sobrepor estas barreiras.
- Segundo estágio (ou estágio estacionário) – a inclinação da curva da deformação em função do tempo é praticamente reta, que resulta numa derivada constante, ou seja, a taxa de fluência não varia significativamente com o tempo. O processo de recuperação é suficientemente rápido para equilibrar o encruamento. A recuperação significa a libertação de discordâncias dos obstáculos e barreiras por meio de escalagem.

- Terceiro estágio - a inclinação da curva cresce com o tempo, podendo levar à fratura. Portanto, a taxa de fluência apresenta valores crescentes com o tempo. Isto pode ocorrer quando há grande movimentação de discordâncias. Nesse estágio, são observadas microtrincas resultantes de deformações localizadas nos contornos de grão, que provocam fratura intercrystalina.

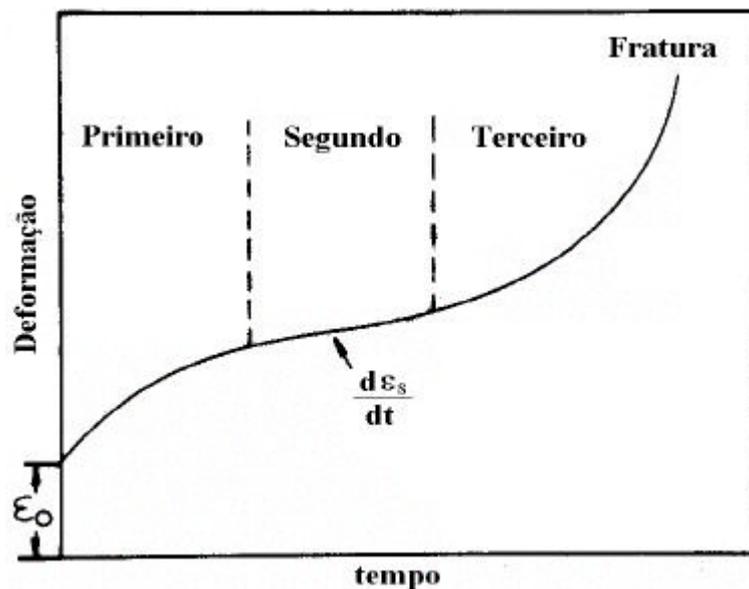


FIGURA 2.6 - Estágios da fluência.

FONTE: adaptada de Evans & Wilshire⁶³.

A aceleração da curva de fluência no Terceiro Estágio é freqüentemente causada pela formação e união de microcavidades nos contornos de grão. Portanto, a fratura de fluência é geralmente intergranular. Esta aceleração também pode ser causada pela degradação da microestrutura do material. Certas ligas de engenharia para aplicações em altas temperaturas contêm partículas de fases secundárias, que podem atuar como obstáculos para os movimentos de discordâncias. Para aplicações em tempos longos, pode significar o crescimento das partículas maiores e o desaparecimento das menores que conduz a uma gradual perda de resistência à fluência, ou seja, crescimento de taxas de fluência. Danos causados pela corrosão, oxidação interna (por exemplo, em

contornos de grão) e formação de microtrincas podem contribuir também para a aceleração das taxas de fluência⁶⁶.

O Segundo Estágio (estacionário) é o mais estudado em fluência para investigar as propriedades mecânicas do material. A taxa ou velocidade de fluência no 2º estágio (de_s/dt) é usualmente descrita como uma equação dependente da tensão (σ) e da temperatura (T), na forma⁶³:

$$\frac{de_s}{dt} = u(\sigma) \cdot v(T). \quad (2.16)$$

Como σ e T são duas variáveis independentes, pela análise do comportamento da taxa de fluência, fixando uma das variáveis e variando a outra, pode-se estudar a dependência da taxa em relação a cada uma das variáveis separadamente.

Verificando inicialmente a variação da deformação em função do tempo para diferentes valores de temperatura (Figura 2.7), pode-se concluir que a inclinação das curvas cresce com o aumento da temperatura⁶³.

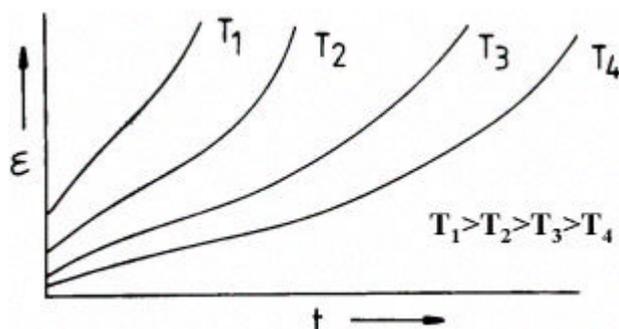


FIGURA 2.7 - Curvas da deformação em função do tempo para diferentes temperaturas.
FONTE: ⁶³.

Do gráfico (Figura 2.8), chega-se à seguinte relação:

$$\frac{\ln\left(\frac{de_s}{dt}\right)}{\frac{1}{T}} \propto -\frac{Q_c}{R_o}$$

em que Q_c : energia de ativação; R_o : constante universal de gás⁶⁷ (8,31444 J.K⁻¹.mol⁻¹).

Reescrevendo a equação anterior, tem-se:

$$\frac{de_s}{dt} \propto e^{-\frac{Q_c}{R_o T}} \quad (2.17)$$

Pela análise da dependência com a temperatura (Figura 2.7 e Equação 2.17) e pela comparação com outros processos termicamente ativados (difusão, oxidação, etc.), pode-se inferir que a fluência também obedece à Lei de Arrhenius (63).

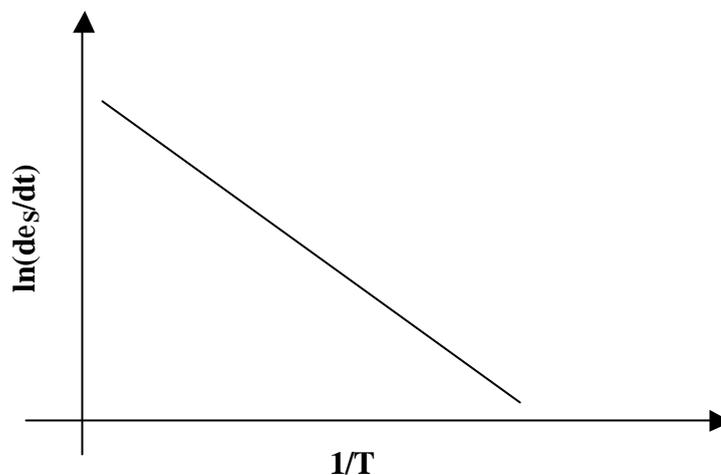


FIGURA 2.8 Gráfico $\ln(de_s/dt)$ em função de $(1/T)$.
FONTE: ⁶³.

A energia de ativação pode ser determinada a partir da relação anterior (Equação 2.17):

$$\ln\left(\frac{de_s}{dt}\right) \propto -\frac{Q_c}{R_o} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\therefore Q_c = -R_0 \frac{d\left(\ln \frac{d\epsilon_s}{dt}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (2.18)$$

O estudo da deformação em função do tempo (Figura 2.9) para diferentes valores de tensão, conduz à obtenção de duas relações:

$$\frac{d\epsilon_s}{dt} \propto u(\sigma) \quad \frac{d\epsilon_s}{dt} \propto \sigma^n$$

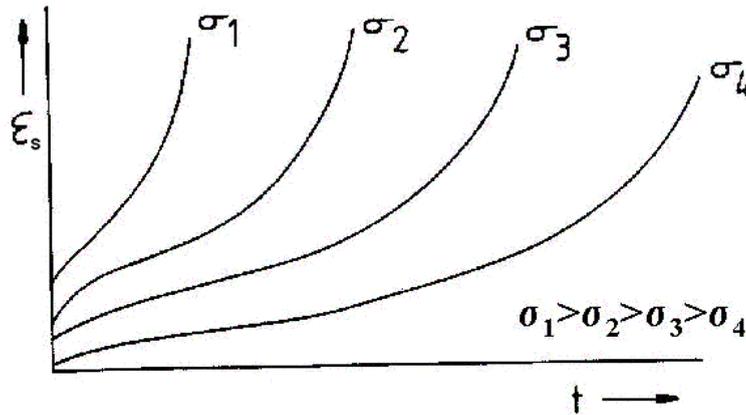


FIGURA 2.9 - Curvas de deformação em função do tempo para diferentes tensões aplicadas.
FONTE: ⁶³.

Pela Figura 2.10, n pode ser calculado numericamente a partir do coeficiente de inclinação da reta (gradiente), ou seja:

$$n = \frac{d(\log(d\epsilon_s / dt))}{d(\log(\sigma))} \quad (2.19)$$

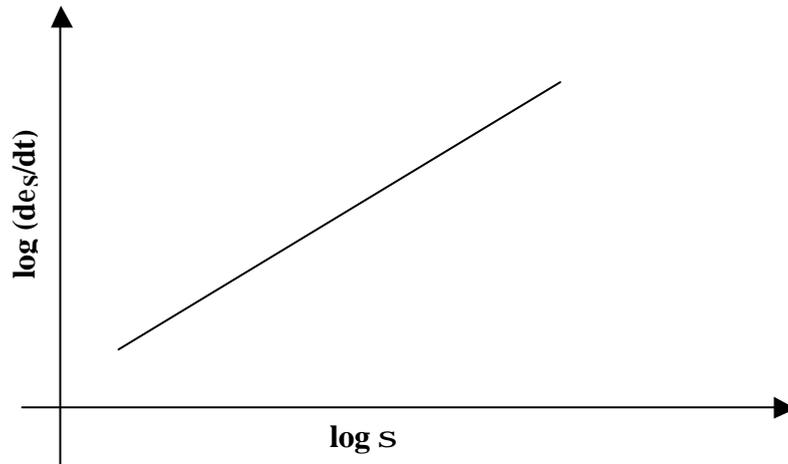


FIGURA 2.10 - Variação do $\log(d\epsilon_s/dt)$ em função do $\log \sigma$.
 FONTE: ⁶³.

Lei de Potência

Como visto anteriormente,

$$\frac{d\epsilon_s}{dt} = u(\sigma) \cdot v(T)$$

e a substituição nas respectivas equações, conduz a:

$$\frac{d\epsilon_s}{dt} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q_c / R_0 T) \quad (2.20)$$

em que A é uma constante do material.

De um modo mais genérico, a expressão pode ser reescrita e representada pela Lei de Potência, conhecida com lei de Norton⁶³:

$$\frac{d\epsilon_s}{dt} = B \sigma^n \quad (2.21)$$

em que B é uma constante do material.

2.8.2.1 Mecanismos de fluência

Difusão

Um dos mecanismos de fluência é a difusão, no qual os contornos de grão são os pivôs, pois eles geram ou aniquilam vacâncias atômicas. O fluxo de difusão faz com que átomos fluam das regiões de compressão para as de tração, fazendo com que haja alongamento da dimensão, na direção de tração. Em sólidos cristalinos, o mecanismo microscópico de difusão, tanto em grãos quanto em contornos de grão, é usualmente a migração de vacâncias, que é o fluxo reverso do atômico. Há dois tipos de enfoque diferentes de fluência por difusão (Figura 2.11) que merecem ser mencionados: o mecanismo de fluência de Nabarro-Herring e o mecanismo de fluência de Coble⁶⁶.

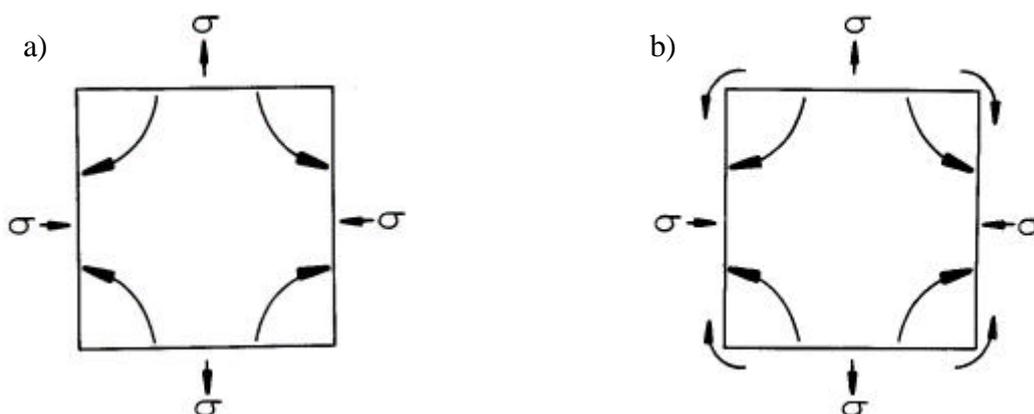


FIGURA 2.11- Dois mecanismos de difusão em fluência: a) Nabarro-Herring; b) Coble.
FONTE: ⁶³.

Na Figura 2.11, o grão é representado na forma retangular; as forças de tensão estão no eixo horizontal e as de tração no eixo vertical do grão, e estão indicadas por setas de linha reta; as setas de linha curva representam as direções do fluxo de vacâncias. No mecanismo de Nabarro-Herring (a), o fluxo de vacâncias opera no volume do grão, cujo movimento é da região de tração para de compressão. Este migração faz com que ocorra um alargamento no eixo de tração e um afinamento no eixo de compressão. No

mecanismo de Coble (b), além deste movimento, há a migração de vacâncias pelo contorno de grão, também da região de tração para de compressão⁶³.

O mecanismo de fluência de Nabarro-Herring é usual para altas temperaturas e grãos grandes, e é representado pela expressão:

$$\frac{de}{dt} = \frac{\alpha_v \cdot s \cdot \Omega \cdot D_v}{k.T.d^2} \quad (2.22)$$

em que α_v : fator numérico adimensional; σ : tensão aplicada; Ω : volume atômico, d : tamanho de grão; D_v : coeficiente de difusão no grão.

O mecanismo de fluência de Coble predomina em temperaturas intermediárias e grãos pequenos, e a sua expressão matemática é:

$$\frac{de}{dt} = \frac{\alpha_b \cdot s \cdot \Omega \cdot D_b}{k.T.d^3} \quad (2.23)$$

em que α_b : fator numérico adimensional; D_b : coeficiente de difusão no contorno de grão.

Embora os dois tipos de fluência operem preferencialmente em condições distintas, eles podem atuar simultaneamente. Assim a taxa de fluência seria a soma das duas contribuições⁶⁸.

Escorregamento de contornos de grão

O escorregamento de contornos de grão ocorre durante a fluência, porque os contornos de grão são geralmente imperfeitamente ligados e mais fracos que as estruturas cristalinas ordenadas dos grãos da matriz⁶⁴.

O modelo de escorregamento de contornos de grão pode ser intrínseco, caso se refira às partículas ou discordâncias; ou extrínseco, se ocorrer escorregamento de faces de contornos de grão individuais vinculados à vizinhança policristalina⁶⁶.

Um modelo de escorregamento intrínseco é o de contorno de grão infinito, em que a espessura do contorno é desprezível em relação à sua extensão. Se o contorno de grão contém partículas duras ou formato irregular, a taxa de escorregamento é controlada por processos de acomodação necessários para evitar a separação ou sobreposição do material. Provavelmente, o fluxo difusional de matéria seja o mecanismo mais importante nesse caso. Assim, átomos são removidos (ou vacâncias são depositadas), onde o material tende a se sobrepor, e átomos são depositados, onde o movimento de grãos tende a abrir lacunas. O controle da taxa é a difusão de átomos ao redor das irregularidades ou partícula no contorno de grão⁶⁶.

No caso de policristais, o escorregamento de contornos de grão geralmente é descrito pelo modelo extrínseco, que normalmente é associado à deformação dos grãos, portanto é dependente dos grãos circunvizinhos. Se os grãos são deformados pelo fluxo difusional, o efeito de escorregamento é meramente uma modificação sutil dos fatores numéricos nas equações de taxa para fluência de Nabarro-Herring e Coble. A situação é mais complexa, se o escorregamento de contornos de grão for acomodado pela lei de potência de grãos. A taxa de escorregamento pode ser então controlada pela viscosidade intrínseca do contorno ou pelo processo de acomodação. Sob altas tensões (cujos valores dependem de cada material), a acomodação pela lei de potência ocorre facilmente e os contornos comportam-se rigidamente. Sob baixas tensões, entretanto, a taxa de escorregamento é controlada pela acomodação de fluência, enquanto o escorregamento pelos contornos é efetivamente livre⁶⁶.

Escorregamento e escalagem de discordâncias

Em metais, sob condições de baixas temperaturas ($<0,5$ da temperatura de fusão)^{63,64}, a deformação por fluência é decorrente principalmente do processo de escorregamento de discordâncias (em cunha) em planos preferenciais. Weertman desenvolveu uma idéia que considera a escalagem de discordâncias como um processo de recuperação⁶⁹. O material que sofre deformação é considerado como fonte de emissão de discordâncias (Figura 2.12) e estas se movem ao longo de planos de escorregamento até encontrarem um obstáculo e ficarem retidas, promovendo empilhamento das mesmas. Este processo

conduz ao encruamento do material. A discordância (em cunha) proeminente irá escalar este plano de escorregamento. Após a escalagem, esta discordância pode ser aniquilada ao se encontrar com outra de sinal oposto, ou pode continuar a transitar livremente neste novo plano de escorregamento, até encontrar outro obstáculo. O ciclo pode continuar com uma nova discordância sendo emitida pela fonte. O processo de escalagem representa o evento de recuperação⁶³.

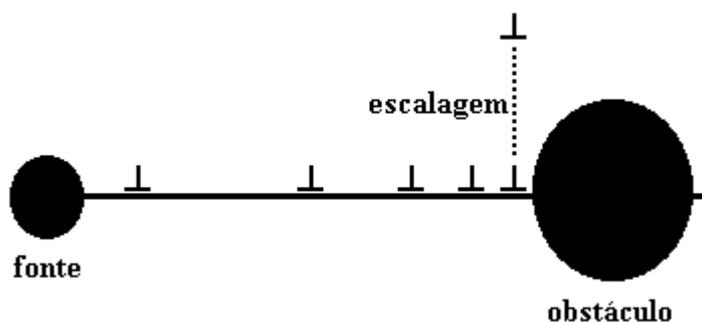


FIGURA 2.12 - Empilhamento e escalagem de discordância em cunha.
FONTE: adaptada de Evans & Wilshire⁶³.

Cavitação

As cavidades podem ser nucleadas até mesmo durante o primeiro estágio. Inicialmente, a influência das cavidades na taxa de fluência pode ser desprezível, mas quando ocorre um aumento na quantidade e tamanho, elas acabam enfraquecendo o material progressivamente, podendo culminar em sua ruptura⁶⁶.

Em materiais comerciais, as partículas de fases secundárias são os sítios de nucleação mais comuns para as cavidades, porque as partículas resistem ao escorregamento de contornos de grão, ficando sujeitas a concentrações de tensão. Em geral, elas são mais fracamente ligadas à matriz, principalmente talvez, por ser mais fácil a condensação de vacâncias. O escorregamento de contornos de grão parece ser o fator dominante na cavitação, assim como a orientação preferencial comumente observada é normal à tensão aplicada⁶⁶.

Geralmente, as cavidades são nucleadas nas interfaces, que resistem menos que o volume do grão e existe a possibilidade de que venham a ter outras propriedades que favoreçam tal nucleação. Trincas intergranulares emanam frequentemente da junção do ponto triplo dos contornos de grão. Essas trincas em cunha são preferencialmente observadas depois da ocorrência de fluência em altas tensões. Em muitos casos, trincas em cunha são resultados de coalescência de cavidades⁶⁶.

Uma cavidade no contorno de grão tende a assumir forma lenticular (Figura 2.13). O ângulo ψ (à extremidade interna da cavidade) é regido pelo equilíbrio entre as forças de tensão superficial, neste caso pelas energias específicas por unidade de área da superfície livre da cavidade γ_s , e do contorno de grão γ_b , na forma⁶⁶:

$$\cos \psi = \frac{\gamma_b}{2\gamma_s} \quad (2.24)$$

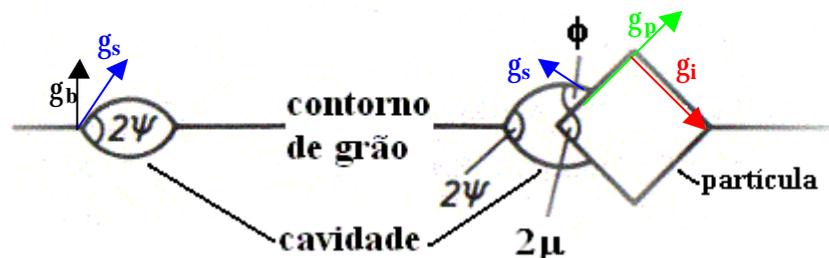


FIGURA 2.13 - Cavidade do tipo lenticular.
FONTE: adaptada de Riedel⁶⁶.

Como uma esfera minimiza a área superficial para um dado volume, a superfície da cavidade consiste de uma casca esférica. O formato da cavidade junto a uma partícula de fase secundária em um contorno de grãos é caracterizado pelos ângulos⁶⁶:

$$\cos f = \frac{\gamma_i - \gamma_p}{\gamma_s} \quad (2.25)$$

$$\cos \mu = \frac{\gamma_b}{2\gamma_i} \quad (2.26)$$

em que γ_p : energia da superfície livre da partícula; γ_i : energia da interface partícula-matriz (também por unidade de área); 2μ : o ângulo interno da partícula e ϕ : o ângulo de contato entre a cavidade e a partícula.

A função adimensional volumétrica para núcleo de cavidade junto a uma partícula é dada por⁶⁶:

$$f_v(\mathbf{y}') = (4p/3) \cdot (\cos \mathbf{y}' + \cos^3 \mathbf{y}') \quad (2.27)$$

em que $\mathbf{y}' = (\mathbf{y} + \mathbf{f} - \mathbf{m})/2$.

Para $\psi' \leq 0$, a superfície do vazio apresenta curvatura negativa (se a curvatura apresentada na Figura 2.13 for definida como positiva). Isto implica que a cavidade pode ser formada espontaneamente, isto é, uma partícula quando precipitada em um contorno de grão pode ser não-molhável⁶⁶.

Quando a cavidade é formada, as energias de superfície recém expostas devem aumentar. O termo de volume da energia livre é dado pelo trabalho (negativo) cedido pela tensão aplicada durante o alargamento da cavidade, ou pode surgir da saturação de vacâncias atômicas. Um contorno de grão contendo vacâncias atômicas com concentração de equilíbrio térmico está sujeito a uma tensão normal (σ). O volume do sólido cresce pelo volume atômico (Ω), e a tensão aplicada gera o trabalho ($\sigma\Omega$) para cada vacância absorvida, isto é, uma parte da tensão de energia livre de uma cavidade de volume (V) é igual a $-\sigma V$. Portanto, a energia livre devido à formação de uma cavidade é dada por⁶⁶:

$$\Delta G = -s \cdot r_c^3 \cdot f_v(\mathbf{y}') + 3g_s \cdot r_c^2 \cdot f_v(\mathbf{y}') \quad (2.28)$$

em que r_c : raio de curvatura da casca esférica.

As cavidades pequenas tendem a diminuir, desde que ganhem energia livre, enquanto que as maiores tendem a crescer até atingirem tamanho macroscópico. O tamanho de

raio crítico (r_c^*) é dado pela derivada parcial da energia livre em função do raio de curvatura da casca esférica ($\partial\Delta G/\partial r_c = 0$), que resulta⁶⁶:

$$r_c^* = 2\gamma_s/s \quad (2.29)$$

A equação (2.28) pode ser reescrita, pela substituição do valor do raio crítico (2.29), em que a energia livre é redefinida de modo simplificado:

$$\Delta G^* = \frac{4g_s^3 f_v(\mathbf{y}')}{s^2} \quad (2.30)$$

Uma cavidade num contorno de grão pode crescer pela remoção de átomos da borda da cavidade e deposição desses átomos em um contorno de grão adjacente. A força motriz vem do trabalho mecânico realizado pela tensão normal sobre um contorno, se átomos são depositados, isto é, cavidades crescem pela aceitação de vacâncias geradas no contorno de grão. O crescimento difusional de cavidade sob condições de fluência de ruptura típica ocorre predominantemente por difusão em contorno de grão, em relação à difusão em volume⁶⁶.

O formato das cavidades é determinado pela competição entre o seu próprio processo de crescimento e a difusão superficial. A difusão superficial tende a manter o equilíbrio, o formato e volume do vazio lenticular⁶⁶.

2.8.2.2 Fluência em materiais metálicos e cerâmicos

O estudo de fluência foi iniciado usando materiais metálicos, por serem os primeiros a serem usados como componentes em altas temperaturas. Metais, como o tungstênio, têm aplicações em temperaturas de 2000°C, sob vácuo. Ao ar, seu emprego está restrito a temperaturas próximas de 500°C. Inovações tecnológicas de superligas de níquel permitem aplicações a aproximadamente 1000°C. Os materiais cerâmicos, como nitreto e carbetto de silício, têm despertado interesses como fortes candidatos para aplicações aeroespaciais de alto desempenho mecânico em altas temperaturas⁶³.

Os metais possuem uma estrutura mais propensa à deformação plástica que as cerâmicas covalentes, por possuírem ligações mais fracas entre os átomos. Um outro fator, que contribui para melhor deformação dos metais, é a existência de sistemas (planos) de escorregamento independentes. Os metais com empacotamento cúbico compacto apresentam 12 planos de escorregamento, enquanto que β -SiC (cúbico – tipo ZnS) possui cinco e o Si_3N_4 (hexagonal) apenas dois⁷⁰.

2.8.2.3 Fluência em cerâmicas covalentes

Em tecnologia de materiais, as cerâmicas têm sido estudadas para as mais diversas aplicações, inclusive em altas temperaturas. Quando se selecionam materiais para aplicações em altas temperaturas, levam-se em consideração o custo do material, a facilidade de manufatura do componente, a massa específica, a resistência aos ataques químicos em condições normais de operação e a capacidade de resistência às deformações e falhas durante o uso⁶³. O estudo da fluência permite a avaliação do comportamento do material em altas temperaturas e sujeito às tensões mecânicas.

Temperatura, tensão, taxa de deformação, estrutura cristalina e tipo de ligação química associados com as características microestruturais, tais como: estrutura de poros, tamanho de grão, massa específica de microtrincas, estequiometria, impurezas, aditivos, fases secundárias, estrutura de contorno de grãos e orientação cristalográfica, influenciam a deformação de materiais cerâmicos⁷⁰.

