

JERUSA GOES ARAGÃO SANTANA

DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS MULTICAMADAS DE CARBETO DE
SILÍCIO DESTINADAS A APLICAÇÕES TÉRMICAS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Élson de Campos

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

Guaratinguetá
2010


S232d	<p>Santana, Jerusa Góes Aragão</p> <p>Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbetto de silício destinadas a aplicações térmicas / Jerusa Góes Aragão Santana. - Guaratinguetá: [s.n], 2010.</p> <p>202f.: il.</p> <p>Bibliografia: f.180-202</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, 2010.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Élson de Campos</p> <p>Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão L. de Melo</p> <p>1. Cerâmica – Propriedades Mecânicas. I.Título</p> <p style="text-align: right;">CDU 666.3</p>
-------	--

JERUSA GÓES ARAGÃO SANTANA


ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

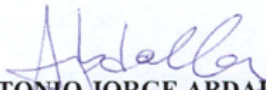
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS


APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

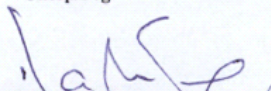

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. ANTONIO JORGE ABDALLA
Unesp-Feg


Prof. Dr. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA
Unesp/Feg


Prof. Dr. ÁLVARO JOSÉ DAMIÃO
IEAv


Prof. Dr. FRANCISCO PIORINO NETO
AMR/IAE

Abril de 2010

DADOS CURRICULARES

JERUSA GOES ARAGÃO SANTANA

NASCIMENTO	21/07/61 – ARACAJU/SE
FILIAÇÃO	Dermival Meneses Aragão Élea Gois Meneses Aragão
1981/1986	Curso de Graduação em Engenharia Civil Universidade Federal de Sergipe – Aracaju/SE
1993/1993	Especialização “Lato Sensu” em Informática - Análise de Sistemas, Universidade Gama Filho - RJ
2003/2005	Mestrado Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Guaratinguetá

À minha família pelo apoio e incentivo ao longo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

à **UNESP** que, ao abrir as suas portas e colocar a minha disposição recursos físico, humano e financeiro, possibilitou o meu engrandecimento pessoal e intelectual;

ao CTA (AMR/IAE) pela colaboração em todas as etapas deste trabalho;

à CST e CAPES pelo apoio financeiro;

ao meu marido Eliel e a meus filhos Iasmin e Gabriel pela compreensão, paciência e estímulo;

Aos meus familiares, principalmente D. Élea, minha mãe, que compartilhou da minha alegria e entusiasmo, entendendo a falta de tempo para estar ao seu lado;

à BASF/Guaratinguetá, em especial ao Engenheiro e amigo Eliéser Borges pela doação do defloculante Lupasol SK;

à DENVER RESINAS pela doação do defloculante Bio 300;

ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Élson de Campos e ao Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo, pela atenção, confiança, incentivo e apoio incondicional;

ao Prof. Dr. Emerson Ferreira de Lucena pela amizade, sugestões e ensinamentos em microscopia;

ao Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira, Coordenador da pós-graduação, pelo apoio e confiança durante a minha permanência nesta instituição de ensino;

ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Silva Amorim (Departamento de Física e Química) pela realização das fotografias do ensaio de compressão diametral;

ao Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda (Departamento de Física e Química) pelo auxílio na confecção dos moldes de silicone;

ao Prof. Dr. Eleasar Martins Marins pelas sugestões no desenvolvimento e elaboração deste trabalho;

ao Prof. Dr. Rodrigo Sampaio e colegas de doutorado Maria Gabriela A. Ranieri, Sílvia Sizuka Oishi e Maria Cândida Magalhães de Farias pela amizade e companheirismo;

às funcionárias da Biblioteca UNESP/FEG Ana Maria Antunes, Rosana Maria Maciel;

à Luciana Batista, funcionária da biblioteca do AMR/CTA;

ao técnico e amigo Domingos Hasman Neto pelo auxílio em todas as etapas deste trabalho;

aos funcionários do departamento de Materiais e Tecnologia (DMT), em especial ao técnicos Ely de Almeida Fornitano e Wilson Roberto Monteiro;

Este trabalho contou com o apoio financeiro das seguintes entidades:

- CAPES

- Convênio UNESP/CST – processo nº 59/2007

Nuestras horas son minutos
cuando esperamos saber,
y siglos cuando sabemos
lo que se puede aprender

Antônio Machado
(Provérbios y Cantares)

SANTANA, J. G. A. **Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbeto de silício destinadas a aplicações térmicas**. 2010. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

RESUMO

Cerâmicas multicamadas de carbeto de silício foram obtidas por conformação por consolidação ou prensagem e utilizando diferentes técnicas de adesão das camadas. Produzidas com duas ou três camadas e apresentando gradientes de porosidades, a sistemática para obtenção destas cerâmicas teve início com o estudo individual das amostras. Para atender a níveis de porosidades previamente estabelecidos (15, 30 e 50%), foram conformadas amostras com diferentes composições e percentuais de sólidos. Na prensagem uniaxial utilizou-se um aditivo de sinterização (YAG) para controle do nível de porosidade das amostras. Por meio da realização de ensaios físicos, mecânicos, microscópicos e termomecânicos, foi possível conhecer as particularidades e características inerentes ao método de conformação empregado. As cerâmicas conformadas por prensagem apresentaram melhores acabamentos superficiais, poros pequenos, menores incidências de defeitos, porosidade e resistência mecânica influenciada pelo teor de aditivo empregado. Nas cerâmicas conformadas por consolidação, a existência de uma elevada porosidade associada a defeitos como trincas e fissuras, deterioraram a resistência mecânica das amostras. Baseando-se nos resultados obtidos, partiu-se então, para confecção das cerâmicas multicamadas. Na conformação por consolidação foram produzidas cerâmicas com duas ou três camadas, utilizando-se dois métodos: sobreposição direta e sobreposição por meio de sulcos. Na sobreposição direta a constituição das camadas ocorreu por entorno da dispersão sobre uma camada anteriormente processada. Entretanto, as tensões originadas durante as etapas de secagem conduziram a formação de abaulamento no ponto de adesão das camadas, comprometendo a sua resistência. A utilização de um defloculante polietilenimina com

elevado peso molecular (Lupasol SK), ao formar um espesso filme na superfície das amostras, permitiu a produção de sulcos entre as camadas. A redução das tensões existentes nesta região possibilitou a conformação de cerâmicas sem defeitos na interface. As amostras produzidas por prensagem foram coladas por meio da adoção de uma camada vítrea. Utilizou-se para tanto, borossilicato de lítio ou de chumbo, cujos desempenhos foram influenciados pelas atmosferas de processamento empregadas. As amostras coladas com borossilicato de lítio e aquecidas em atmosfera inerte (argônio) apresentaram fácil desprendimento das camadas, como consequência da insuficiente formação de vidro nesta região. Uma camada vítrea mais efetiva foi obtida com a utilização do borossilicato de chumbo, após ajustes na sistemática adotada e utilizando atmosfera de processamento ao ar.

PALAVRAS-CHAVE: Carbetos de silício. cerâmicas. consolidação. prensagem. multicamadas.

SANTANA, J. G. A. **Multilayer ceramic development of silicon carbide used in thermal applications**. 2010. 202 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

ABSTRACT

Multilayer ceramics of silicon carbide were obtained by consolidation or pressing by using different techniques for layers adhesion. Produced with two or three layers and showing porosity gradients, the method for obtaining these ceramics began with the individual study of the samples. In order to achieve the porosity levels previously established (15, 30 and 50%), the samples were conformed with different compositions and percentages of solids. A sintering additive (YAG) was used in the uniaxial pressing in order to control the porosity of the samples. Through physical, mechanical, microscopic and thermomechanical tests, it was possible to know the peculiarities and characteristics related to the conforming method that was used. The obtained ceramics by pressing showed better superficial finish, small pores, lower incidence of defects, porosity and mechanical strength, influenced by the percentage of additive employed in the samples. The ceramic samples by consolidation had their mechanical strength damaged due to the high porosity associated with defects such as cracks and fissures. Multilayer ceramics were produced from the obtained results. Ceramic samples were produced by consolidation with two or three layers, by using two methods: direct overlap and overlap through grooves. In the direct overlap, the layer forming was performed by pouring the dispersion over another layer previously processed. However, the arisen tensions during the drying steps, made the interface between the layers become convex, compromising their strength. The use of the dispersant polyethylenimine (Lupasol SK), with high molecular weight, formed a thick film on the sample surface, allowing the production of grooves between the layers. The reduction of tensions on sample layers enabled the ceramic forming without defects on the interface. Samples produced by

pressing were stuck with a glassy layer. To achieve this purpose, it was used lithium or lead borosilicate whose performances were influenced by the processing environment. The samples stuck with lithium borosilicate and heated in an inert environment (argon), showed easy layer detachment, because of the insufficient formation of the glass. It was obtained a more effective glassy layer by using lead borosilicate, after adjustments in the methodology and by adopting a processing into the air.

KEYWORDS: silicon carbide. ceramics. consolidation. pressing. multilayers.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	- Módulo da nave Apollo durante (a) e após (b) a reentrada atmosférica em que se observa o efeito do calor excessivo sobre a sua estrutura	38
FIGURA 2.2	- Perfis de temperatura nas superfícies exteriores do ônibus espacial durante a reentrada atmosférica	40
FIGURA 2.3	- Materiais utilizados no sistema de proteção térmica do ônibus espacial	41
FIGURA 2.4	- Ilustração de um sólido poroso com representação de diferentes morfologias de poros. Poros abertos ou interconectados (a,b e c) e fechados ou isolados (d e e). Em forma de gargalo de garrafa (b), cilíndrico (c) e esférico (e)	42
FIGURA 2.5	- Classificação dos poros e sua aplicação em materiais cerâmicos	43
FIGURA 2.6	- Principais técnicas utilizadas para produção de materiais cerâmicos	45
FIGURA 2.7	- Formação de ponte líquida entre duas superfícies sólidas	49
FIGURA 2.8	- Molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido	49
FIGURA 2.9	- Representação do comportamento das partículas em presença de um líquido: regime de saturação (a), funicular (b) e pendular (c)	50
FIGURA 2.10	- Etapas envolvidas no processo de secagem de um material sólido	53

FIGURA 2.11	- Sinterização por fase sólida (a) e por fase líquida (b)	56
FIGURA 2.12	- Sinterização por fase sólida: esquema representativo das alterações na morfologia e tamanho de um poro	58
FIGURA 2.13	- Formação de menisco líquido e sua influência no processo de interação entre partículas: atração (a e b) e repulsão (c)	60
FIGURA 2.14	- Modos básicos de deslocamento dos planos de fratura	66
FIGURA 2.15	- Defeitos que comprometem a resistência de um material cerâmico	68
FIGURA 2.16	- Poros originados pela presença de espumas	71
FIGURA 2.17	- Superfícies das amostras cerâmicas de SiC, conformadas com proteína vegetal (soja) (a) e com amido (b)	71
FIGURA 2.18	- Variações dimensionais em função da elevação de temperatura para alguns materiais cerâmicos	73
FIGURA 2.19	- Formação de poros em uma amostra cerâmica de SiC conformada por consolidação e contendo amido de milho	76
FIGURA 2.20	- Falhas (trincas) formadas na superfície em decorrência da introdução de defeitos	77
FIGURA 2.21	- Ensaio de flexão por três (a) e quatro pontos (b)	81
FIGURA 2.22	- Distribuição de tensões e secção transversal de uma barra retangular submetida a ensaio de tração na flexão	82
FIGURA 2.23	- Distribuição de tensão e secção transversal em uma amostra submetida a ensaio de compressão diametral	83
FIGURA 2.24	- Formação de trincas em materiais submetidos a condições bruscas de temperatura	85
FIGURA 2.25	- Comprimento (a) e resistência mecânica (b) de um material	

	com trincas iniciais curtas em função da variação de temperatura	88
FIGURA 2.26	- Comprimento (a) e resistência mecânica (b) de um material com trincas longas em função da variação de temperatura	89
FIGURA 2.27	- Comparação da capacidade térmica em função da temperatura para alguns materiais cerâmicos	92
FIGURA 2.28	- Condutividade térmica em função da temperatura de várias classes de materiais	96
FIGURA 2.29	- Modelos idealizados da condutividade em função da distribuição de fases em um material. Condutividade paralela (a), em série (b), fase contínua principal (c) e fase contínua secundária (d)	97
FIGURA 2.30	- Representação esquemática da estrutura de um composto tipo A_2O_3 : retículo correspondente à fase cristalina (a) e a fase vítrea (b)	104
FIGURA 3.1	- Fluxograma das etapas envolvidas e respectivos materiais utilizados na conformação das amostras deste trabalho	109
FIGURA 3.2	- Fluxograma com os ensaios empregados na caracterização das cerâmicas de SiC	110
FIGURA 3.3	- Metodologia empregada na conformação de cerâmicas de SiC por prensagem uniaxial por via seca (processo A1)	117
FIGURA 3.4	- Prensagem uniaxial das cerâmicas de SiC contendo amido de milho (processo A2)	118
FIGURA 3.5	- Prensagem uniaxial das cerâmicas de SiC utilizando aditivo de sinterização em sua composição (processos A3 e A4)	119

FIGURA 3.6	- Conformação por consolidação das amostras contendo SiC e amido (B)	120
FIGURA 3.7	- Conformação por consolidação das amostras contendo somente SiC em sua composição (B)	120
FIGURA 3.8	- Recipientes utilizados para confecção de amostras cilíndricas de SiC: moldes de PVC com diferentes diâmetros (a), de silicone (b) e de aço temperado (c)	123
FIGURA 3.9	- Esquema ilustrativo do seccionamento das amostras cerâmicas destinadas à microscopia. Corte diametral (a e b) e transversal (c)	124
FIGURA 3.10	- Fotografia do ensaio de compressão diametral realizado em uma amostra cerâmica de SiC em que se observa a utilização do papel cartão entre as placas	128
FIGURA 3.11	- Detalhes da distribuição e espessura das cerâmicas multicamadas de SiC	128
FIGURA 3.12	- Etapas envolvidas na conformação das cerâmicas de SiC contendo três camadas	130
FIGURA 3.13	- Metodologia utilizada para adesão das camadas com borossilicato de chumbo: aplicação do material (a), compressão manual das amostras (b) e proteção com fita adesiva (c)	133
FIGURA 4.1	- Exemplo de algumas cerâmicas de SiC utilizadas neste trabalho. Conformadas por prensagem (a, b e c, respectivamente com 2,5% de amido, 9% e 5% de YAG e por consolidação (d, 2,5% amido)	137
FIGURA 4.2	- Porosidade aparente das amostras conformadas por prensagem	

	(via seca e úmida) (a) e por conformação por consolidação (b)	143
FIGURA 4.3	- Rugosidade média das amostras de carbetto de silício conformadas por prensagem (via seca e úmida) (a) e conformação por consolidação (b)	146
FIGURA 4.4	- Superfície das amostras cerâmicas de SiC conformadas por consolidação (a) e por prensagem (b) em que se observa a diferença de tamanho dos poros	148
FIGURA 4.5	- Quantidade média dos poros das amostras de SiC conformadas por prensagem (a) e por conformação por consolidação (b)	149
FIGURA 4.6	- Fração porosa das amostras de carbetto de silício conformadas por prensagem (via seca e úmida) (a) e por consolidação (b)	151
FIGURA 4.7	- Tamanho médio dos poros das amostras de carbetto de silício conformadas por prensagem (via seca e úmida) (a) e por consolidação (b)	152
FIGURA 4.8	- Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por prensagem via seca (ampliações de 1000 X e 5000 X)	153
FIGURA 4.9	- Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por prensagem via úmida com 2,5% de amido (ampliações de 1000 X e 5000 X)	154
FIGURA 4.10	- Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por prensagem via úmida com 5% de YAG (ampliações de 1000 X e 5000 X)	155
FIGURA 4.11	- Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por prensagem via úmida com 9% de YAG (ampliações de 1000 X e 5000 X)	155

FIGURA 4.12	- Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por consolidação contendo 2,5% de amido (ampliações de 1000 X e 5000 X)	156
FIGURA 4.13	- Relação entre a porosidade aparente (a) e o tamanho dos aglomerados de grãos (b) para as amostras conformadas por prensagem	157
FIGURA 4.14	- Fotografias de fraturas apresentadas pelas amostras de SiC submetidas ao ensaio de compressão diametral e após choque térmico. Processo A1 (a), A3 (b) e A4 (c)	164
FIGURA 4.15	- Corte diametral de uma cerâmica multicamada de SiC em que se observa o defeito de abaulamento entre as camadas	166
FIGURA 4.16	- Superfície das cerâmicas de SiC com dupla camada (5 e 15% de amido) obtidas por sobreposição direta (a) e por meio da introdução de sulcos (b)	167
FIGURA 4.17	- Superfície das cerâmicas de SiC com dupla camada (5 e 10% de amido) obtidas por sobreposição direta (a) e por meio da introdução de sulcos (b)	168
FIGURA 4.18	- Superfície das cerâmicas de SiC com tripla camada (0, 5 e 10% de amido) obtidas por sobreposição direta (a) e por meio da introdução de sulcos (b)	169
FIGURA 4.19	- Interface da cerâmica dupla camada de SiC conformada por consolidação com 5 (a) e 10% (b) de amido (corte transversal)	170
FIGURA 4.20	- Processo de adesão de uma cerâmica cujas camadas foram coladas com borossilicato de chumbo: antes (a) e após a realização do choque térmico (b)	174

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	- Propriedades dos materiais a base de SiC e suas possíveis aplicações	35
TABELA 2.2	- Principais características dos amidos de interesse na conformação de materiais cerâmicos	48
TABELA 2.3	- Estágios do processo de sinterização por fase sólida	57
TABELA 2.4	- Estágios da sinterização em presença de fase líquida	61
TABELA 2.5	- Constantes elásticas para alguns materiais cerâmicos	75
TABELA 2.6	- Comprimento e resistência mecânica de material com trincas iniciais curtas em função da temperatura	87
TABELA 2.7	- Comprimento e resistência mecânica de material com trincas longas em função da temperatura	90
TABELA 2.8	- Coeficiente linear médio de expansão térmica e temperatura de fusão de alguns materiais cerâmicos	102
TABELA 2.9	- Natureza química de alguns compostos empregados nos vidros produzidos por fusão/resfriamento	106
TABELA 2.10	- Composição aproximada do vidro tipo “Pyrex [®] ”	107
TABELA 2.11	- Propriedades físicas, mecânicas e térmicas apresentadas pelo vidro tipo “Pyrex [®] ”	107
TABELA 3.1	- Principais características apresentadas pelo defloculante Lupasol SK	112
TABELA 3.2	- Principais características do dispersante Denvencil Bio 300, segundo informações do fabricante	113
TABELA 3.3	- Características apresentadas pelos materiais que compõem o	

	YAG	113
TABELA 3.4	- Principais características apresentadas pelo álcool polivinílico	114
TABELA 3.5	- Composição do borossilicato de lítio utilizado na adesão das camadas	114
TABELA 3.6	- Composição do borossilicato de chumbo utilizado na adesão das camadas	115
TABELA 3.7	- Técnicas de conformação e materiais empregados para a obtenção das cerâmicas de carbetto de silício	116
TABELA 3.8	- Composições utilizadas na produção de cerâmicas multicamadas de SiC pelo método de sobreposição direta	129
TABELA 3.9	- Características das amostras utilizadas no estudo da adesão com uma camada vítrea (borossilicato de chumbo)	132
TABELA 4.1	- Técnicas empregadas na conformação das amostras cerâmicas	134
TABELA 4.2	- Parâmetros perda de massa e contração das amostras cerâmicas de SiC	138
TABELA 4.3	- Absorção de água, massa específica, porosidade aparente e volume de poros abertos das amostras cerâmicas de SiC	140
TABELA 4.4	- Rugosidade média (R_a) e total (R_t) das amostras cerâmicas de SiC	145
TABELA 4.5	- Resistência mecânica das cerâmicas submetidas a ensaio de compressão diametral antes do choque térmico	160
TABELA 4.6	- Resistência à compressão diametral das cerâmicas antes e após realização do ensaio de choque térmico	160
TABELA 4.7	- Principais características observadas na fratura das amostras conformadas pelo processo A1	162