As cerâmicas policristalinas geralmente possuem orientações cristalográficas aleatoriamente distribuídas; por isso, o movimento de discordâncias não é tão significativo, devido à dificuldade de sua movimentação pelos contornos de grão⁷⁰. Os grãos de cerâmicas covalentes não apresentam movimento de discordâncias significante a baixas tensões mecânicas (valores que dependem do material analisado) e mantêm as características de deformação elástica até atingir altíssimas temperaturas. O processo de relaxação macroscópica é dominado pelo escorregamento de contornos de grão nessas cerâmicas, a temperaturas elevadas⁷¹. Assim, a fluência em cerâmicas policristalinas geralmente é controlada pela taxa de difusão, ou pela da fase secundária (grau de

cristalinidade, viscosidade, pureza química) e/ou escorregamento dos contornos de grão⁷⁰.

A difusão normalmente depende do tamanho de grão, e o escorregamento de contornos, da porosidade. A fluência pode depender dos aditivos, se a composição química exercer influência na difusão e no tamanho de grão⁷⁰. Wiederhorn e colaboradores concluem, em estudos com nitreto de silício, que quanto mais refratária for esta fase secundária, mais resistente ela será à fluência⁷². A microestrutura pode mudar apreciavelmente com o tempo. Este é o caso principalmente com materiais não-óxidos como Si_3N_4 e SiC, sob atmosfera oxidante, pois esta influencia a porosidade⁷⁰.

A região do contorno de grão é muito importante em materiais cerâmicos, pois ela atua como fonte e absorvedora de defeitos pontuais, incluindo impurezas, aditivos e fases secundárias. O fluxo plástico por meio de defeitos pontuais ocorre predominantemente em contornos de grão pela mudança no formato de grão (escorregamento de Lifshitz), ou sem esta, pelo escorregamento de grãos adjacentes, um em relação ao outro. O escorregamento de contornos de grão é frequentemente acompanhado pela formação de poros nestas regiões. A taxa de fluência cresce com o aumento da porosidade devido ao decréscimo na área da seção transversal disponível para resistir à fluência. O tamanho de poros e a distribuição de tamanho de poros podem ter efeito acentuado na oxidação interna. Em materiais covalentes, escorregamento de contornos de grão, associado com a viscosidade de fase secundária, podem afetar o modo de deformação. A viscosidade da fase vítrea permite um alívio na tensão localizada (efeito dependente do tempo) e uma atenuação localizada das microtrincas. Também permite mudança na distribuição e no estado de tensões no corpo-de-prova⁷⁰.

O movimento de discordâncias e a propagação de trincas envolvem quebra linear de ligações atômicas. Entretanto, as ligações são restauradas no primeiro caso, logo após a passagem da discordância, enquanto que, no segundo caso, o rompimento é definitivo, formando superfícies livres de tensão e podendo conduzir a uma falha catastrófica. É importante salientar que, em cerâmicas covalentes, uma concentração de tensão durante

uma deformação plástica pode conduzir a uma iniciação e crescimento de trincas. Em metais, tais concentrações são aliviadas por sistemas de escorregamento alternativos⁷⁰.

Os mecanismos de oxidação em altas temperaturas podem alterar as características superficiais e, conseqüentemente, o comportamento em fluência. A oxidação interna durante a fluência pode ocorrer dependendo do tempo de ensaio e da temperatura. Os materiais com pouca oxidação interna são mais resistentes à deformação por fluência, assim como uma distribuição menor de tamanhos de poros limita a oxidação. Materiais com distribuição larga de poros exibem uma oxidação interna maior e conseqüentemente uma resistência menor à fluência⁷⁰. Liu estudou a oxidação em α -SiC aditivado com alumina e ítria, usando um intervalo de temperatura de 1200 a 1350°C. Verificou a formação de crateras e de vazios na superfície, que mostram que a energia de ativação decresce com o aumento da fração de aditivos. Além disto, este pesquisador explica que gases (tais como CO) formados no processo de oxidação podem formar bolhas e crateras na superfície da cerâmica de SiC¹⁷. Se as bolhas de fase vapor estão perto da borda do sólido, quando ocorre o colapso (condensação), as forças exercidas pelo fluido emergente nas cavidades criam pressões localizadas muito altas, que resultam na formação de crateras na superfície do sólido. A pressão do gás é inversamente proporcional ao tamanho da bolha, ou seja⁷³:

$$p_2 = p_1 + 2 \frac{\gamma}{r_b} \quad (2.31)$$

em que p_1 : a pressão ambiente; p_2 : a do gás; γ : a energia superficial e r_b : o raio da bolha.

Caso ocorra a cavitação, o estado de equilíbrio (2º estágio) só pode ser alcançado se o crescimento de cavidades for limitado. Isto pode ocorrer se a cavitação não for uniforme, tal que a taxa alta de deformação local, em regiões onde há cavitação, atue como obstáculo à formação de cavitações novas. Assim, a limitação no crescimento de cavidades causa fluência generalizada na amostra e resulta em um regime estacionário. Particularmente, as cerâmicas covalentes apresentam uma afinidade com este processo de cavitação limitada⁷⁰.

Se as propriedades de fluência fossem determinadas pelos processos convencionais, as taxas de fluência em tração e compressão deveriam ser praticamente as mesmas. Entretanto, se estas taxas forem comparadas com cerâmicas covalentes há uma diferença de uma ordem de grandeza (maior em tração), que sugere que algum mecanismo de formação de trincas e cavidades seja o processo controlador da taxa. O processo é justificado pelas fases viscosas facilitando o escorregamento de contornos de grão e a formação de trincas. As maiores taxas de fluência em tração são totalmente consistentes com a sugestão de que a deformação é principalmente determinada pela taxa de formação de microtrincas no contorno de grãos⁷⁰. Wiederhorn e colaboradores concluíram que, usando pós de SiC diferentes (na procedência e quantidade de silício), num mesmo tipo de material pode apresentar uma diferença de cerca de cem vezes na taxa de fluência entre os modos de tração e compressão, sugerindo que esta diferença possa ser consequência da formação de cavidades⁷². Geralmente, o ensaio de compressão é o mais adequado para a análise do comportamento em fluência em materiais frágeis⁷⁴. Os corpos-de-prova podem ser cilíndricos ou em forma de paralelepípedos, com uma razão comprimento/diâmetro que varia entre dois e quatro⁶⁸.

As propriedades diferentes em fluência podem ser encontradas, quando o processo de deformação muda de um mecanismo para outro. Uma extrapolação de um regime para outro pode gerar uma explicação confusa e pouco convincente. A separação dos processos pode ser difícil, pois eles podem estar atuando simultaneamente. Porém, é muito importante, para o entendimento completo dos diferentes mecanismos em fluência, fazer o discernimento entre eles e conduzir os testes apropriados em certos ambientes e temperaturas, tensões, tempos e taxas de deformação⁷⁰.

Backhaus-Ricoult e colaboradores fizeram uma boa retrospectiva e análise dos resultados de fluência em cerâmicas de SiC. Eles salientaram que a variação das taxas e do expoente de tensão pode em parte ser explicada pela diferença na massa específica dos materiais investigados, assim como pelo tipo de aditivos. Em seu estudo, utilizaram cerâmicas de SiC prensadas a quente com e sem adição de carbono e boro. Os ensaios de fluência foram realizados nas temperaturas de 1500 a 1700°C e em pressões de 100 a 1100 MPa. Foram obtidas as taxas de deformação em fluência de 10^{-9} a 10^{-7} s^{-1} , com

expoente de tensão de $1,5 \pm 0,3$ a $4,0 \pm 0,5$ e energia de ativação de 364 ± 40 a 629 ± 30 kJ/mol, variando conforme a tensão. Estes pesquisadores concluíram que a fase intergranular promove a formação de vazios e propagação de trincas, devido à concentração preferencial de tensões. Em tensões menores, as discordâncias acumulam-se dentro de um grão, mas em tensões maiores a probabilidade delas cruzarem os contornos de grão aumenta e, em consequência, o descolamento destes contornos de grão e cavitação tornam-se limitados. Para $n = 1,5$ e energia de ativação de 353 e 453 kJ/mol, o mecanismo foi cavitação e, para $n = 3,5$ a 4, foi por escalagem de discordância⁴⁶.

Biwas e colaboradores usaram cerâmicas de SiC com Y_2O_3 -AlN e Lu_2O_3 -AlN obtidas por sinterização em atmosfera de nitrogênio e na pressão de 10 MPa do mesmo gás, na temperatura de sinterização de 2100°C durante 30 minutos. O ensaio de flexão de quatro pontos foi realizado nas temperaturas de 1200 a 1500°C, ao ar, com pressão de 50 a 300 MPa. Foram obtidas as taxas de deformação da ordem de 10^{-9} a $10^{-8} s^{-1}$ (Y_2O_3 -AlN, 1400°C e 100 MPa) e 10^{-10} a $10^{-9} s^{-1}$ (Lu_2O_3 -AlN, 300MPa), expoente de tensão igual a 1,3 e 1,7 e energia de ativação de 310 a 410 kJ/mol, respectivamente. Os autores, com base no expoente e energia de ativação, concluíram que a fluência é controlada principalmente pelo escorregamento de contornos de grão acomodado por difusão nestes contornos. O processo de oxidação é complexo e controlado por reações nas superfícies⁷⁵.

Schneider e colaboradores estudaram fluência em cerâmicas de SiC com Y_2O_3 -AlN sinterizadas por prensagem isostática a quente, usando também ensaio mecânico de flexão de quatro pontos, nas temperaturas de 1300 a 1500°C, ao ar, na pressão de 100 MPa. Eles obtiveram taxas de deformação da ordem de 10^{-9} a $10^{-8} s^{-1}$. Após 60 horas de ensaio de fluência, foram observadas mudanças na fase superficial, mas nenhuma mudança interna (difração de raios X); textura de camada superficial (110) de $Y_2Si_2O_7$, expoente de tensão igual a 1 e energia de ativação aparente de 400 kJ/mol. Concluiu-se que a resistência à fluência aumenta pela redução da quantidade de aditivo e o processo de fluência é controlado pela fase de contorno de grão²¹.

Gallardo-López e colaboradores utilizaram cerâmica de SiC sinterizadas com adição de ítria e alumina usando uma propriedade de fase líquida transiente (Hoecht AG) para obtenção de uma densificação rápida. O ensaio de fluência compressiva foi realizado nas temperaturas de 1575 a 1700°C e nas pressões de 90 a 500 MPa, em atmosfera de argônio. Os resultados obtidos foram de taxa de deformação de $3 \cdot 10^{-8}$ a 10^{-6} s^{-1} , expoente de tensão de $1,6 \pm 0,1$ e energia de ativação de $840 \pm 100 \text{ kJ/mol}$. Os mecanismos identificados foram escorregamento de discordâncias por escalagem controlada e escorregamento de contornos de grão acomodado pela difusão na rede. Esses mecanismos contribuem independentemente para a fluência e ambos dependem do tamanho de grãos³⁷.

Castillo-Rodriguez e colaboradores direcionaram seus estudos de fluência em compressão de cerâmicas de α -SiC aditivadas com ítria e alumina, sinterizadas em atmosfera de argônio com tempos de sinterização de 1 e 7 horas, obtendo valores de massa específica relativa de $98,8 \pm 0,6 \%$ e $94,9 \pm 1,0 \%$, respectivamente. Os ensaios de fluência foram realizados em atmosfera de argônio, nas temperaturas de 1450 a 1625°C, nas tensões de 25 a 450 MPa, resultando em taxas de deformação de $4,2 \cdot 10^{-8}$ a $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, energia de ativação de $680 \pm 35 \text{ kJ/mol}$ e expoente de tensão de $2,4 \pm 0,1$ e $4,5 \pm 0,2$ (para sinterizado em 1 hora) e de $710 \pm 90 \text{ kJ/mol}$ e expoente de tensão de $1,2 \pm 0,1$ e $2,4 \pm 0,1$ (para sinterizado em 7 hora). Concluíram que os mecanismos de fluência foram escorregamento e escalagem de discordâncias, e também escorregamento de contornos de grão, acomodados pela difusão em volume⁷.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma simplificado das principais etapas do trabalho está na Figura 3.1. Os pós precursores de SiC, Al₂O₃ e OTR foram analisados por difração de raios X (DRX) para identificação de fases cristalinas. A seguir, as três composições de mistura de pós foram misturadas e submetidas à moagem e homogeneização em moinho de alta energia, peneiradas e compactadas, em prensas, na temperatura ambiente. A mistura de pós foi analisada por picnometria de hélio, para cálculo da massa específica real do material e por DRX. Uma parte de cada composição foi sinterizada pelo método convencional e outra parte por prensagem a quente. As cerâmicas obtidas pelos dois métodos foram caracterizadas por DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microdureza e tenacidade à fratura por indentação Vickers, e a massa específica calculada pelo princípio de Arquimedes. A melhor cerâmica de SiC sinterizada por prensagem a quente foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e submetida aos nove ensaios de fluência compressiva. Os ensaios de fluência ocorreram, em patamar de 72 horas, em três temperaturas (1300, 1350 e 1400°C), consideradas como altas temperaturas neste trabalho para cerâmicas à base de SiC. Em cada temperatura, três valores de tensão de compressão (σ) foram escolhidos, para obtenção de dados para cálculo da energia de ativação (Q_c) e expoente de tensão (n). Com base nestes dois parâmetros de fluência e análise por MEV da superfície das amostras, após os ensaios, foram determinados os possíveis mecanismos de fluência, que operam no sistema sob as condições experimentais.

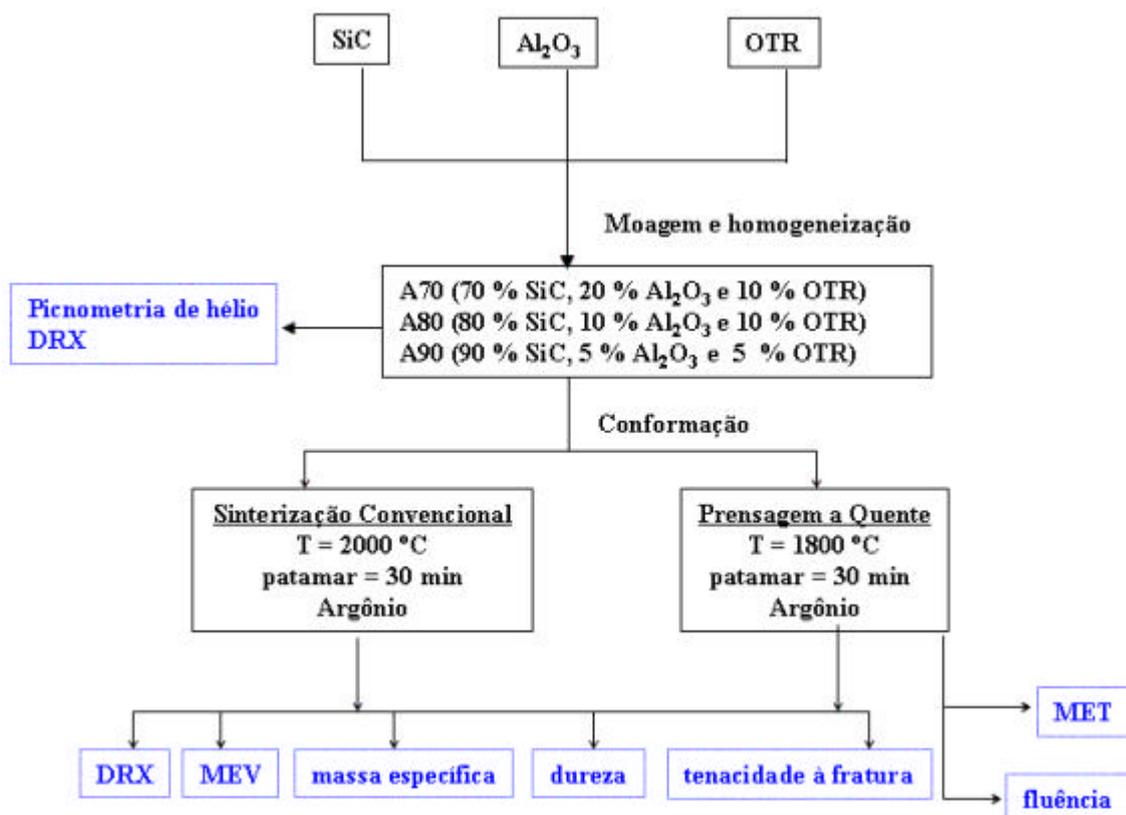


FIGURA 3.1 Fluxograma simplificado das principais etapas do trabalho.

Foram utilizados pós de SiC (H.C. Starck – BF12), Al₂O₃ (Alcoa – A1000) e CTR (NUCLEMON - atual INB, pó gentilmente cedido pelo IPEN/CNEN-SP). Dados do SiC, segundo o fabricante, encontram-se listados na Tabela 3.1. O pó de SiC é praticamente β (cerca de 95 %).

TABELA 3.1 Dados do Fabricante (H.C. Starck) do pó de SiC.

Elemento químico	Quantidade (em massa)	Características físicas	
C	29,5 – 30,5 %	β-SiC	> 95 %
O	< 1,5 %	α-SiC	balanço
Fe	< 0,05 %	Si (livre)	< 0,1 %
Al	< 0,05 %	Área _{específica}	11,0 – 13,0 m ² /g
Ca	< 0,01 %	ρ _{verde}	1,55 – 1,75 g.cm ⁻³

O CTR foi calcinado em 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de uma hora, para obtenção dos óxidos de terras raras (OTR). As reações de oxidação que ocorrem durante a calcinação são usuais para obtenção de óxidos a partir de carbonatos, hidróxidos, sulfatos e nitretos⁷⁶. Em geral, a reação produz um óxido e um produto volátil. A composição química do OTR usado neste trabalho está listada⁷⁷ na Tabela 3.2. A análise semiquantitativa de impurezas detectou a presença de³⁴: 0,7 Ca; 0,5 Ni; 0,3 Mn; 0,3 Mg; < 0,15 Zn; < 0,15 P; 0,1 Cr; 0,08 Al; 0,07 Si; 0,04 Pb; < 0,01 Fe (% em massa).

TABELA 3.2 Composição química do pó do OTR.

Composto químico	Quantidade(% massa)
Y ₂ O ₃	75,88
Dy ₂ O ₃	12,10
Er ₂ O ₃	4,04
Ho ₂ O ₃	1,94
Tb ₄ O ₇	1,32
Yb ₂ O ₃	0,97
Gd ₂ O ₃	0,86
Ce ₂ O ₃	0,46
Tm ₂ O ₃	0,32
Nd ₂ O ₃	0,21
Sm ₂ O ₃	0,19
Lu ₂ O ₃	0,08
Eu ₂ O ₃	0,01

FONTE: ⁷⁷.

3.1 Proporção entre aditivos

Na literatura, para sinterização cerâmicas à base de SiC, há diferentes valores de razão (em massa) entre alumina e ítria⁽⁴⁻¹⁹⁾, e geralmente tem como objetivo^{4,6,7,9-12,16-19,51} a formação de Y₃Al₅O₁₂ (YAG), que é a fase eutética com a menor temperatura de fusão (aproximadamente 1760°C)¹⁶. Há trabalhos, em que é usado proporção entre SiC (cerca de 74 % em massa) e estes aditivos para formação de 20 % (em volume) YAG^{4,8,12,18}.

A Tabela 3.3 apresenta as três composições estudadas neste trabalho. Inicialmente, foram escolhidas e testadas as proporções entre aditivos 2:1 (A70) e 1:1 (A80). A composição A70 possui um excesso proporcional de alumina para compensar uma possível perda de massa maior da alumina em relação ao OTR, durante a sinterização (segundo van Dijen & Mayer¹⁵, do ponto de vista termodinâmico, sob as condições de sinterização de SiC, os óxidos de terras raras parecem mais estável em relação à alumina); e a proporção entre SiC e aditivos com a finalidade de formar cerca de 20 % em volume de fase secundária de mistura de óxidos de alumínio e terras raras, equivalente ao YAG. A composição A80 possui a proporção entre alumina e ítria (~76 % em massa no OTR) próxima à composição eutética do YAG. Como a cerâmica A80 apresentou melhor resultado de massa específica relativa que a A70, no ensaio preliminar em sinterização convencional, uma outra amostra (A90) com quantidade menor de aditivo foi escolhida para o estudo junto com a A70 e A80.

TABELA 3.3 Porcentagem das composições das amostras.

Amostra	Porcentagem em massa (%)		
	SiC	Al ₂ O ₃	OTR
A70	70	20	10
A80	80	10	10
A90	90	5	5

3.2 Sinterização convencional

Os pós foram misturados em moinho de alta energia (SPEX) durante 1 hora para homogeneizar e diminuir o tamanho das partículas⁷⁸. O porta-amostra do moinho é de aço e as esferas de alumina. A seguir, os pós foram peneirados e compactados em uma prensa uniaxial na temperatura ambiente. O molde foi revestido com estearina para evitar o atrito do pó com as paredes da matriz cilíndrica (15 mm de diâmetro interno) durante o processo de compactação. A pressão uniaxial aplicada foi de 40 MPa⁵². As amostras na forma de pastilhas foram submetidas a prensagem isostática na temperatura ambiente com tensão de 300 MPa, para melhorar as propriedades dos compactados.^{52,77} As amostras compactadas foram colocadas dentro de um cadinho de grafite e cobertas

com uma camada de pó (na proporção 1:1 em massa) de SiC e de nitreto de boro (BN), composição similar à usada em nitreto de silício^{77,79}. O cadinho foi fechado e o material levado para sinterização. As condições de sinterização foram⁸⁰: atmosfera de argônio de 1 atm, taxa de aquecimento de 20°C/min até 1000°C e 10°C/min de 1000 a 2000°C, patamar de 30 minutos na temperatura final de 2000°C.

3.3 Sinterização por prensagem a quente

Dois requisitos podem reduzir a temperatura de sinterização: a presença de aditivos para formação de fase líquida durante a sinterização e a pressão aplicada sobre a amostra. A pressão aplicada ajuda a melhorar a densificação e as propriedades mecânicas do material, reduzindo a quantidade de fase vítrea nos contornos de grão, em relação à sinterização convencional.

As três composições dos pós foram também sinterizadas por prensagem a quente, seguindo o mesmo modo de preparação da amostra do item anterior até a compactação por prensagem isostática a frio, diferindo apenas no diâmetro do molde (24 mm). A seguir, as amostras compactadas foram colocadas dentro de uma matriz de grafite apropriada, revestida internamente com uma solução de BN diluído em álcool, para evitar adesão da amostra na matriz. O ensaio de prensagem a quente ocorreu em atmosfera de argônio, pressão de 20 MPa, taxa de aquecimento de 20°C/min até 1800°C²⁶ e patamar na temperatura final de 30 minutos. O equipamento utilizado é constituído de forno resistivo, prensa de alimentação hidráulica, sistema controle de temperatura (pirômetro óptico), pressão e deslocamento e sistema de bomba de vácuo (240 Vac – 60 Hz – 1 pH – 20 kVA - Thermal Technology).

Tanto a sinterização convencional quanto por prensagem a quente foram efetuadas em fornos da AMR/IAE/CTA.

3.4 Caracterização

3.4.1 Massa específica

Há várias definições e cálculos para se obter a massa específica de um material. A massa específica geométrica leva em conta a massa e as dimensões físicas do corpo-de-prova. A massa específica aparente quantifica os poros fechados. A massa específica volumétrica considera tanto os poros fechados como os abertos⁸¹. As duas últimas podem ser calculadas pelo princípio de Arquimedes. A maioria dos trabalhos recentes de cerâmicas à base de SiC, nos quais é feito o cálculo experimental da massa específica em corpo sólido sinterizado, utiliza o princípio de Arquimedes^{13,16,23-26,28,49,61}. A técnica é mais precisa que a calculada geometricamente, por considerar o corpo como um todo, enquanto que a geométrica consideraria menos pontos de medida e implicaria no erro em considerar o corpo perfeitamente geométrico⁸¹. As definições aritméticas de cada massa são dadas por:

- Massa específica geométrica (ρ_G):

$$\rho_G = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

em que m: massa; V: volume calculado pelos parâmetros geométricos do material.

- Massa específica aparente (ρ_A):

$$\rho_A = \frac{m_s}{m_s - m_i} \cdot \rho_L \quad (3.2)$$

- Massa específica volumétrica (ρ_V):

$$\rho_V = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho_L \quad (3.3)$$

em que m_s : massa seca; m_i : imersa; m_u : úmida e ρ_L : massa específica do líquido na temperatura de medição.

A massa específica real ou teórica pode ser usada como parâmetro de comparação para a massa específica relativa. No caso da massa específica real, tem sido utilizada a técnica de picnometria de hélio. Para esta técnica o material a ser analisado deve ser cominuído a fim de se obter o pó. As moléculas de hélio são bem pequenas e conseguem cobrir toda a área superficial do pó. Conhecendo-se a massa utilizada na análise, pode ser determinada a massa específica real do material⁸¹. Neste trabalho, a massa específica real de cada composição foi medida nos pós, antes de sinterizá-los por picnometria de hélio (Picnômetro Multivolume 1305 – Micromeritics). Os valores de massa específica das amostras sinterizadas foram determinados pelo princípio de Arquimedes (ASTM-C 20-87), usando os valores de massa específica volumétrica (Equação 3.3) por ser uma técnica de medição mais precisa⁸¹, para efeito de comparação com o valor de massa específica real. A massa específica geométrica é usada apenas para amostras compactadas, antes da sinterização.

3.4.2 Difratomia de raios X

As análises de difratometria de raios X foram feitas no equipamento da Philips (X'Pert – PW1380) com as seguintes configurações: tubo de anodo de cobre, filtro de níquel, velocidade de varredura 0,02 %/s. As amostras em pó foram compactadas, as sinterizadas foram retificadas e polidas, e as que sofreram fluência foram analisadas sem tratamento especial, apenas foi diminuído o tamanho da fenda do feixe de raios X para melhorar o foco e reduzir o ruído. Os picos difratados⁸² foram comparados com dados das fichas compiladas pela JCPDS-ICDD (*“Joint Committee on Powder Diffraction Data – International Centre for Diffraction Data”*).

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A imagem em microscopia eletrônica de varredura produzida pelos elétrons secundários e retroespalhados pode oferecer dois tipos de informação diferentes. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da amostra, enquanto os elétrons retroespalhados são capazes de fornecer informações qualitativas quanto à composição da amostra, pelo contraste devido à variação de número atômico, tornando possível a identificação de fases com composições químicas diferentes presentes na amostra⁸³.