TABELA 4.8	- Principais características observadas na fratura das amostras conformadas pelo processo A3	162
TABELA 4.9	- Principais características observadas na fratura das amostras conformadas pelo processo A4	162
TABELA 4.10	- Parâmetros microscópicos da interface das amostras conformadas por consolidação com 5 e 10% de amido	170
TABELA 4.11	- Composições vítreas utilizadas na adesão das camadas cerâmicas deste trabalho	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMR	-	Divisão de materiais
As	-	aditivo de sinterização
CTA	-	Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial
FEG	-	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
IAE	-	Instituto de Aeronáutica e Espaço
Mlf	-	material ligante e elemento formador de poros
OPU	-	suspensão coloidal a base de sílica
PEI	-	Polietilenimina
PVA	-	acetato de polivinila
PVal	-	álcool polivinílico
PVC	-	cloreto de polivinila
PTC	-	período de taxa constante
PTD1	-	período de taxa decrescente 1
PTD2	-	período de taxa decrescente 2
SPT	-	sistema de proteção térmica
UNESP	-	Universidade Estadual Paulista
YAG	-	Ytrium Aluminium Garent
α -SiC	-	carbeto de silício α
β -SiC	-	carbeto de silício β

LISTA DE SÍMBOLOS

A_A	-	absorção da água
D. pad	-	desvio padrão
KOH	-	hidróxido de potássio
massa%	-	percentual em massa
NaOH	-	hidróxido de sódio
P_A	-	porosidade aparente
R_a	-	rugosidade média
R_t	-	rugosidade total
vol%	-	percentual em volume
$V_{p.aberto}$	-	volume de poros abertos
ρ_A	-	massa específica aparente
E	-	módulo elástico
G	-	módulo de cisalhamento

UNIDADES

°C	- graus Celsius
g	- Grama
h	- Hora
K	- Kelvin
kgf	- quilograma força
m	- Metro
min	- Minuto
MPa	- mega Pascal = 10^6 Pascals
mPa	- mili Pascal = 10^{-3} Pascals
mm	- Milímetro
nm	- nanometro = 10^{-9} m
s	- Segundo
µm	- micrometro= 10^{-6} m

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	30
1.1 Justificativa/motivação	30
1.2 Objetivo	31
1.2.1 Objetivo geral	31
1.2.2 Objetivos específicos	31
1.3 Sistemática adotada na execução deste trabalho	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 Natureza dos materiais cerâmicos	33
2.2 Carbetos	33
2.2.1 Carbetos de silício	34
2.3 Cerâmicas refratárias	36
2.4 Cerâmicas refratárias de SIC destinadas a aplicações térmicas	37
2.4.1 Reentrada atmosférica	37
2.4.1.1 Sistema de proteção térmica passivo por ablação	39
2.5 Cerâmica porosa	41
2.6 Processamento de materiais cerâmicas	44
2.6.1 Conformação de particulados	45
2.6.1.1 Prensagem do pó	45
2.6.1.2 Conformação direta	46
2.6.1.2.1 Conformação por consolidação com amido	47
2.6.2 Cinética da secagem em materiais sólidos	48
2.6.2.1 Molhabilidade do sólido pelo líquido	48
2.6.2.2 Mecanismos de transmissão de calor e transporte de massa	51
2.6.2.3 Características de porosidade e comportamento higroscópico dos materiais sólidos	52
2.6.2.4 Etapas envolvidas no processo de secagem de um material sólido	52

2.6.3	Processo de sinterização	55
2.6.3.1	Sinterização por fase sólida	56
2.6.3.2	Sinterização por fase líquida	59
2.6.3.2.1	Aditivos de sinterização	62
2.7	Dispersões cerâmicas	63
2.7.1	Tensoativos ou surfactantes	63
2.7.1.1	Dispersantes ou defloculantes	64
2.8	Comportamento mecânico e caracterização das cerâmicas	65
2.8.1	Mecânica da fratura	65
2.8.1.1	Tenacidade à fratura em materiais cerâmicos	67
2.8.2	Defeitos que comprometem a resistência dos materiais cerâmicos	68
2.8.2.1	Poros	69
2.8.2.1.1	Constantes elásticas	72
2.8.2.2	Inclusões	75
2.8.2.3	Aglomerados	76
2.8.2.4	Defeitos de superfície	77
2.8.2.5	Tamanho de grão	78
2.8.3	Avaliação da resistência mecânica dos materiais cerâmicos	80
2.8.3.1	Ensaio de resistência à tração na flexão por três ou quatro pontos	80
2.8.3.2	Ensaio de tração por compressão diametral	82
2.9	Efeito da temperatura sobre as propriedades das cerâmicas	84
2.9.1	Choque térmico	84
2.9.1.1	Principais parâmetros físicos envolvidos no choque térmico	90
2.9.1.1.1	Capacidade térmica ou capacidade calorífica	90
2.9.1.1.2	Condutividade térmica	92
2.9.1.1.3	Expansão térmica	100
2.10	Adesão entre camadas	103
2.10.1	Vidros	103
2.10.1.1	Vidros de borossilicatos	106

3 MATERIAIS E MÉTODOS	109
3.1 Materiais	111
3.1.1 Carbetos de silício	111
3.1.2 Amido de milho	111
3.1.3 Defloculantes	111
3.1.3.1 Lupasol SK	111
3.1.3.2 Denvercil Bio 300	112
3.1.4 Aditivos	113
3.1.4.1 Aditivo de sinterização (YAG)	113
3.1.4.2 Ligante (PVal)	113
3.1.5 Vidros de borossilicato	114
3.1.5.1 Borossilicato de lítio	114
3.1.5.2 Borossilicato de chumbo	115
3.2 Confeção das amostras cerâmicas	115
3.2.1 Prensagem uniaxial (A)	116
3.2.1.1 Prensagem uniaxial por via seca	116
3.2.1.1.1 Amostras conformadas com carbetos de silício (A1)	116
3.2.1.2 Prensagem por via úmida	117
3.2.1.2.1 Amostras conformadas com carbetos de silício e amido de milho (processo A2)	117
3.2.1.2.2 Amostras conformadas com carbetos de silício e aditivo de sinterização (YAG) (processo A3 e A4)	118
3.2.2 Conformação por consolidação (B)	119
3.3 Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas	121
3.3.1 Perda de massa e contração das amostras	121
3.3.2 Massa específica e porosidade aparente	121
3.3.3 Rugosidade	122
3.4 Caracterização microscópica	122
3.4.1 Preparação das amostras	123

3.4.1.1 Seccionamento	123
3.4.1.2 Lixamento	124
3.4.1.3 Polimento	125
3.4.2 Aquisição das imagens	125
3.4.2.1 Microscopia óptica	125
3.4.2.1.1 Parâmetros microscópicos	126
3.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura	126
3.5 Caracterização termomecânica	126
3.5.1 Ensaio de choque térmico	126
3.5.2 Ensaio de compressão diametral	127
3.6 Conformação das cerâmicas multicamadas	128
3.6.1 Cerâmicas multicamadas conformadas por consolidação (sobreposição direta)	129
3.6.2 Cerâmicas multicamadas obtidas por prensagem (adesão por meio de uma camada vítrea)	131
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	134
4.1 Conformação das amostras	134
4.2 Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas	137
4.2.1 Perda de massa e contração	137
4.2.2 Massa específica e porosidade aparente	139
4.2.3 Rugosidade	144
4.3 Caracterização microscópica	147
4.3.1 Microscopia óptica	147
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	153
4.4 Caracterização Termomecânica	158
4.4.1 Ensaio de choque térmico	158
4.4.2 Ensaio de compressão diametral	159
4.5 Conformação das cerâmicas multicamadas de SiC	164
4.5.1 Conformação das cerâmicas multicamadas por consolidação	165

4.5.1.1	Conformação por sobreposição direta das camadas	165
4.5.1.2	Conformação por sobreposição das camadas por meio de sulcos	171
4.5.2	Conformação das cerâmicas multicamadas por prensagem	172
4.5.2.1	Adesão das cerâmicas por meio de uma camada vítrea	172
4.5.2.2	Ensaio de choque térmico	173
5	CONCLUSÕES	176
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	179
	REFERÊNCIAS	180

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa/motivação

Por apresentarem propriedades, como: baixo coeficiente de expansão térmica, elevada capacidade calorífica e reduzida condutividade, os materiais cerâmicos porosos são ideais para situações que demandam severos gradientes de temperatura. Incluem-se nesta categoria os filtros para aerossóis, os isolantes térmicos e os componentes para veículos espaciais. Entretanto, a porosidade traz conseqüências negativas para a resistência mecânica das amostras, conduzindo a uma fratura catastrófica do material quando em serviço. A utilização de materiais como, por exemplo, o **carbeto de silício** e a adoção de um processo de conformação adequado melhoram as propriedades mecânicas das cerâmicas e assim, originam materiais porosos de alto desempenho.

A motivação para desenvolvimento deste trabalho surgiu da necessidade de se confeccionar uma cerâmica multicamada com propriedades isolantes e destinadas a aplicações térmicas. Produzidas em forma de placas, essas cerâmicas seriam utilizadas, por exemplo, na proteção da fuselagem de veículos espaciais no momento da reentrada atmosférica. Assim, variados níveis de porosidades foram pré-estabelecidos de forma a expor diretamente aos efeitos do calor excessivo, a camada com maiores percentuais de poros. A camada mais densa, por sua vez, estaria presa a fuselagem da nave garantindo a sua integridade. Em ambas as situações, as camadas deveriam apresentar excelente adesão (para suportar os severos gradientes térmicos) e resistência mecânica suficiente (para não se desprenderem no momento da decolagem e reentrada atmosférica).

Considerando as premissas expostas, amostras porosas de SiC e com variação no nível de porosidade foram produzidas, utilizando-se diferentes técnicas de conformação. Para sobreposição das camadas, três metodologias foram desenvolvidas, analisando-se suas características particulares e específicas. Ao longo do desenvolvimento deste trabalho outros empregos para as cerâmicas multicamadas de SiC foram vislumbrados como, por exemplo, em substrato para espelhos e estruturas mais leves para satélites.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver cerâmicas multicamadas de SiC com diferentes níveis de porosidade e destinadas à aplicações térmicas é o propósito deste trabalho, desenvolvido em parceria com o AMR/IAE. Para tanto, foram utilizadas diferentes técnicas de conformação e de sobreposição das camadas.

1.2.2 Objetivos específicos

Para a obtenção de cerâmicas porosas com as condições supracitadas foi adotada a seguinte metodologia:

1. Emprego de diferentes tipos de defloculantes, verificando-se o comportamento reológico destes materiais em presença de suspensões de SiC;
2. Adoção de diferentes percentuais de sólidos com o objetivo de verificar aquele que melhor satisfaz as condições de porosidades pré-estabelecidas;
3. Utilização de diversificadas técnicas de conformação;
4. Estudo da aderência entre camadas com diferentes níveis de porosidades;
5. Correções de defeitos e imperfeições oriundos das tensões térmicas surgidas no processo de secagem;
6. Realização de ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos para verificar a resistência das cerâmicas resultantes;
7. Análise microscópica das imagens das amostras com o objetivo de conhecer informações a respeito do tamanho, morfologia e distribuição dos poros.

1.3 Sistemática adotada na execução deste trabalho

O presente trabalho foi realizado de forma sistemática, utilizando-se matérias-primas de variadas origens e granulometrias. Ao longo desta pesquisa, inúmeras suspensões coloidais e amostras cerâmicas delas procedentes foram estudadas. Os erros e acertos obtidos permitiram conhecer as peculiaridades e as características específicas apresentadas pelas cerâmicas porosas de carbetto de silício. Toda a metodologia empregada, os principais parâmetros envolvidos e os resultados obtidos são apresentados nos cinco capítulos seguintes.

Uma descrição detalhada dos materiais utilizados, as etapas envolvidas na produção das cerâmicas, as particularidades dos ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos é apresentada no Capítulo 2.

No Capítulo 3 são fornecidas informações a respeito das propriedades específicas dos materiais utilizados e da sistemática adotada tanto na conformação das cerâmicas como nos ensaios empregados.

A análise dos resultados obtidos por meio de diferentes técnicas de conformação, bem como sua influência na caracterização física, mecânica e microscópica das amostras é apresentada no Capítulo 4.

O Capítulo 5 mostra uma retrospectiva das propriedades apresentadas pelas cerâmicas refratárias de carbetto de silício, indicando alterações necessárias para otimização de seu uso. Finalmente, no Capítulo 6 estão contidas sugestões para trabalhos futuros com os materiais empregados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Natureza dos materiais cerâmicos

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica, ABC (2002), as cerâmicas compreendem todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. Para esta classe de materiais, as ligações interatômicas podem ser de três tipos: iônicas, predominantemente iônicas com alguma natureza covalente (óxido de alumínio, óxido de magnésio, por exemplo) ou totalmente covalentes (carbeto de silício e nitreto de boro) (BARSOUM, 2003a; CALLISTER, 2002a; PADILHA, 1997a). Entretanto, na sílica, as ligações iônicas e covalentes apresentam a mesma igualdade de participação (PADILHA, 1997a).

A estrutura interna dos materiais cerâmicos apresenta um arranjo coordenado de átomos. Este arranjo abrange modelos altamente ordenados e repetitivos (caso das cerâmicas cristalinas) e aqueles desordenados sem estrutura atômica regular, como as cerâmicas amorfas (ditas, também, não cristalinas). Em ambos os casos, o processo de deformação ocorre de forma distinta. Nas cerâmicas cristalinas, este fenômeno ocorre como consequência da movimentação de discordâncias; nas cerâmicas amorfas, porém, a deformação acontece por meio de um escoamento viscoso (CALLISTER, 2002b; PADILHA, 1997a).

2.2 Carbetos

São materiais refratários que possuem alta dureza, elevado ponto de fusão e estabilidade química a temperatura ambiente (DAHOTRE; KADOLKA; SHAH, 2001). Apresentam propriedades elétricas, mecânicas e térmicas modificadas pela existência de defeitos em sua estrutura, o que os torna, ao lado do nitretos, ideais para aplicações a altas temperaturas (DAHOTRE; KADOLKA; SHAH, 2001; SHAFFER, 1991).

De acordo com os elementos químicos que abrangem, os carbetos são divididos em três classes: iônicos, intersticiais e covalentes.

Os carbetos ditos iônicos compreendem os elementos da tabela periódica pertencentes aos Grupos I (sódio, potássio,...), II (cálcio, magnésio,...), III (alumínio, ítrio,...) e lantanídeos. São instáveis em condições atmosféricas, reagindo com a umidade para produzir hidrocarbonetos como, por exemplo, metano e acetileno (SHAFFER, 1991). Já os carbetos intersticiais formam componentes estáveis com os elementos de transição pertencentes aos Grupos IVa (titânio, zircônia,...), Va (nióbio, tântalo,...) e VIa (cromo, tungstênio,...). Entretanto, com os elementos pertencentes ao Grupo VIII (ferro, cobalto,...) são formados componentes com menor estabilidade (SHAFFER, 1991).

SiC e B_4C são os únicos constituintes dos carbetos covalentes, e são empregados comercialmente em virtude da suas excelentes estabilidades térmica e química, além de extrema dureza (SHAFFER, 1991).

Em função da complexidade do assunto, somente serão abordadas as propriedades inerentes ao **SiC**, uma vez que as cerâmicas utilizadas neste trabalho foram conformadas com o referido material.

2.2.1 Carbetos de silício

O **carbeto de silício**, também conhecido por *carborundum*, é um composto sólido constituído em partes iguais por carbono e silício. Em seu estado natural é encontrado em quantidades mínimas e em lugares geológicos específicos (crateras vulcânicas abertas, paredes diamantadas e em alguns meteoritos), razão pela qual é comercializado na forma sintética (MANSiC 3C, 2007). Sua preparação em escala industrial foi obtida em 1891 por Edward Goodrich Acheson, em forno elétrico e por meio da reação da sílica e carbono (BOWDEN, 1997; TREIBACHER SCHLEIFMITTEL BRASIL, 2004).

A coloração do **SiC** varia de acordo com o grau de pureza em sua constituição: o verde-claro apresenta 99,8% de pureza e contém ferro, enquanto o preto com reflexos metálicos, 99,0% e pode conter elevados teores de carbono livre ou pequenas quantidades

de alumínio ou silício (AULT; CROWE, 1993; TREIBACHER SCHLEIFMITTEL BRASIL, 2004).

As características específicas exibidas pelo **SiC** decorrem das ligações covalentes entre os seus átomos e constituem em um obstáculo quando o propósito é a obtenção de cerâmicas densas por meio da tecnologia do pó (IZHEVSKYI et al., 2000a; VOLZ et al., 2001). Assim, por seu caráter covalente (maior que 88%) e seu baixo coeficiente de autodifusão, a densificação do **carbeto de silício** ocorre somente a elevadas pressões e/ou elevadas temperaturas (2100°C) (IZHEVSKYI et al., 2000a). Uma vez sinterizado, este material se transforma em uma cerâmica extremamente forte cuja resistência é limitada, por exemplo, pela existência de falhas, grãos alongados e porosidade em sua estrutura (SHAFFER, 1991). Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas propriedades e aplicações do **carbeto de silício**.

Tabela 2.1 – Propriedades dos materiais a base de SiC e suas possíveis aplicações (PAMPUCH, 1998).

Propriedades	Aplicações
Dureza	Material abrasivo (pedra de esmeril, lixas de papel)
Alta estabilidade térmica e resistência a elevadas temperaturas	Refratários aplicados na metalurgia e indústrias pesadas
Alta resistência para irradiação e resistência a elevadas temperaturas	Tanques de combustíveis em reatores nucleares
Resistividade elétrica	Resistências
Propriedades semicondutoras	Receptores ultravioletas, varistores
Resistência a ácidos e bases, resistência à abrasão	Selos mecânicos, mancais e bicos
Elevada condutividade, alta estabilidade térmica, resistência à corrosão e abrasão	Troca de calor (tubos e proteção)

Outra importante característica apresentada pelo **carbeto de silício** diz respeito a centenas de diferentes estruturas apresentadas por seus cristais (politipos). Entretanto, em função da estabilidade, somente duas fases cristalinas são utilizadas: a fase cúbica, referida como β -SiC (estável até 2000°C) e a fase não-cúbica (hexagonal ou romboédrica), designada α -SiC (estável até 2300°C) (IZHEVSKYI et al., 2000a; KAPLAN; BERMUDEZ, 1995; RIBEIRO; KELLY; STRECKER, 2001; SHAFFER, 1991). Em aplicações de alta frequência (radares, por exemplo) são empregados politipos com estruturas cúbicas; já em condições que exijam elevadas temperaturas (motores de carros ou aviões) e elevadas potências (distribuição de corrente de alta tensão), utiliza-se a forma hexagonal (MANSiC 3C, 2007).

2.3 Cerâmicas refratárias

Com composições e estruturas variadas, as cerâmicas refratárias apresentam alta porosidade e/ou grandes tamanhos de partículas (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976a; RICHERSON, 2006a). Essas características são importantes constituintes para a obtenção de propriedades desejáveis, como baixa condutividade térmica e alta resistência ao choque térmico (RICHERSON, 2006a). Somam-se a isso a capacidade de resistir a elevadas temperaturas sem fundir ou decompor e a não reatividade quando exposto à ambientes severos (CALLISTER, 2002b). Materiais como mulita, titanato de alumínio, alumina e carbeto de silício, dentre outros, fazem parte dessa classe de material cujo emprego abrange variados fins (SHACKELFORD, 1996). Assim, as cerâmicas refratárias são aplicadas, por exemplo, como revestimentos de fornos e aeronaves, isolantes térmicos, filtros para indústria automotiva e produção de vidros (CALLISTER, 2002b; RICHERSON, 2006b). Entretanto, o desempenho de uma cerâmica refratária é dependente da composição utilizada, bem como da maneira como é efetuado o seu processamento. Os defeitos microestruturais oriundos desta etapa determinam as propriedades do produto final.

2.4 Cerâmicas refratárias de SiC destinadas a aplicações térmicas

2.4.1 Reentrada atmosférica

De uma forma geral, os refratários devem ser projetados para suportar severos gradientes térmicos sem se decompor ou romper. Essa premissa torna-se amplificada, quando os materiais assim empregados são submetidos a condições adversas, caso da reentrada atmosférica. Considerada crítica em uma viagem espacial, é durante a reentrada que o atrito entre o ar e o veículo espacial é convertido em calor, elevando a temperatura na sua superfície (BRAGA, 2002). O fenômeno descrito, aliado à presença de esforços mecânicos como torções e compressões, pode comprometer a integridade do veículo espacial (GUEDES; SOUZA; KUGA, 2007). Assim, um corpo preparado para a reentrada deve ser capaz de trocar calor com o meio - com o objetivo de evitar o superaquecimento e apresentar uma condição que resulte em desacelerações - para evitar esforços excessivos (GUEDES; SOUZA; KUGA, 2007). Essas características são obtidas por meio da adoção dos sistemas de proteção térmica (SPT) que resguardam a estrutura, os sensores e a carga útil do veículo dos danos provocados pelo atrito (BRAGA, 2002; FLORIAN et al., 2005; GOMES, 2006). Exemplo de um eficiente sistema de proteção é apresentado na Figura 2.1, em que se observa o dano na estrutura do módulo da nave Apollo, após a reentrada atmosférica (b).