Neste trabalho, as superfícies polidas das amostras sinterizadas foram obtidas pelo seguinte processo de preparação: inicialmente, retificadas em disco diamantado; depois submetidas a desbaste com lixas de SiC, usando água como lubrificante; a seguir, polida com pasta de diamante. As seções fraturadas (na direção transversal) e superfícies de fluência dispensaram recobrimento de camada condutora, porque o microscópio (LEO – 435 VPi) pode trabalhar com pressão variável e sob baixo vácuo.

3.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste em um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas encerradas em uma coluna com uma pressão de cerca de 10^{-5} Torr, cuja tensão de aceleração pode variar de 100 a 1000 kV⁸⁴.

As amostras para MET foram preparadas pelo método convencional: cortadas na forma de disco de 3 mm de diâmetro, desbastadas e polidas nas duas faces até atingir espessura de cerca de 100 μm , em seguida passadas por um processo de afinamento (“*dimpler*”) e finalmente o desbaste com canhão iônico para obtenção de uma área fina para observação no MET.

O MET pode gerar dois tipos de informação sobre a amostra: imagem ampliada e padrão de difração de elétrons. A imagem ampliada pode ser formada tanto pelo feixe transmitido como por algum feixe difratado.

Na técnica de campo claro, a imagem é formada pelo feixe transmitido, enquanto que na de campo escuro, a imagem é formada por um feixe difratado. Primeiro, a área a ser difratada é selecionada e obtém-se o padrão de difração. No padrão, o eixo óptico e o feixe transmitido estão centralizados na abertura da objetiva. Desloca-se a abertura da objetiva para um dos feixes difratados e alteram-se as condições do equipamento para a operação no modo de campo escuro⁸⁴.

A visualização de amostras foi feita no equipamento da JEOL JEM 200C. A análise de difração de elétrons foi feita com a ajuda do programa DIFPAT, que foi criado por Graham Carpenter e Laris Benkin no “*Metalurgical Laboratory-CANMET*” (Ottawa-

Canadá). Através desse programa, sabendo-se o ângulo formado entre planos, o tipo e a constante de rede do material, podem ser determinados os valores de (hkl), referentes a cada ponto do padrão de difração e do eixo do feixe incidente.

3.4.5 Dureza e tenacidade à fratura

Os ensaios de dureza e tenacidade à fratura foram efetuados em amostras polidas, e as impressões nas suas superfícies foram obtidas pelo método de impressão Vickers (Digital microhardness tester – FM – Future Tech) com penetrador de diamante de 136° e carga de 1 kgf.

3.4.6 Fluência

O equipamento de fluência (Figura 3.2) é composto de dois fornos tubulares (EDG F-1500), projetados para operar em modo contínuo até 1450°C com incerteza de $\pm 2^\circ\text{C}$,⁷⁹ acoplados à máquina de ensaios universal (EMEC – type G65-0,5 ton). Este aparelho já foi utilizado em trabalhos anteriores^{36,79} e os procedimentos seguiram as normas ASTM E-139 (ensaio de fluência convencional) e ASTM E9-87 (ensaio de compressão). Ele é composto essencialmente de uma alavanca inter-resistente que, no ponto de resistência, multiplica por 10 a força aplicada (carga) no ponto de potência⁷⁹. No ponto de resistência, essa força é transmitida ao corpo-de-prova, por meio de uma barra cilíndrica móvel de SiC, que a comprime contra outra barra concêntrica de SiC, fixa na parte inferior do equipamento. O forno possui dispositivos que permitem seu deslocamento vertical ao longo da coluna, possibilitando a inserção e remoção da amostra, além de melhor ajuste na posição do corpo-de-prova, em relação à zona útil do forno.

A deformação da amostra por fluência compressiva provoca deslocamentos verticais do ponto de resistência. Este deslocamento é registrado por um transdutor LVDT (Schlumberger – DG 5.0) com sensibilidade de 53,18 mV/V/mm, acoplado ao ponto de resistência, na parte superior do equipamento. Os sinais obtidos são transmitidos a um coletor e decodificados por meio de um programa (Antares-BSW) que registra os dados de ensaio, em intervalos de tempo de um minuto. As temperaturas reais de ensaio de

fluência foram medidas pelo termopar (de platina) colocado perto da amostra, junto à barra inferior.

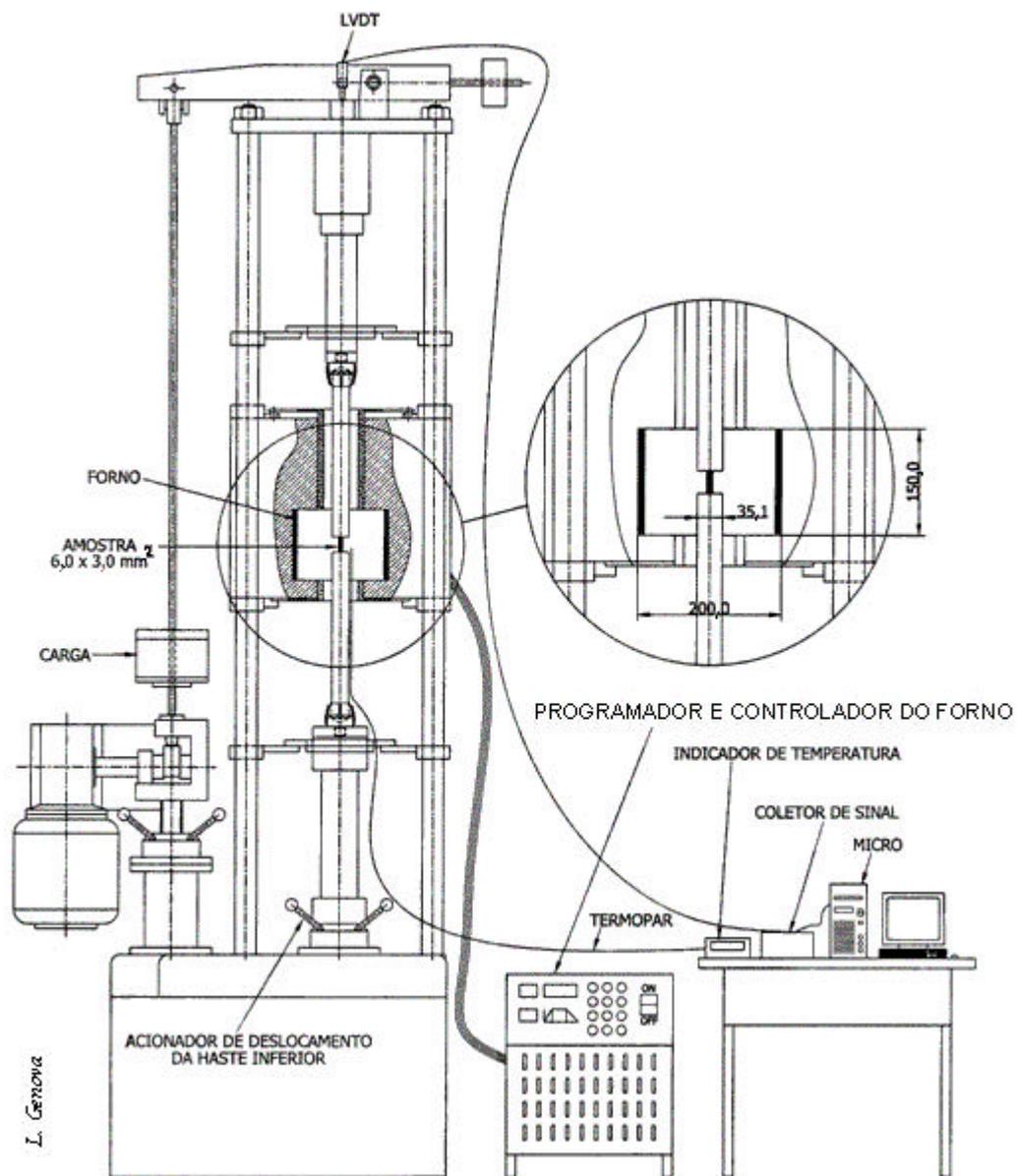


FIGURA 3.2 Esquema do equipamento de fluência.

A cerâmica A90 foi submetida a nove ensaios com as seguintes tensões e temperaturas: 200, 250 e 300 MPa em 1300°C; 150, 200 e 250 MPa em 1350 e 1400°C. Para fins de comparação, foram feitos quatro ensaios com a A70: 200 e 300 MPa em 1300°C, e 200 MPa em 1350 e 1400°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min da temperatura ambiente até 1000°C e de 5°C/min até a temperatura de ensaio, com patamar de 72 horas.

A preparação dos corpos-de-prova para ensaios de fluência foi a seguinte: as amostras cilíndricas prensadas a quente foram cortadas em forma de paralelepípedos (de aproximadamente 3 x 3 x 6 mm³) e retificadas, visando à obtenção de melhor paralelismo entre as faces³⁶. As amostras foram medidas com micrômetro antes de cada ensaio. As superfícies das barras de SiC foram revestidas com BN diluído em álcool para evitar que o corpo-de-prova aderisse à superfície durante o ensaio.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos pós precursores

As análises de difração de raios X dos pós precursores mostraram que o pó de SiC (Figura 4.1) possui as fases cristalinas α e β . Os politipos do SiC apresentam os principais picos de difração muito próximos uns dos outros por possuírem distâncias interplanares atômicas com valores bem próximos. O que diferencia um do outro é a seqüência de empilhamento das camadas atômicas, por isso os picos mais importantes dos politipos geralmente ficam sobrepostos. Os picos menos intensos são mais isolados, mas nem sempre a quantidade presente na amostra de um determinado politipo na amostra permite que os picos menos intensos sejam detectados pelo equipamento. A amostra apresenta picos bem intensos da cristalina fase β , apresentando picos da fase α , que está em menor quantidade (2,8 %, conforme informação do fabricante - Tabela 3.1).

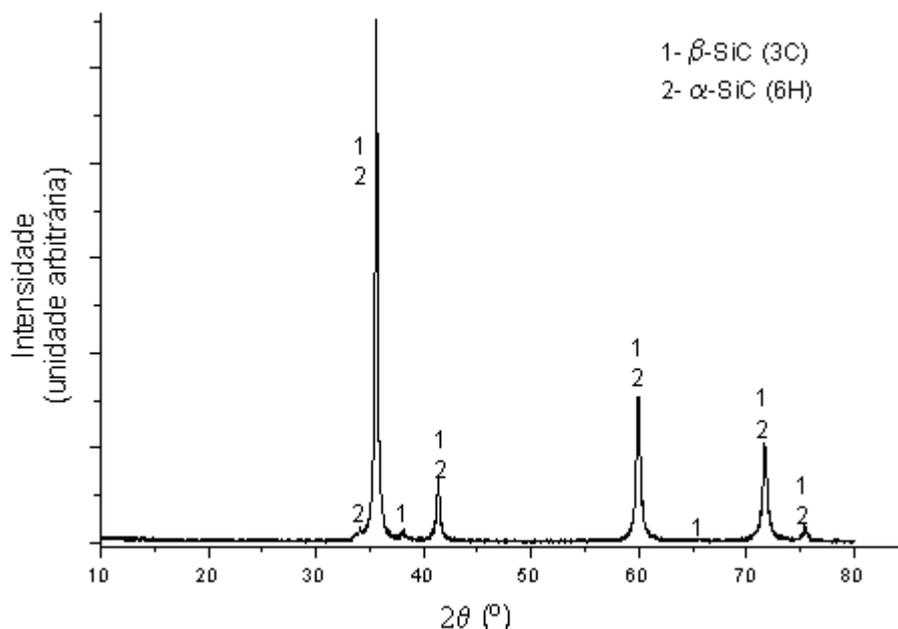


FIGURA 4.1 - Difratograma de raios X do pó de SiC.

Conforme pode ser observado pelo difratograma de raios X, o pó de alumina mostrou possuir apenas a fase cristalina α , que é a mais comum e estável entre os óxidos de alumínio (Figura 4.2). Pode ser observado também que os picos de difração de raios X são bem estreitos, indicando boa cristalinidade do pó analisado. Não foi detectada a presença de outras fases cristalinas.

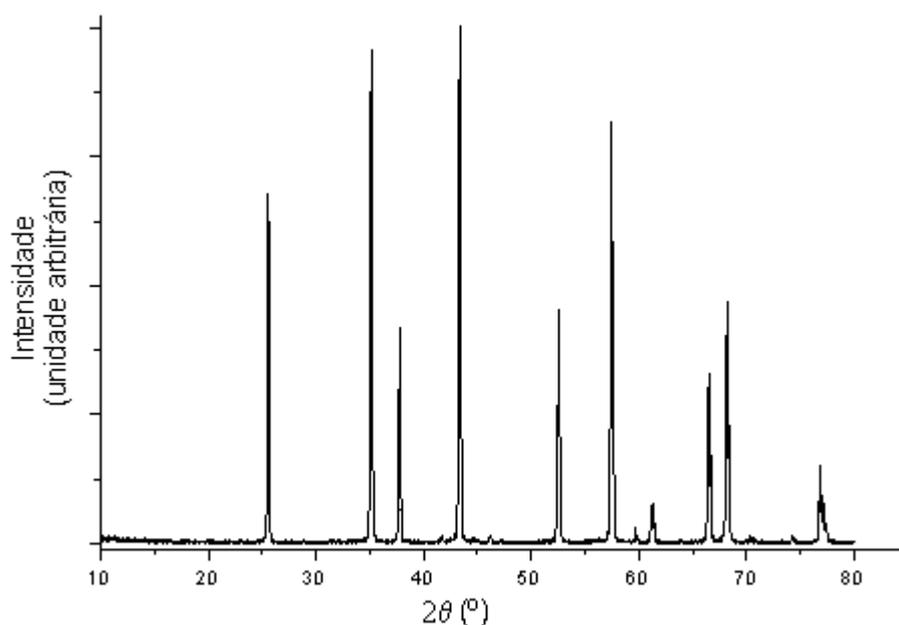


FIGURA 4.2 - Difratograma de raios X do pó de alumina, onde todos os picos presentes são referente à fase de α -alumina.

No difratograma do pó calcinado de concentrado de terras raras (Figura 4.3), podem ser observadas as fases cristalinas de óxidos de terras raras, como ítria, disprósia e érbia. A disprósia e a érbia, que são as duas maiores concentrações depois da ítria, localizam-se à esquerda (no gráfico, linha verde) e à direita (rosa) dos picos da ítria (preta), respectivamente. Há uma sobreposição de picos de difração dos óxidos, porque eles possuem a mesma estrutura cristalina (cúbica) e valência, além de raios iônicos próximos, resultando em parâmetros de rede e intensidade relativa dos picos de difração de raios X praticamente idênticos. Os raios iônicos e a valência são 0,104 nm (Er^{3+}),

0,106 nm (Y^{3+}) e 0,107 nm (Dy^{3+}).⁸⁵ Apenas um pico de menor intensidade (entre 31 e 32°) apresenta as linhas referentes à érbia e à disprósia.

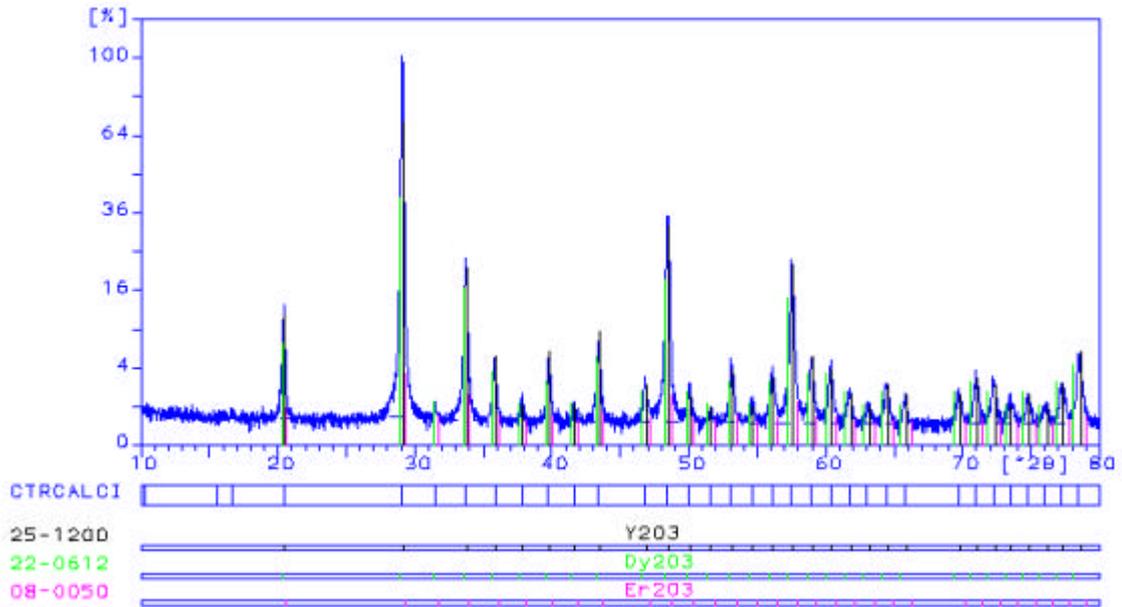


FIGURA 4.3 - Difratoograma de raios X do pó de concentrado de terras raras calcinado.

O nitreto de boro usado como cama de pó durante a sinterização convencional possui, além do BN, traços de óxido de boro (Figura 4.4).

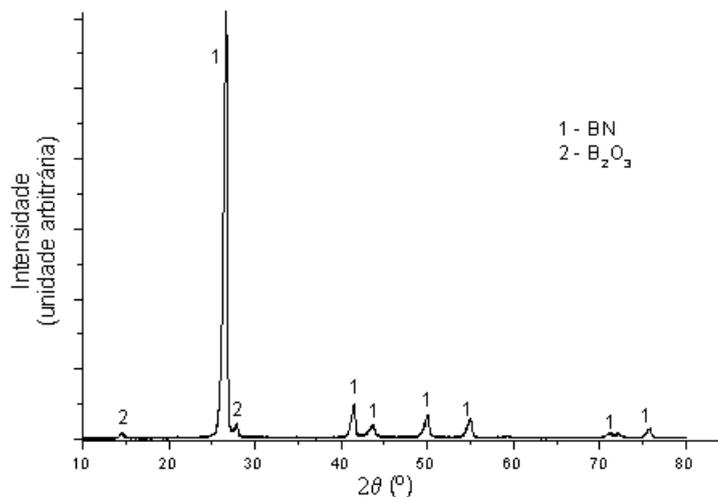


FIGURA 4.4 - Difratoograma de raios X do pó de BN.

A Figura 4.5 apresenta os difratogramas de raios X das misturas dos pós precursores (SiC + Al₂O₃ + OTR) após a homogeneização mecânica em moinho de alta energia. Os picos possuem coerência entre as intensidades relativas de cada fase em função da quantidade de cada componente na mistura.

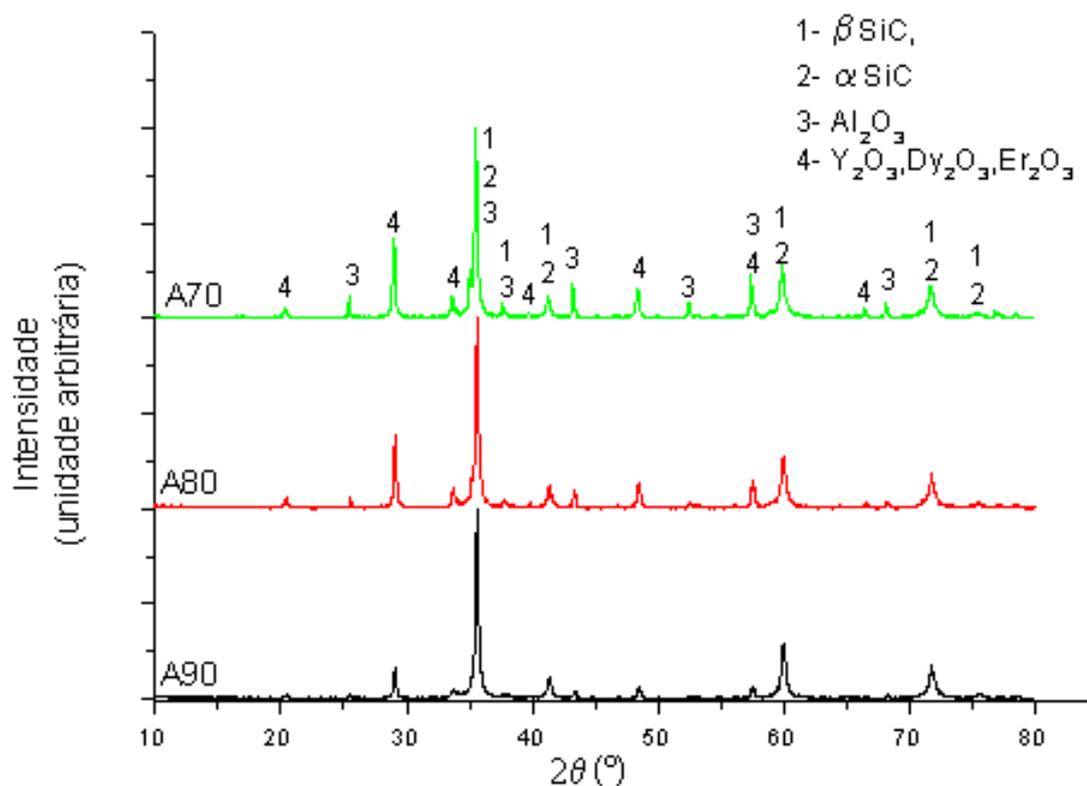


FIGURA 4.5 - Difratogramas de raios X das misturas dos pós precursores.

As massas específicas das composições dos pós foram obtidas pela técnica de picnometria de hélio. Estes valores de massa específica real estão listados na Tabela 4.1 e são usados como parâmetro de comparação com os valores após sinterização.

TABELA 4.1 - Massa específica real dos pós.

Amostra	$\rho_{\text{Real}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$
A70	$3,45 \pm 0,02$
A80	$3,29 \pm 0,02$
A90	$3,19 \pm 0,01$

4.2 Caracterização das cerâmicas obtidas por sinterização convencional

Na Tabela 4.2, a massa específica a verde (ρ_{verde}) medida pelos parâmetros geométricos, a massa específica da amostra sinterizadas (ρ_{sint}) determinada pelo método de Arquimedes, a massa específica relativa (ρ_{rel}) e perda de massa (ρ_{m}). O valor de ρ_{rel} é em relação ao de massa específica real (Tabela 4.1). As cerâmicas A80 e A90 apresentam bons resultados em comparação ao valor de massa específica real e a A70 possui valor inferior.

TABELA 4.2 - Valores de massas específica e relativa - sinterização convencional.

Amostra	ρ_{verde} (g.cm^{-3})	ρ_{rel} (%)	ρ_{sint} (g.cm^{-3})	ρ_{rel} (%)	ρ_{m} (%)
A70	$2,16 \pm 0,02$	62,6	$3,10 \pm 0,02$	89,9	- 8,7
A80	$2,13 \pm 0,02$	64,8	$3,20 \pm 0,02$	97,3	- 5,2
A90	$1,99 \pm 0,02$	62,3	$3,09 \pm 0,02$	96,9	- 4,2

Os difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas, com as superfícies retificadas e polidas, são apresentados na Figura 4.6. A cerâmica A70 apresenta as fases cristalinas α e β SiC, e picos com intensidades menores da fase cristalina YAG ($\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$). A cerâmica A80 possui as mesmas fases que a A70, porém com intensidades maiores dos picos de YAG. A cerâmica A90 apresenta, além dessas fases (α e β -SiC e YAG), a fase YAM ($\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$) e uma intensidade maior dos picos da fase α -SiC. Por outro lado, as fases equivalentes contendo disprosio e érbio (ou qualquer outro elemento químico de terra rara da Tabela 3.2), no lugar de ítrio, podem estar presentes em menores quantidades nas mesmas posições dos picos do YAG e YAM. Analisando a intensidade relativa dos picos de SiC e das fases formadas pelos aditivos, a cerâmica A70 apresenta poucos picos representativos de fases cristalinas secundárias, em relação às cerâmicas A80 e A90. O valor de perda de massa da cerâmica A70 (Tabela 4.2) pode ser uma das causas, devido a uma das possíveis reações apresentadas no item 2.5.

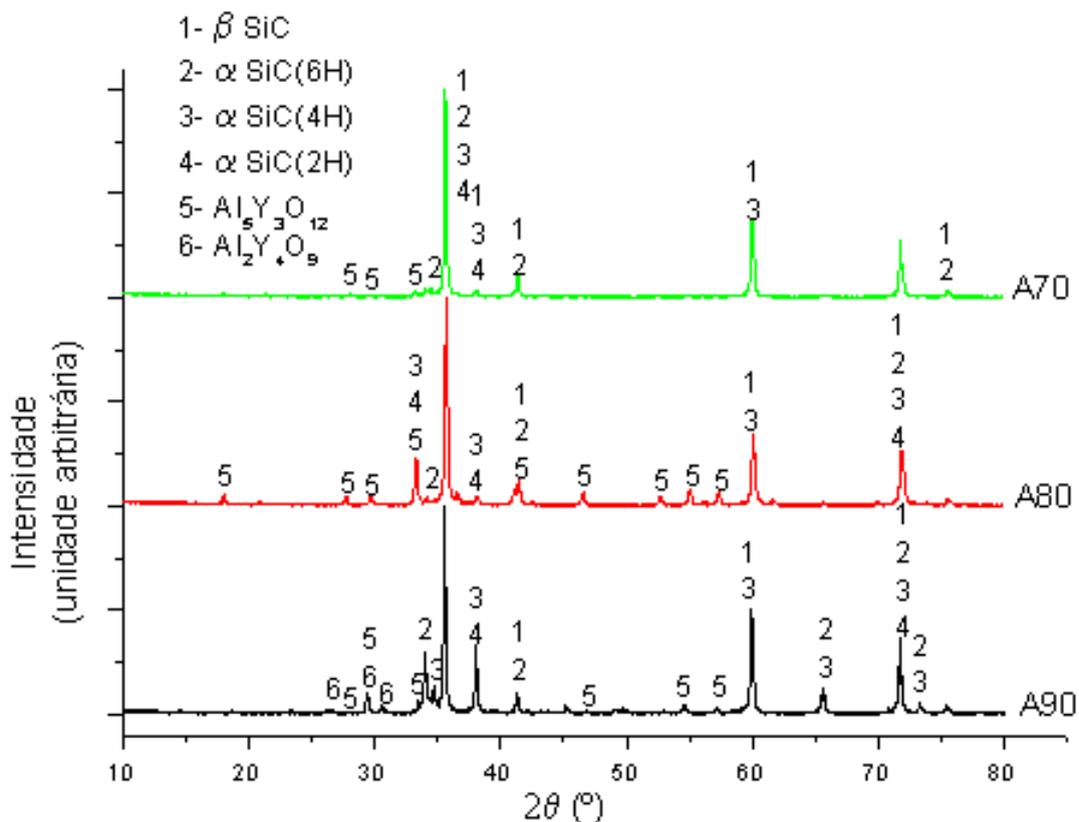


FIGURA 4.6 - Difratoogramas de raios X das cerâmicas submetidas à sinterização convencional em 2000°C.