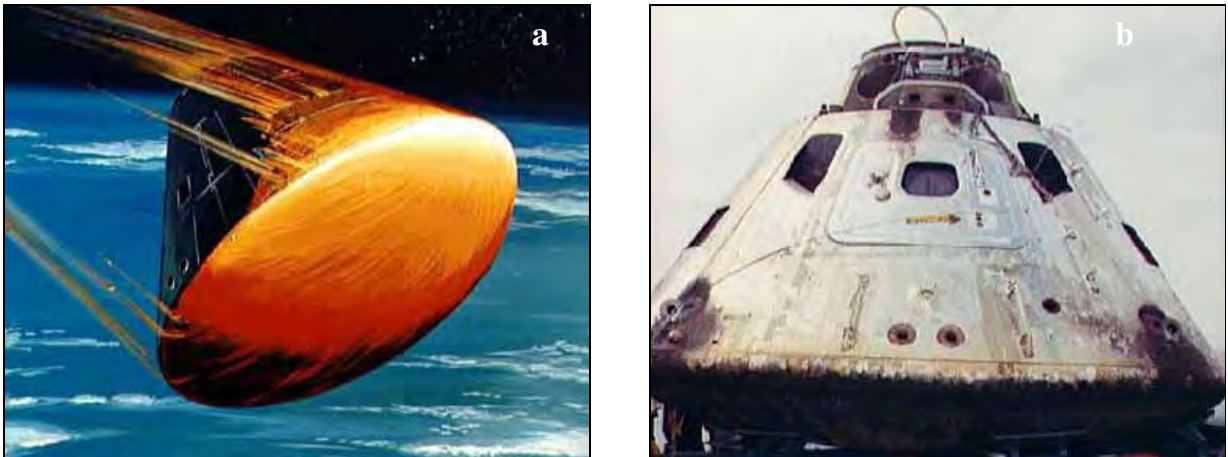


Figura 2.1 – Módulo da nave Apollo durante (a) e após (b) a reentrada atmosférica em que se observa o efeito do calor excessivo sobre a sua estrutura (HOWSTUFFWORKS, 2009).

Os sistemas de proteção térmica podem ser classificados em ativos e passivos. Denominam-se de ativos aqueles que atuam diretamente no sistema escoamento/fluido, de forma a reduzir o fluxo térmico na superfície do veículo (COSTA; MORAES JUNIOR, 2001 apud BRAGA, 2002)¹. São utilizadas para tanto, técnicas de injeção de gás (resfriamento por filme ou transpiração) ou dispositivos mecânicos (*spike*² mecânico) (HAYASHI; ASO; TANI, 2005; KUROKAWA, 2003). Já no sistema de proteção passiva, a proteção térmica do corpo ocorre por atuação das propriedades termofísicas dos materiais empregados. Se enquadram nessa classe as técnicas de ablação, poço de calor e re-radiação (COSTA; MORAES JUNIOR, 2001 apud BRAGA, 2002)¹.

¹ COSTA, L. E. V. L.; MORAES JUNIOR., P. Concepção de sistemas de proteção térmica para o veículo espacial recuperável SARA. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 16, 2001, Uberlândia, Anais... Uberlândia, 2001 apud BRAGA, W. F. **Método integral e de analogia elétrica para a solução de transferência de calor unidimensional de sólido com ablação**. 2002. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

² Protuberância esguia usada na extremidade frontal do veículo com o objetivo de reduzir a pressão e a tensão térmica nesta região (SALVADOR, 2005).

Por se tratar de um tema amplo, será discutido neste trabalho somente o sistema passivo por ablação, visto que as cerâmicas multicamadas de SiC foram concebidas para esta aplicação.

2.4.1.1 Sistema de proteção térmica passivo por ablação

Empregado normalmente em uma única missão, o SPT por ablação utiliza vários princípios físicos, tais como, convecção, radiação térmica da superfície quente do material ablativo, fusão e decomposição do material (BRAGA, 2002; KUROKAWA, 2003).

Do ponto de vista termofísico, define-se ablação como um processo de transferência de calor e massa em que uma quantidade de energia térmica é despreendida pela perda de material da região superficial (KUROKAWA, 2003). Já do ponto de vista da engenharia, segundo este autor, a ablação é um processo de dissipação de energia em que os materiais sofrem degradação térmica, mecânica e química, com remoção parcial ou total da sua superfície. A proteção térmica do substrato é resultante da interação deste material com o ambiente em elevadas temperaturas e o seu grau de decomposição está relacionado à velocidade de aquecimento e ao tempo de exposição ao fluxo de calor (GUEDES; SOUZA; KUGA, 2007; KUROKAWA, 2003). Assim, a principal função do material utilizado no SPT por ablação, chamado de ablativo, é limitar a condução do calor para o corpo do veículo durante a reentrada atmosférica (BRAGA, 2002). Neste contexto, são classificados de puros - quando apresentam um tipo de material estrutural em sua composição e compostos ou compósitos - quando são constituídos por matriz e reforço. Em ambas as condições, entretanto, os materiais devem apresentar baixa condutividade térmica e alto calor latente de sublimação (mudança de fase do estado sólido para gasoso) (BRAGA, 2002).

Ao reentrar na atmosfera, um veículo espacial apresenta variados perfis de temperatura em sua estrutura (Figura 2.2). Esta situação exige a adoção de diferentes SPT's que, além de serem eficientes no processo de isolamento do substrato, devem ser

leves para não elevarem a quantidade de combustível necessário para colocar o veículo em órbita e/ou não reduzirem a capacidade de transporte da carga útil (KUROKAWA, 2003). Assim, de acordo com a região da superfície exposta, diferentes materiais podem ser empregados, dentre eles, os cerâmicos (Figura 2.3). Ao apresentarem propriedades isolantes e suportarem temperaturas elevadas, esta classe de material é utilizada, por exemplo, como revestimento das superfícies das asas, cauda e ponta do nariz do veículo (CALISTER, 2002c).

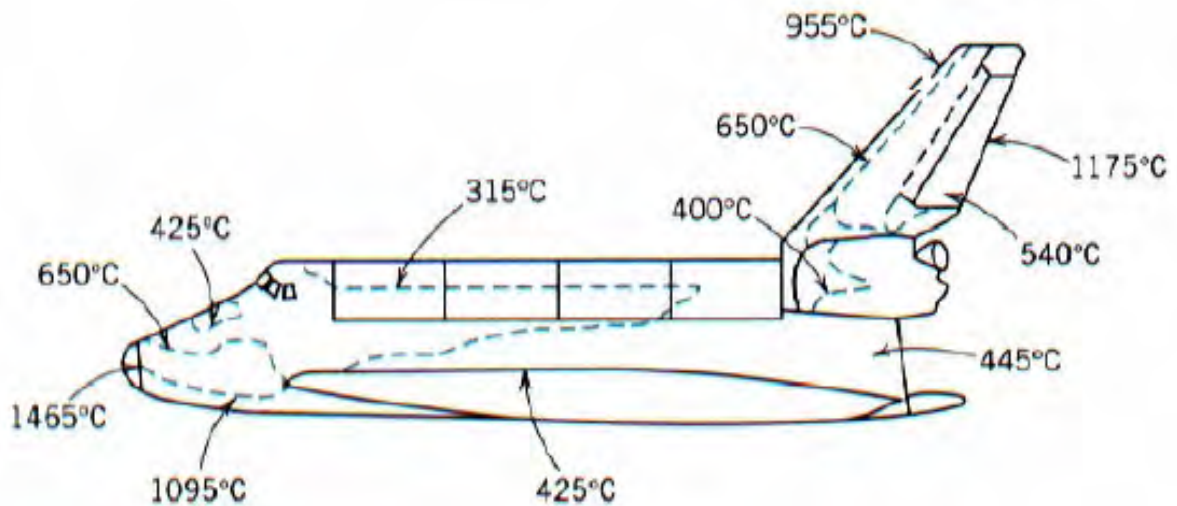
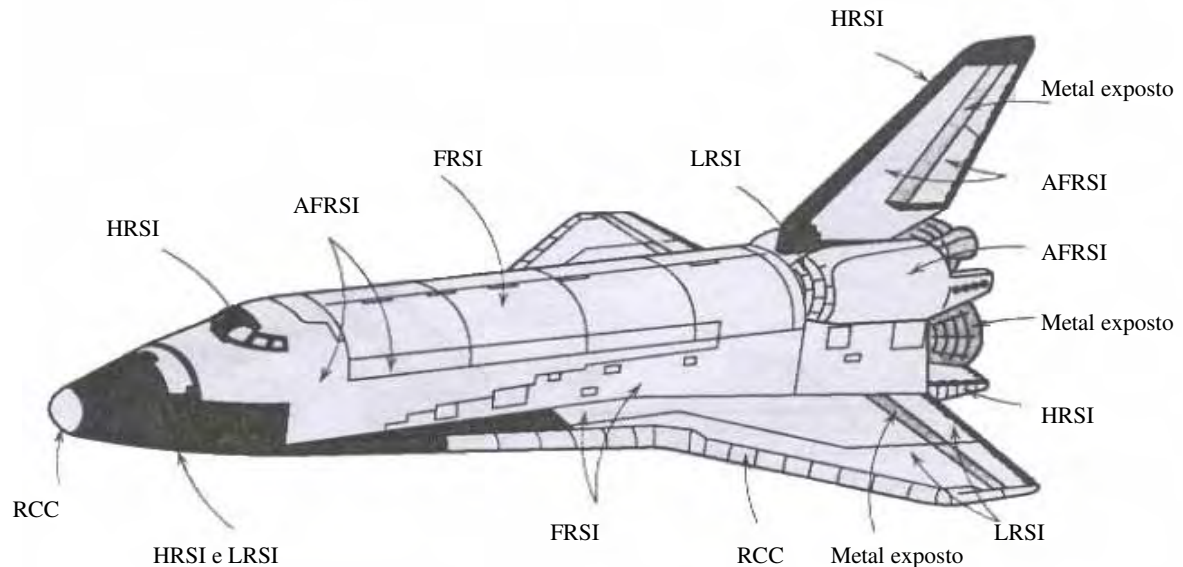


Figura 2.2 – Perfis de temperatura nas superfícies exteriores do ônibus espacial durante a reentrada atmosférica (CALLISTER, 2002c).



HRSI – Isolamento reutilizável para alta temperatura (placas de sílica revestidas com vidro borossilicato com adição de SiB_4);
 AFRSI – Isolamento de superfície reutilizável flexível avançado (batedura de quartzo em sanduíche entre tecidos de quartzo e de vidro);
 FRSI – Isolamento de superfície reutilizável de feltro (feltro de náilon, revestido com borracha de silicone);
 LRSI – Isolamento de superfície reutilizável para baixas temperaturas (placas de sílica, revestidas com vidro de borossilicato);
 RCC – Carbono reforçado com carbono (carbono pirolisado – carbono revestido com SiC)

Figura 2.3 – Materiais utilizados no sistema de proteção térmica do ônibus espacial (CALLISTER, 2002c).

2.5 Cerâmica porosa

Nos sólidos denominados porosos, a presença de poros é proveniente da existência de cavidades, canais ou interstícios (FERREIRA et al., 2007). Classificados quanto ao estado de continuidade, tamanho e morfologia, a presença de poros em escalas variadas contribui para a formação de amostras com características físicas e microestruturais particulares (FERREIRA et al., 2007; ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998a; RILEY et al., 1965). Neste contexto se inserem as cerâmicas porosas que, aliando matérias-primas de diferentes origens com diversificados processos de fabricação, produzem amostras empregadas em variados fins. Assim, cerâmicas porosas aplicadas como isolantes térmicos, sensores, filtros, catalisadores e bioreatores são produzidas, por

exemplo, por meio das técnicas de conformação por consolidação, adição de um agente espumante ao pó cerâmico e réplica utilizando esponja polimérica (ALVES et al., 1998; DUTRA; PONTES, 2002; FERREIRA et al., 2007; ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998a; ORTEGA et al. 2003a; SANTANA et al., 2004; STUDART, et al., 2006). Cerâmicas porosas com elevados níveis de porosidades são obtidas, também, adicionando-se agentes formadores de poros ao pó inicial. Compostas por matérias-primas de variadas origens fazem parte desta classe de materiais os amidos (milho, batata, mandioca) e as proteínas (de origem animal e vegetal), dentre outros. Após queima, esses materiais originam poros cujas estruturas estão diretamente relacionadas à sua aplicação (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

De acordo com o estado de continuidade, os poros são classificados em abertos ou interconectados (Figura 2.4, a, b e c) e fechados ou isolados (Figura 2.4, d e e). Quanto à forma, podem ser classificados em gargalo de garrafa (b), poros cilíndricos (c) e esféricos (e) (FERREIRA et al., 2007).

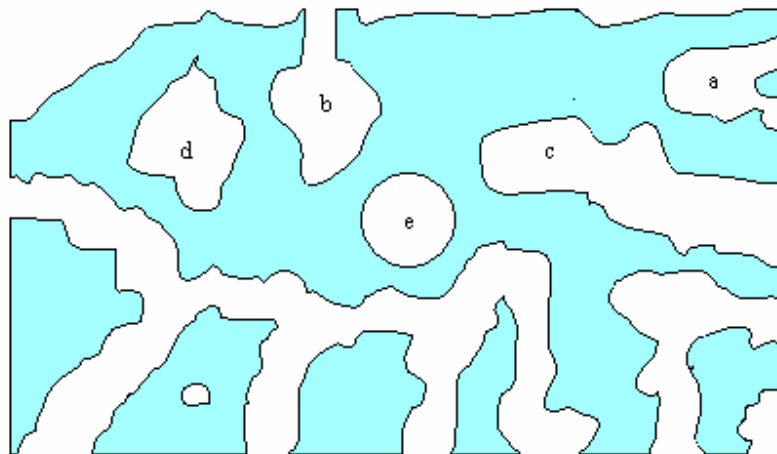


Figura 2.4 – Ilustração de um sólido poroso com representação de diferentes morfologias de poros. Poros abertos ou interconectados (a, b e c) e fechados ou isolados (d e e). Em forma de gargalo de garrafa (b), cilíndrico (c) e esférico (e) (FERREIRA et al., 2007).

Inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, os poros isolados exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica do material (FERREIRA et al., 2007). São ideais para aplicação em isolamento térmica em virtude da reduzida transferência de calor exibida (FERREIRA et al. 2007; PADILHA, 1997a).

Em aplicações que demandam transporte de metais fundidos, catálise e filtração de aerossóis, dentre outras, são utilizados reticulados cerâmicos que apresentam estruturas com poros abertos ou interconectados (PADILHA, 1997a). Exemplos de alguns materiais cerâmicos tipicamente porosos são exibidos na Figura 2.5, em que se observa a relação entre o tamanho dos poros e sua aplicação.

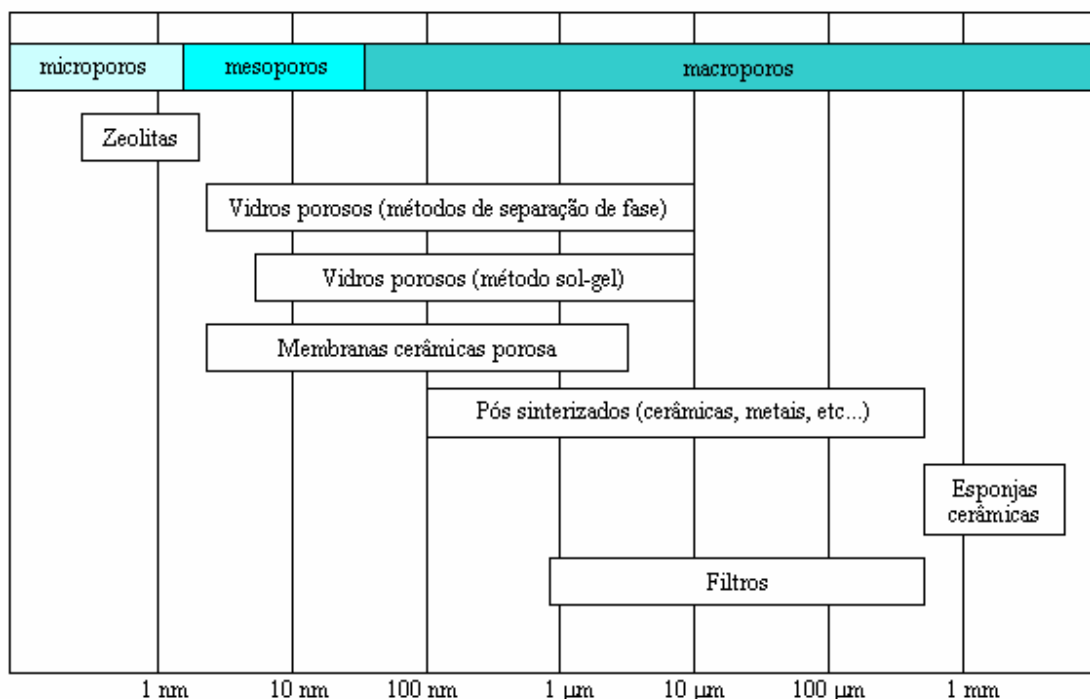


Figura 2.5 – Classificação dos poros e sua aplicação em materiais cerâmicos (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998a; TAKAHASHI; FUJI, 2002).

2.6 Processamento de materiais cerâmicos

Por apresentarem propriedades como alto ponto de fusão e dureza além de estabilidades térmica, elétrica e química, os materiais cerâmicos são empregados nas mais variadas áreas de atuação. De utensílios básicos a cerâmicas avançadas, essa classe de materiais tem seu emprego associado à rota de processamento utilizada. Assim, a conformação hidrolástica é utilizada para a obtenção de louça doméstica, enquanto telhas e isoladores elétricos são fabricados por meio de prensagem a seco. Processos como esponja polimérica e adição de um agente espumante, dentre outros, produzem materiais com diferentes características de porosidades (forma, tamanho e distribuição), ideais, por exemplo, para utilização como filtros em geral e isolantes térmicos. Entretanto, a produção de uma cerâmica avançada muitas vezes requer a junção de mais de um processo de conformação. Este procedimento visa conferir à amostra alguma propriedade particular ou melhorar a característica frágil exibida pelos materiais cerâmicos. O relacionamento dessas técnicas e seu conseqüente aperfeiçoamento conduziram ao desenvolvimento e aplicações de corpos cerâmicos utilizados, por exemplo, em altas temperaturas.

Na Figura 2.6 são apresentadas as principais técnicas de conformação utilizadas para produção de materiais cerâmicos. As etapas destacadas (em azul) fazem referência à metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho.

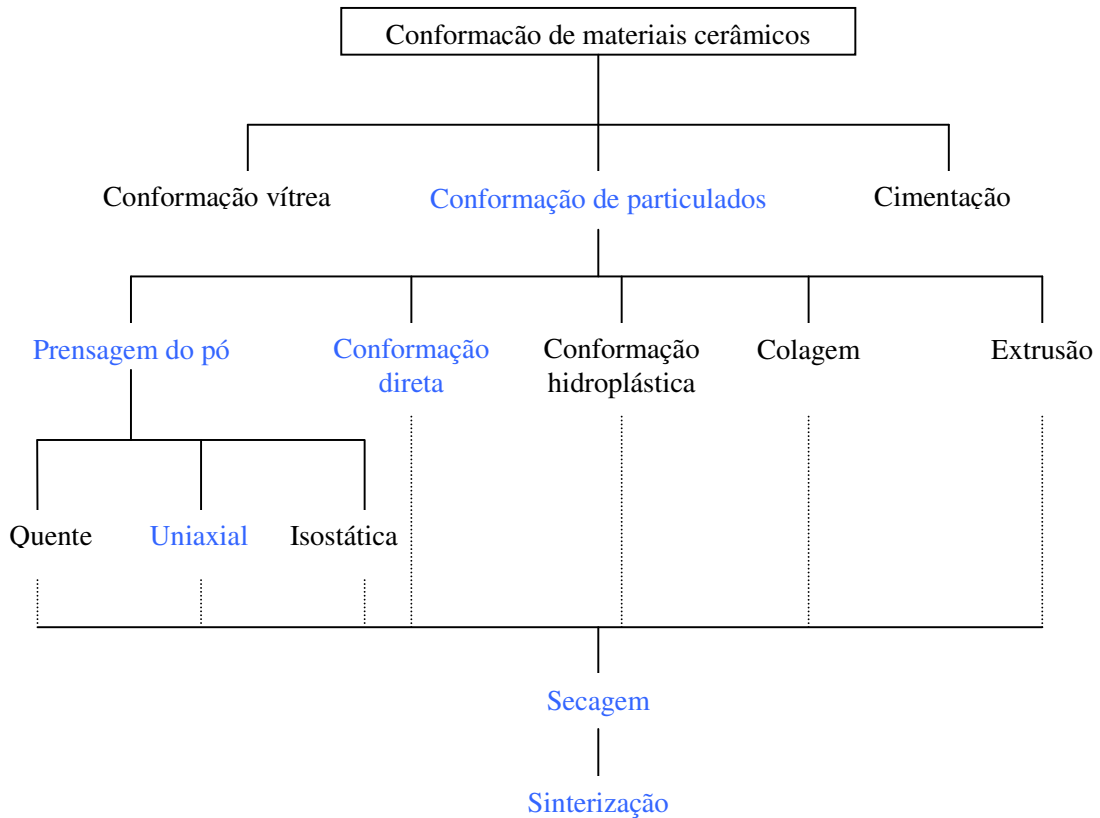


Figura 2.6 – Principais técnicas utilizadas para produção de materiais cerâmicos (CALLISTER, 2002b).