A Figura 4.7 mostra as micrografias obtidas por MEV, pela técnica de elétrons retroespalhados, na mesma superfície polida (analisada anteriormente por difração de raios X) das cerâmicas sinterizadas. Observa-se o contraste gerado pela diferença de número atômico da composição química das amostras: a parte mais escura é a matriz de SiC e a mais clara, a fase secundária formada pela reação de alumina com a ítria (e outros óxidos metálicos de terras raras presentes em menor %). Os metais de terras raras são responsáveis pelo tom mais claro. A cerâmica A70 apresenta uma estrutura heterogênea com muitas regiões de fase secundária (parte mais clara), que indica a presença de compostos químicos formados por reação com a participação dos aditivos. A cerâmica A80 também é heterogênea, possuindo um número menor de regiões da fase formada pelos aditivos, em relação à A70. A cerâmica A90 apresenta uma distribuição

mais homogênea, a distribuição da fase secundária é mais dispersa e com tamanhos menores. Visualmente, as micrografias estão coerentes com as quantidades iniciais de aditivos, que leva a supor que a fase secundária na A70 esteja amorfa, pois a proporcionalidade não é observada no difratograma (Figura 4.6).

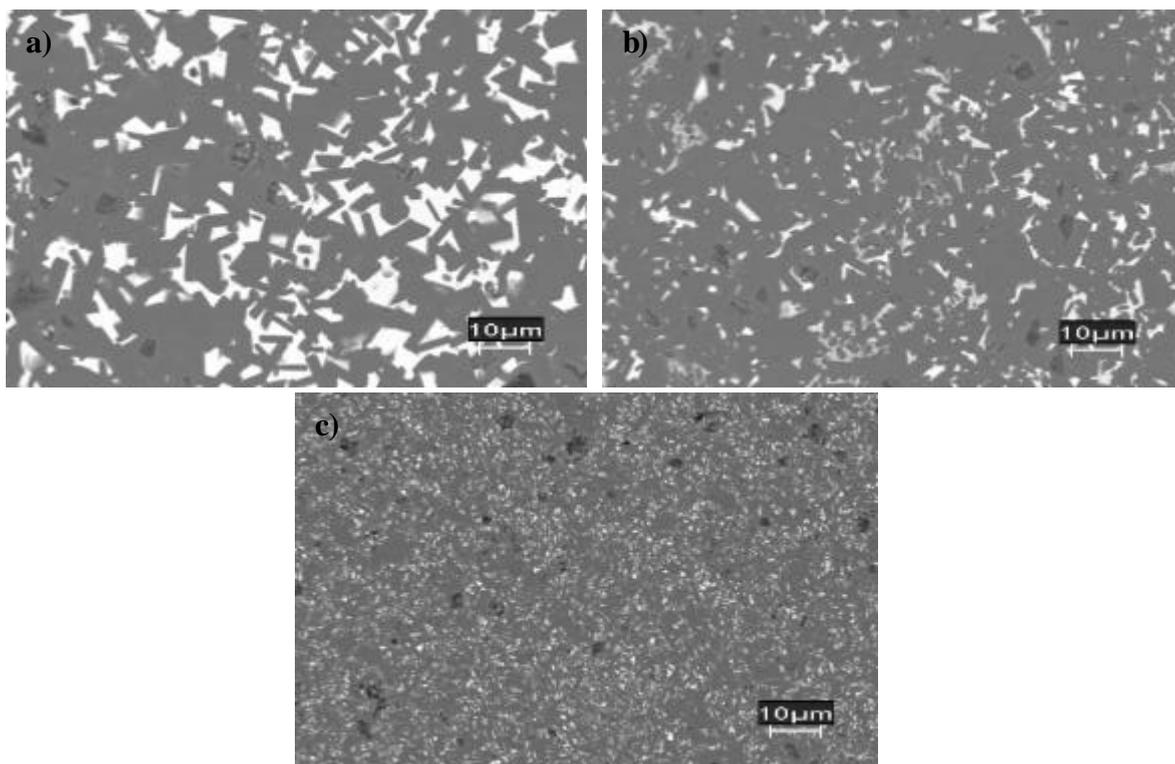


FIGURA 4.7 - Micrografias obtidas por MEV, apresentando a imagem de (elétrons retroespalhados) da superfície polida: a) A70; b) A80; c) A90.

Observando a seção fraturada na transversal da cerâmica A70 (Figura 4.8), notam-se grãos (a) com diversos tamanhos e em (b), detalhes das faces de um grão.

A Figura 4.9 apresenta (a) os grãos e (b) a distribuição da fase secundária de mesma região da cerâmica A70. Em (b) pelos elétrons retroespalhados, o tom cinza é do SiC e o mais claro do YAG. O YAG está aderido às superfícies dos grãos de SiC.

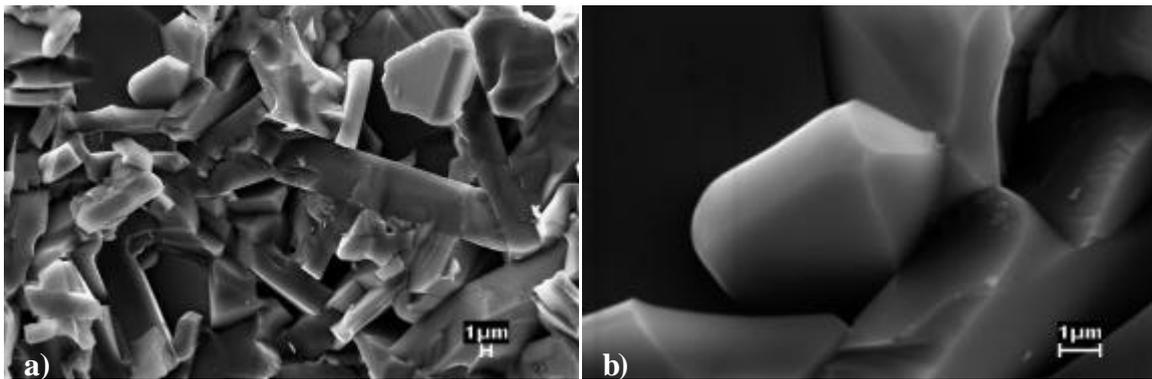


FIGURA 4.8 - Micrografias obtidas por MEV da cerâmica A70 (elétrons secundários): a) grãos; b) detalhes das faces de um grão.

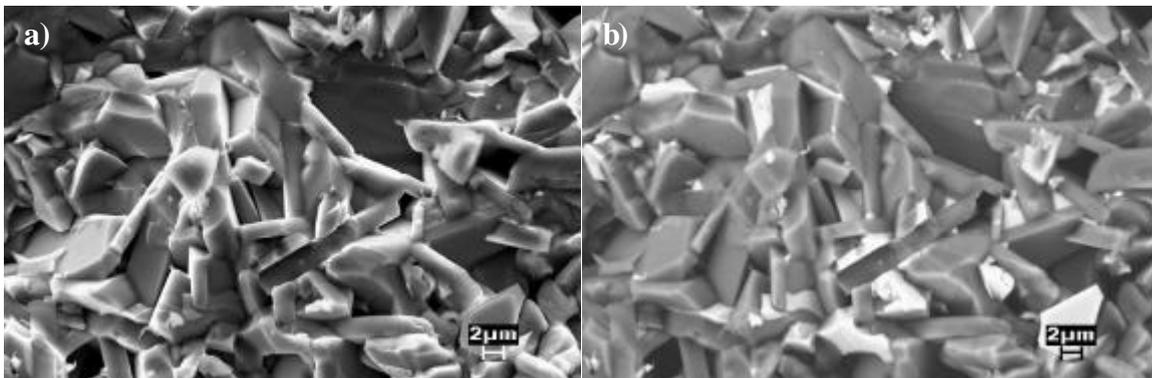


FIGURA 4.9 - Micrografias obtidas por MEV da cerâmica A70: a) grãos (elétrons secundários); b) fase secundária (elétrons retroespalhados).

Na cerâmica A70, pode ser vista a microestrutura de grão de SiC do tipo “core-rim” (Figura 4.10). A parte central é o “core” (mais escura) e a periferia, “rim” (mais clara). Este tipo de microestrutura está associado ao mecanismo de solução-reprecipitação, que ocorre em sinterização via fase líquida, em que grãos menores de SiC são dissolvidos no líquido formado pelos aditivos e se reprecipitam ao redor de grãos maiores^{15,86}. Segundo essa teoria, o grão final deve possuir na composição da borda uma pequena porcentagem residual de ítria e alumina. Talvez pela maior porcentagem de aditivo, conseqüentemente maior formação de fase vítrea durante a sinterização tenha

favorecido dissolução de grãos de SiC e a visualização mais explícita desse tipo de microestrutura em relação às outras duas amostras.

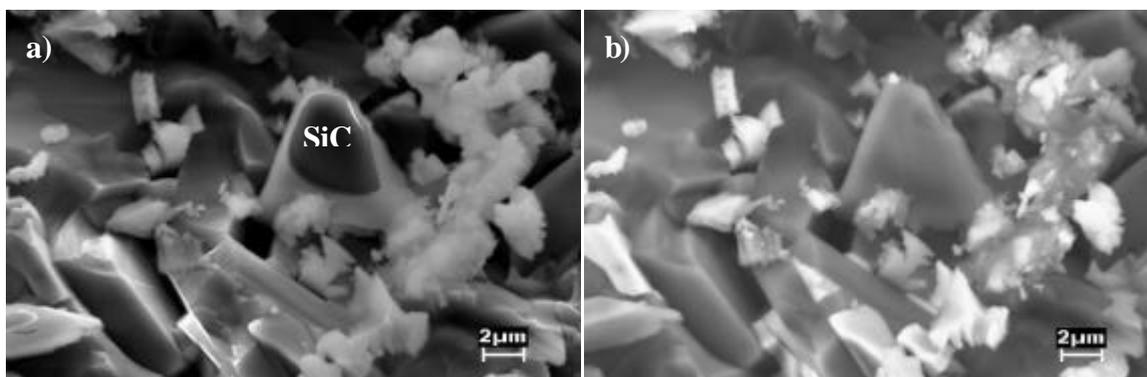


FIGURA 4.10 - Micrografias obtidas por MEV da cerâmica A70, apresentando grão de SiC do tipo ‘core-rim’: a) elétrons secundários e b) retroespalhados.

A microestrutura da cerâmica A80 (Figura 4.11) também apresenta (a) grãos de diferentes tamanhos e formatos, e pode ser observado (b) detalhe de um grão bem mais alongado que os vizinhos, da ordem de dezenas de μm . Este tipo de grão anormalmente largo pode aparecer em cerâmicas sinterizadas sob atmosfera de argônio¹¹. Em (c), observa-se clivagem em um grão mais alongado. A clivagem pode ocorrer no grão cristalino de SiC, devido aos politipos serem formados por empilhamento de camadas atômicas. A ligação entre as camadas é regida pela força de Van der Waals, que é muito mais fraca que a de ligação covalente, por isso cliva com maior facilidade, em determinadas direções. Uma fase secundária, formada pelos aditivos, pode ser vista entre grãos de SiC, na forma de um filme de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ de espessura, na superfície apresentada na Figura 4.12.

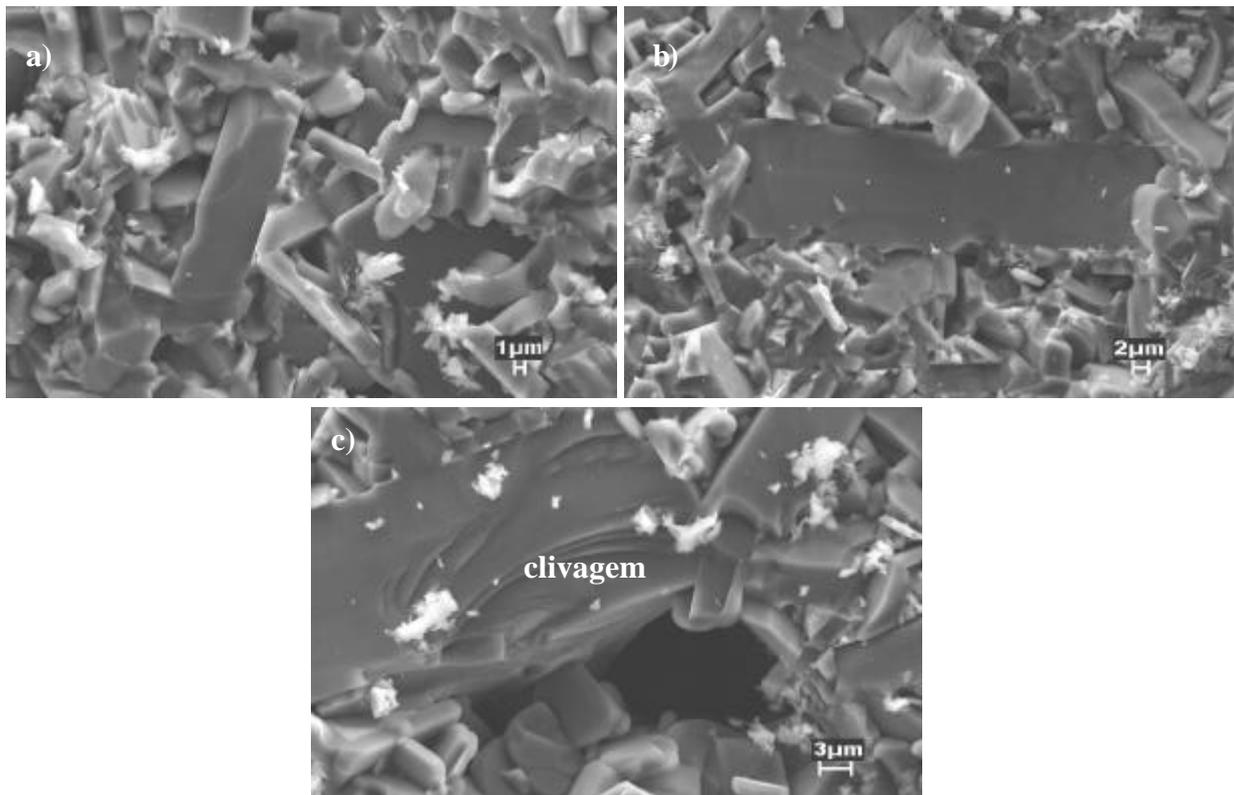


FIGURA 4.11 - Micrografias obtidas por MEV (elétrons secundários) da superfície fraturada da cerâmica A80: a) grãos de diversos tamanhos; b) grão alongado; c) clivagem.

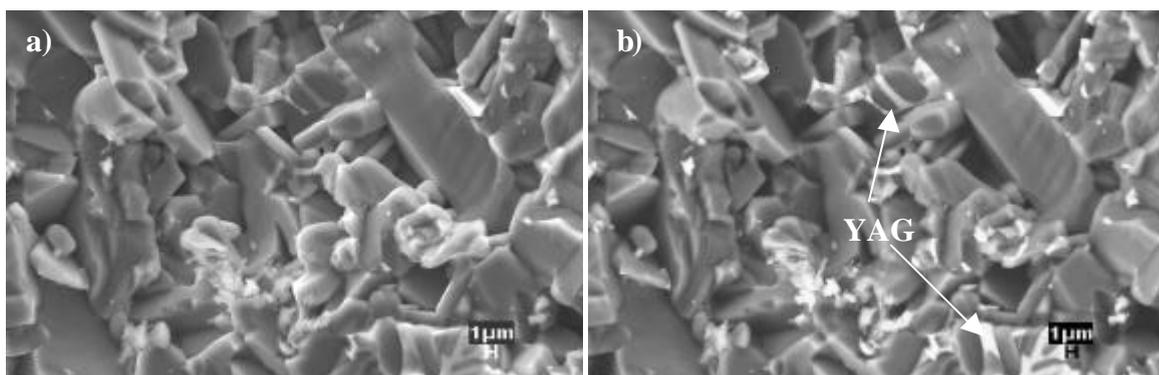


FIGURA 4.12 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada da cerâmica A80: a) grãos (elétrons secundários); b) YAG (elétrons retroespalhados).

A Figura 4.13 apresenta a superfície de fratura (na seção transversal) da cerâmica A90. Na borda da amostra (a, b), os grãos são menores, e no centro, há grãos alongados e poros (c, d).

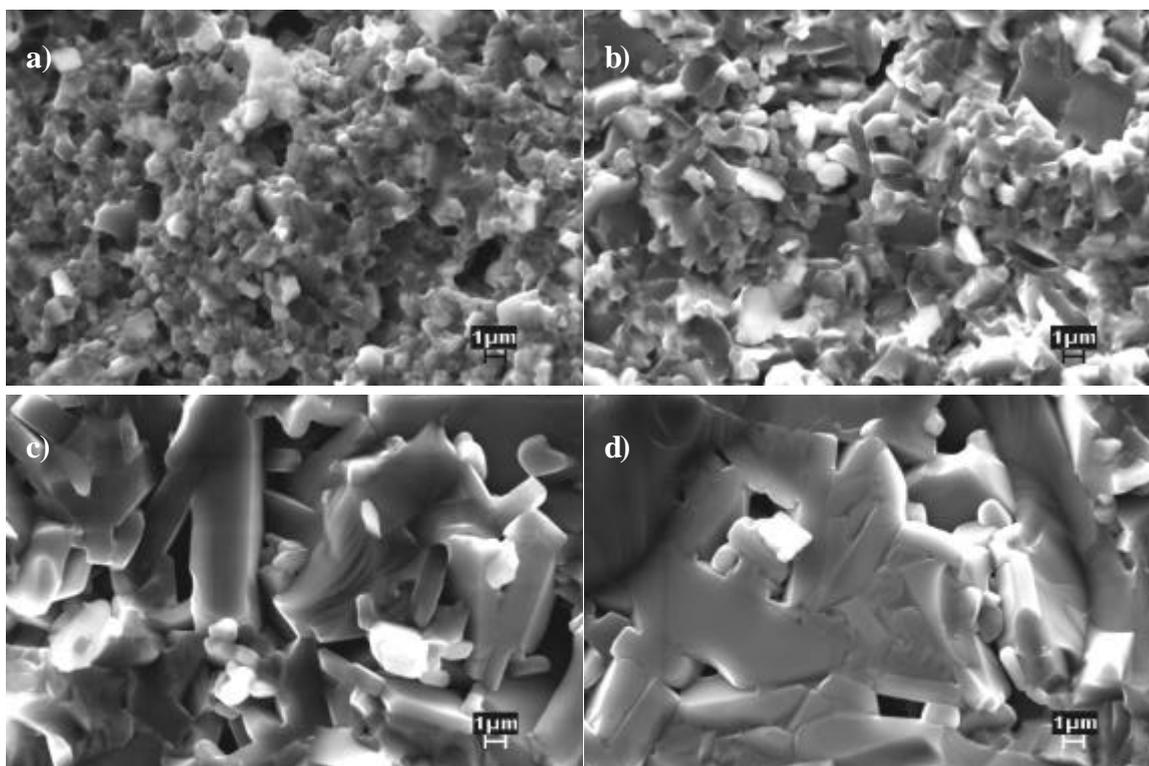


FIGURA 4.13 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada da cerâmica A90 (elétrons secundários): a) e b) borda; c) e d) centro.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas obtidas por sinterização convencional. A cerâmica A80 apresenta maiores valores para ambos os parâmetros. Isto se deve, em parte, à melhor densificação da amostra (Tabela 4.2), em relação às outras. A cerâmica A90 possui heterogeneidades na microestrutura da borda em relação ao centro e a existência de poros entre os grãos de SiC, o que evidencia que a fase secundária parece ser insuficiente para preencher todos os contornos de grão, ou uma dificuldade de difusão da mesma para o preenchimento destes contornos durante a sinterização. Comparando com os dados da literatura (Tabela

2.2), apesar de apresentarem massa específica relativa um pouco inferior (Tabela 4.2), as amostras possuem valores superiores de dureza e tenacidade à fratura.

TABELA 4.3 - Valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura das cerâmicas obtidas por sinterização convencional.

Amostra	ρ_{rel} (%)	Hv (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
A70	89,9	18,6 ± 0,1	4,78 ± 0,07
A80	97,3	20,9 ± 0,2	4,91 ± 0,07
A90	96,9	19,6 ± 0,2	4,82 ± 0,07

A fase amorfa e porosidade prejudicam as propriedades mecânicas do material, principalmente em altas temperaturas, como é o caso da fluência. A aplicação de pressão sobre as amostras, durante a sinterização, pode ajudar a difusão da fase líquida formada pelos aditivos para melhor preenchimento dos contornos de grão, melhorando a densificação do material.

4.3 Caracterização das cerâmicas obtidas por sinterização por prensagem a quente

Os valores de massa específica são apresentados na

Amostra	ρ_{sint} (G.Cm-3)	ρ_{rel} (%)
---------	------------------------	------------------

TABELA 4.4. Todas as amostras obtiveram bons resultados de massa específica

A70	3,25 ± 0,02	94,2
A80	3,23 ± 0,02	98,2
A90	3,18 ± 0,02	99,7

relativa. Comparando com os obtidos por sinterização convencional (Tabela 4.2), a cerâmica A90 apresenta melhor valor de massa específica relativa, atingindo quase 100 %; a A80 apresenta pequena melhora, porém seu resultado anterior (97,3 %) já é bem expressivo; a A70 apresenta um valor maior em relação à cerâmica de mesma composição submetida à sinterização convencional.

TABELA 4.4 Valores de massas específicas das cerâmicas sinterizadas por prensagem a quente em 1800°C.

Amostra	$\rho_{\text{sint}}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{rel}}(\%)$
A70	$3,25 \pm 0,02$	94,2
A80	$3,23 \pm 0,02$	98,2
A90	$3,18 \pm 0,02$	99,7

Na Figura 4.14, são apresentados os difratogramas de raios X das superfícies retificadas e polidas das amostras conformadas e sinterizadas por prensagem a quente. As fases cristalinas presentes nas cerâmicas sinterizadas foram α e β SiC, mais uma fase cristalina intermediária YAG ($\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$) e cristobalita (SiO_2). A cerâmica A70 apresenta ainda picos referentes à presença de alumina, provavelmente por possuir uma maior quantidade proporcional de Al_2O_3 em sua composição inicial.

As mesmas superfícies polidas das cerâmicas são apresentadas na Figura 4.15. A fase secundária (parte mais clara) parece estar dispersa, sem grandes focos de aglomeração. O uso de pressão parece ter ajudado na difusão de fase líquida nas amostras, durante a sinterização. A cerâmica A90 apresenta uma superfície mais lisa e com buracos menores em relação às amostras A70 e A80. Estes buracos podem ser poros ou pequenos grãos arrancados durante o desbaste para polimento. As amostras possuem distribuição mais uniforme, em relação às obtidas por sinterização normal.

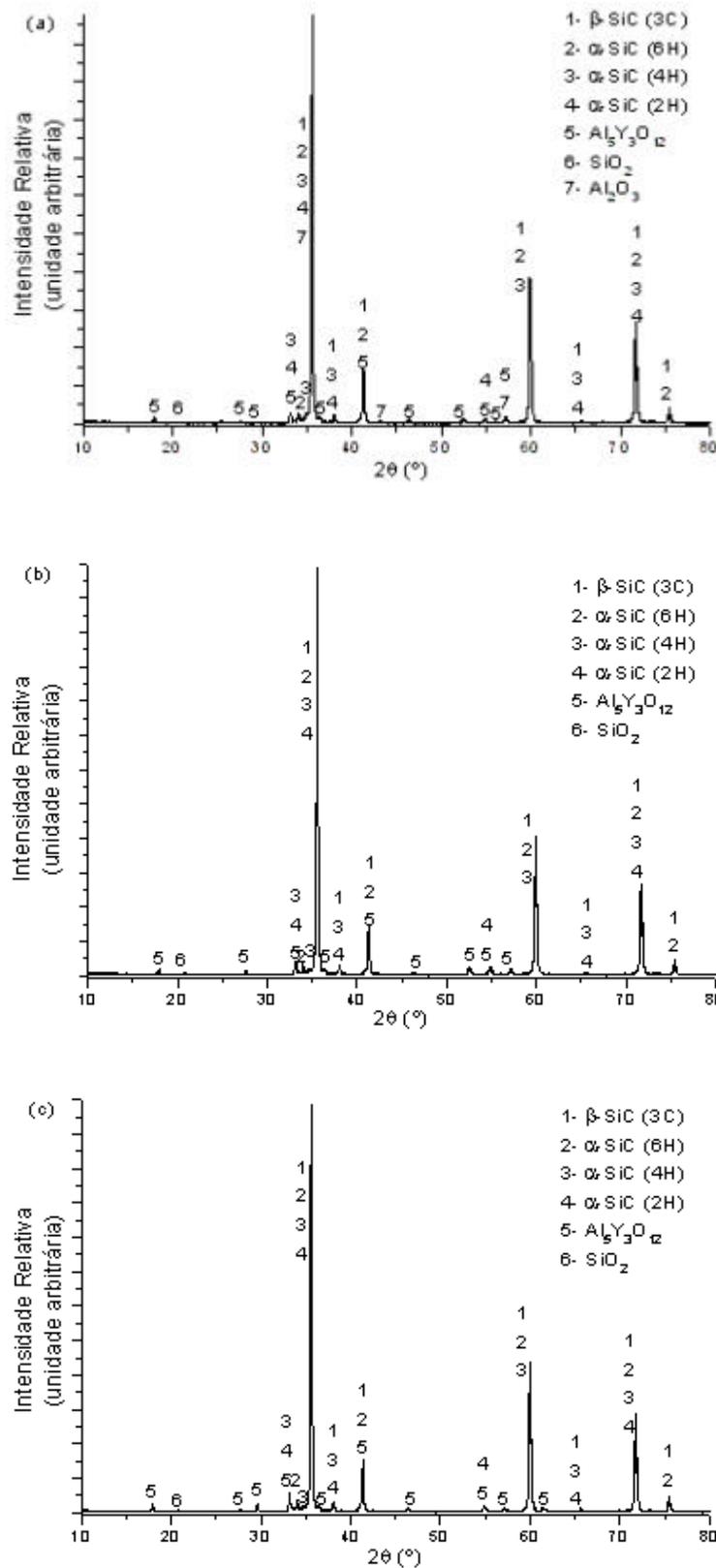


FIGURA 4.14 - Difratoformas de raios X das cerâmicas obtidas por prensagem a quente em 1800°C: a) A70; b) A80 e c) A90.

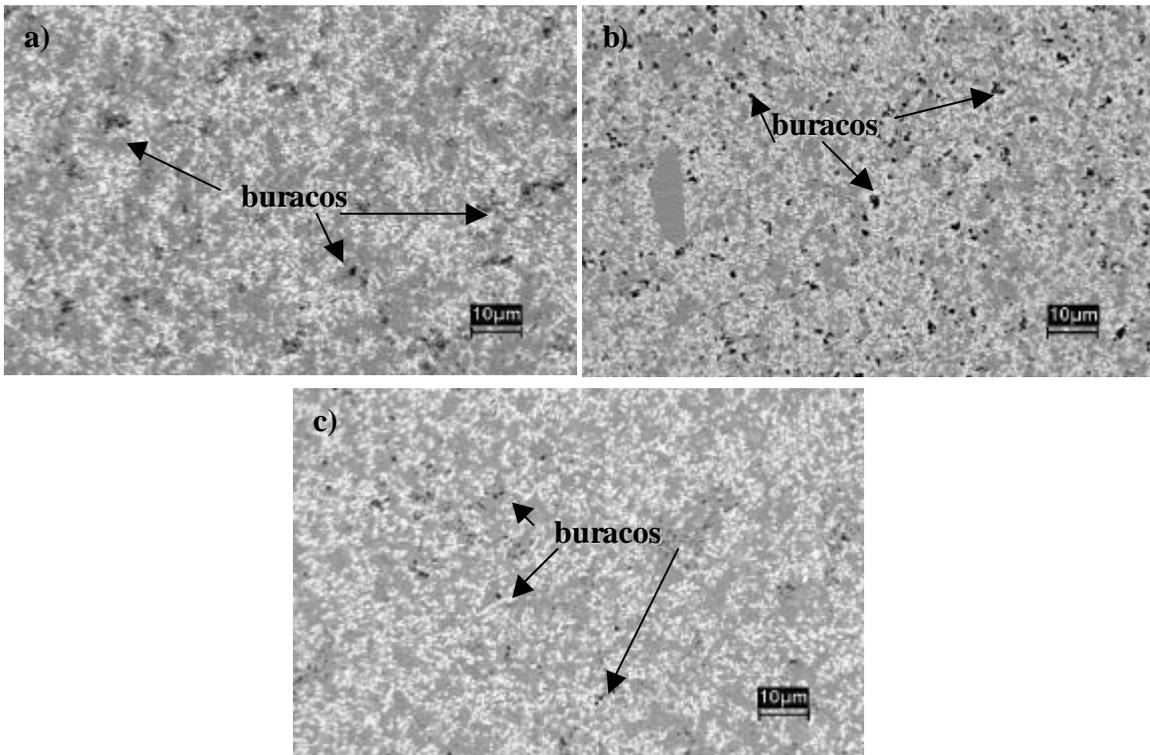


FIGURA 4.15 - Micrografias obtidas por MEV da superfície polida das cerâmicas sinterizadas por prensagem a quente (elétrons retroespalhados): a) A70; b) A80 e c) A90.

As microestruturas (Figura 4.16) da superfície de fratura (na seção transversal) das três cerâmicas são semelhantes, com grãos equiaxiais de tamanhos da ordem de grandeza micrométrica e uniformemente distribuídos. Qualitativamente, a cerâmica A70 apresenta tamanhos de grãos menores (a) em relação às outras (A80 e A90), que por sua vez possuem tamanhos de grãos similares (b; c). Este tipo de microestrutura é comum em cerâmicas obtidas por prensagem a quente, pois o uso de pressão e temperaturas simultaneamente pode inibir o crescimento de grão.

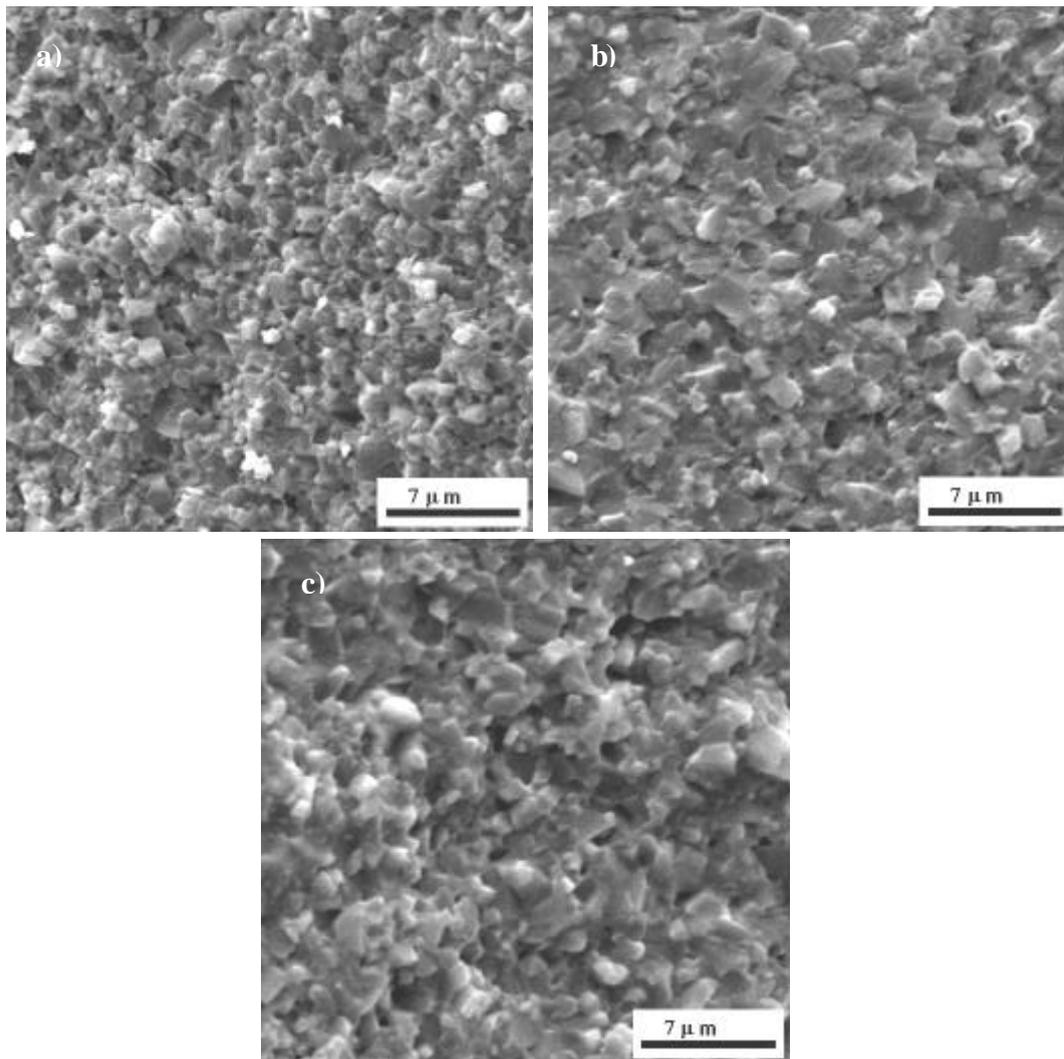


FIGURA 4.16 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies fraturadas na seção transversal das cerâmicas sinterizadas por prensagem a quente (elétrons secundários): a) A70; b) A80 e c) A90.

Os valores de dureza e tenacidade à fratura estão apresentados na Tabela 4.5. Eles são compatíveis e superiores aos encontrados na literatura (Tabela 2.2). Em relação às cerâmicas obtidas por sinterização convencional (Tabela 4.3), os valores de dureza aumentaram, mas os de tenacidade à fratura diminuíram.

TABELA 4.5 - Valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura por indentação Vickers para as cerâmicas sinterizadas por prensagem a quente.

Amostra	ρ_{rel} (%)	Hv (GPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
A70	94,2	22,7 ± 0,2	3,82 ± 0,05
A80	98,2	22,6 ± 0,2	2,93 ± 0,05
A90	99,7	23,4 ± 0,4	3,95 ± 0,07

Os resultados por DRX, MEV, dureza e tenacidade das três cerâmicas foram similares. Como a cerâmica A90 apresenta o melhor densificação, esta cerâmica foi escolhida para ser estudada mais detalhadamente pela técnica de MET e por fluência compressiva.

A microestrutura de grãos de SiC da A90 pode ser melhor observada por MET, pois esta técnica é capaz de fornecer resolução de imagem superior à obtida por MEV, que torna possível melhor visualização dos grãos e localização de fase secundária. Pela Figura 4.17 (imagem de campo claro), pode-se observar que a cerâmica apresenta grãos de diferentes formatos e tamanhos da ordem de grandeza micrométrica.

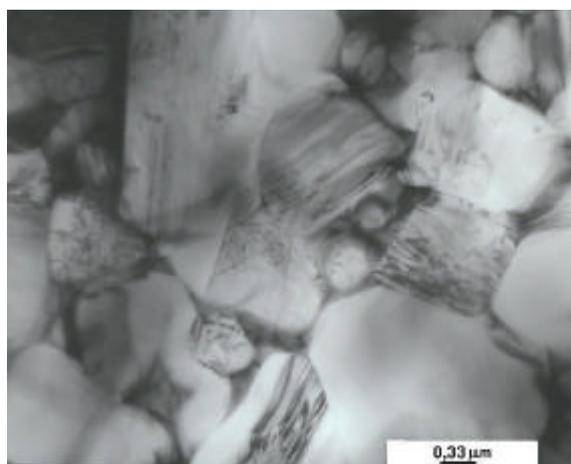


FIGURA 4.17 - Micrografia obtida por MET (imagem de campo claro), apresentando a microestrutura da cerâmica A90.

Na Figura 4.18, é apresentada a imagem obtida por MET de campos claro e escuro, ressaltando a região intergranular onde o YAG aparece cristalino. Com a informação do sistema cristalino do YAG (cúbico de corpo centrado e parâmetro de rede igual a 1,201 nm), o programa DIFPAT apresenta padrão correspondente ao YAG (d) e por comparação com o padrão produzido por difração de elétrons em área selecionada (c) correspondente à área indicada pela seta (a), pode ser confirmada a fase YAG. Pela análise das imagens de campo claro (a) e escuro (b), pode-se verificar que a fase líquida deve ter apresentado boa molhabilidade durante a sinterização e cristalizado a seguir. Isto pode ser observado pela imagem (b) produzida por um dos feixes difratados (campo escuro), em que ele aparece mais claro e brilhante, que sugere sua formação na região intergranular de SiC e difusão pelos contornos de grão, que pode ter contribuído para densificação do material.

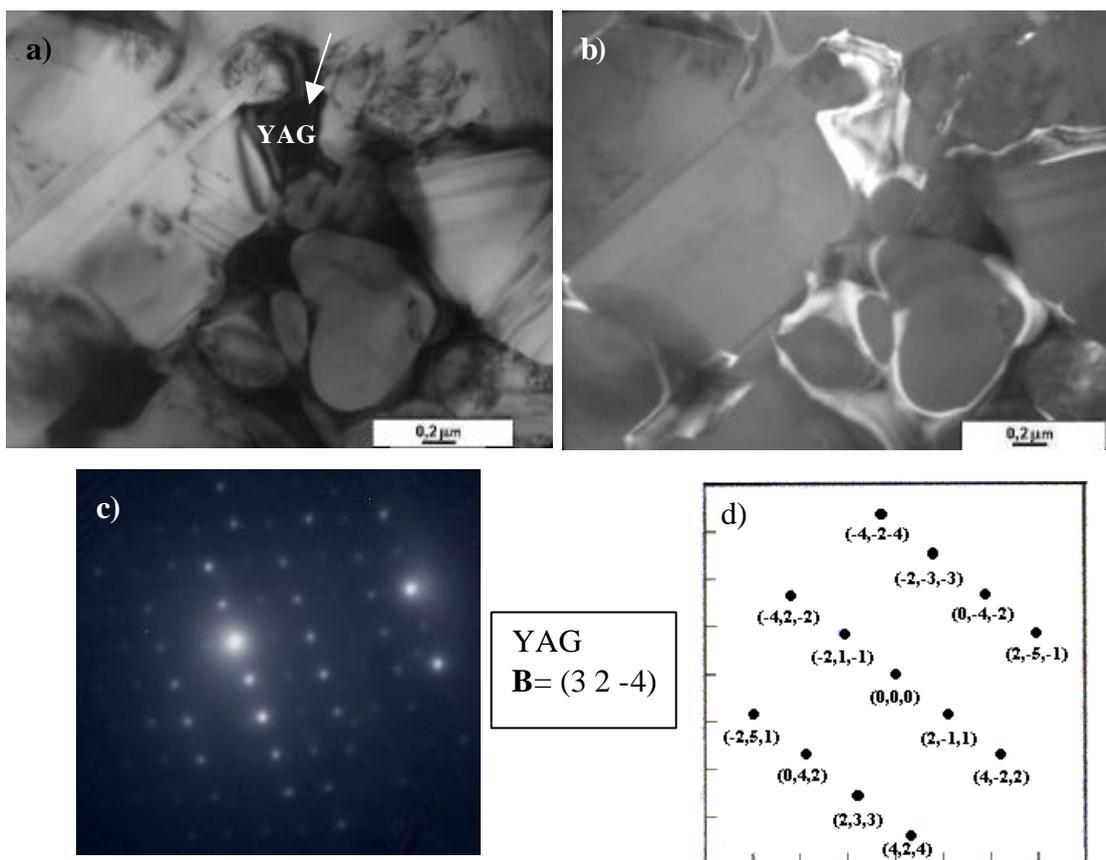


FIGURA 4.18 - Imagens obtidas por MET a) campo claro; b) campo escuro; c) difração de elétrons em área selecionada; d) padrão correspondente ao YAG (DIFPAT).

4.4 Comportamento em fluência

Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 1300, 1350 e 1400°C com variação de no máximo 2°C para cada temperatura e durante 72 horas. Inicialmente, foram feitos ensaios nas temperaturas supramencionadas com os mesmos valores de tensão de compressão (200, 250 e 300 MPa). Como os corpos-de-prova não resistiram à compressão sob tensão de 300 MPa, em 1350 e 1400°C, precisaram ser efetuados mais dois ensaios nas duas temperaturas com redução de tensão (150 MPa).

A cerâmica A90 foi submetida a nove ensaios com as seguintes tensões e temperaturas: 200, 250 e 300 MPa em 1300°C; 150, 200 e 250 MPa em 1350 e 1400°C. Para fins de comparação, foram feitos quatro ensaios de fluência com a cerâmica A70: 200 e 300 MPa em 1300°C, 200 MPa em 1350 e 1400°C.

4.4.1 Estudo da fluência nas cerâmicas A90

Na Tabela 4.6, estão listadas as taxas de deformação para cada temperatura e tensão, nas quais foram ensaiadas as cerâmicas A90. Os gráficos correspondentes são apresentados a seguir na Figura 4.19 (1300°C), Figura 4.20 (1350°C) e Figura 4.22 (1400°C). Os resultados estão compatíveis, em ordem de grandeza, com os de fluência em cerâmicas similares à base de SiC (10^{-9} a 10^{-8} s⁻¹)^{3,21}.

TABELA 4.6 - Valores de taxa de deformação em função da temperatura e tensão.

s (MPa)	des/dt (s ⁻¹)		
	1300°C	1350°C	1400°C
150	-	$(6,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$	$(8,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$
200	$(8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$	$(14,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$
250	$(11,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	$(6,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
300	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	-	-

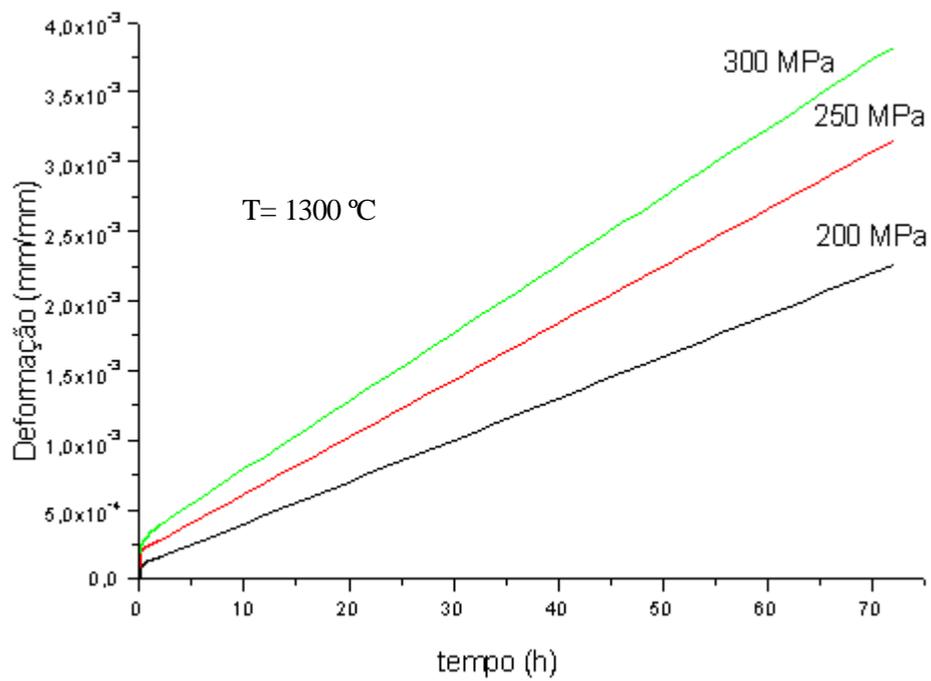


FIGURA 4.19 - Curvas da taxa de deformação em função do tempo e T = 1300°C.

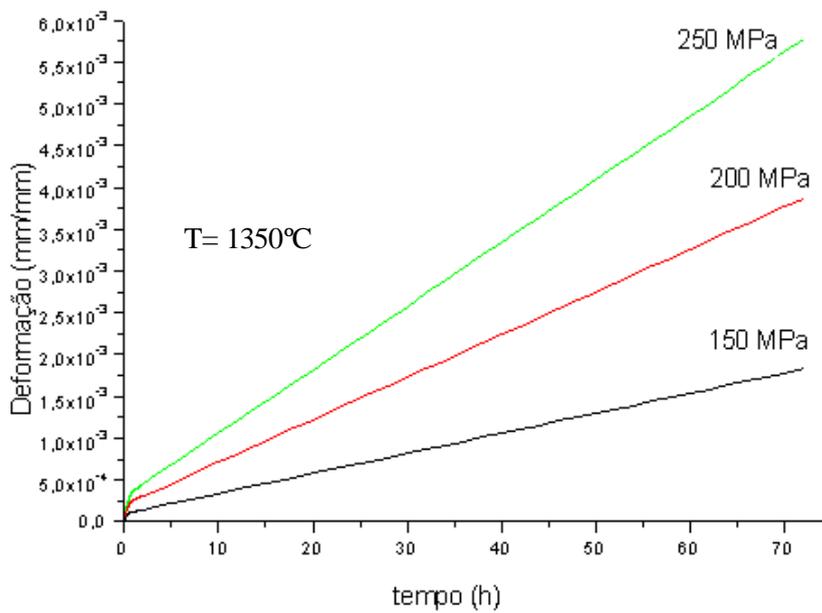


FIGURA 4.20 - Curvas da taxa de deformação em função do tempo e T = 1350°C.

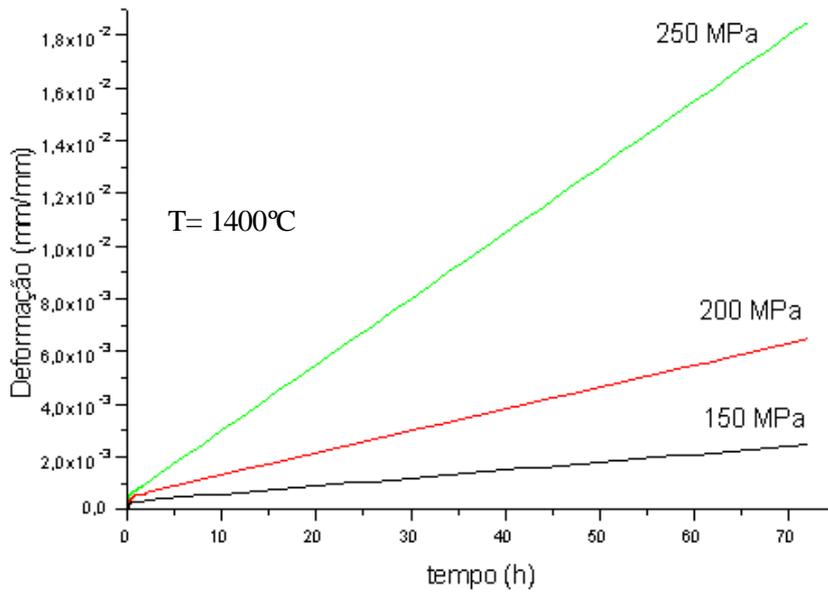


FIGURA 4.21 - Curvas da taxa de deformação em função do tempo e T = 1400°C.

Para a cerâmica A90, a energia de ativação (Q_c), pode ser determinada (Equação 2.18) pelo gráfico $\ln(\dot{\epsilon}_s/dt)$ em função do inverso da temperatura (Figura 4.22). A Tabela 4.7 apresenta os resultados correspondentes. Pode-se observar que Q_c cresce com o aumento da tensão aplicada (σ). Para o valor de tensão de 250 MPa, a incerteza do valor de Q_c é relativamente grande, pois a inclinação da curva tem um intervalo grande permitido de ajuste (Figura 4.22), devido à maior dispersão dos pontos.

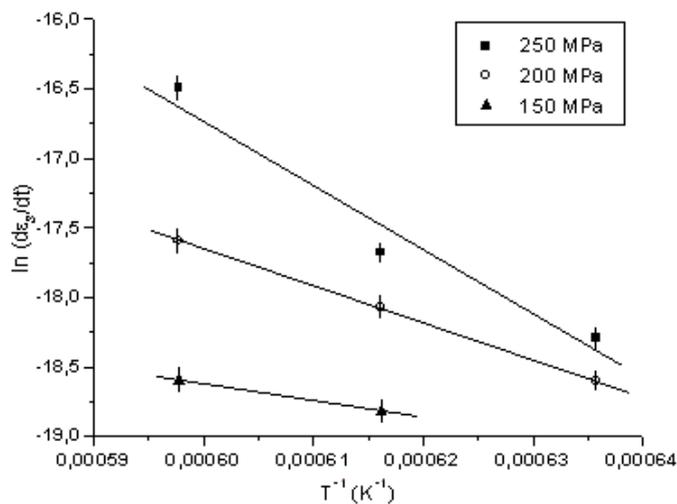


FIGURA 4.22 - Gráfico $\ln(\dot{\epsilon}_s/dt)$ em função de T^{-1} - cerâmica A90.

TABELA 4.7 - Valores de energia de ativação (Q_c) em função da tensão aplicada (σ).

s (MPa)	Q_c (kJ/mol)
150	101 ± 5
200	223 ± 12
250	390 ± 100

O expoente de tensão (n) pode ser determinado pelo gráfico \log da taxa de deformação em função da tensão aplicada (Equação 2.19). Os dados obtidos da amostra em estudo são apresentados na Figura 4.23 e os coeficientes correspondentes, estão listados na Tabela 4.8. Os resultados evidenciam que o expoente de tensão cresce com o aumento de temperatura.

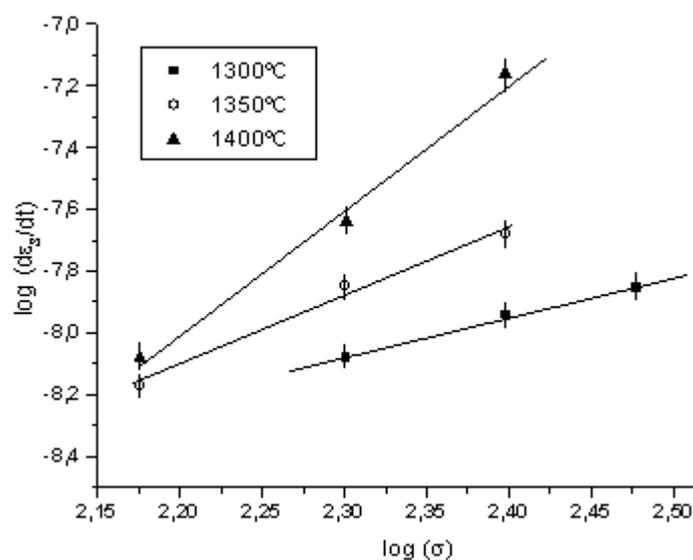


FIGURA 4.23 Gráfico $\log (de_s/dt)$ em função do $\log (\sigma)$ – A90.

TABELA 4.8 Valores do expoente de tensão em função da temperatura de fluência.