2.6.1 Conformação de particulados

2.6.1.1 Prensagem do pó

Por este processo a composição pó cerâmico, água e/ou aglutinante é compactada mediante pressão, resultando em amostras com um maior grau de empacotamento e agregação entre as partículas (CALLISTER, 2002b; VAN VLACK, 1973a). Subdivide-se em três categorias: uniaxial, isostática e prensagem a quente, embora as duas primeiras sejam mais utilizadas.

Na prensagem uniaxial o pó é compactado em um molde metálico por meio de uma pressão aplicada em uma única direção. É um método fácil, barato, que permite alta produtividade, embora esteja restrito a formas relativamente simples e apresente distribuição não uniforme na compactação (CALLISTER, 2002b; RICHERSON, 2006c). Empenamentos, distorções e presença de trincas, após sinterização, são conseqüências dessa característica que decorre do atrito existente entre as partículas do pó ou do atrito entre as partículas e a parede do recipiente (RICHERSON, 2006c). Para minimizar os referidos problemas, as seguintes providências podem ser adotadas: utilização de lubrificantes (vaselina ou estearina) - com objetivo de reduzir o atrito entre as paredes do molde e as partículas; adição de ligantes à composição (álcool polivinílico, por exemplo) e utilização de prensagem isostática (RICHERSON, 2006c; VAN VLACK, 1973a).

Na prensagem isostática, a pressão é aplicada por meio de um fluido com a mesma magnitude em todas as direções (CALLISTER, 2002b; VAN VLACK, 1973a). Dessa forma, obtém-se uma maior densidade de compactação, pois o atrito existente nas condições mencionadas é desprezível (VAN VLACK, 1973a).

2.6.1.2 Conformação direta

Consiste na utilização de uma suspensão coloidal (barbotina) que, ao ser vertida em moldes impermeáveis, permite um melhor domínio da contração, durante a sinterização e das dimensões finais dos corpos-de-prova (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; NORTON, 1973a). Compreende várias técnicas, dentre elas a que utiliza amidos como agente ligante e elemento formador de poros, denominada de conformação por consolidação com amido (*starch consolidation*). Aprimorada na Universidade de Aveiro (Portugal), esta técnica foi posteriormente utilizada em diversos trabalhos acadêmicos, dentre eles, os desenvolvidos por Campos (2001); Marins (2003, 2008) e Santos (2002).

2.6.1.2.1 Conformação por consolidação com amido

A crescente preocupação com o meio ambiente, a necessidade de otimização de uso e os custos são fatores que influenciam na seleção do adequado processo de conformação cerâmica. Além das características pertinentes a uma aplicação específica, a escolha do material deve levar em consideração fatores como disponibilidade, não toxicidade, facilidade de obtenção e propriedades inertes. Baseando-se nessas premissas e na sua comprovada atuação como agente ligante e elemento formador de poros, escolhe-se o amido de milho como material conformador das cerâmicas utilizadas neste trabalho.

Compostos por hidrogênio, carbono e oxigênio, os polissacarídeos são carboidratos referidos como açúcares complexos, em virtude do entrelaçamento das suas moléculas (BOBBIO; BOBBIO, 1989). Com estruturas complexas e fácil capacidade de agregação, os polissacarídeos, quando aquecidos, apresentam grande capacidade de gelatinização e são utilizados nas mais variadas áreas. Na indústria alimentícia, por exemplo, são empregados como ingredientes funcionais, exercendo importante papel na estabilidade e estrutura dos alimentos processados (DICKINSON, 2003; KRUIF; TUINIER, 2001). Já nas ciências dos materiais, os polissacarídeos podem ser utilizados na produção de biomateriais (BARBOSA et al., 2005) e em cerâmicas destinadas a aplicações aeroespaciais (MARINS, 2003). Pertencem a essa classe de materiais amidos (milho, mandioca, batata), goma arábica, D-frutose, sacarose, maltose, dentre outros (BOBBIO; BOBBIO, 1989). Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas propriedades exibidas por polissacarídeos (amidos), consideradas relevantes no processo de conformação de cerâmicas.

Tabela 2.2 – Principais características dos amidos de interesse na conformação de materiais cerâmicos (McCLEMENTS, 2006).

Principais características dos polissacarídeos (amidos)
<ul style="list-style-type: none"> • Não reativo; • Poucos tipos de seguimentos; • Cadeia linear e ramificada; • Alto peso molecular; • Hidrofílicos; • Sensível ao calor; • Superfície não reativa

As propriedades finais das amostras obtidas por meio da técnica de conformação com amido estão relacionadas a uma rota de processamento assim definida: mistura dos pós, homogeneização, gelatinização, secagem, pré-sinterização e sinterização. Dentre as etapas citadas, entretanto, as referentes à secagem e sinterização são as mais críticas para o processo de conformação cerâmica. Comuns nos diversos métodos de conformação de particulados (Figura 2.6), é durante essas fases que surgem defeitos como empenamentos, formação de trincas e laminações, em virtude da complexa cinética que envolve a troca de calor. Assim, os tópicos a seguir abordarão os mecanismos envolvidos em ambas as fases.

2.6.2 Cinética da secagem em materiais sólidos

2.6.2.1 Molhabilidade do sólido pelo líquido

Quando uma partícula e um determinado volume de líquido interagem, o líquido adere à superfície do sólido. Se uma segunda partícula é adicionada ao sistema, ela interage com o líquido, formando pontes líquidas intersticiais (Figura 2.7), cuja

magnitude é determinada pelo grau de saturação do meio (URSO; LAWRENCE; ADAMS, 1999).

O acúmulo de líquido no ponto ou linha de contato das partículas origina uma curvatura cujo ângulo (θ) indica o grau de molhabilidade da superfície em relação ao líquido (Figura 2.8). Assim, o raio do menisco pode assumir a configuração de capilaridade (ou de saturação), funicular e pendular, dependendo das interações existentes entre as interfaces líquido/vapor (γ_{lv}), líquido/sólido (γ_{ls}) e sólido/vapor (γ_{sv}). (FONTANELLA, 2007; HEIM et al., 2006; LUIKOV, 1966; SCHEIDEGGER, 1960; URSO; LAWRENCE; ADAMS, 1999).

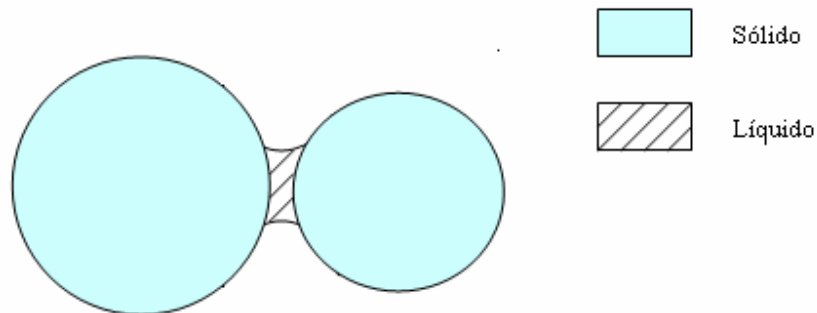


Figura 2.7 – Formação de ponte líquida entre duas superfícies sólidas (HEIM et al., 2006).

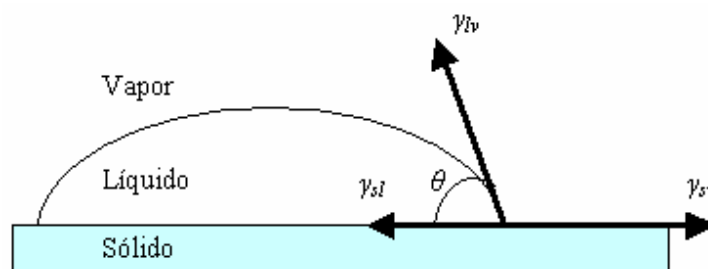


Figura 2.8 – Molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido (BARSOUM, 2003b).

O regime de saturação é marcado pela presença de grande quantidade de líquido nos poros. O menisco assume o formato côncavo e aparece na parte exterior da superfície. Já a condição funicular possui os espaços entre partículas parcialmente cheios de líquido com formações de pontes líquidas entre os interstícios (HEIM et al., 2006).

A condição pendular é caracterizada pela presença de diminuta quantidade de líquido intersticial com formação de pontes simples entre as partículas sólidas. A presença de aglomerados é decorrente da ínfima quantidade de líquido no ponto de contato ou em decorrência da proximidade entre as partículas (HEIM et al., 2006). A Figura 2.9 ilustra o mecanismo de ligação das partículas em presença do líquido.

Em virtude da sua cinética complexa, a remoção do líquido conduz, freqüentemente, a problemas relacionados a trincas, empenamentos e laminações das amostras. A magnitude dessas tensões é determinada pela condição interna do material e/ou pelo efeito das condições externas (umidade, fluxo de ar, temperatura, dentre outros) a que são submetidas. Segundo Scherer (1990), a tensão no líquido é maior próximo à superfície de secagem, resultando em grandes tensões compressivas sobre a rede naquela região. Em decorrência disso, uma contração desigual ocorre no sólido, provocando trincas durante a secagem.

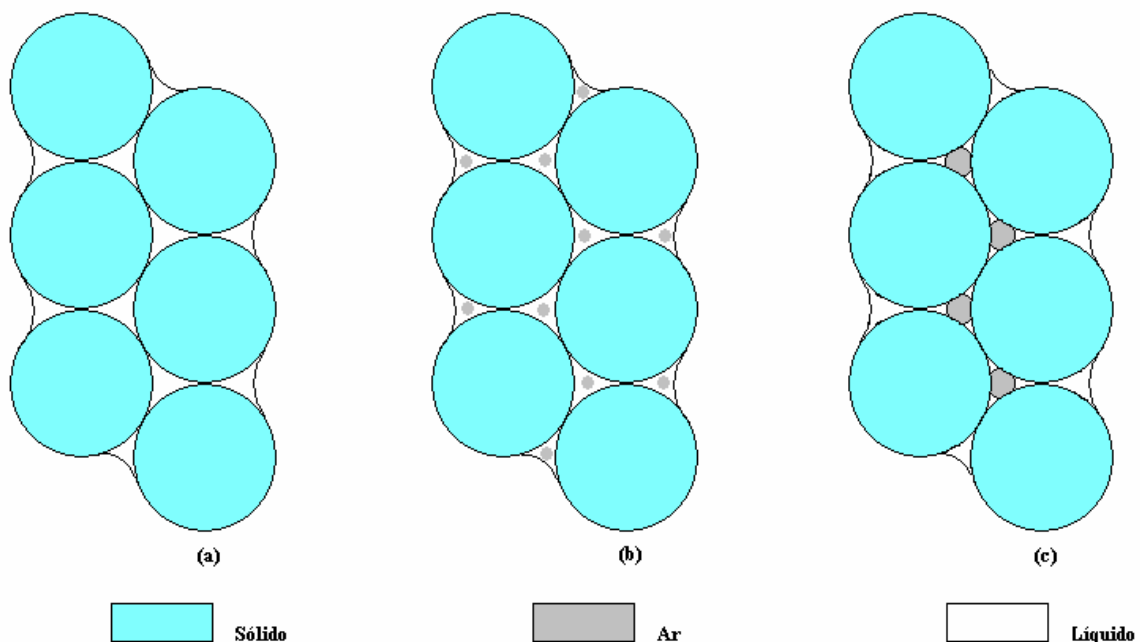


Figura 2.9 – Representação do comportamento das partículas em presença de um líquido: regime de saturação (a), funicular (b) e pendular (c) (SCHEIDEGGER, 1960).

2.6.2.2 Mecanismos de transmissão de calor e transporte de massa

De uma forma geral, o termo “secagem” é definido como o processo de remoção do líquido em um sólido, por meio da evaporação (MOYERS; BALDWIN, 1997). Nesses materiais, o mecanismo de secagem envolve dois processos fundamentais e simultâneos: (1) o “transporte de calor” do meio para o sólido com o objetivo de evaporar o líquido e (2) o transporte de massa (líquido ou vapor) do interior do sólido para a superfície exposta, com conseqüente evaporação desta (MOYERS; BALDWIN, 1997).

O “transporte de calor” para o material pode ser realizado por condução (por meio de um sólido ou fluido estacionário), convecção (entre superfície e um fluido em movimento) ou radiação (na ausência de um meio que se interponha entre duas superfícies) (INCROPERA; DEWITT, 2003).

Segundo Foust et al.(1960), imediatamente após o contato entre a amostra e o meio secante, a temperatura do sólido e a taxa de secagem sofrem modificações em suas intensidades até atingirem o equilíbrio do sistema. Como a taxa de secagem também é controlada pela taxa de transferência de calor para a superfície que evapora, torna-se primordial conhecer os mecanismos responsáveis por essa transmissão. Assim, se a transferência de calor ocorre por radiação, convecção ou por ambos, a temperatura da superfície saturada se situa entre a temperatura do bulbo úmido (temperatura na qual o ar é saturado adiabaticamente por evaporação da água) e o ponto de ebulição da água (MOYERS; BALDWIN, 1997). Contudo, embora apresente uma tendência, a temperatura do interior do sólido não se iguala àquela exibida pelo bulbo úmido. Isso ocorre em virtude da defasagem existente entre a transferência de massa e de calor (FOUST et al., 1960; OLIVEIRA JUNIOR, 2003).

Ao atingir a temperatura do bulbo úmido, a temperatura do sólido permanece estável, enquanto a taxa de secagem e a taxa de água eliminada por unidade de tempo permanecem constantes (FOUST et al., 1960; OLIVEIRA JUNIOR, 2003). Segundo Moyers e Baldwin, (1997), a magnitude da taxa constante é dependente de três fatores externos: 1. coeficiente de transferência de calor ou de transporte de massa; 2. da área

exposta ao meio de secagem; 3. da diferença entre a temperatura ou umidade do fluxo de gás e a temperatura da superfície do sólido úmido.

Os mecanismos internos de fluxo do líquido (difusão, capilaridade, mecanismos de gravidade, mecanismo de contração e gradientes de pressão) são dependentes das características do sólido (MOYERS; BALDWIN, 1997). Faz-se necessário, portanto, verificar as características de porosidade e o comportamento higroscópico do material, com o intuito de adotar o correto procedimento de secagem.

2.6.2.3 Características de porosidade e comportamento higroscópico dos materiais sólidos

Respeitando-se os limites de umidade no qual o material seca, um sólido pode ser definido como higroscópico poroso, higroscópico e não-poroso, não-higroscópico e poroso e não-higroscópico e não-poroso (PACHECO, 2002).

Nos sólidos higroscópicos porosos os efeitos da tensão superficial são pronunciados, em virtude da existência de uma rede de capilares de pequenos diâmetros. Materiais como madeira, lã, papel e alumina, são exemplos desta classe de materiais que apresentam processos de secagem extremamente complexos. Também complexa é a secagem dos materiais higroscópicos e não-porosos (argila e gel de sílica), cuja movimentação de umidade no interior ocorre por meio do mecanismo de difusão (PACHECO, 2002).

Nos materiais não-higroscópicos e porosos embora a movimentação de umidade ocorra por capilaridade, a pressão de vapor é praticamente a da água pura. Já os materiais não-higroscópicos e não-porosos (parafina), não são de interesse para o estudo do processo de secagem por possuírem umidade somente superficial (PACHECO, 2002).

2.6.2.4 Etapas envolvidas no processo de secagem de um material sólido

O procedimento de secagem é composto por estágios ou períodos, cujas temperaturas e velocidades de secagem são determinadas pelo teor de umidade

apresentado por um material sólido (Figura 2.10). Compõem esta etapa o período inicial, o período de taxa constante (PTC) e o primeiro e segundo períodos de taxas decrescentes, respectivamente (PTD1) e (PTD2) (LEWIS, 2000; OLIVEIRA, 2009; RAHAMAN, 2003a; SCHERER, 1990; SHEROOD, 1930).

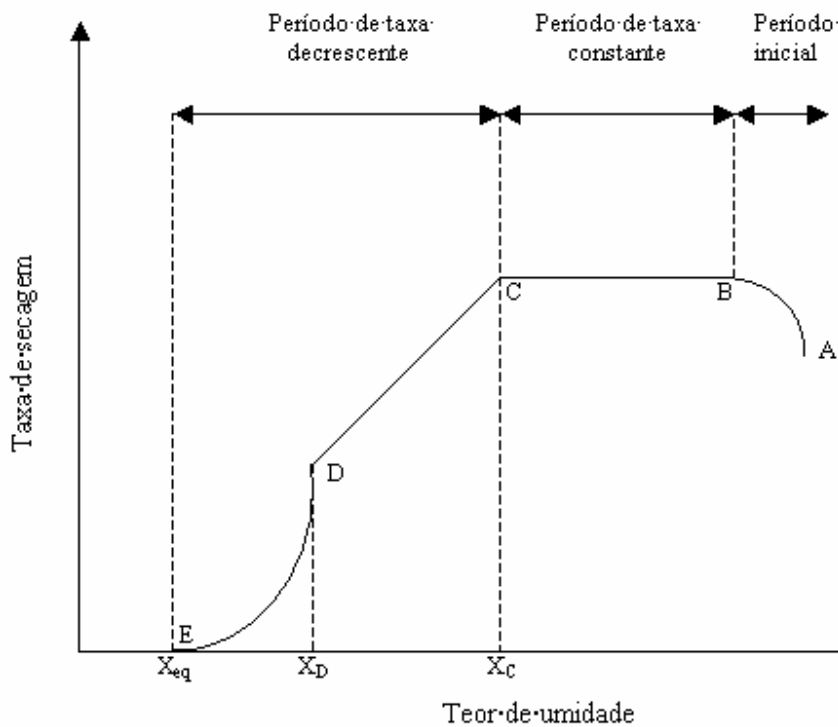


Figura 2.10 – Etapas envolvidas no processo de secagem de um material sólido (OLIVEIRA JUNIOR, 2003; OLIVEIRA, 2009; SANTOS, 2007).

No período inicial (trecho AB da Figura 2.10) ocorre adaptação do sólido às condições de secagem com o objetivo de se atingir a temperatura de equilíbrio (SANTOS, 2007). Entretanto, por possuir curta duração, esta etapa é desconsiderada na análise do tempo de secagem (OLIVEIRA, 2009; SANTOS, 2007).

No período de taxa constante (trecho BC da Figura 2.10) o material apresenta elevada umidade, com formação de um filme de água sobre toda a superfície de secagem (regime de saturação, Figura 2.9). Nesta condição, a remoção do líquido se assemelha à evaporação da água de uma superfície líquida livre (ARNOSTI JUNIOR; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999; PACHECO, 2002; SCHERER, 1990; SHEROOD, 1930). O rápido deslocamento do fluido por meio da capilaridade mantém a superfície externa saturada evitando sua exposição e, conseqüentemente, um aumento da energia do sistema (MOYERS; BALDWIN, 1997; SCHERER, 1990). Como nesta fase os poros estão cheios, a tensão desenvolvida no líquido é baixa e o raio de curvatura do menisco é grande, idêntico para poros de diferentes dimensões e permanece na superfície líquida do corpo (SCHERER, 1990; URSO; LAWRENCE; ADAMS, 1999; SCHEIDEGGER, 1960). Entretanto, à medida que o processo de evaporação avança, os poros permanecem parcialmente cheios de líquido, o número de pontes intersticiais se eleva, o menisco torna-se curvo, movendo-se em direção ao interior dos poros (SCHERER, 1990; HEIM et al., 2006). É durante o período de taxa constante que ocorre a maior parte do processo de contração dos sólidos e as tensões de secagem aumentam ao máximo (SCHERER, 1990).

O final do PTC e início do primeiro período de taxa decrescente (PTD1, trecho CD da Figura 2.10) é marcado por insuficiente volume de água na superfície de secagem, denominado de “ponto crítico” ou “ponto de umidade crítica” (ponto X_C) (ARNOSTI JUNIOR; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999; LEWIS, 2000; MOYERS; BALDWIN, 1997; SCHERER, 1990). Após o “ponto crítico” o líquido passa a ser removido dos poros de maiores diâmetros, com o objetivo de suprir a superfície externa e os poros de menores dimensões (SCHERER, 1990). Os vazios oriundos da perda de água são substituídos por ar, as partículas circundadas por um delgado filme se tocam e a contração do corpo cessa (FOUST et al., 1960; MOYERS; BALDWIN, 1997). A medida que o processo de evaporação avança, o raio do menisco recua para o interior dos poros (condição funicular, Figura 2.9), reduzindo a área disponível para troca de massa (LEWIS, 2000; PACHECO, 2002; RAHAMAN, 2003a; SHEROOD, 1930).

No PTD1, a temperatura da superfície se situa acima da temperatura de bulbo úmido, enquanto a taxa de evaporação cai rapidamente (FOUST et al., 1960; OLIVEIRA JUNIOR, 2003; SCHERER, 1990). O mecanismo de secagem desta etapa é idêntico àquele utilizado no PTC, porém, a velocidade de secagem é determinada pela natureza do material e independente da sua espessura (PACHECO, 2002; SHEROOD, 1930).

A transição do PDT1 para o PTD2 (trecho DE da Figura 2.10) é marcada pela existência de um segundo “ponto crítico” (X_D) e ocorre quando, em virtude da continuidade do processo de evaporação, o líquido permanece restrito a regiões isoladas (condição pendular, Figura 2.9) (LEWIS, 2000; PACHECO, 2002). No PTD2 o escoamento do líquido para a superfície cessa e sua remoção da amostra se dá predominantemente por difusão do vapor (RAHAMAN, 2003a; SCHERER, 1990). A temperatura da superfície se aproxima da temperatura ambiente e a taxa de evaporação torna-se menos sensível às condições externas (SCHERER, 1990). Quando a pressão de vapor do sólido se igualar à pressão parcial do vapor na corrente gasosa, o sólido atinge a umidade de equilíbrio (X_{eq}), cessando assim, o processo de secagem (OLIVEIRA JUNIOR, 2003).

2.6.3 Processo de sinterização

Do mesmo modo que a técnica de conformação adotada, os mecanismos envolvidos na sinterização influenciam a geometria e o tamanho de grãos e poros (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998a; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976b). Assim, materiais com microestruturas específicas são originados quando o contato entre partículas ocorre em presença de uma fase sólida ou líquida, respectivamente denominadas de sinterização por fase sólida e por fase líquida (Figura 2.11).

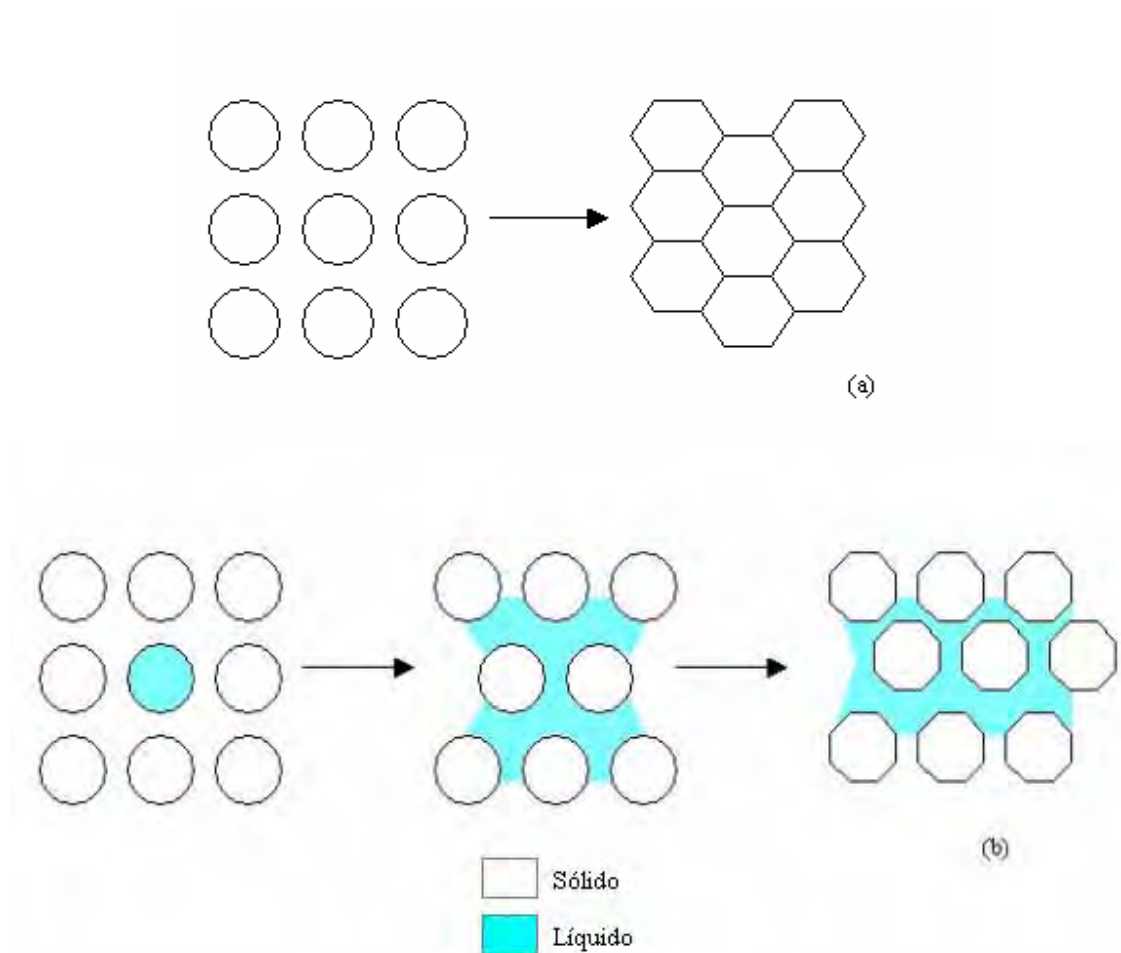


Figura 2.11 – Sinterização por fase sólida (a) e por fase líquida (b) (BARSOUM, 2003c).

2.6.3.1 Sinterização por fase sólida

Independente da metodologia utilizada, a força condutora da sinterização é a redução da energia livre superficial. Na sinterização por fase sólida, esse fenômeno ocorre quando a interface sólido-vapor é substituída por uma interface sólido-sólido, com reduzida energia de superfície (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976b). Dentre as etapas envolvidas neste processo, a inicial e intermediária são as mais importantes quando o propósito é a produção de cerâmicas porosas. Conforme pode ser observado pela análise da Tabela 2.3 e Figura 2.12, nas referidas etapas ocorrem alterações na morfologia e no tamanho dos poros, o que decorre da transferência de massa entre materiais. O transporte de massa que abrange a evaporação-condensação e a difusão

reduz a força condutora da sinterização por meio do crescimento do pescoço (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998b). Assim, ao alterarem suas características iniciais, os poros podem assumir uma configuração que os classifica como isolados ou conectados.

Tabela 2.3 – Estágios do processo de sinterização por fase sólida (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998b; RICHERSON, 2006d).

Estágios	Descrição
Adesão	Contato entre partículas; Adesão entre partículas com formação de pescoço;
1 – Estágio inicial	Formação do pescoço; Redução da porosidade aberta, especialmente dos poros estreitos;
2 – Estágio intermediário	Crescimento do pescoço e grãos; Alta contração; Os poros mudam sua forma para esferóides; Poros abertos desaparecem, dando lugar aos poros fechados;
3 – Estágio final	Migração das fronteiras de grãos deixando os poros esféricos isolados

Cerâmicas porosas de SiC são facilmente obtidas por meio da sinterização por fase sólida convencional (sem a utilização de pressão e aditivos) (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998b). Todavia, cuidados devem ser tomados para promover uma adequada atmosfera de sinterização, evitando assim a oxidação do material. Isto é conseguido por meio da utilização de compostos gasosos, como argônio ou nitrogênio. Quando o propósito é a produção de cerâmicas densas, o processo de sinterização convencional apresenta limitações. Isso ocorre em virtude da predominância das ligações covalentes existentes entre os átomos que compõem o carbetto de silício. A densificação deste material é obtida por meio da sinterização por fase sólida (utilizando como aditivos o boro e o carbono) ou por sinterização em presença de uma fase líquida (empregando-se

um aditivo óxido específico) (RIBEIRO; KELLY; STRECKER, 2001; SILVA, 2008a). No primeiro caso, as amostras são sinterizadas a uma temperatura elevada (2100°C), apresentam microestrutura não uniforme em decorrência da pequena quantidade de aditivo e não possuem boa tenacidade ($3\text{-}4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) (RIBEIRO; KELLY; STRECKER, 2001). Propriedades opostas são exibidas por cerâmicas sinterizadas em presença de uma fase líquida, cujas características são abordadas a seguir.

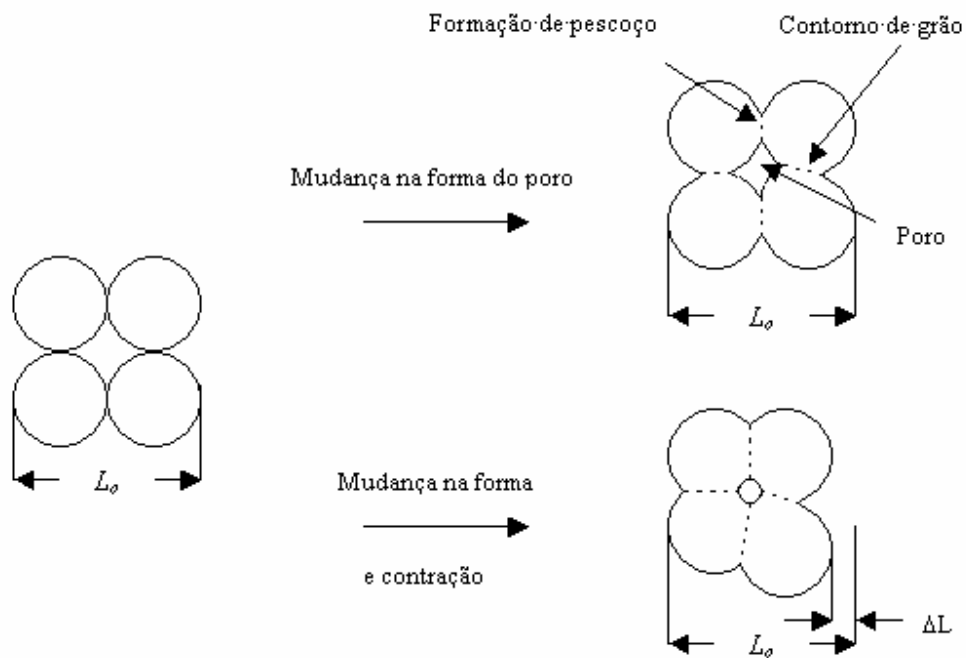


Figura 2.12 – Sinterização por fase sólida: esquema representativo das alterações na morfologia e tamanho de um poro (CALLISTER, 2002a; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976b).

2.6.3.2 Sinterização por fase líquida

A sinterização por fase líquida consiste na adição de materiais denominados aditivos de sinterização ao pó precursor. Ao serem aquecidos a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão ou em decorrência de uma reação entre seus constituintes, esses materiais formam uma fase líquida que “molha” as partículas sólidas (GODOY; BRESSIANI; BRESSIANI, 2008; SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998). A camada líquida que se forma entre as partículas origina um menisco cuja curvatura resulta no movimento rotacional das mesmas. Assim, quando o ângulo de contato for **menor que 90°**, as forças de capilaridade tendem a aproximar as partículas (Figuras 2.8 e 2.13, situação **a**) produzindo redução da porosidade e, assim, a densificação da estrutura (SILVA, 2008b).

A atração entre partículas ocorre, também, quando o ângulo de contato é **igual a 90°** (Figuras 2.8 e 2.13, situação **b**). Neste caso, porém, a componente da energia superficial na interface líquido/vapor é normal para as duas superfícies (BARSOUM, 2003b). O afastamento entre partículas é obtido quando o ângulo apresenta valores **superiores a 90°** (Figuras 2.8 e 2.13, situação **c**). Nesta circunstância, duas condições poderão ocorrer com a fase líquida: sair da estrutura pelos poros ou, na impossibilidade disso, tracionar a estrutura ocasionando trinca e/ou fratura da mesma (SILVA, 2008b). Como a magnitude das forças capilares é regida pela quantidade de líquido no menisco e pelo ângulo de contato formado, verifica-se que materiais com ângulos **menores que 90°** apresentam maiores interações superficiais entre partículas e, conseqüentemente, melhor empacotamento e densificação. Segundo Kingery, Bowen e Uhlmann (1976b), na sinterização por fase líquida, a ocorrência de uma densificação rápida está condicionada a existência dos seguintes fatores: apreciável quantidade de fase líquida; considerável solubilidade do sólido no líquido e, finalmente, molhabilidade do sólido pelo líquido.

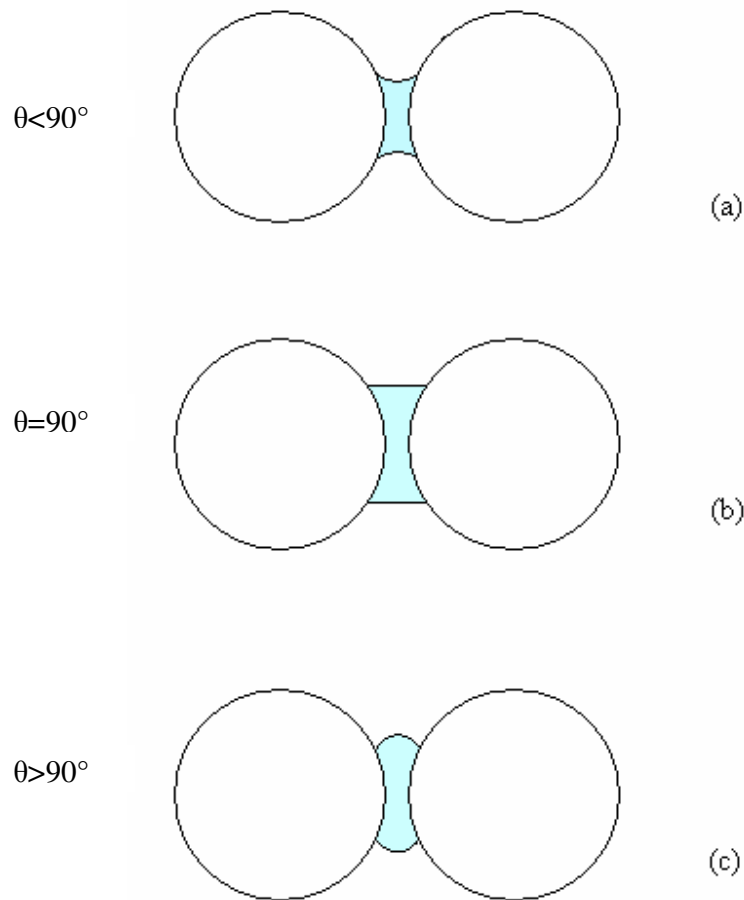


Figura 2.13 – Formação de menisco líquido e sua influência no processo de interação entre partículas: atração (a e b) e repulsão (c) (BARSOUM, 2003b; SILVA, 2008b).

Os mecanismos envolvidos na sinterização por fase líquida são divididos em etapas, conforme resumido na Tabela 2.4. Após a formação da fase líquida, as partículas se rearranjam, ocasionando um melhor empacotamento (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976b). Se, durante esse estágio, o líquido flui e preenche os interstícios localizados entre as partículas, uma densificação total pode ser obtida (BARSOUM, 2003b; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976b).

No segundo estágio da sinterização, os rearranjos entre as partículas decrescem e o mecanismo de solução-precipitação se torna dominante (RAHAMAN, 2003b). A dissolução de pequenas partículas no líquido e a precipitação de partículas grandes nas

superfícies sólidas conduz a uma aproximação entre os seus centros, ocorrendo assim a contração e densificação do material (BELTRÃO, 2005; RAHAMAN, 2003b).

A etapa final de sinterização é caracterizada pela presença de uma estrutura sólida (coalescência), decorrente do crescimento dos grãos. A sinterização por fase líquida cessa e é substituída pela sinterização por fase sólida. As taxas de contração e densificação são reduzidas e a existência de pescoço entre partículas é determinada pelo grau de molhabilidade entre o líquido e o sólido (SILVA, 2008b). Assim, caso a molhabilidade seja total (ângulo de contato nulo), não haverá formação de pescoço em virtude da existência de uma camada líquida entre partículas. Caso contrário, o pescoço crescerá significativamente entre as partículas (SILVA, 2008b). Em virtude da alta difusividade atômica através da fase líquida, a densificação ocorre de forma rápida e os poros apresentam redução de tamanho (HWANG, 2006).

Tabela 2.4 – Estágios da sinterização em presença de fase líquida (BELTRÃO, 2005; SILVA, 2008b).

Estágios	Descrição
1. Rearranjo de partículas	Formação de um fluxo viscoso que “molha” a superfície das partículas; Junção das partículas por pressão capilar; Existência de pequena densificação
2. Dissolução-precipitação	Dissolução de pequenas partículas sólidas no líquido, elevando o volume da fase líquida; Precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes; Alteração da geometria das partículas em decorrência do contato partícula-partícula; Crescimento de grãos
3. Coalescência	Redução do tamanho dos poros; Densificação da estrutura sólida

2.6.3.2.1 Aditivos de sinterização

Compostos como Al_2O_3 , Y_2O_3 , BeO , HfO_2 e um limitado número de óxidos de terras-raras são utilizados como aditivos na sinterização de cerâmicas à base de SiC (GODOY; BRESSIANI; BRESSIANI, 2008; IZHEVSKYI et al., 2000b). Combinados entre si ou comumente em presença da Al_2O_3 , os óxidos reagem com o SiO_2 presente nas superfícies das partículas de SiC, conduzindo à formação de componentes voláteis (LEE et al., 2001; SANTOS; COSTA, 2006). Como consequência, o material apresenta uma grande perda de massa (10-15%) e de porosidade, além de retardamento na densificação (IZHEVSKYI et al., 2000b; MULLA; KRISTIC, 1994; RIBEIRO; KELLY; STRECKER, 2001). A junção de diferentes aditivos como, por exemplo, Al_2O_3 e Y_2O_3 tem se revelado eficaz no processo de sinterização do SiC. Depois de fundida, a mistura desses elementos forma uma fase vítrea intergranular na matriz cerâmica, originando um composto denominado YAG (Yttrium Aluminium Garent) (MARINS, 2008). Na sinterização do **carbeto de silício**, a quantidade de YAG adicionado varia em torno de 5 a 20% em massa, enquanto os compostos envolvidos na sua composição podem apresentar 15 a 35% de Y_2O_3 e 85 a 65% de Al_2O_3 , em massa (MARCHI et al., 2003 apud MARINS, 2008)³.

³ MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. Estudo da transformação β - α carbeto de silício utilizando-se planejamento de misturas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47, 2003, João Pessoa, **Anais...** João Pessoa: ABCERAM, 2003, 1537-1548 apud MARINS, E. M. **Otimização e caracterização microestrutural de cerâmica de carbeto de silício obtidas com material nacional para uso em blindagem balística**. 2008. 102f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2008.

A presença de uma fase líquida no processo de sinterização do SiC, além de reduzir a temperatura na qual o procedimento ocorre (1800-1900°C), eleva a densificação desse material, resultando em um corpo cerâmico com melhor resistência mecânica (IZHEVSKYI et al., 2000b). Já no processo de sinterização por fase sólida, esta propriedade pode ser afetada pela existência de uma porosidade não controlada. Fatores como variação na forma e tamanho dos poros e sua distribuição não homogênea contribuem, por exemplo, para redução dos valores do módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson.