T _{fluência} (°C)	Expoente de tensão (n)
1300	1,22 ± 0,12
1350	2,27 ± 0,23
1400	4,12 ± 0,40

As Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam os difratogramas de raios X na superfície oxidada da cerâmica A90, após o ensaio de fluência, para duas amostras em cada temperatura. Essencialmente, as cerâmicas apresentam mesmas fases cristalinas, com orientação preferencial de crescimento de $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mulita, estrutura ortorrômbica) e diferem quanto à presença de planos de $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ortorrômbica) e detecção da alumina (romboédrica). O esforço mecânico de compressão aplicado durante o ensaio de fluência parece influenciar a orientação cristalográfica das fases cristalinas formadas. O pico de difração de raios X pronunciado corresponde ao plano cristalográfico (120) de $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ e o outro (240) é chamado de segunda ordem de (120), ou o seu respectivo paralelo, correspondendo aos ângulos de difração (2θ) iguais a $25,97^\circ$ e $53,46^\circ$, respectivamente. Os picos do SiC são predominantemente da fase β , e apresentam intensidade relativa bem abaixo da fase orientada $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$. Isto sugere que esta fase esteja encobrindo os picos do SiC, a fase principal da amostra. Segundo os dados da ficha 45-0043 (JCPDS-ICDD), a fase $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pode ser formada a partir da cristalização de fase vítrea, em temperaturas acima de 1200°C , da reação entre Al_2O_3 , SiO_2 e Y_2O_3 . A cristobalita (SiO_2 - tetragonal) foi detectada em todos os difratogramas analisados das cerâmicas após prensagem a quente (Figura 4.14). A sílica também pode ter sido formada pela oxidação do SiC, nas temperaturas de fluência (1300 , 1350 e 1400°C). Os picos de difração da fase $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ aparecem em determinados planos, mas não há uma relação clara com a temperatura ensaio ou com a tensão aplicada, quanto à direção de orientação dos planos, e nem sempre seguem a mesma orientação da camada de mulita.

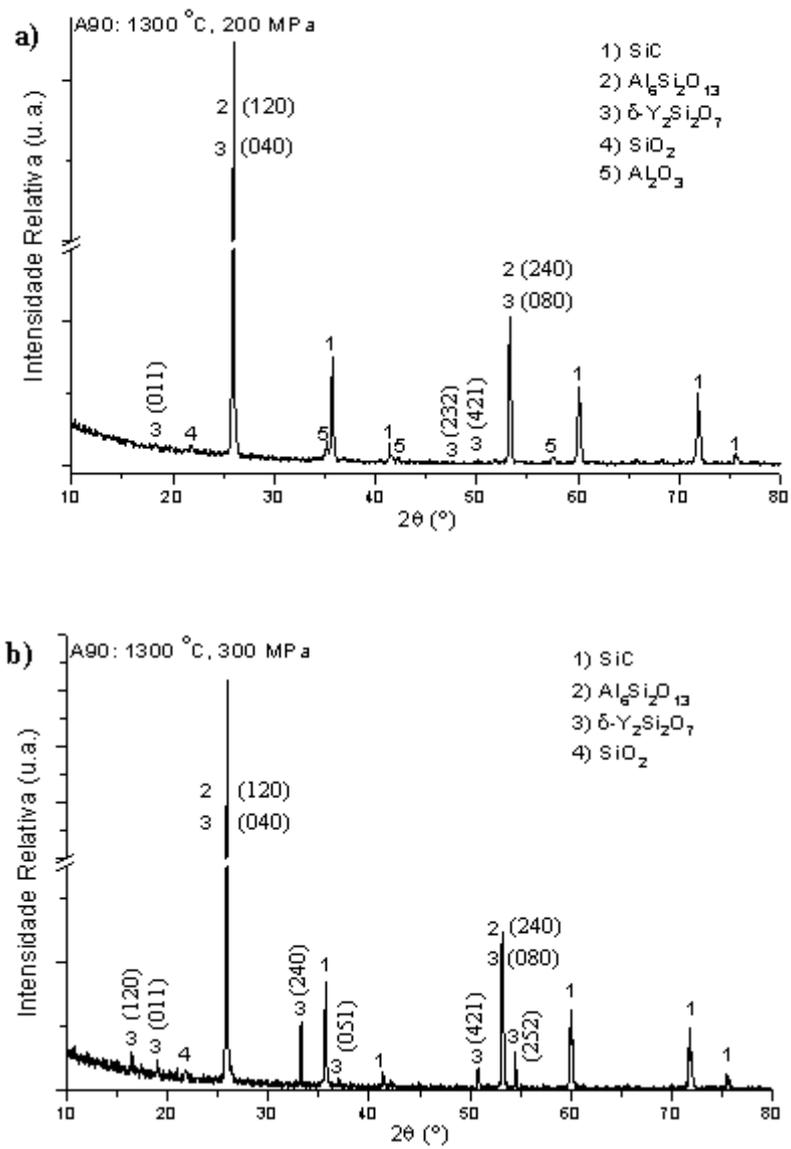


FIGURA 4.24 - Difratoformas de raios X, após o ensaio de fluência em 1300°C: a) 200; b) 300 MPa.

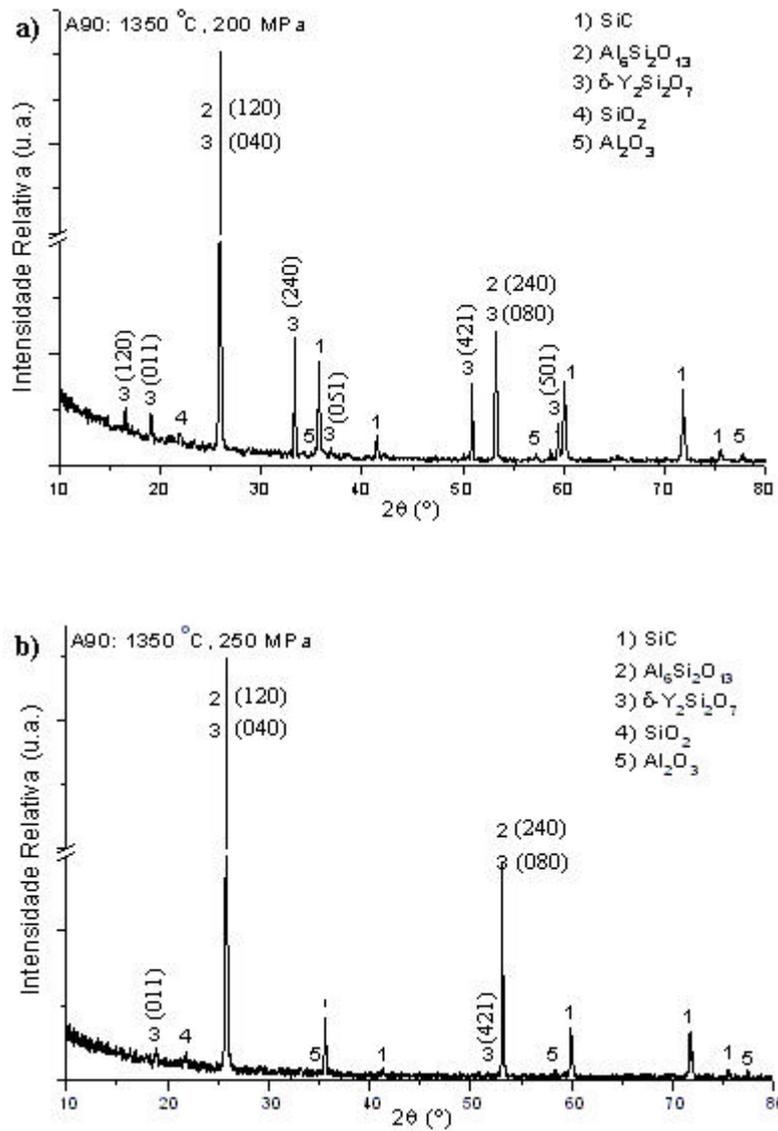


FIGURA 4.25 - Difratoogramas de raios X, após o ensaio de fluência em 1350°C: a) 200; b) 250 MPa.

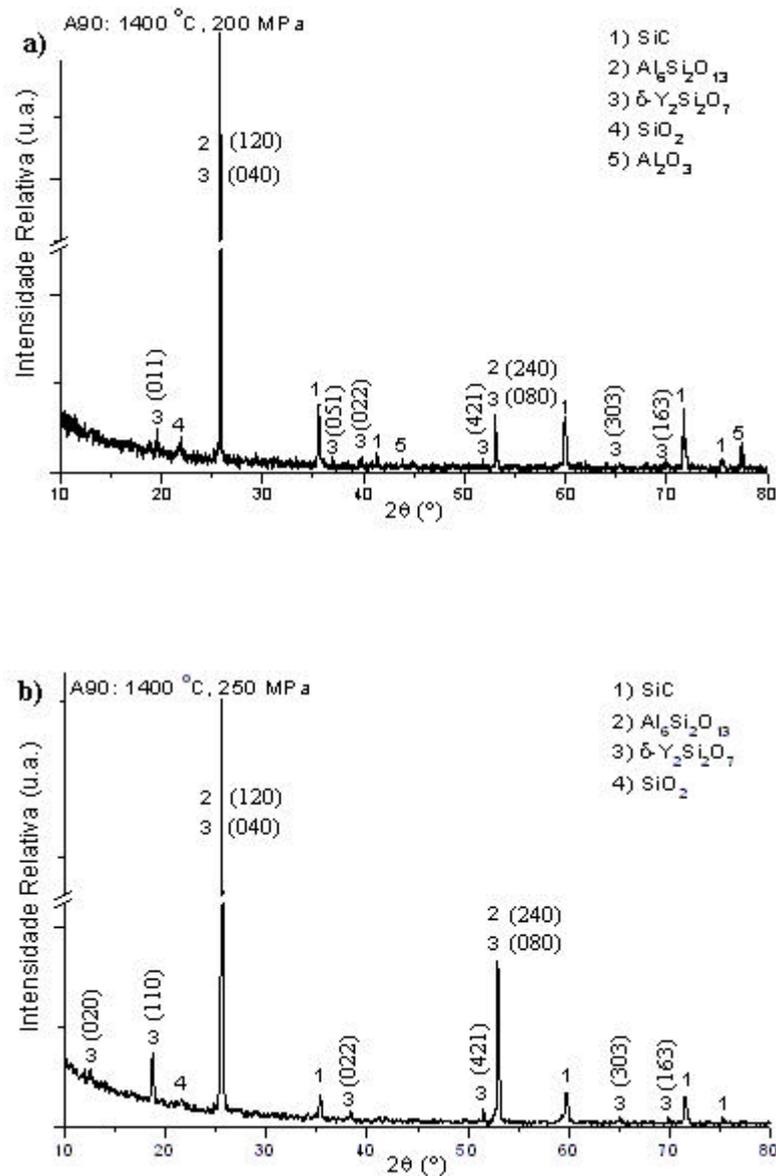


FIGURA 4.26 - Difratoogramas de raios X, após o ensaio de fluência em 1400°C: a) 200; b) 250 MPa.

As superfícies expostas das amostras que sofreram fluência foram investigadas utilizando as imagens obtidas por MEV. Como os ensaios foram efetuados ao ar, as superfícies estão expostas à oxidação. Foi aplicada a modalidade de elétrons retroespalhados, para melhor observação de contraste, em função da composição química. A análise por EDS foi feita pontualmente, para detectar qualitativamente a

presença de elementos químicos e ajudar na identificação das fases presentes. A altura dos picos nem sempre corresponde à quantidade relativa de um material, porque esta técnica emprega o princípio da fluorescência de raios X. Com isso, alguns elementos químicos são mais propensos à emissão de radiação em relação a outros, e dependem da energia presente no sistema. Além do que, pelo fato da análise ser pontual, pode haver maior concentração de um determinado elemento em relação aos demais.

Nas amostras, em geral, a disposição superficial da microestrutura é heterogênea (Figura 4.27), e podem observadas regiões de concentração maior de uma determinada microestrutura.

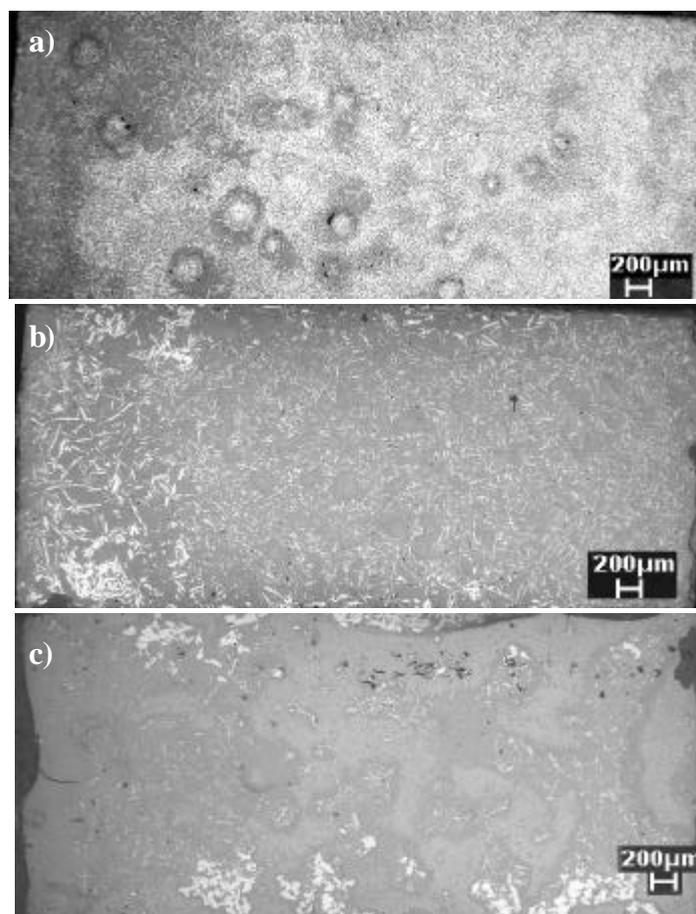


FIGURA 4.27 - Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados) da cerâmica A90 em 200 MPa, após ensaio de fluência nas temperaturas: a) 1300°C; b) 1350°C; c) 1400°C.

Foi observada a existência de uma camada que reveste a superfície externa do corpo-de-prova, após o ensaio de fluência pelo contraste com a parte interna (exemplo: Figura 4.28), em amostras que perderam parcialmente esta camada. A Figura 4.28 apresenta a imagem na superfície da amostra, em (a) a interface e em (b) a superfície interna, onde se observa a porosidade.

Na análise por EDS (Figura 4.29) da camada superficial apresentada na Figura 4.28, detectou-se essencialmente a presença de silício, alumínio e oxigênio com traços de ítrio, disprósio e cálcio. A correlação destes resultados com a análise de difração de raios X (Figuras 4.24, 4.25 e 4.26), permite estabelecer uma correspondência com a $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (mulita), identificada pelos planos direcionados (120) e (240). Pode haver os planos (040) e (080) de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ em quantidades menores; e também os planos (120) e (240) de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, que estão na mesma direção de crescimento dos planos da mulita e que aparecem após os ensaios a 1300°C (300 MPa) e 1350°C (200 MPa). Esta camada de mulita encobre a matriz de SiC e reduz a intensidade dos picos correspondentes a ele (Figuras 4.24, 4.25 e 4.26). Este tipo de textura foi observado num trabalho de fluência de SiC (com AlN e ítria como aditivos formadores de fase vítrea)²¹. A diferença é que a camada detectada foi do composto químico $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (110).

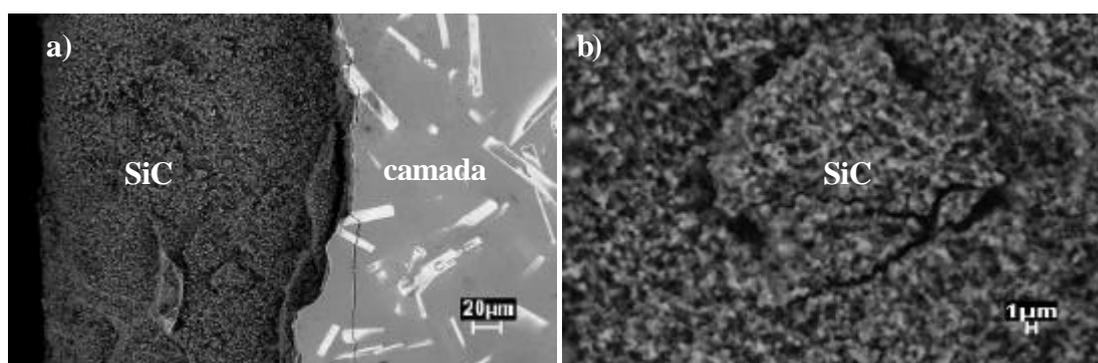


FIGURA 4.28 - Micrografias obtidas por MEV da cerâmica A90 ensaiada em 1350°C e com tensão de 200 MPa (elétrons retroespalhados), apresentando a perda parcial de camada: a) interface; b) porosidade da superfície interna de SiC.

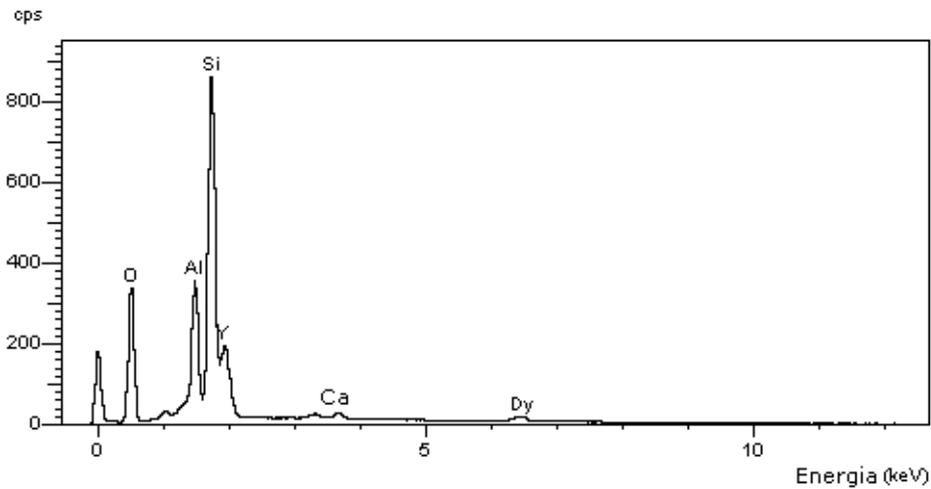


FIGURA 4.29 - EDS da camada superficial da cerâmica A90 após o ensaio de fluência.

Do ponto de vista microestrutural, as cerâmicas A90 que sofreram fluência apresentam microestrutura tubular com tamanhos e espessuras diferentes (Figura 4.30), em todas as temperaturas e tensões utilizadas nos ensaios deste material, desde a menor temperatura e tensão (a) até as maiores temperaturas e tensão (b, c). A análise por EDS (e) indica neste tipo de microestrutura a presença silício, ítrio, oxigênio, alumínio, disprósio e érbio, além de traços de cálcio. O alumínio pode ser uma impureza proveniente do YAG ou, mais provavelmente, provém dos sinais da camada de mulita que reveste toda a superfície das amostras. Em estudo de oxidação de cerâmicas de nitreto de sílcio com aditivos similares⁸⁷ aos usados neste trabalho, foi observada microestrutura semelhante e identificada como a fase $Y_2Si_2O_7$. O disprósio e o érbio podem formar fases análogas, em substituição ao ítrio e podem estar presentes em menores quantidades. Em outro trabalho de oxidação de cerâmicas SiC aditivadas com AlN e óxidos de terras raras²⁵, foram detectadas as fases $Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5 e $Er_2Si_2O_7$, o que endossa a análise realizada neste estudo.

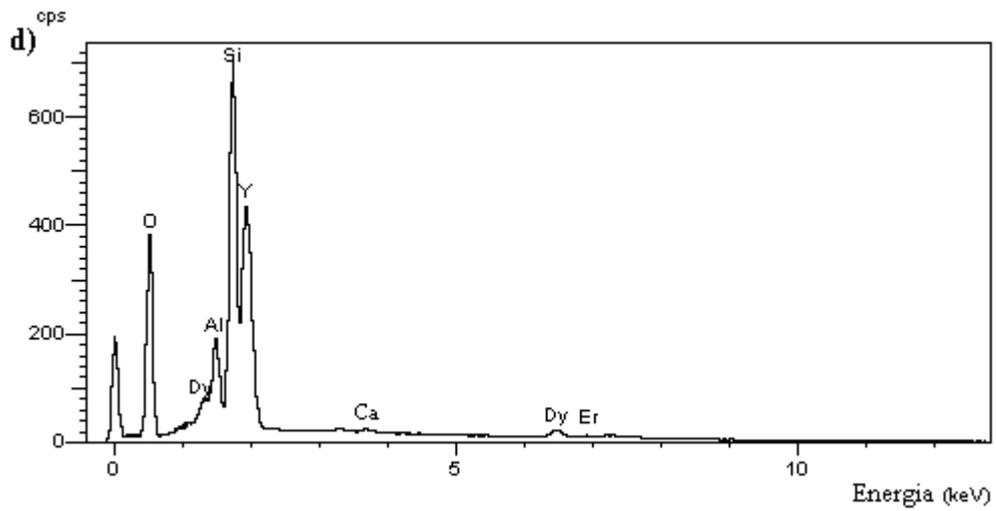
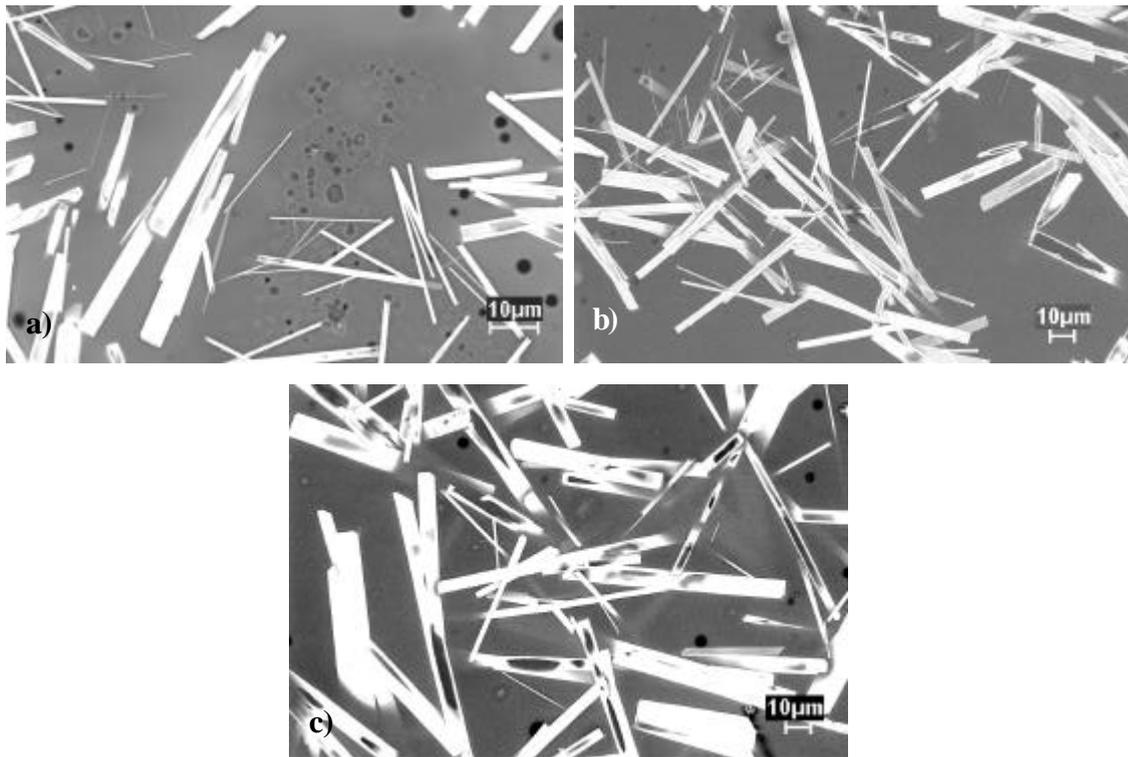


FIGURA 4.30 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da cerâmica A90 (elétrons retroespalhados), apresentando a microestrutura tubular, ensaiadas em: a) 1300°C com 200 MPa; b) 1350°C com 250 MPa; c) 1400°C com 250 MPa; d) EDS.

Outro tipo de microestrutura da fase $Y_2Si_2O_7$ é apresentado na Figura 4.31. Ela inicialmente foi observada em cerâmicas A90, após o ensaio de fluência em 1300°C sob uma compressão maior (300 MPa), aparecendo (a) emaranhada entre os tubos vistos anteriormente. Em 1350°C (b), seu aspecto é desfigurado aparentando um tubo achatado e deformado; com aumento da tensão (c), este tipo de microestrutura apresenta um aumento na sua razão de aspecto. Em 1400°C (d), pode ser visto um aglomerado de plaquetas, dando a impressão de crescimento de cristal similar ao modelo de Volmer-Weber ou Ilha, quando aglomerados formam núcleos na superfície de um substrato e estes núcleos se expandem e, eventualmente, coalescem⁸⁸. A Figura 4.32 apresenta o EDS correspondente a este tipo de microestrutura.

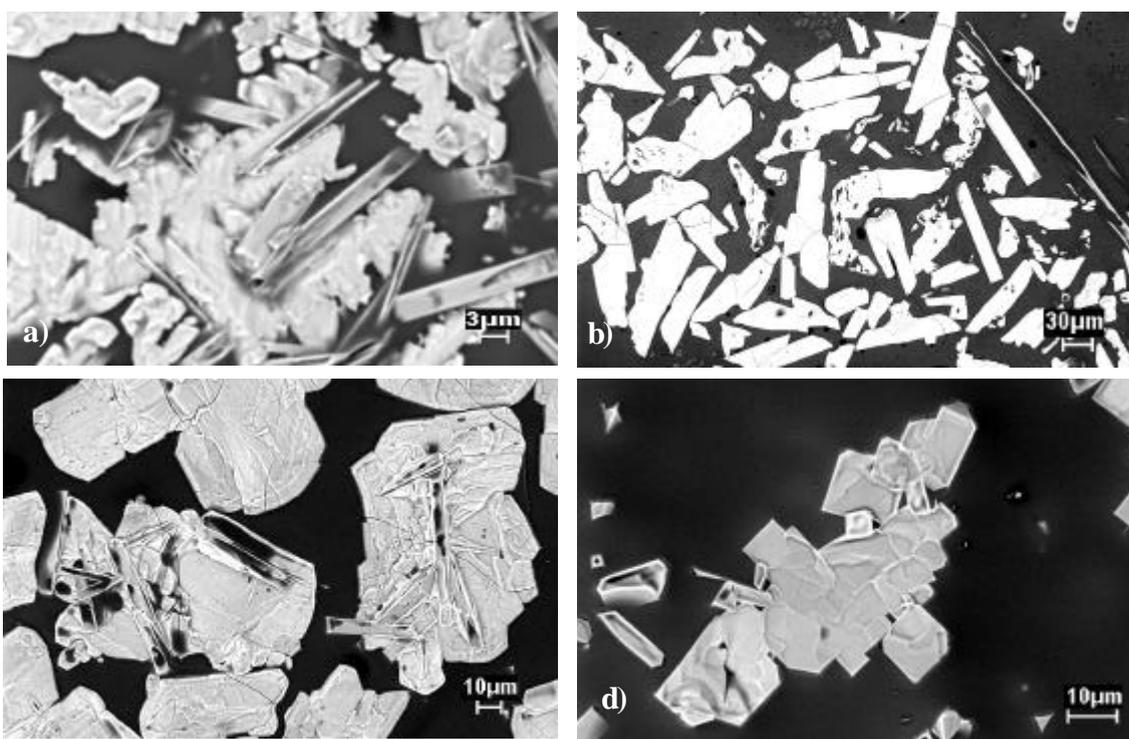


FIGURA 4.31 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da cerâmica A90 (elétrons retroespalhados), apresentando a microestrutura tubular e as plaquetas, após os ensaios em: a) 1300°C com 300 MPa; b) 1350°C com 200 MPa; c) 1350°C com 250 MPa; d) 1400°C com 250 MPa.