2.7 Dispersões cerâmicas

2.7.1 Tensoativos ou surfactantes

Em um meio líquido, a ação das forças de van der Waals entre as moléculas determina a magnitude das tensões superficiais e interfaciais a que são submetidas. No interior do líquido, as moléculas estão sujeitas à atuação de forças de atração de igual intensidade em todas as direções, originando uma condição de equilíbrio (SHAW, 1975a). Em contato com outro meio (sólido, líquido ou vapor), as moléculas localizadas na superfície do líquido são submetidas a menores interações intermoleculares, resultando em uma força não balanceada ou não equilibrada (BEHRING et al., 2004; SHAW, 1975a). Assim, numa superfície de separação líquido-ar, a força de coesão resultante atua em direção ao interior do líquido, deslocando grande parte das moléculas para esta região (SHAW, 1975a). Como consequência, a superfície tende a se contrair, reduzindo a área superficial ocupada pelo fluido (BEHRING et al., 2004; SHAW, 1975a).

Denomina-se tensão superficial a força que atua na superfície do líquido e é definida como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área (BEHRING et al., 2004; SHAW, 1975a). Já a energia associada a esse trabalho é denominada energia superficial.

O equilíbrio de forças estabelecido na interface entre sólido, líquido e vapor é originado da diferença na energia da superfície (TARI, 1999). As forças superficiais ali atuantes agem tangencialmente, determinando ângulos de contatos cujas magnitudes indicam a condição de molhabilidade de uma superfície sólida em relação ao líquido (Figura 2.7). Assim, se o ângulo θ formado na interface for **menor que 90°** , diz-se que o sólido é umedecido ou molhado pelo líquido. Em situação contrária (**maior que 90°**), o sólido não é molhado pelo líquido (NASCIMENTO; MARTINELLI; BUSCHINELLI, 2003). Segundo Shaw (1975b), quando as forças de atração entre sólido e líquido são iguais ou maiores que as forças existentes entre líquido-líquido, o ângulo de contato é nulo, e o sólido é completamente molhado pelo líquido. Se, no entanto, o líquido adere ao sólido com força menor que a força necessária para a sua coesão, o ângulo de contato é finito e o sólido é parcialmente molhado pelo líquido. Nesta situação, a interface entre duas fases fluidas se encontra com a superfície sólida, originando três fases na linha de contato ou linha tríplice (RUSANOV, 1996; SROLOVITZ; DAVIS, 2001).

Quanto menor a tensão superficial, melhor o espalhamento do líquido e para atingir esta premissa, materiais denominados tensoativos ou surfactantes são empregados. Por serem constituídas de moléculas lipofílicas e hidrofílicas, essas substâncias - quando em solução - aderem à superfície do líquido, reduzindo a força de coesão entre as moléculas do solvente e, conseqüentemente, a tensão superficial (BEHRING et al., 2004). Incluem-se nessa classe de materiais os detergentes, lipídios, solventes orgânicos e proteínas que, ao apresentarem propriedades de superfícies ativas, exibem regiões polares e não polares (ROUIMI et al., 2005; SHAW, 1975c).

2.7.1.1 Dispersantes ou defloculantes

Um fenômeno comum em dispersões coloidais é a agregação entre partículas, ocasionada por atuação das forças de van der Waals. Dentre outros problemas, a agregação promove o aumento da viscosidade da dispersão e a sedimentação das partículas por ação da gravidade (OLIVEIRA et al., 2000). Essas características

conduzem à deterioração das amostras por surgimento de trincas e/ou empenamentos, em decorrência de contração desigual nas etapas de secagem e sinterização (VAN VLACK, 1973b). Assim, para promover uma melhor homogeneização, proporcionar um melhor empacotamento e resultar em corpos cerâmicos isentos de defeitos faz-se necessária uma individualização das partículas em meio líquido (OLIVEIRA et al., 2000). Para auxiliar esse processo e impedir a formação de aglomerados por meio da estabilização das partículas, são adicionados à suspensão compostos denominados dispersantes ou defloculantes que pertencem à família dos polieletrólitos (OLIVEIRA et al., 2000).

Os polieletrólitos são compostos formados por polímeros pequenos que possuem partes hidrofílicas e hidrofóbicas quase indistinguíveis (CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002). Caracterizam-se por apresentarem os fenômenos eletrostáticos e/ou estéricos que produzem a força de repulsão entre as partículas, necessária para a estabilização das suspensões cerâmicas (GOUVÊA; MURAD, 2001; ORTEGA, et al., 1997). Segundo Oliveira et al. (2000) a estabilização das suspensões é conseguida por meio dos seguintes mecanismos:

1. Desenvolvimento de cargas elétricas nas partículas em virtude da interação da sua superfície com o meio líquido (eletrostático);
2. Adsorção superficial de polímeros de cadeia longa que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico);
3. Adsorção específica de moléculas ionizadas ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico).

2.8 Comportamento mecânico e caracterização das cerâmicas

2.8.1 Mecânica da fratura

O comportamento de um material contendo trincas ou outros tipos de falhas é analisado por meio da mecânica da fratura. Oriundas de defeitos extrínsecos

(processamento, usinagem, dentre outros) e intrínsecos (microestrutura e características particulares do material), as trincas apresentam três modos de deslocamentos, expressos por um conceito denominado fator de intensidade de tensão (K) (DOWLING, 2007; SALVINI, 1995). Este parâmetro caracteriza a magnitude das tensões na vizinhança da extremidade de uma trinca e recebe as notações I, II e III para descrever o tipo de tensão em relação ao plano dessa trinca (Figura 2.14) (CHIANG et al., 1997; DOWLING, 2007; MUNZ; FETT, 2001a). Assim, no Modo I (“*opening mode*”), a tensão de tração aplicada é normal ao plano da trinca e é representada pelo símbolo K_I . O K_{II} corresponde ao Modo II (“*sliding mode*”), cuja tensão de cisalhamento é paralela ao plano da trinca e na direção da sua propagação. Já o modo III (K_{III}) (“*tearing mode*”), também conhecido como modo de carregamento anti-plano, envolve a utilização de uma tensão de torção paralela ao plano da trinca, porém, normal à sua direção de propagação (BAR-ON, 1991; CHIANG et al., 1997; DOWLING, 2007; MUNZ; FETT, 2001a).

Em materiais sólidos frágeis, a propagação das trincas ocorre no Modo I. Assim, serão abordados apenas os mecanismos relativos a este plano de fratura.

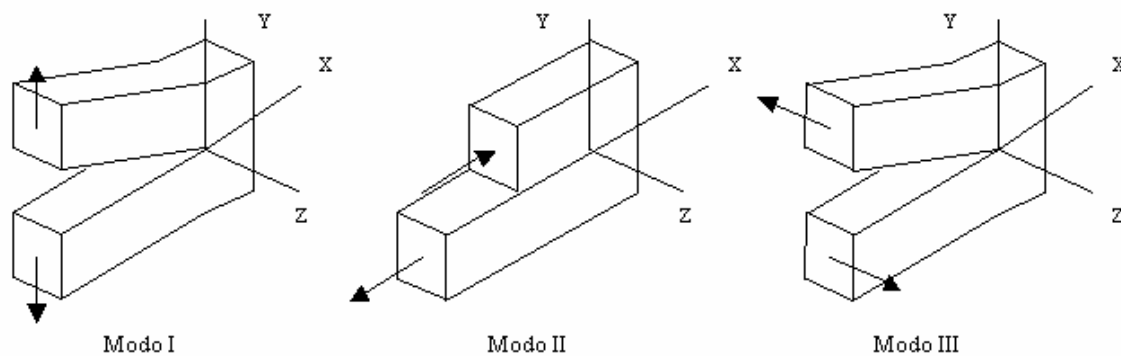


Figura 2.14 – Modos básicos de deslocamento dos planos de fratura (BARSOUM, 2003a).

2.8.1.1 Tenacidade à fratura em materiais cerâmicos

Em 1920, o engenheiro britânico Alan Arnold Griffith analisou o mecanismo de fratura em materiais frágeis e postulou que nestes materiais as microtrincas existentes funcionam como concentradores de tensões na extremidade de um defeito. Incorporados durante o processo de conformação ou tratamento de superfície, poros, fendas, inclusões e tamanho excessivo de grãos originam falhas que conduzem à formação de trincas (BARSOUM, 2003a; MUNZ; FETT, 2001a). Estas, por sua vez, se propagam rapidamente em virtude da liberação de energia elástica do material e na ausência de qualquer deformação plástica apreciável (BARSOUM, 2003a; GRIFFITH, 1921). Assim, a tensão capaz de provocar uma fratura (σ_f) é dada pela seguinte expressão:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2E\gamma_0}{\pi a}} \quad (1)$$

Em que:

Y = função adimensional que depende da amostra e da geometria da trinca;

E = módulo elástico;

γ_0 = energia para início da fratura;

a = comprimento de uma trinca de superfície ou metade do comprimento de uma trinca interna (CALLISTER, 2002a).

Em um material cerâmico, a habilidade de resistir à fratura em presença de uma trinca é quantificada em termos da tenacidade à fratura ou fator de intensidade de tensão crítico (K_{Ic}) (BARSOUM, 2003a; CALLISTER, 2002a). Assim, a tenacidade calculada na extremidade da trinca é definida pela seguinte expressão:

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2)$$

A tenacidade à fratura é uma propriedade fundamental dos materiais e depende de fatores como temperatura, taxa de deformação e microestrutura (BARSOUM, 2003a; CHIANG et al., 1997; GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000a). Já o fator de intensidade de tensão (K_I) depende da morfologia da trinca, do carregamento aplicado e da geometria da amostra (CHIANG et al., 1997; MUNZ; FETT, 2001a). O mecanismo de fratura ocorrerá quando, ao ser aplicada uma determinada tensão de tração (K_I), a resistência do material atinge um valor crítico na extremidade de um defeito (K_{Ic}). Matematicamente, este comportamento é expresso por (BARSOUM, 2003a):

$$K_I \geq K_{Ic} \quad (3)$$

2.8.2 Defeitos que comprometem a resistência dos materiais cerâmicos

Em um material cerâmico, a presença de defeitos pode conduzir à formação de tensões e, conseqüentemente, comprometer a resistência da amostra (Figura 2.15). De modo geral, os defeitos são classificados como pré-existentes (extrínsecos ou intrínsecos) ou originados por tensão induzida.

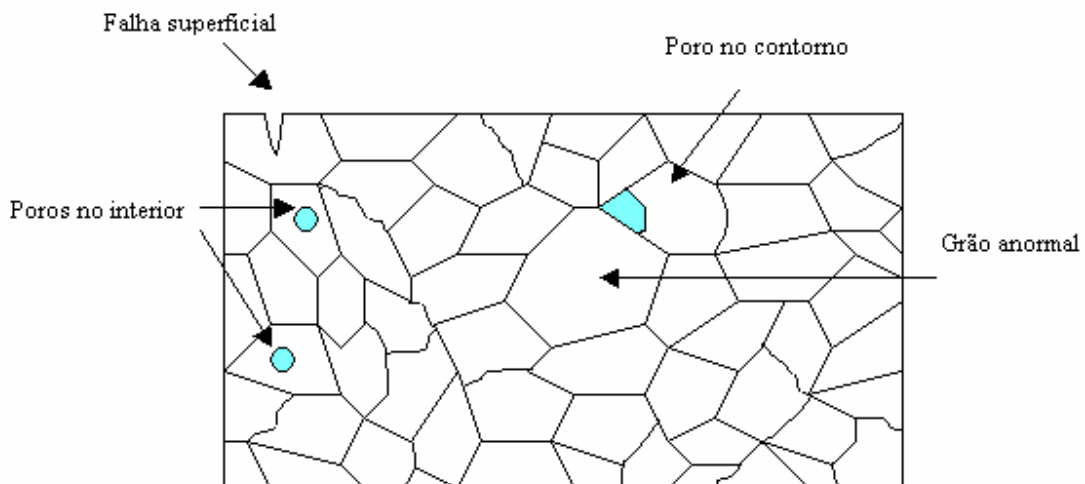


Figura 2.15 – Defeitos que comprometem a resistência de um material cerâmico (ZANOTTO; MIGLIORE JUNIOR, 1991).

São ditos extrínsecos os defeitos agregados ao material durante as diferentes fases do processamento ou oriundos de manuseio errôneo nas etapas de lixamento e/ou polimento. Enquadram-se nessa definição as falhas de superfície, os poros formados durante o processamento e as falhas surgidas por usinagem do material (PIORINO NETO, 2000; SALVINI, 1995). Já os defeitos intrínsecos surgem em decorrência das características inerentes ao material ou de fatores relacionados à sua microestrutura (FUJITA et al., 2006). Em qualquer caso, o defeito considerado mais severo será aquele responsável pelo início da fratura (PIORINO NETO, 2000; SALVINI, 1995).

Com base nas premissas anteriormente relatadas, os tópicos a seguir abordarão os defeitos mais comumente encontrados em materiais cerâmicos e sua analogia com a redução da resistência mecânica.

2.8.2.1 Poros

Os poros exercem um efeito negativo sobre a resistência dos materiais cerâmicos, pois, atuam como concentradores de tensões ao reduzirem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada (MUNZ; FETT, 2001b). Quando controlada, porém, a porosidade confere a essa classe de materiais características como elevadas refratariedade, área superficial e permeabilidade, além de reduzida condutividade térmica. Assim, as cerâmicas porosas são utilizadas, por exemplo, como isolantes térmicos, filtros para altas temperaturas e suportes para catálise (ORTEGA et al., 2003b).

Segundo Barsoum (2003a), a intensidade da tensão aplicada e os poros em si são insuficientes para provocar fraturas. Este processo ocorre por influência de defeitos existentes na vizinhança do poro, tais como seu tamanho em relação aos grãos adjacentes ou formação de poro com geometria não esférica.

A porosidade (P) e as propriedades mecânicas (M) estão relacionadas por meio de diversos modelos matemáticos, conforme evidenciado nas equações abaixo (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998c; YOSHIMURA et al., 2005).

$$M = M_0 (1 - bP) \quad (4)$$

$$M = M_0 (1 - b_1P + 1 - b_2P^2) \quad (5)$$

$$M = M_0 \exp(-bP) \quad (6)$$

$$E = E_0 \{1 - AP/[1 + (A-1)P]\} = E_0 (1 - P)/(1 + bP) \quad (7)$$

$$E = E_0 (1 - bP^{2/3}) \quad (8)$$

$$E = E_0 \exp(-b_1P - b_2P^2) \quad (9)$$

$$E = E_0 (1 - P/P_c)^n \quad (10)$$

Em que:

$M = E, G$ ou σ , respectivamente, módulo de Young, de cisalhamento ou resistência à fratura;

O subscrito “0” indica a propriedade do material sem poros;

$A =$ Área da secção transversal de um material poroso;

$P_c =$ porosidade crítica

b, b_1, b_2 e $n =$ constantes que dependem da microestrutura do material poroso e são influenciadas pela presença dos seguintes fatores: trincas, poros fechados, tamanhos dos grãos e dos poros, fronteiras de grãos e tipo de pescoço formado entre partículas (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998c).

A existência de porosidade em um corpo cerâmico está estritamente relacionada ao tipo de processamento e/ou material utilizado. Assim, em processamentos que utilizam grandes quantidades de água (caso da conformação por consolidação), bolhas de ar podem surgir durante a mistura dos pós e posterior homogeneização da dispersão. Após queima, esse fenômeno origina poros com tamanhos variados, o que pode ser prejudicial para as propriedades finais dos corpos sinterizados, e problemático, quando o objetivo é a obtenção de cerâmicas densas. A Figura 2.16 apresenta a superfície porosa de uma cerâmica de SiC, em que se observa a formação de poros decorrentes da presença de espuma.

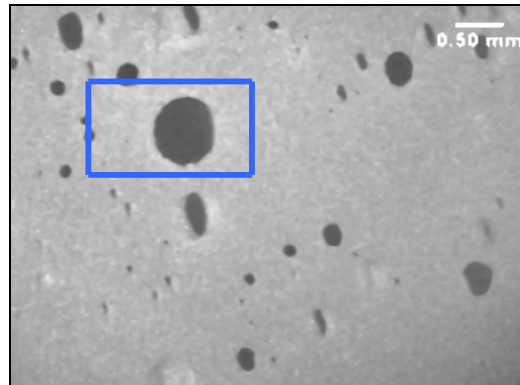
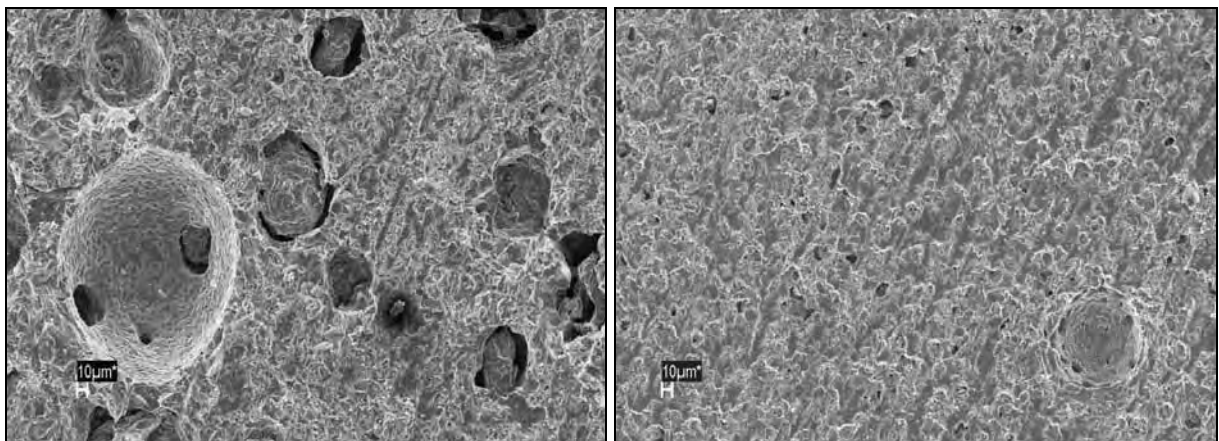


Figura 2.16 – Poros originados pela presença de espumas (SANTANA et al., 2008a).

Poros também são obtidos por meio da incorporação de orgânicos a soluções coloidais. Materiais como carboidratos (amidos em geral) e/ou proteínas (de origem animal ou vegetal), quando adicionados ao pó cerâmico e após queima, originam poros com morfologia semelhante aos grãos da matriz orgânica utilizada. Essa habilidade pode ser observada por análise da Figura 2.17 (a e b) em que se observa a superfície de amostras cerâmicas de SiC contendo, respectivamente, proteína vegetal (soja) e amido de milho.



(a)

(b)

Figura 2.17 – Superfícies das amostras cerâmicas de SiC, conformadas com proteína vegetal (soja) (a) e com amido (b) (SANTANA et al., 2008b).

Embora não tão sensíveis aos defeitos quanto a resistência mecânica, as propriedades elásticas dos materiais cerâmicos são também afetadas pela presença da porosidade (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998c). Essas constantes, descritas a seguir, são úteis para a avaliação da morfologia do poro e de primordial importância para compreensão dos danos causados a materiais submetidos a choque térmico (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998c; RODRIGUES et al., 2004).

2.8.2.1.1 Constantes elásticas

As propriedades físicas exibidas por um material são fortemente influenciadas pelo tipo de interação entre seus átomos ou íons. Neste contexto, as constantes elásticas (módulo de Young e coeficiente de Poisson) quantificam a deformação sofrida por um material sólido e são influenciadas pela existência de fatores como: temperatura, porosidade, composição das fases constituintes e direção cristalográfica.

a. Módulo de elasticidade ou módulo de Young

Define-se módulo de elasticidade ou módulo de Young (E) como a razão entre a tensão exercida (σ) e a deformação unitária sofrida pelo material (ϵ). Fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, o que explica seu comportamento inversamente proporcional à temperatura (GARCIA; SPIN; SANTOS, 2000b).

Em cerâmicas cujas ligações são predominantemente covalentes, a aplicação de uma tensão de maior magnitude é requerida com o objetivo de aumentar o espaçamento entre os átomos. Assim, materiais como **SiC** e diamante, exibem elevados módulos de elasticidades conforme pode ser observado na Tabela 2.5. Entretanto, à medida que a temperatura aumenta, o módulo de elasticidade diminui como consequência da expansão térmica. Isso ocorre porque, como o espaçamento entre os átomos é maior, menor é a força necessária para promover a sua separação (BARSOUM, 2003d; RICHERSON,

2006e). A Figura 2.18 exibe a expansão térmica de alguns materiais cerâmicos em função do aumento gradual de temperatura.

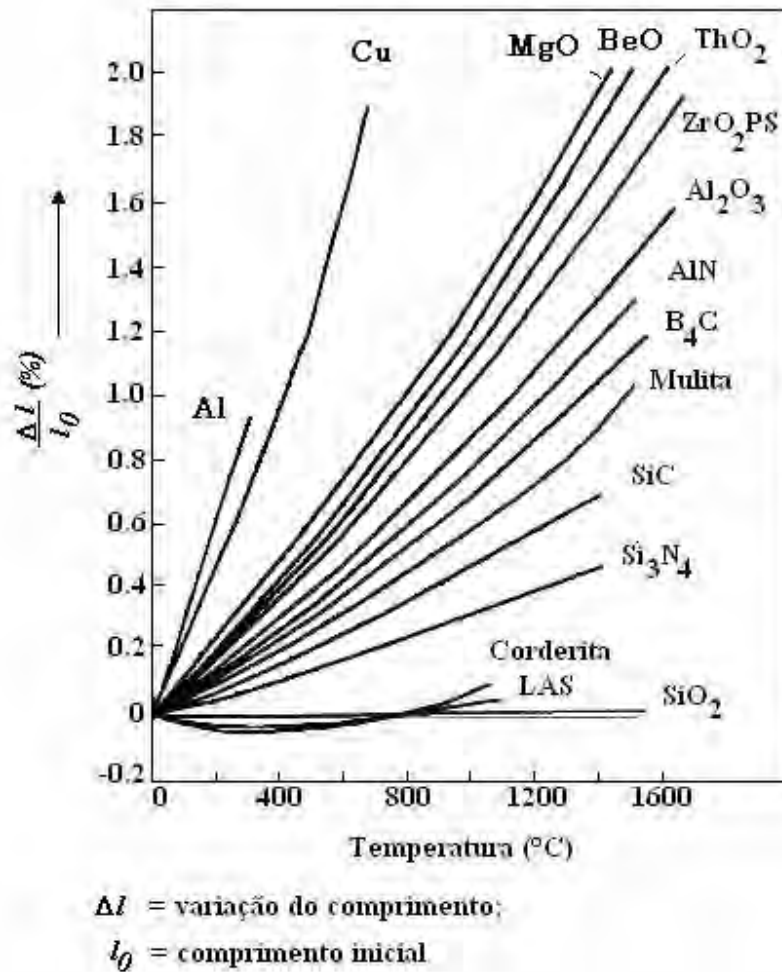


Figura 2.18 – Variações dimensionais em função da elevação de temperatura para alguns materiais cerâmicos (BARSOUM, 2003d).

Matematicamente, o módulo de elasticidade é expresso por meio da seguinte equação (RICHERSON, 2006e):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (11)$$

De uma maneira geral, o módulo de elasticidade diminui com a elevação da porosidade e ambos os parâmetros estão relacionados por meio das equações (4 a 10) descritas no tópico 2.8.2.1.

Em materiais que apresentam mais de uma composição ou fase, o módulo de elasticidade assume o valor intermediário das duas fases constituintes. Já para os materiais cerâmicos policristalinos contendo cristais com orientações aleatórias, as constantes elásticas são as médias das constantes nas variadas direções cristalográficas (SUTERIO, 1998).

b. Coeficiente de Poisson

Quando submetidos a uma tensão mecânica, os materiais apresentam alterações em suas dimensões. Nessa situação, o comprimento da amostra (l) aumenta em detrimento da sua espessura (d). Assim, a rigidez de um material - avaliada pela razão entre a deformação na compressão transversal e a deformação na tração longitudinal - é definida como coeficiente de Poisson (ν), expressa matematicamente por (MUNZ; FETT, 2001c):

$$\nu = -\frac{\Delta d / d}{\Delta l / l} \quad (12)$$

Em que:

Δd = variação na compressão transversal ($d - d_0$);

Δl = variação na deformação longitudinal ($l - l_0$).

O valor do coeficiente de Poisson tende a ser menor para materiais que não apresentam estruturas compactas. Nestes casos, o cisalhamento pode ocorrer na direção principal e sem alterações laterais equivalentes (VAN VLACK, 1973c).

Embora não apareça diretamente na curva tensão-deformação, o coeficiente de Poisson é, ao lado do módulo de elasticidade, a mais fundamental descrição do comportamento elástico dos materiais de engenharia (SHACKELFORD, 1996). Esses

parâmetros se relacionam por meio da expressão (13), válida para corpos isotrópicos como, por exemplo, vidro ou materiais policristalinos (ZANOTTO; MIGLIORE JUNIOR, 1991):

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (13)$$

Em que:

G = módulo de rigidez ou módulo de elasticidade no cisalhamento.

A Tabela 2.5 fornece informações a respeito das constantes elásticas de alguns materiais cerâmicos.

Tabela 2.5 – Constantes elásticas para alguns materiais cerâmicos (MUNZ; FETT, 2001c).

Material	E (GPa)	ν
Diamante	1000	
SiC	480	0.16
Al ₂ O ₃ : densa	410	
95%	320	0.20 – 0.25
88%	250	
TiC	460	
MgO	317	0.17
Mulita	144	0.20

E = módulo de elasticidade; ν = coeficiente de Poisson

2.8.2.2 Inclusões

Durante a mistura dos pós, impurezas por ventura adicionadas podem reagir com a matriz cerâmica original, formando inclusões com propriedades mecânicas e térmicas diferentes (BARSOUM, 2003a). Assim, como conseqüências de desiguais coeficientes de

expansão térmica apresentados por ambas, as seguintes situações poderão ocorrer na etapa de resfriamento: grande tensão residual ser desenvolvida e originar trincas (caso do coeficiente de expansão térmica da inclusão ser menor que o coeficiente da matriz) ou em situação contrária, a inclusão tender a se separar da matriz, comportando-se como um poro (BARSOUM, 2003a).

De forma similar aos poros, as partículas de inclusões localizadas nas fronteiras dos grãos podem ser eliminadas pela movimentação da fronteira ou podem migrar com esta para as extremidades dos grãos (KINGER; BOWEN; UHLMANN, 1976b).

2.8.2.3 Aglomerados

A agregação, promovida pela atuação das forças de van der Waals, é um fenômeno crítico que ocorre em dispersões coloidais e é mais pronunciado em pós com partículas pequenas (YAN, 1991). Surge em várias fases do processamento e interfere negativamente na resistência da cerâmica resultante, uma vez que origina vazios na etapa de sinterização. Na Figura 2.19 é apresentada a superfície de uma cerâmica de SiC em que se observa a formação de poros surgidos de um aglomerado, após sinterização.

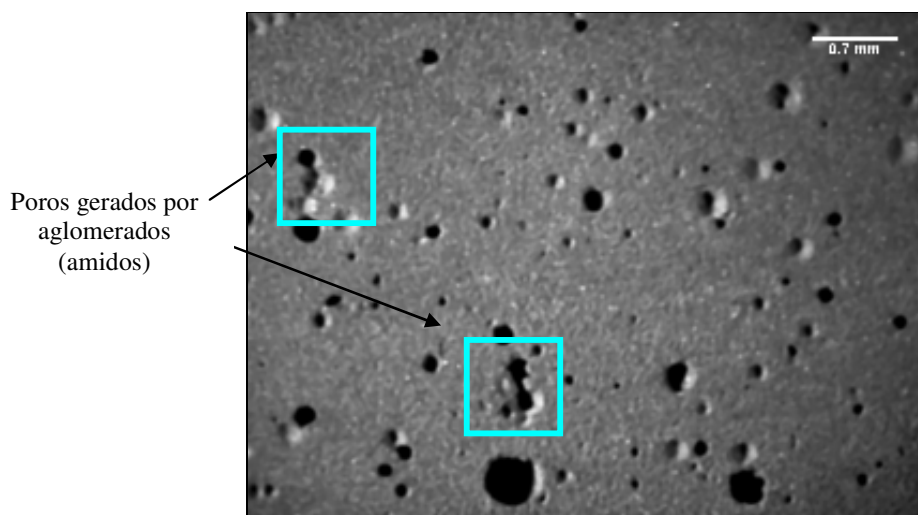


Figura 2.19 – Formação de poros em uma amostra cerâmica de SiC conformada por consolidação e contendo amido de milho.

Dentre outros problemas, a agregação promove a sedimentação das partículas por ação da gravidade e o aumento da viscosidade da dispersão (HOTZA, 2001). Esses defeitos conduzem a deterioração das amostras por surgimento de trincas e/ou empenamentos, decorrentes da contração desigual nas etapas de secagem e sinterização (BARSOUM, 2003a; VAN VLACK, 1973b).

Forças mecânicas na moagem e/ou estabilização das partículas são processos de desaglomeração, empregados com o objetivo de melhorar a sinterização do pó. Os moinhos planetários e de atritos são utilizados com a primeira finalidade. Já a estabilização das partículas é obtida por meio de compostos poliméricos denominados defloculantes ou dispersantes, conforme abordado anteriormente.

2.8.2.4 Defeitos de superfície

Defeitos de superfícies podem ser introduzidos em cerâmicas, por exemplo, durante as etapas de processamento (secagem e pré-sinterização) e por avarias na superfície durante as etapas de lixamento e/ou polimento. As partículas danificadas agem como entalhes que introduzem falhas e podem se propagar dentro de um grão, ao longo do plano de clivagem ou ao longo das fronteiras de grão, conforme apresentado na Figura 2.20.

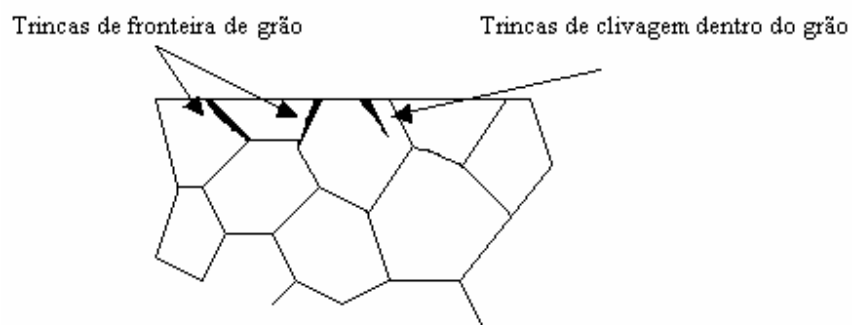


Figura 2.20 – Falhas (trincas) formadas na superfície em decorrência da introdução de defeitos (BARSOUM, 2003a).

2.8.2.5 Tamanho de grão

Assim como ocorre com os metais, as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos são influenciadas pelo tamanho dos grãos. Materiais com granulação fina ou grãos pequenos apresentam maior resistência quando comparados àqueles que possuem grãos grandes (CALLISTER, 2002d). Isso ocorre em virtude da maior área de contorno de grãos exibida no primeiro caso. Como a resistência mecânica é inversamente proporcional à porosidade e ao tamanho de grãos, maiores valores deste parâmetro são obtidos para materiais que apresentem, simultaneamente, baixa porosidade e pequeno tamanho de grãos (BARSOUM, 2003a; VAN VLACK, 1973b). Esta premissa, entretanto, é influenciada pela adoção de uma queima prolongada que, embora reduza a porosidade, eleva o tamanho dos grãos. Se não cúbicos, estes grãos poderão apresentar um comportamento anisotrópico em relação ao módulo elástico e a expansão térmica e, em presença de uma matriz de grãos finos, agirão como inclusões (BARSOUM, 2003a).

Diferentes coeficientes de expansão térmica entre os grãos grandes e a matriz cerâmica produzem tensões residuais nas fronteiras dos grãos, resultando em degradação na resistência mecânica (BARSOUM, 2003a; RICE, 1997). A magnitude das tensões, entretanto, é dependente da geometria e do tamanho dos grãos (BARSOUM, 2003a).

A relação entre resistência e tamanho de grão foi estudada por Rice (1977). Segundo este autor, materiais que apresentam grandes tamanhos de grãos no seu interior tendem a fraturar se os grãos estiverem associados a trincas, segundas fases ou poros. Já na superfície da amostra, os grãos grandes poderão conter somente falhas de usinagem ou estas associadas a outro tipo de defeito como, por exemplo, poros. Em ambas as situações as falhas também podem ocasionar a fratura do material.

Segundo a teoria de Griffith (1921), a resistência mecânica dos materiais cerâmicos é controlada basicamente por duas variáveis: energia de fratura específica e tamanho do defeito ou falha crítica. A primeira é uma propriedade do material sem defeito e depende de parâmetros microestruturais (tamanho de grão, forma e distribuição das fases). Já a

segunda variável é uma característica microestrutural relacionada ao processamento do material (FUJITA et al., 2006; ZANOTTO; MIGLIORE JUNIOR, 1991).

Para cerâmicas que apresentam grandes tamanhos de grãos, a resistência depende do tamanho do grão e é controlada por falhas intrínsecas do material. Nesta condição, o tamanho do maior grão determina o tamanho da falha ou defeito crítico (RICE, 1977 apud PIORINO NETO, 2000)⁴. Por outro lado, materiais compostos por grãos com tamanhos pequenos apresentam a resistência mecânica dependente dos fatores externos (provenientes de processos de fabricação ou usinagem) e não do tamanho do grão. Isso ocorre porque, sendo o tamanho da falha extrínseca maior que o tamanho do grão, a resistência do material independe da microestrutura (RICE, 1977 apud PIORINO NETO, 2000)⁴.

Nas situações em que os tamanhos dos grãos e das falhas são aproximadamente iguais, a resistência do material poderá ser dependente dos defeitos intrínsecos e/ou extrínsecos (RICE, 1977 apud PIORINO NETO, 2000)⁴.

A adoção de medidas como limitação da porosidade por meio do controle do tamanho das partículas e emprego de inibidores para retardar o crescimento dos grãos contribui para elevação dos valores de resistência mecânica de um material (VAN VLACK, 1973b). Entretanto, a metodologia utilizada para obtenção deste parâmetro está condicionada a algumas características específicas apresentada pela amostra. Assim, o tópico a seguir aborda os principais ensaios utilizados e as particularidades envolvidas na sua execução.

⁴ RICE, W. R. Microstructure dependence of mechanical behavior of ceramics. In: _____. **Treatise on materials science technology – properties and microstructure**. New York: R. K. Maccrone, 1997. v. 11, p. 199-381 apud PIORINO NETO, F. **Estudo do ensaio de anel em compressão diametral para caracterização de cerâmicas em temperaturas ambiente e elevadas**. 2000. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Faculdade de Engenharia Química de Lorena, SP, 2000.

2.8.3 Avaliação da resistência mecânica dos materiais cerâmicos

Os métodos de conformação comumente utilizados em metais e polímeros industriais não são aplicáveis às cerâmicas (BARSOUM, 2003a). Como a existência de um defeito que inicie uma trinca ocorre de forma aleatória para esta classe de materiais, a determinação da resistência à fratura é obtida por meio de uma avaliação quantitativa. Neste contexto, os ensaios de tração na flexão em três ou quatro pontos e os ensaios de tração por compressão diametral são utilizados.

2.8.3.1 Ensaio de resistência à tração na flexão por três ou quatro pontos

Consiste na aplicação de uma carga crescente em determinado(s) ponto(s) de uma barra de secção circular ou retangular, apoiada em dois pontos (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000c; SOUZA, 1982). O ensaio denominar-se-á de **flexão por três pontos**, quando a carga aplicada for localizada no centro da distância entre os apoios (Figura 2.21, condição a). Já de **flexão por quatro pontos**, quando a carga for aplicada em dois pontos equidistantes destes (Figura 2.21, condição b) (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000c). Em ambos os casos, uma vez rompido o corpo de prova, a tensão de resistência à flexão (σ) pode ser obtida por meio da seguinte expressão (BARSOUM, 2003a; PIORINO NETO, 1990):

$$\sigma = \frac{3Q}{2bh^2}(L-l) \quad (14)$$

Em que:

Q = carga aplicada;

h = espessura da amostra;

b = largura da amostra;

L = vão maior;

l = vão menor

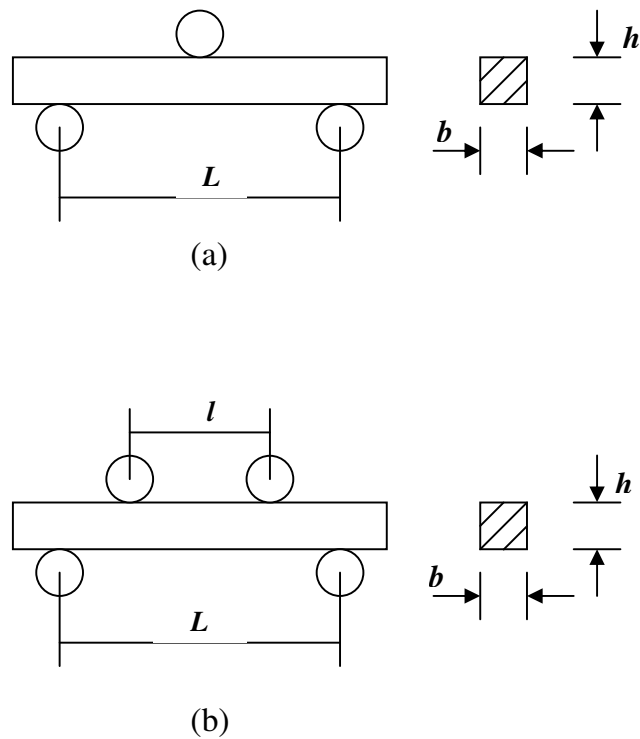


Figura 2.21 – Ensaio de flexão por três (a) e quatro pontos (b) (CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002).

Em virtude de sua praticidade, rapidez e baixo custo, os ensaios de tração na flexão são muito utilizados na determinação das propriedades mecânicas de materiais frágeis. No entanto, esses experimentos determinam somente a densidade dos defeitos existentes na superfície tracionada da amostra (Figura 2.22) (BEREZOWSKI; MOURA NETO; MELLO, 2002; PERES et al., 2003). Assim, embora sejam extremamente úteis para materiais que trabalhem à flexão, são ineficientes para a determinação das propriedades daqueles que trabalhem com tensões máximas nas regiões internas do corpo (PERES et al., 2003). Nesses casos, empregam-se ensaios de tração por compressão diametral.

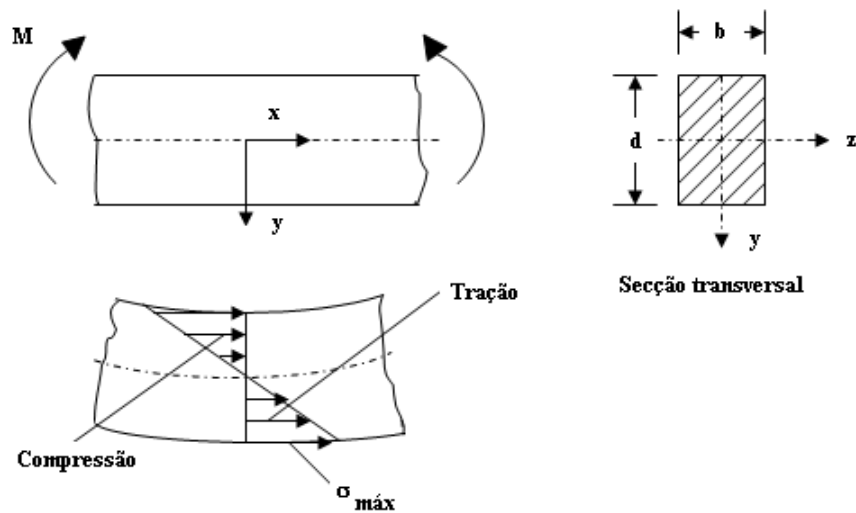


Figura 2.22 – Distribuição de tensões e secção transversal de uma barra retangular submetida a ensaio de tração na flexão (STANLEY, 2001).