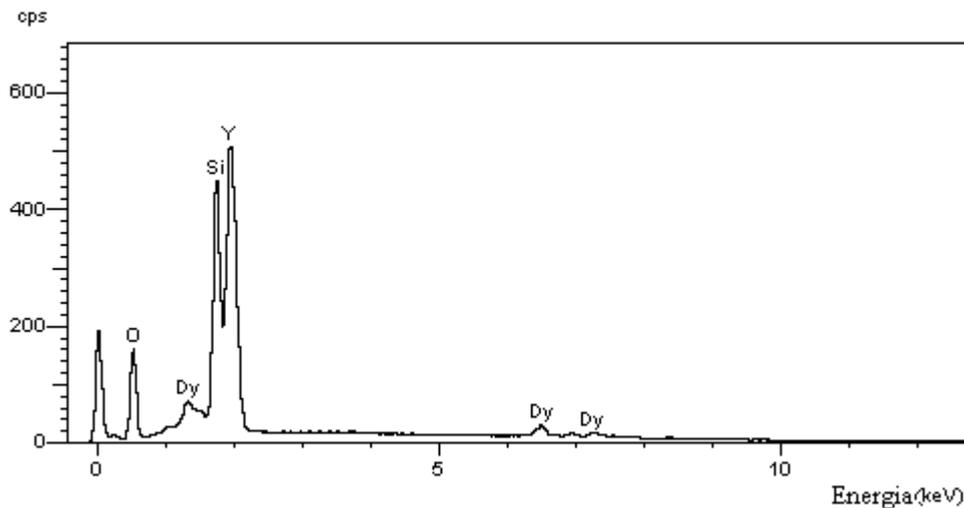


FIGURA 4.32 - EDS referente a plaquetas

Nas superfícies das amostras ainda podem ser vistas cavidades esféricas (Figura 4.33) em (a) e outras com diferentes formatos assimétricos (b, c). As cavidades podem ter sido originadas tanto pelo processo de oxidação¹⁷ como pela nucleação de impurezas presentes na fase secundária^{32,66}. As cavidades esféricas podem ter sido originadas pelo primeiro processo, e as assimétricas, pelo segundo. Observando atentamente em (b), podem ser vistas partículas incrustadas fracamente ligadas à matriz, que provavelmente sejam a origem das cavidades assimétricas. As cavidades assimétricas foram observadas em amostras de 1350 e 1400°C, o que leva a supor que estas temperaturas associadas com a força de compressão, possam favorecer a difusão de impurezas dissolvidas na fase secundária e promova sua segregação no contorno de grão, e contribuam para formação de cavidades intergranulares. Outra suposição plausível é que esta provável segregação no contorno de grão, isole o grão de SiC, fragilizando-o e este se solte do material. A principal impureza que pode ter contribuído no processo é o cálcio, detectado em alguns EDS da camada de textura e microestruturas superficiais, após fluência. O cálcio, na análise semiquantitativa do OTR, está na ordem de 0,7 % em massa. Sajgalik³² analisou cerâmicas de nitreto de silício com ítria e alumina, e verificou por MET a presença de ferro, cromo e titânio, não detectados no ponto triplo dos grãos nas microestruturas das cerâmicas sinterizadas, mas que apareciam após

processo de recristalização a 1400°C por 50 horas. Com base nestas observações, o autor conclui que, após a cristalização de silicatos de ítrio ($Y_2Si_2O_7$ e Y_2SiO_5), ocorre também a segregação dessas impurezas que aumentam a formação de cavidades intergranulares³².

As microtrincas observadas nestas cerâmicas, após os ensaios de fluência, parecem emanar das junções dos pontos triplos dos contornos dos grãos. Este tipo de microtrinca em cunha pode ser decorrente da coalescência de cavidades⁶⁶.

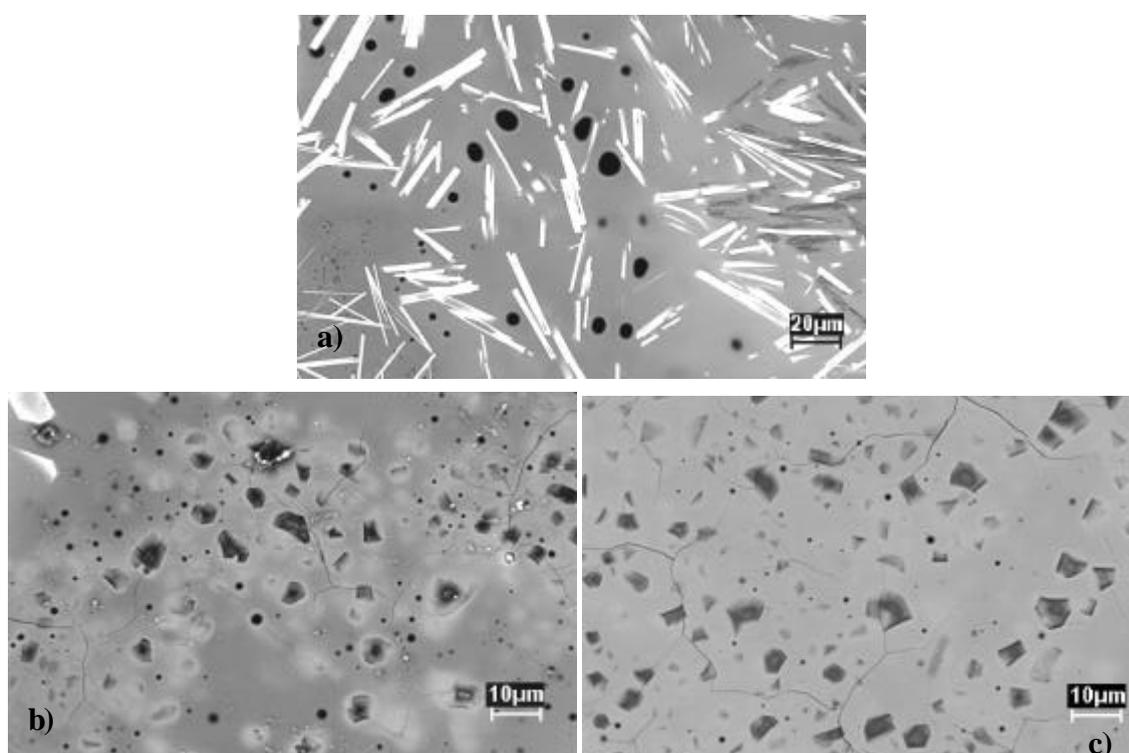


FIGURA 4.33 - Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados), apresentando as cavidades esféricas e assimétricas, ensaiadas com 200 MPa: a) 1300°C; b) 1350°C; c) 1400°C.

As cavidades esféricas presentes nas cerâmicas ensaiadas nas três temperaturas (1300, 1350 e 1400°C) e sob mesma tensão aplicada de 200 MPa, apresentam diâmetros que decrescem com o aumento da temperatura (Tabela 4.9). De acordo com a mecânica dos

fluidos, o diâmetro da cavidade é inversamente proporcional à pressão parcial do fluido responsável pela sua formação (Equação 2.31). Isto significa que na amostra a pressão parcial do fluido difundido na amostra cresceu com o aumento da temperatura. Entretanto, para uma mesma temperatura (1400°C), sob tensão de 250 MPa (Figura 4.34), observa-se um aumento no diâmetro das cavidades (1,4-20,0 µm), que pode representar um crescimento no tamanho da cavidade em função do aumento de tensão aplicada durante o ensaio de fluência. Isto pode ser decorrente da evaporação de fase secundária, ou escorregamento de contornos de grão. Segundo Riedel, o escorregamento de contorno de grão parece ser o fator dominante na cavitação, assim como a orientação preferencial das cavidades observadas na superfície geralmente é normal à tensão aplicada⁶⁶. O estudo, quanto ao diâmetro das cavidades no presente trabalho, foi apenas em cavidades esféricas.

TABELA 4.9 - Valores dos diâmetros das cavidades esféricas em função da temperatura de ensaio de fluência e tensão ($\sigma = 200\text{MPa}$) para a cerâmica A90.

T (°C)	Diâmetros (µm)
1300	0,6-7,5
1350	0,4-2,5
1400	0,3-1,3

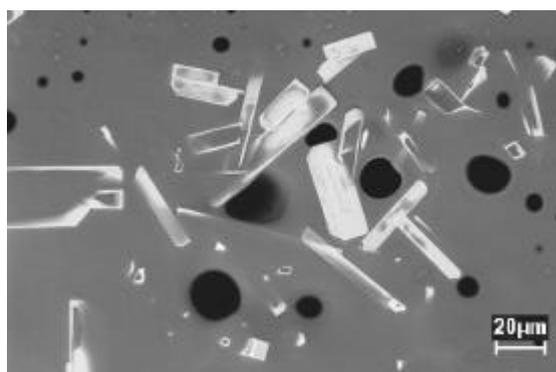


FIGURA 4.34 - Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados), apresentando as cavidades esféricas, ensaiadas em 1400°C com 250 MPa.

A cerâmica A90 não resistiu aos ensaios de fluência na pressão de 300 MPa nas temperaturas de 1350 e 1400°C. A análise da microestrutura foi realizada no caso mais crítico em 1400°C. Em muitos pontos dos fragmentos de uma amostra que resistiu por 20 minutos, são observadas bolhas de diversos tamanhos (Figura 4.35). Em (a), pode ser observado um conjunto de bolhas e na lateral à direita da figura, em que se verifica a presença de microtrincas. Com uma ampliação da imagem na região (b), obtêm-se detalhes da bolha e, na superfície interna, observam-se bolhas menores e cavidades. Ao lado do conjunto de bolha, notam-se muitas cavidades de formatos diversos e trincas (c). Numa região porosa da amostra (d), podem ser vistas esferas mais espessas e menores que as bolhas, da ordem de grandeza das cavidades a 1400°C com tensão de 200 MPa (Tabela 4.9). As bolhas e esferas são provavelmente provenientes da fase secundária e pode ser produto da oxidação da amostra, que eventualmente resultam em cavidades esféricas do tipo das observadas anteriormente. A quantidade e os tipos de defeitos observados (cavidades, porosidade e trincas) devem ter contribuído para degradação da cerâmica. O crescimento e a propagação destes defeitos impediram que o estado estacionário de fluência fosse alcançado. Segundo Pabst, o estado de equilíbrio com cavitação só pode ser alcançado se o crescimento de cavidades for limitado⁷⁰. Sob estas condições de ensaio, este crescimento não foi limitado. Baseado no grande aumento do tamanho das cavidades esféricas observadas em 1400°C com 250 MPa (1,4-20,0 µm), em relação às em 1400°C com 200 MPa (0,3-1,3 µm), pode-se inferir que, sob 300 MPa, o crescimento do tamanho das cavidades tenha assumido dimensões que, associado às cavidades assimétricas e trincas, provavelmente tenha conduzido à fragilidade geral da amostra e reduzido sua resistência à fluência, sob estas condições.

Os resultados da análise microestrutural, nas amostras submetidas aos ensaios de fluência, indicam que a fase secundária contribui para mudança superficial na microestrutura das cerâmicas e podem influenciar os parâmetros de fluência. As reações de oxidação promovem a formação de silicato de ítrio e mulita. Nas temperaturas de 1350 e 1400°C, a difusão de impurezas e sua provável segregação, no contorno de grão, podem ter favorecido a formação de cavidades assimétricas e microtrincas.

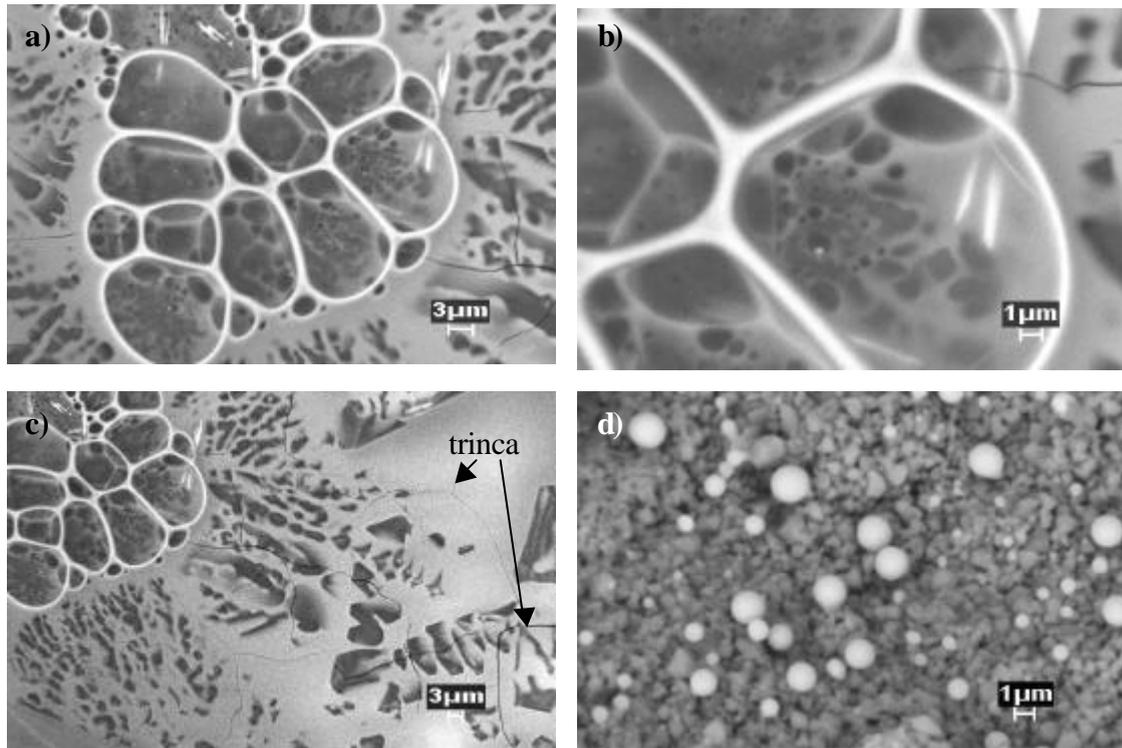


FIGURA 4.35 - Micrografias obtidas por MEV por elétrons retroespalhados da cerâmica A90 ensaiada em 1400°C com 300 MPa e rompida após 20 minutos de ensaio: a) conjunto de bolhas; b) detalhes da bolha; c) cavidades e trincas; d) esferas.

A energia de ativação possui valores de 101, 223 e 390 kJ/mol (conforme visto anteriormente na Tabela 4.7). Alguns autores preferem referir-se a esta energia de ativação como aparente^{17,21,70}. Segundo Pabst, para $1 < n < 2$, as energias de ativação verdadeira e aparente são muito próximas, e quando n é grande, a verdadeira é menor que a aparente⁷⁰. Correlacionando os dados e em consideração às incertezas das medidas, em 1350°C ($n = 2,27 \pm 0,23$) e 150 MPa ($Q_c = 101 \pm 5$ kJ/mol), a energia de ativação pode ser considerada como influenciada principalmente pela oxidação, pois Liu¹⁷ obteve valores de 92 a 128 kJ/mol, em cerâmicas de α -SiC aditivadas com alumina e ítria, em temperaturas de 1200 a 1350°C. Acima desses valores, a energia de ativação pode ser a somatória também de outros mecanismos.

Geralmente, os valores de n entre 1 e 2 são relacionados ao mecanismo de fluência por difusão^{30,36,63,79}, sendo que $n = 2$ pode estar ligado também ao mecanismo por escorregamento de contornos de grão³⁰. Em cerâmicas de SiC, $n = 1,5$ podem ser decorrentes do mecanismo por cavitação⁴⁶; n entre 1 e 2 ligados a escorregamento de contorno de grãos e acomodados por difusão^{37,75,89} e $n = 2,4$ e $4,5$ relacionados a escorregamento de contorno de grãos e escalada e escorregamento de discordâncias⁷.

Com base nos valores de n (Tabela 4.8) em comparação com os citados na literatura, o mecanismo predominante em 1300°C ($n = 1,22 \pm 0,12$) é a difusão e em 1350°C ($n = 2,27 \pm 0,23$) é escorregamento de contorno de grãos acomodado por difusão. Em 1400°C ($n = 4,12 \pm 0,40$), podem estar operando o escorregamento de contorno de grãos e cavitação. A influência da cavitação pode ser observada principalmente nas análises das micrografias.

Não foram observadas discordâncias nas amostras examinadas por MEV, mas se faz necessária uma análise microscópica mais apurada (por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução) para comprovação da inexistência de mecanismos de fluência correlacionados a estes defeitos lineares. A literatura põe em dúvida a influência de discordância, em cerâmicas policristalinas, devido à dificuldade de movimentação das mesmas pelos contornos de grão⁷⁰, embora haja publicações em que mecanismos ligados a discordâncias tenham sido identificados, em cerâmicas policristalinas de SiC^{7,37}.

4.4.2 Estudo da fluência nas cerâmicas A70

A seguir, foram feitos quatro ensaios com a amostra A70 para efeitos de comparação com a A90. Fixou-se a tensão em 200 MPa e utilizadas as temperaturas de 1300, 1350 e 1400°C. As taxas de deformação de fluência foram comparadas (Tabela 4.10) e plotados os gráficos comparativos das duas amostras (Figuras 4.36 e 4.37). Na cerâmica A70, a progressão de valores de taxa de deformação é superior aos encontrados em A90.

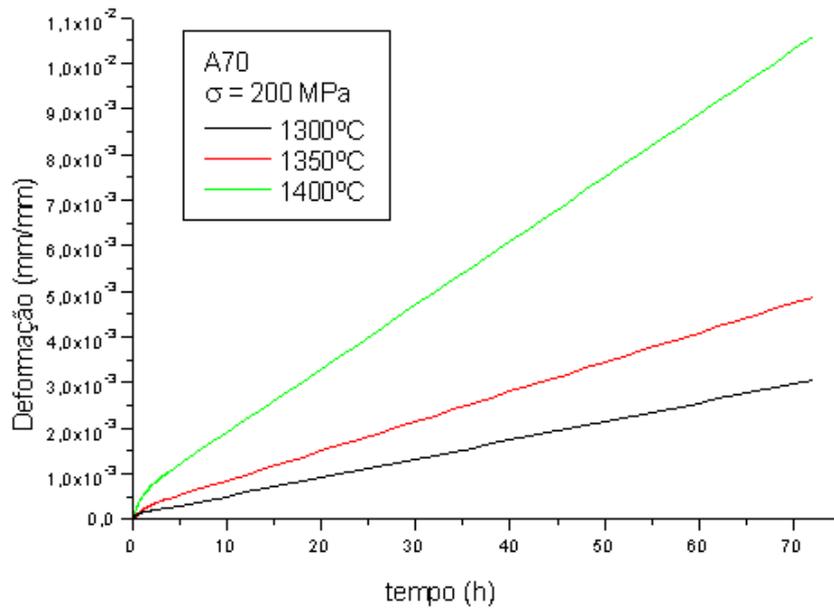


FIGURA 4.36 - Curvas da taxa de deformação em função do tempo - cerâmica A70.

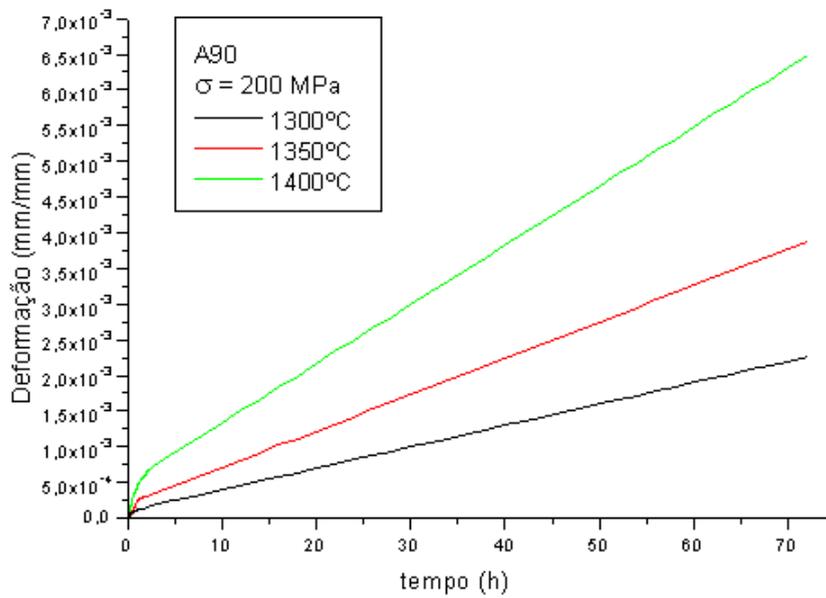


FIGURA 4.37 - Curvas da taxa de deformação em função do tempo - cerâmica A90.

TABELA 4.10 - Valores das taxas de deformação para as cerâmicas A70 e A90 ensaiadas com $s = 200$ MPa.

$T_{\text{fluência}} (^{\circ}\text{C})$	$d\epsilon_s/dt$ (s^{-1}) A90	$d\epsilon_s/dt$ (s^{-1}) A70
1300	$(8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$	$(11,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$
1350	$(14,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$	$(20,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$
1400	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	$(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$

Os valores de energia de ativação podem ser calculados (pela Equação 2.18) e a partir do uso do gráfico apresentado na Figura 4.36. Os valores encontram-se na Tabela 4.11 e a diferença entre as duas amostras é de 17 %.

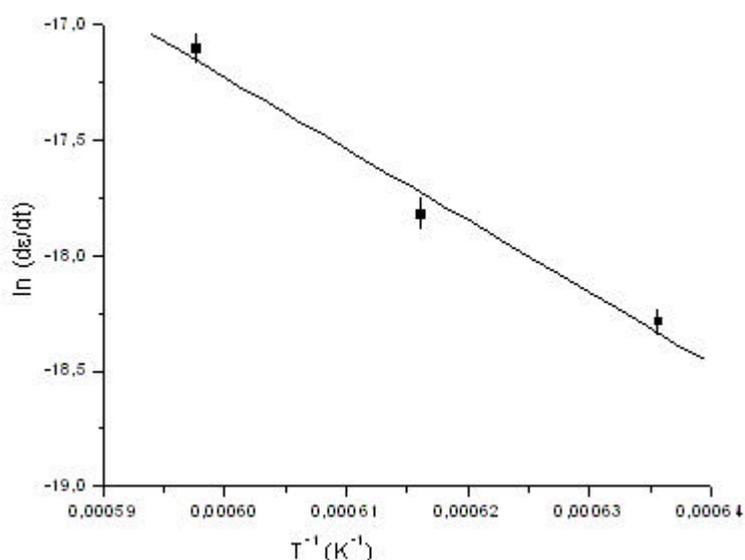


FIGURA 4.38 - Gráfico $\ln(d\epsilon_s/dt)$ em função de T^{-1} para a cerâmica A70.

TABELA 4.11 - Valores de Q_c ($\sigma = 200$ MPa) para as cerâmicas A70 e A90.

Amostra	Q_c (kJ/mol)
A70	260 ± 40
A90	223 ± 12

Foi realizado mais um ensaio com a cerâmica A70 em 1300°C com 300 MPa (Figura 4.39) para calcular o valor n e compará-lo com o valor obtido para a cerâmica A90 (Tabela 4.12). Os valores diferem de 35 % e podem ser considerados como pertencentes ao mesmo tipo de mecanismo de fluência (difusão), embora na A70 aparente ter influência também do escorregamento de contorno de grãos.

TABELA 4.12 - Valores de $d\epsilon_s/dt$ e n para as cerâmicas A70 e A90 em 1300°C.

Amostra	$d\epsilon_s/dt$ (s^{-1}) em $s = 200$ MPa	$d\epsilon_s/dt$ (s^{-1}) em $s = 300$ MPa	n
A70	$(11,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	$1,65 \pm 0,35$
A90	$(8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	$1,22 \pm 0,12$

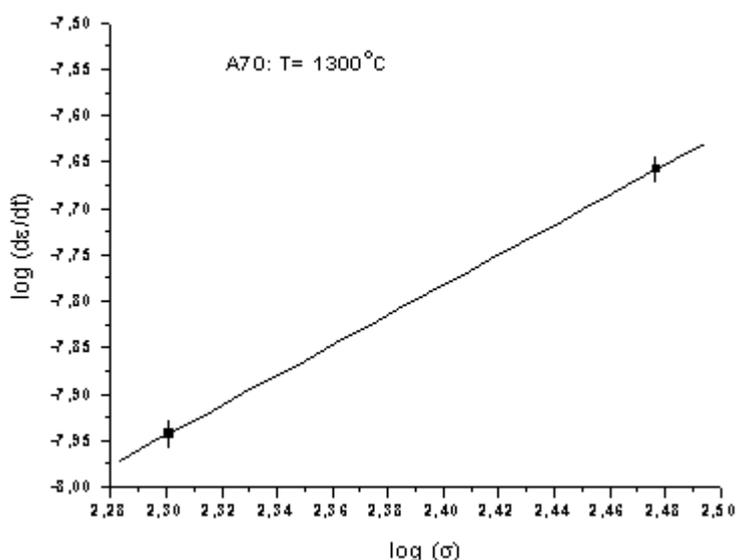


FIGURA 4.39 - Gráfico $\log (d\epsilon_s/dt)$ em função do $\log (\sigma)$ – A70.

A Figura 4.40 apresenta os difratogramas de raios X da cerâmica A70 para as três temperaturas de ensaio utilizadas nesta investigação com tensão de 200 MPa. Os difratogramas de raios X são bem parecidos com os da cerâmica A90 (Figuras 4.24, 4.25 e 4.26) apresentando as mesmas fases cristalinas, inclusive quanto à formação de camada de textura.

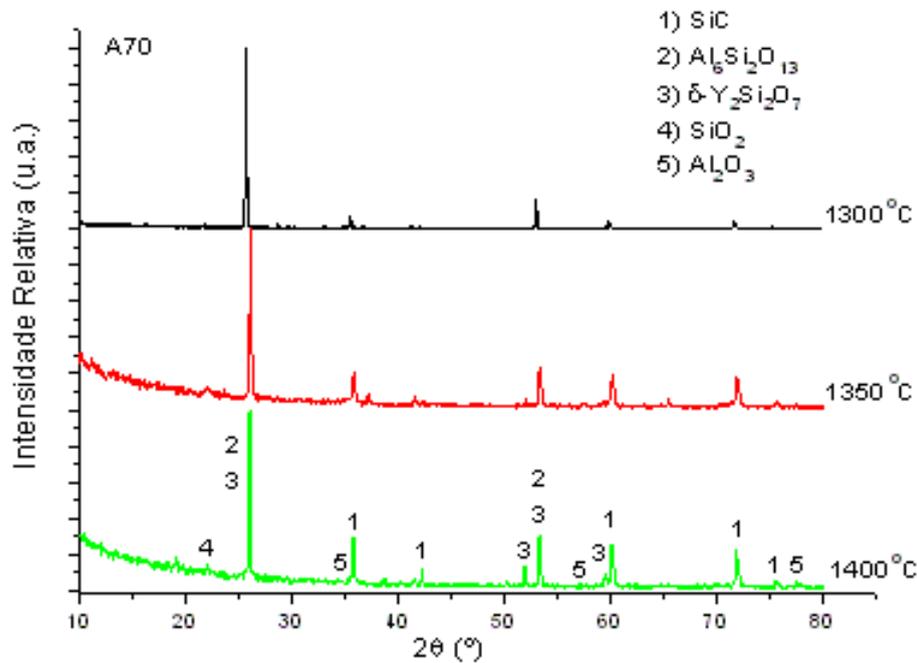


FIGURA 4.40 - Difratogramas de raios X da cerâmica A70, realizados na superfície após o ensaio de fluência com tensão de 200MPa.

As microestruturas encontradas na cerâmica A70 (Figura 4.41) são semelhantes às observadas anteriormente na cerâmica A90, onde podem ser vistos tubos, plaquetas, microtrincas e cavidades. O excesso de alumina no aditivo parece não ter grande influência na formação de fases e nem na microestrutura final da cerâmica após os ensaios em fluência compressiva.

A Tabela 4.13 apresenta os valores dos diâmetros das cavidades esféricas nas cerâmicas ensaiadas em fluência com 200 MPa e nas temperaturas utilizadas neste estudo, que decrescem em ambas as amostras com o aumento de temperatura. Conforme discutido anteriormente, isto pode ser conseqüência do aumento da pressão parcial com o aumento da temperatura. Comparando as duas amostras para cada temperatura, a cerâmica A70 apresenta dimensão maior de diâmetro, levando a supor que o diâmetro da cavidade também seja influenciado pela quantidade de fase secundária presente na amostra.

Portanto, a maior quantidade de alumina na A70 influencia o aumento das taxas de deformação, energia de ativação, expoente de fluência e diâmetro das cavidades (esféricas), mas não chega a afetar demasiadamente a resistência à fluência. Entretanto, seriam necessários mais ensaios, nas temperaturas de 1350 e 1400°C, para confirmar os mecanismos nestas temperaturas na amostra A70.

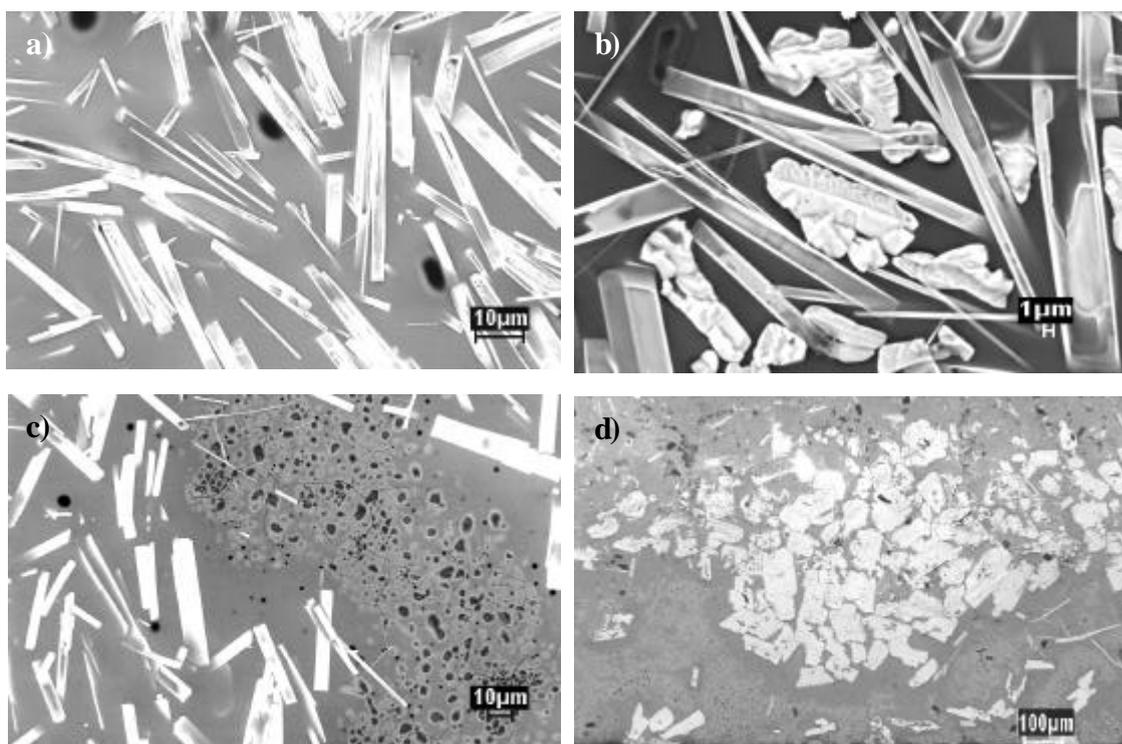


FIGURA 4.41 - Micrografias obtidas por MEV (elétrons retroespalhados) das cerâmicas A70 ensaiadas em: a) 1300°C com 200 MPa; b) 1300°C com 300 MPa; c) 1350°C com 200 MPa; d) 1400°C com 200 MPa.

TABELA 4.13 - Valores de diâmetro das cavidades (200 MPa)

T (°C)	Diâmetro (μm) A70	Diâmetro (μm) A90
1300	2,5-13,3	0,6-7,5
1350	1,2-6,7	0,4-2,5
1400	1,1-2,5	0,3-1,3

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Na sinterização convencional, a cerâmica A80 é a que apresenta os melhores resultados de massa específica relativa, dureza e tenacidade à fratura, em relação às cerâmicas A70 e A90. A A70 apresenta acentuada perda de massa, o que contribuiu para um resultado inferior, enquanto que a A90 deu indícios de que a quantidade de aditivo foi insuficiente para uma densificação adequada.

Na prensagem a quente, todas as cerâmicas apresentam melhores valores de massa específica em relação às obtidas por sinterização convencional. A melhor amostra é a A90 por apresentar melhor massa específica relativa.

As cerâmicas sinterizadas, tanto por via convencional quanto por prensagem a quente, apresentam, nos ensaios em temperatura ambiente, valores de dureza e tenacidade à fratura compatíveis e até superiores, em relação a materiais cerâmicos à base de SiC aditivados com ítria. Portanto, a mistura de óxidos de terras raras utilizada neste trabalho pode substituir a ítria, em aplicações similares, na temperatura ambiente.

Em fluência, a cerâmica A90 apresenta melhores resultados que a A70. A fase secundária e as impurezas podem ter interferido nos resultados de fluência.

Em todas as amostras, a oxidação contribuiu para a formação de mulita e silicato de ítrio. Na amostra cerâmica A90, em 1300°C ($n = 1,22 \pm 0,12$) e 1350°C ($n = 2,27 \pm 0,23$) e 150 MPa ($Q_c = 101 \pm 5$ kJ/mol), a energia de ativação do sistema pode ser considerada praticamente gerada pela oxidação.

Em 1300°C, prevalece o mecanismo de fluência por difusão. Para a temperatura 1350°C, o mecanismo de fluência por escorregamento de contorno de grãos torna-se operativo. Em 1400°C, a fluência é controlada pelo mecanismo de fluência por escorregamento de contorno de grãos associado com a cavitação. Não foram observadas discordâncias nas

amostras examinadas, mas é necessária uma análise mais apurada (por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução) para a comprovação da inexistência de mecanismos de fluência correlacionados a estes defeitos lineares.

Nas cerâmicas com a composição A70, o expoente de tensão n alcançou o valor 1,65 para ensaios na temperatura de 1300°C (com tensões de 200 e 300 MPa), evidencia a predominância do mecanismo de fluência por difusão, nesta temperatura, podendo estar associado também com o escorregamento de contorno de grãos.

Portanto, os possíveis mecanismos de fluência que operam neste sistema, para as condições de processamento e ensaio selecionadas, são difusão, escorregamento de contornos de grão e cavitação.

Conseqüentemente, também em altas temperaturas o material apresenta resultados similares às cerâmicas à base de carbetos de silício aditivadas com ítria, quanto à taxa de fluência, energia de ativação, expoente de tensão e fases formadas em ambiente oxidante, sendo também compatível seu uso em aplicações similares sob estas condições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. YAMADA, K.; MOHRI, M. Properties and applications of silicon carbide ceramics. In: Somiya, S.; Inomata, Y. **Silicon carbide I: Fundamental and solid reaction** London: Elsevier, 1991. v. 1, Cap. 2, p. 13-44.
2. RAVI, B.G.; OMOTOYE, O.A.; SRIVATSAN, T. S.; PETRORALI, M.; SUDARSHAN, T.S. The microstructure and hardness of silicon carbide synthesized by plasma pressure compaction. **J. of Alloys and Compounds**, n. 299, p. 292-296, 2000.
3. BIWAS, K.; RIXECKER, G.; ALDINGER, F. Improved high temperature properties of SiC-ceramics sintered with Lu₂O₃-containing additives. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 1099-1104, 2003.
4. ORTIZ, A. L.; MUÑOZ-BERNABÉ, A.; BORRERO-LÓPEZ, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A.; GUIBERTEAU, F.; PADTURE, N. P. Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, p. 3245-3249, 2004.
5. BAUD, S.; THÉVENOT, F.; PISCH, A. AND CHATILLON, C. High temperature sintering of SiC with oxide additives: I. Analysis in the SiC-Al₂O₃ and SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ systems. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 1-8, 2003.
6. IHLE, J.; HERRMANN, M.; ADLER, J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part III: Interaction between Al₂O₃-Y₂O₃ and SiC. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, n.7, p. 1005-1013, 2005.
7. CASTILLO-RODRÍGUEZ, M.; MUÑOZ, A.; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A. Correlation between microstructure and creep behavior in liquid-phase-sintered α -silicon carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 3, p. 960-967, 2006.
8. STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; CAMARGO, D.; SILVA, R.; VIEIRA, J.; OLIVEIRA, F. Liquid phase sintering of silicon carbide with AlN/Y₂O₃ and Si₂O₃ additions. **Mat. Res.**, v. 2, n. 4, p. 249-254, 1999.
9. FALK, L. K. L. Microstructural development during liquid phase sintering of silicon carbide ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 17, p. 983-94, 1997.
10. HAN, Y. S.; KIM, D. K.; GILBERT, C. J.; RITCHIE, R. O. Cyclic fatigue-crack propagation behavior in silicon carbide: Long- and small-crack behavior. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 3, p. 551-554, 2001.
11. JANG, C. W.; KIM, J.; KANG, S. J. L. Effect of sintering atmosphere on grain shape and grain growth in liquid-phase-sintered silicon carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 5, p. 1281-1284, 2002.
12. XU, H.; BHATIA, T.; DESHPANDE, S. A. AND PADTURE, N. P. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: part I, effect of starting powder. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 7, n. 84, p. 1578-1584, 2001.

13. ZHOU, Y.; HIRAO, K.; TORYAMA, M.; YAMAUCHI, Y. AND KANZAKI, S. Effects of intergranular phase chemistry on the microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics densified with rare-earth oxide and alumina additions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 7, n. 84, p. 1642-1644, 2001.
14. NAGANO, T.; KANEKO, K.; ZHAN, G. D.; MITOMO, M. Effect of atmosphere on weight loss in sintered silicon carbide during heat treatment. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, n. 11, p. 2781-2787, 2000.
15. VAN DIJEN, F. K.; MAYER, E. Liquid phase sintering of silicon carbide. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 16, p. 413-420, 1996.
16. SHE, J. H.; UENO, K. Effect of additive on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics. **Mater. Res. Bull.**, v. 34, n. 10/11, p. 1629-1636, 2000.
17. LIU, D. M. Oxidation of polycrystalline α -SiC carbide ceramic. **Ceram. Int.**, v. 23, p. 425-436, 1997.
18. JENSEN, R. P.; LUECKE, W. E.; PADTURE, N. P.; WIEDERHORN, S. M. High-temperature properties of liquid-phase-sintered α -SiC. **Mat. Sci. Eng.**, v. A282, p. 109-114, 2000.
19. KIM, Y. W.; KIM, W.; CHO, D. H. Effect of additive amount on microstructure and mechanical properties of self-reinforced silicon carbide. **J. Mat. Sci. Lett.**, v. 16, p. 1384-1386.
20. KLEEBE, H. J. Comparison between SEM and TEM imaging techniques to determine grain-boundary wetting in ceramic polycrystals. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 1, p. 43-48, 2002.
21. SCHNEIDER, J.; BISWAS, K.; RIXECKER, G. AND ALDINGER, F. Microstructural changes in liquid-phase-sintered silicon carbide during creep in an oxidizing environment. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, n. 3, p. 501-507, 2003.
22. NADER, M.; ALDINGER, F.; HOFFMANN, M. J. Influence of the α/β -SiC phase transformation on microstructural development and mechanical properties of liquid phase sintered silicon carbide. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 1197-1204, 1999.
23. IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Liquid phase sintered SiC ceramics from starting materials of different grade. **Cerâmica**, v. 50, p. 261-267, 2004.
24. ZHAN, G. D.; IKUHARA, Y.; MITOMO, M.; XIE, R. J.; SAKUMA, T.; MUKHERJEE, A. K. Microstructural analysis of liquid-phase-sintered β -silicon carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 2, n. 85, p. 430-436, 2002.
25. CHOI, H.J.; LEE, J.G. AND LIM, Y-W. Oxidation behavior of liquid-phase sintered silicon carbide with aluminum nitride and rare-earth oxides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 9, p. 2281-2286, 2002.

26. LEE, S. G.; KIM, Y. W.; MITOMO, M. Relationship between microstructure and fracture toughness of toughened silicon carbide ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 6, p. 1347-1353, 2001.
27. KIM, Y. W.; ANDO, K.; CHU, M. C. Crack-healing behavior of liquid-phase-sintered silicon carbide ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, n. 3, p. 465-470, 2002.
28. ZHAN, G. D.; XIE, R. J. AND MITOMO, M. Effect of β -to- α phase transformation on microstructure development and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 5, n. 84, p. 945-950, 2001.
29. MARCHI, J. **Sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbeto de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos.** 257p. Tese (Doutorado em Ciências) – IPEN/USP, São Paulo (SP). 2003.
30. NAGANO, T.; KANEKO, K.; ZHAN, G. D.; MITOMO, M.; KIM, Y. W. Superplastic behavior of liquid-phase sintered β -SiC prepared with oxynitride glasses in an N₂ atmosphere. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 22, p. 263-270, 2002.
31. SCITI, D.; BELLOSI, A. Effect of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide. **J. Mater. Sci.**, v. 35, p. 3849-3855, 2000.
32. SAJGALIK, P. Importance of chemistry in high-tech ceramics design. **Pure Appl. Chem.**, v. 74, n. 11, p. 2137-2144, 2002.
33. LAZAR, D. R. R. **Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-ítria.** 134p. Tese (Doutorado em Ciências) – IPEN/USP, São Paulo (SP). 2002.
34. RUIZ, I. R. **Obtenção e caracterização de b-SiAlON utilizando concentrado de terras raras como aditivo de sinterização.** p. 2, 51-53. Tese (Doutorado em Ciências) – IPEN/USP, São Paulo (SP). 2000.
35. CUTLER, R. A.; VIRKAR, A. V.; HURFORD, A. C. (Salt Lake City, U.T.) **Liquid phase sintering of silicon carbide.** United States Patent 4829027, may 1989.
36. SANTOS, C. **Cerâmicas de Si₃N₄ obtidas por prensagem uniaxial a quente utilizando E₂O₃-AlN ou E₂O₃ como aditivos: caracterização microestrutural e resistência à fluência.** 212p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - FAENQUIL, Lorena (SP). 2004.
37. GALLARDO-LÓPEZ, A.; MUÑOZ, A.; MARTINEZ-FERNÁNDEZ, J. AND DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, A. High-temperature compressive creep of liquid phase sintered silicon carbide. **Acta mater.**, v. 47, n. 7, p. 2185-2195, 1999.
38. THE MATERIALS SCIENCE SiC. **General properties of silicon carbide.** Disponível em: www.ifm.liu.se/matephys/new_page/research/sic/Chapter2.html. Acesso em: 14 mar. 2003.

39. ACHESON, E. G. (Washington, D.C.) **Production of artificial crystalline carbonaceous materials**. United States Patent 492767, fev. 1893.
40. AULT, N. N.; CROWE, J. T. Silicon carbide. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 6, n. 72, p. 114, 1993.
41. 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.
42. OLENSINSKI, R. W. & ABBASCHIAN, G. J. System Si-C. In:McHale, A. E. **Phase diagrams for ceramists**. Columbus, OH.: The American Ceramic Society, 1994. v. X, p. 2.
43. HARRIS, G. L. **Properties of Silicon Carbide**. London: INSPEC, 1995. p. 3-9.
44. PROCHAZKA, S. Pore-free silicon carbide ceramics. In:Wachtman, J. B. **Ceramic Innovations in the 20th century**. Westerville, OH: The American Ceramic Society, 1999. p. 66-67.
45. CHEN, D.; SIXTA, M. E.; ZHANG, X. F.; DE JONGHE, L. C.; RITCHIE, R. O. Role of the grain-boundary phase on the elevated-temperature strength, toughness, fatigue and creep resistance of silicon carbide sintered with Al, B and C. **Acta Mater.**, v. 48, p. 4599-4608, 2000.
46. BACKHAUS-RICOULT, M.; MOZDZIERZ, N. AND EVENO, P. Impurities in silicon carbide ceramics and their role during high temperature creep. **J. Physique III**, v. 3, p. 2189-2210, 1993.
47. MULLA, M. A.; KRSTIC, V. D. Pressureless sintering of β -SiC with Al_2O_3 additions. **J. Mater. Sci.**, n. 29, p. 934-938, 1994.
48. GODOY, A. L. E. **Estudo da influência da adição de polímeros precursores cerâmicos na sinterização de SiC e Al_2O_3** . São Paulo (SP). 138p. Tese (Doutorado em Ciências) - IPEN/USP, 2005.
49. KIM, J. Y.; KIM, Y. W.; LEE, J. G.; CHO K. S. Effect of annealing on mechanical properties of self-reinforced alpha-silicon carbide. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 2325-2330, 1999.
50. KINOSHITA, T.; MUNEKAWA, S. Effect of grain boundary segregation on thermal conductivity of hot-pressed silicon carbide. **Acta Mater.**, v. 5, n. 45, p. 2001-2012, 1997.
51. GRANDE, T.; SOMMERSET, H.; HAGEN, E.; WIJK, K.; EINARSRUD, M. A. Effect of weight loss on liquid-phase-sintered silicon carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 4, n. 80, p. 1047-1052, 1997.
52. MELO, F. C. L. **Efeito de aditivos na sinterização de carbeto de boro**. p. 17-19 e 50. Tese (Doutorado em Ciências) - IPEN/USP, São Paulo (SP). 1994.
53. VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido – parte I, Modelos teóricos. **Cerâmica**, v. 30, n. 172, p. 95-102, 1984.

54. GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York, NY: John Wiley & Sons, 1996. p. 227-312.
55. VIEIRA, J. M. **Sinterização e microestrutura (apostila de curso)**. Universidade de Aveiro, Portugal, fev. 1983.
56. GANGULI, D.; CHATTERJEE, M. **Ceramic powder preparation: a handbook**. Boston: Kluwer Academic Publishers Group, 1997. 221 p.
57. MELLO, I. S. C.; CABRAL JR, M.; MOTTA, J. F. M. Terras-raras no Estado de São Paulo: avaliação da potencialidade geológica. **Rev. Bras. Geociência**, v. 4, n. 24, p. 203-222, 1994.
58. ADYLOV, G. T.; VORONOV, G. V.; MANSUROVA, E. P.; SIGALOV, I. M. and URAZAEVA, E. M. System $Y_2O_3-Al_2O_3$. In: Roth, R. S. **Phase diagrams for ceramists**. Columbus, OH.: The American Ceramic Society, 1995. v. XI, p. 107.
59. SCHNEIDER, S. J.; ROTH, R. S.; WARING, J. L. System $Al_2O_3-R_2O_3$. In: Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. F. **Phase diagrams for ceramists**. Columbus, OH.: The American Ceramic Society, 1964. v. I, p. 122.
60. BONDAR, I. A. AND GALAKHOV, F. Y. System $Al_2O_3-Y_2O_3-SiO_2$. In: Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. F. **Phase diagrams for ceramists**. Columbus, OH.: The American Ceramic Society, 1969. v. II, p. 165.
61. WINN, E. J.; CLEGG, W. J. Role of powder bed in densification of silicon carbide with yttria and alumina additives. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 12, p. 3466-3470, 1999.
62. ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 64, n. 9, p. 533-538, 1981.
63. EVANS, R. W.; WILSHIRE, B. **Introduction to creep**. London: Oakdale Printing Company Ltd, 1993. 115 p.
64. NABARRO, F. R. N.; VILLIERS, H. L. **The physics of creep**. London: Taylor & Francis, 1995. 413 p.
65. SOUZA, S. A. Ensaio de Fluência. In: **Ensaio mecânicos de materiais metálicos - Fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo, SP: Edgar Blücher, 1993. Cap. 9, p. 201-219.
66. RIEDEL, H. **Fracture at high temperatures**. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 418 p.
67. RUSSELL, J. B. **Química geral**. São Paulo (SP): Mc Graw-Hill, 1982. p. 851.
68. REIS, D. A. P. **Efeito do recobrimento cerâmico e da atmosfera de ensaio na fluência de liga refratária**. 2005. 203p. INPE-14182-TDI/1094). Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - INPE, São José dos Campos (SP). 2005.

69. WEERTMAN, J. Theory of steady-state creep based on dislocation climb. **J. Appl. Phys.**, v. 26, p. 1213-1217, 1955.
70. PABST, R. F. Creep in Si_3N_4 and SiC Materials. In: Wilshire, B. and Evans R. W. **Creep behaviour of crystalline solids**. Swansea (UK): Pineridge, 1985. v. 3, cap. 6, p. 255-310.
71. PEZZOTTI, G.; KLEEBE, H. J.; OTA, K. Grain-boundary viscosity of polycrystalline silicon carbides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 12, p. 3293-3299, 1998.
72. WIEDERHORN, S. M.; HOCKEY, B. J.; FRENCH, J. D. Mechanisms of deformation of silicon nitride and silicon carbide at high temperatures. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 19, p. 2273-2284, 1999.
73. STREETER, V. L. **Fluid Mechanics**. New York: McGraw-Hill, 1966. 705 p.
74. GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro (RJ): LTC - livros técnicos e científicos, 2000. p.119-127.
75. BISWAS, K.; RIXECKER, G.; ALDINGER, F. Improved high temperature properties of SiC-ceramics sintered with Lu_2O_3 -containing additives. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 1099-1104, 2003.
76. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. New York, NY: John Wiley & Sons, 1976. p. 414.
77. SILVA, O. M. M. **Processamento e caracterização de nitreto de silício aditivado com carbonato de ítrio e concentrado de terras raras**. p. 73,76 Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - UNESP, Guaratinguetá (SP). 2000.
78. HWANG, M. K.; SILVA, C. R. M.; NONO; M. C. A. Effect of the powder size distribution on the microstructure of SiC ceramic doped with alumina and rare earth oxides. In: III ENCONTRO DA SBPMat, 2004. **Anais**. Foz do Iguaçu: SBPMat, 2004. (CD-ROM)
79. SHIBUYA, N. H. **Fluência em nitreto de silício**. 143p. Tese (Doutorado em Ciência) - ITA, São José dos Campos (SP). 1998.
80. STRECKER, K. **Microstructural development and toughening mechanics of liquid-phase-sintered silicon carbide**. São Paulo: FAPESP, (2000/02760-2). 136 p. 2002.
81. AKIYOSHI, M. M.; DA SILVA, A. P.; DA SILVA, M. G.; PANDOLFELLI, V. C. Condutividade térmica e sua correlação com a temperatura e a massa específica volumétrica de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p. 19-27, 2001.
82. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Prentice-Hall, 2001. 664 p.
83. GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and X-rays microanalysis**. New York: Plenum, 1992. 820 p.

84. WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. New York: Plenum, 1996. v. 1, 173 p.
85. SHACKELFORD, J. F.; ALEXANDER, W. **CRC Materials science and engineering handbook**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001. 1949 p.
86. SIGL, L. S.; KLEEBE, H. J. Core/rim structure of liquid-phase-sintered silicon carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n. 3, p. 773-776, 1993.
87. MORAIS, D. S. **Cinética e mecanismo de oxidação de cerâmicas à base de nitreto de silício com adição de terras raras**. 51p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – IPEN/USP, São Paulo (SP). 1998.
88. HERMAN, M. A.; SITTER, H. **Molecular beam epitaxy**. New York: Springer, 1997. 453p.
89. BISWAS, K.; SCHNEIDER, J.; RIXECKER, G.; ALDINGER, F. Comparative bending creep behaviour of silicon carbide sintered with oxynitride additives. **Scripta Materialia**, v. 53, p. 591-596, 2005.