2.8.3.2 Ensaio de tração por compressão diametral

Os materiais cerâmicos são geralmente fracos em condições de tração direta. Quando submetidos a este tipo de esforço, as trincas microscópicas existentes nos materiais tendem a se propagar e se orientar perpendicularmente ao eixo de tração (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000a). Por outro lado, a maioria das cerâmicas, é muito resistente à compressão, uma vez que não rompe por deslizamento e, portanto, apresenta comportamento relacionado às suas forças interatômicas (MUNZ; FETT, 2001a; VAN VLACK, 1973c). Sob atuação de um carregamento compressivo, as falhas de Griffith, surgidas durante o processamento ou manuseio das amostras, tendem a fechar sem afetar a resistência das ligações iônicas e covalentes do material (SHACKELFORD, 1996). Assim, os ensaios de resistência à tração por compressão diametral são utilizados com o objetivo de avaliar a tensão de tração máxima suportada por uma amostra, antes da ruptura (NBR 7222, 1983; PERES et al., 2003; PIORINO NETO, 2000; PITT; NEWTON; STANLEY, 1998). Conhecido originalmente como “*Brazilian test*”, a metodologia do ensaio consiste na aplicação de duas forças diametralmente opostas sobre

um corpo de prova cilíndrico, produzindo uma tensão de tração normal ao plano de carregamento (Figura 2.23) (MENDES, 2002; PERES et al., 2003; PITT; NEWTON; STANLEY, 1998; RUDNICK; HUNTER; HOLDEN, 1963). Assim, a resistência à tração (σ) de um material frágil pode ser obtida por meio da seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dh} \quad (15)$$

Em que:

P = carga aplicada;

D = diâmetro do corpo de prova (em formato circular);

h = espessura do corpo de prova

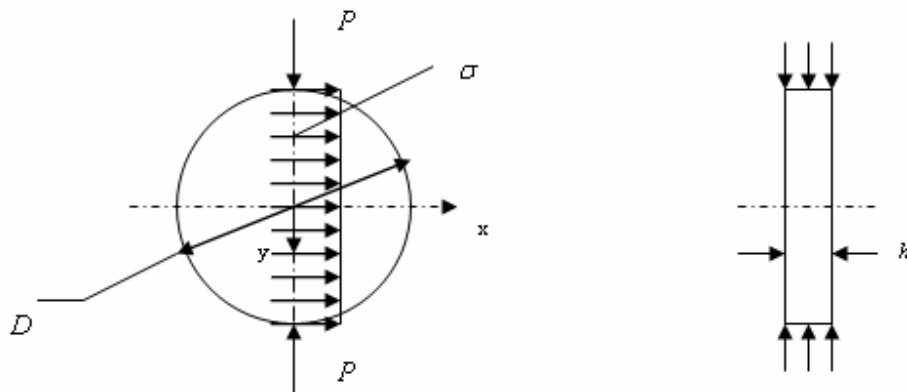


Figura 2.23 – Distribuição de tensão e seção transversal em uma amostra submetida a ensaio de compressão diametral (STANLEY, 2001).

Os resultados obtidos por meio do ensaio de compressão diametral, assim como ocorre com o de flexão, são influenciados pelas seguintes variáveis: temperatura, velocidade de aplicação da carga, anisotropia do material, condições ambientais, defeitos superficiais existentes e geometria do corpo de prova (BEREZOWSKI; MOURA NETO; MELLO, 2002; CALLISTER, 2002a; GARCIA, SPIM; SANTOS, 2000b; VAN VLACK, 1973c).

2.9 Efeito da temperatura sobre as propriedades das cerâmicas

Em cerâmicas refratárias, o processo de fratura pode ocorrer por diversas origens: mecânica (resultado de impactos), devido à tensão térmica (em consequência de ciclos alternados de aquecimentos e resfriamentos) e fratura explosiva (resultante da retenção de umidade/líquido em concretos refratários), dentre outros (CUNHA-DUCAN; BRADT, 2003).

Neste trabalho, será enfatizada a fratura ocorrida por tensões térmicas (choque térmico). O conhecimento deste fenômeno se faz necessário, para a otimização das cerâmicas de SiC que deverão ser utilizadas como refratários.

2.9.1 Choque térmico

Quando um sólido é submetido a aquecimento ou resfriamento, a distribuição de temperatura em seu interior depende de fatores como tamanho, geometria, condutividade do material e taxa de variação da temperatura (CALLISTER, 2002d). Se exposto a variações bruscas de temperatura, tensões serão desenvolvidas em diferentes partes do material, como decorrência do gradiente térmico apresentado. Assim, ao ser aquecido rapidamente, serão produzidas tensões de compressão na superfície e de tração no centro da amostra (SALVINI, 1995). Como a resistência à compressão nos materiais cerâmicos é normalmente superior à de tração, dificilmente ocorrerá fratura da amostra. Se um aumento brusco de temperatura causar trincas devido às tensões de tração, as tensões na superfície poderão exceder a resistência à compressão do material refratário. Neste caso, serão desenvolvidas trincas na superfície, com formação de um ângulo de 45° na direção da força de cisalhamento, ocorrendo então um “descascamento” do refratário (SALVINI, 1995).

Submetido a um rápido resfriamento, a superfície do material tenderá a se contrair mais rapidamente que o seu interior ainda quente e as tensões térmicas formadas nessas

regiões poderão conduzir a um rompimento (parcial ou completo) da amostra (BARSOUM, 2003b; SHACKELFORD, 1996).

Na Figura 2.24 observa-se o processo de formações de trincas que ocorre em amostras cilíndricas submetidas a condições bruscas de temperatura.

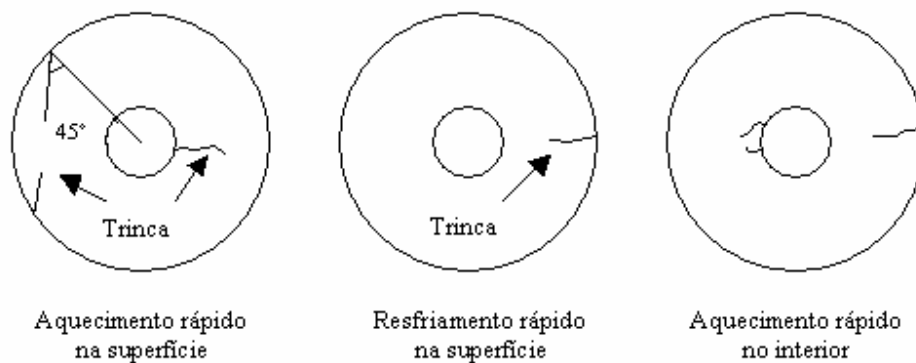


Figura 2.24 – Formação de trincas em materiais submetidos a condições bruscas de temperatura (SALVINI, 1995).

A nucleação e a propagação de trincas em materiais cerâmicos submetidos a gradientes térmicos foi estudada por Hasselman em seu artigo intitulado “Unified theory of thermal shock – fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics” (1969). Segundo este autor, a “força motriz” para propagação de uma trinca é decorrente da energia elástica armazenada no material no momento em que se inicia a fratura.

A magnitude das tensões térmicas e a conseqüente energia de deformação produzida estão relacionadas com a variação de temperatura a que um corpo está submetido. Para pequenos gradientes térmicos, a energia de deformação não será grande, as trincas existentes não crescerão e o sólido não será afetado pelo choque térmico (BARSOUM, 2003b). Entretanto, ao ser submetido a severas condições de temperatura, tensões térmicas em demasia são originadas no interior e/ou superfície do material. Assim, as trincas presentes podem se propagar e absorver o excesso de energia de deformação até

um ponto (falha, poro, ou contorno de grão) onde serão aprisionadas (BARSOUM, 2003b).

A extensão e estabilidade de uma trinca são dependentes, respectivamente, de seu tamanho inicial e de suas concentrações. Hasselman (1969) considerou a situação em que tensões térmicas atuantes em um corpo alcançam valores máximos e estimou a temperatura crítica requerida para a propagação de uma trinca (ΔT_c), por meio da seguinte equação:

$$\Delta T_c = \left[\frac{\pi G' (1-2\nu)^2}{2E_0 \alpha^2 (1-\nu^2)} \right]^{1/2} \cdot \left[1 + \frac{16(1-\nu^2) N l^3}{9(1-2\nu)} \right] [l]^{1/2} \quad (16)$$

Em que:

N = número de trincas por unidade de volume;

E_0 = módulo de Young do material livre de trinca;

G' = energia da superfície de fratura;

l = comprimento inicial da trinca;

ν = coeficiente de Poisson.

Trincas inicialmente curtas e em reduzidas quantidades exibem grandes comprimentos finais e severa degradação da resistência (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976a). A taxa de energia elástica liberada após o início da sua propagação excede a energia da superfície de fratura e o excesso de energia é transformado em energia cinética de propagação da trinca (BERRY, 1960a, 1960b; HASSELMAN, 1969; SALVINI, 1995). Esta propagação, entretanto, cessará quando a energia elástica liberada for igual à energia total da superfície de fratura (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976a).

Nas situações em que apresentam tamanhos iniciais pequenos, porém em excessivas quantidades, as trincas se estendem de forma limitada após choque térmico (propagação

quasi-estática) e a resistência não sofrerá danos severos (BARSOUM, 2003b). Essas propriedades são decorrentes da presença de elevada porosidade, grãos grandes e transformação de fase (SALVINI, 1995). Os materiais que se enquadram nessa categoria, por resistirem a severos ciclos de temperaturas, são ditos tolerantes ao choque térmico (tijolos refratários, por exemplo) (BARSOUM, 2003b).

Nas Tabela 2.6 e Figura 2.25 são apresentados o comprimento e a resistência mecânica em função da variação de temperatura para materiais contendo trincas iniciais curtas. Já a Tabela 2.7 e Figura 2.26 exibem o comportamento desses mesmos parâmetros para os materiais com trincas longas.

Tabela 2.6 – Comprimento e resistência mecânica de material com trincas iniciais curtas em função da temperatura (HASSELMAN, 1969; SALVINI, 1995).

Variação de temperatura	Comportamento
$0 < \Delta T < \Delta T_c$,	*Nenhuma alteração no comprimento da trinca e na resistência mecânica;
$\Delta T = \Delta T_c$	*Início do processo de fratura; *Propagação cinética da trinca; *Rápido aumento do comprimento da trinca, com consequente redução de sua resistência mecânica
$\Delta T_c < \Delta T < \Delta T_c'$	*Nenhuma alteração no comportamento da trinca.
$\Delta T > \Delta T_c'$	*O crescimento da trinca ocorre de modo quasi-estático, com decréscimo gradual da resistência em função da elevação de ΔT

Em que: ΔT_c = variação de temperatura crítica requerida para propagação de uma trinca;

$\Delta T_c'$ = variação de temperatura crítica requerida para propagação posterior de uma trinca.

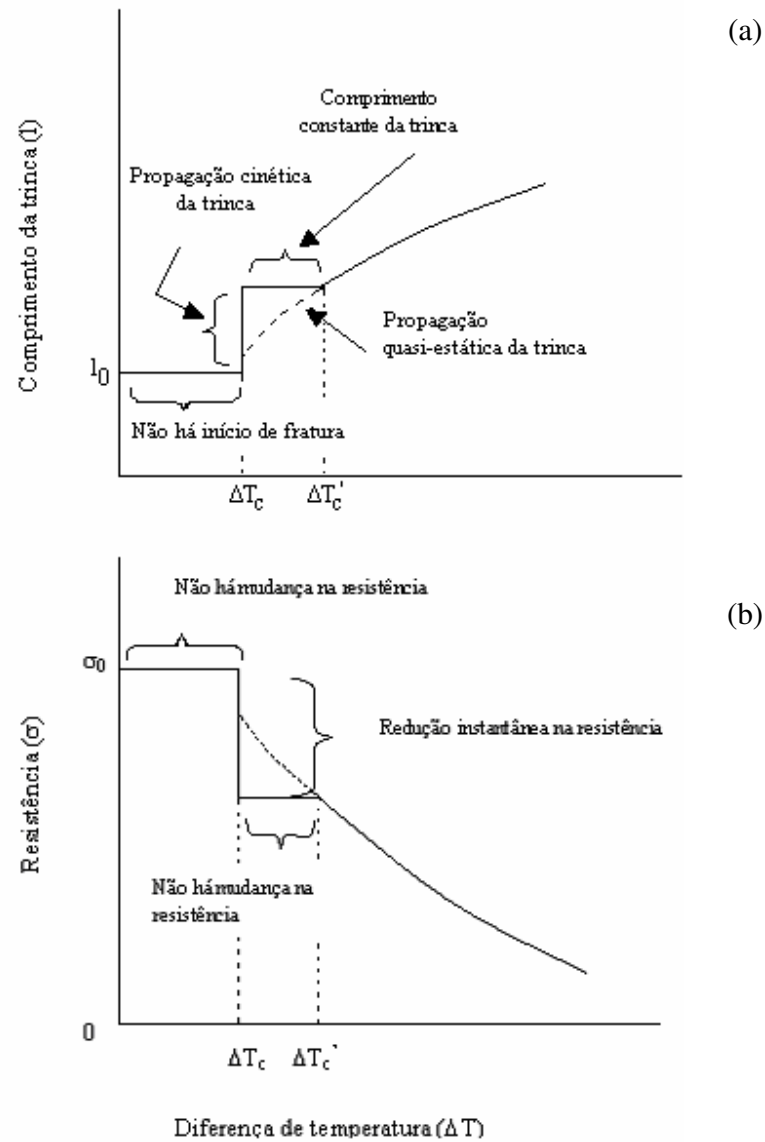


Figura 2.25 – Comprimento (a) e resistência mecânica (b) de um material com trincas iniciais curtas em função da variação de temperatura (HASSELMAN, 1969; SALVINI, 1995).

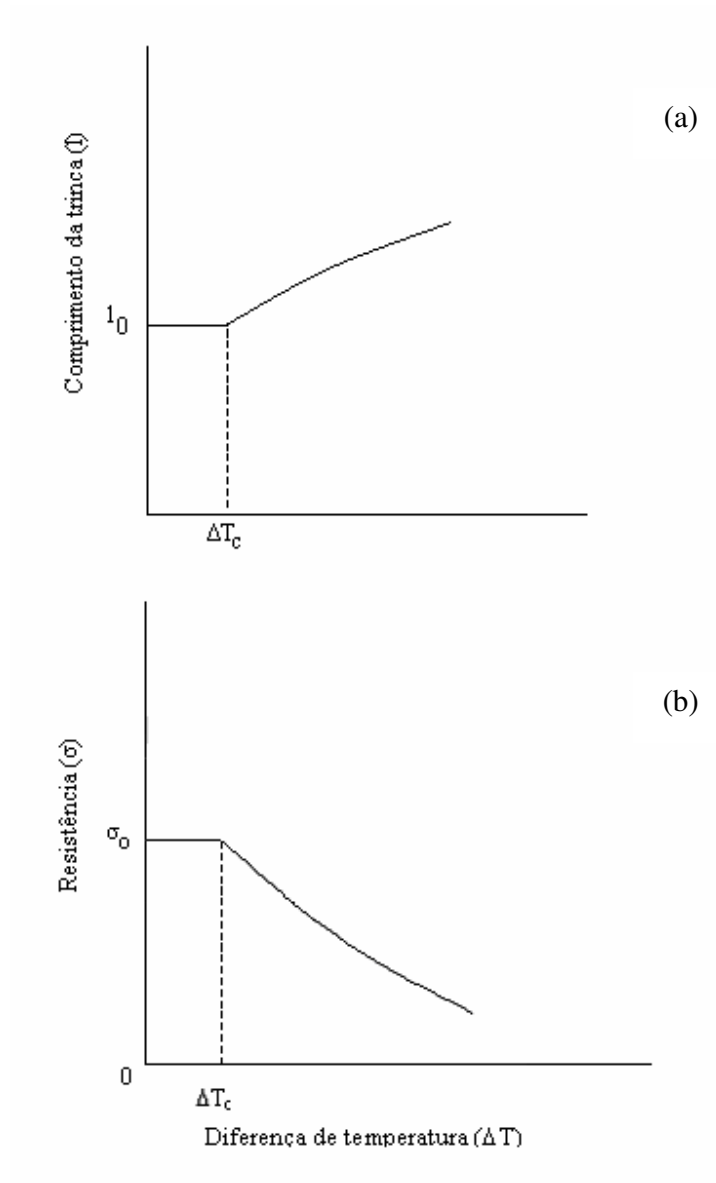


Figura 2.26 – Comprimento (a) e resistência mecânica (b) de um material com trincas longas em função da variação de temperatura (HASSELMAN, 1969; SALVINI, 1995).

Tabela 2.7 – Comprimento e resistência mecânica de material com trincas longas em função da temperatura (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976a; SALVINI, 1995).

Variação de temperatura	Comportamento
$0 < \Delta T < \Delta T_c$,	*Nenhuma alteração no comprimento e resistência da trinca;
$\Delta T = \Delta T_c$	*Início do processo de fratura;
$\Delta T > \Delta T_c$	*O crescimento da trinca ocorre de maneira quase - estática, com decréscimo gradual da resistência em função da elevação de ΔT .

Ao expor um material cerâmico a condições bruscas de temperatura, tensões serão desenvolvidas e poderão, dependendo da sua amplitude, comprometer a integridade da amostra. Neste contexto, o conhecimento das propriedades físicas do material é de fundamental importância, pois fornece subsídios para seleção de materiais com características adequadas para emprego em refratários. Com esta finalidade, serão abordados a seguir os parâmetros capacidade térmica, condutividade e expansão térmica.

2.9.1.1 Principais parâmetros físicos envolvidos no choque térmico

2.9.1.1.1 Capacidade térmica ou capacidade calorífica

Define-se como capacidade térmica ou capacidade calorífica (C) a quantidade de calor requerida (Q) para elevar a temperatura (T) de uma substância em 1°C (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f). Indica a aptidão do material em absorver calor do meio externo e é expressa matematicamente por (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; PADILHA, 1997b):

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (17)$$

Normalmente, a capacidade calorífica é especificada em termos de um mol do material e sua representação por unidade de massa é obtida utilizando-se o termo *calor específico* (c) (CALISTER, 2002e). Este parâmetro, de acordo com as condições ambientes que acompanham a transferência de calor, pode ser expresso mantendo-se constante ou a pressão externa (c_p) ou o volume da amostra (c_v) (CALISTER, 2002e; PADILHA, 1997b). Enquanto as medições são efetuadas a pressão constante, os cálculos teóricos são realizados por meio do calor específico a volume constante, cuja equação é expressa matematicamente por (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c):

$$c_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \quad (18)$$

Em que:

E = energia interna.

A 0 K (-273°C), o valor do calor específico a volume constante é zero, mas se eleva rapidamente em resposta a um aumento de temperatura (CALISTER, 2002e). A partir de um valor denominado *temperatura de Debye ou temperatura característica* (θ_D), c_v permanece constante, independente da temperatura e assume o valor aproximado de $3R$, sendo R a constante dos gases (CALISTER, 2002e; PADILHA, 1997b). Assim, embora a energia total do material esteja aumentando com a temperatura, a quantidade de energia necessária para produzir uma variação térmica de um grau é constante (CALISTER, 2002e). Esta condição é mutável e dependente de fatores como tipo de ligação, constante elástica, ponto de fusão e nível de porosidade dos materiais (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; MUNZ; FETT, 2001b; RICHERSON, 2006f). Para a maioria dos óxidos e **carbeto**s (Figura 2.27), a capacidade térmica se estabiliza a aproximadamente 5,96 cal/mol °C e à temperatura de 1000°C (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c).

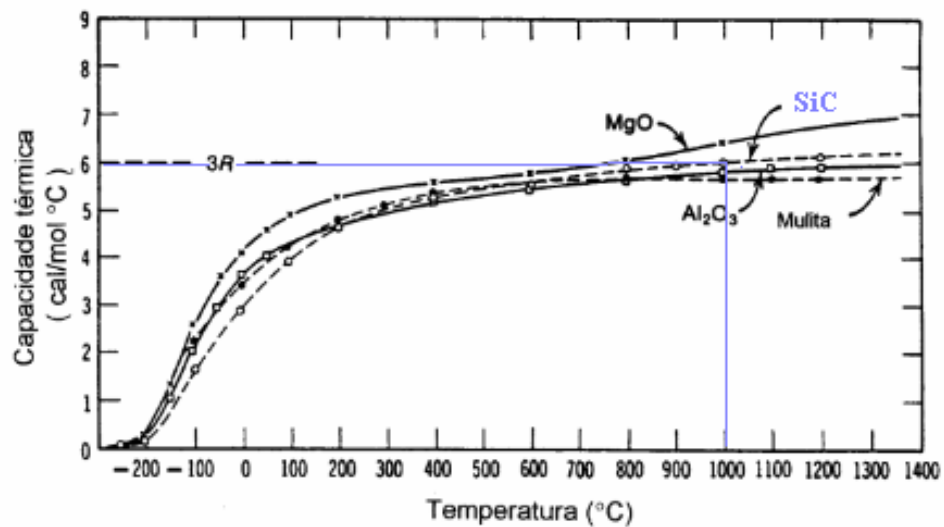


Figura 2.27 – Comparação da capacidade térmica em função da temperatura para alguns materiais cerâmicos (PADILHA, 1997b).

No estudo do choque térmico, a capacidade térmica é uma variável de fundamental importância, pois a existência de gradientes de temperatura em uma amostra pode conduzir à formação de tensões.

2.9.1.1.2 Condutividade térmica

Define-se como condutividade térmica o fenômeno segundo o qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura em um material (CALISTER, 2002e; PADILHA, 1997b). A propriedade que caracteriza esta habilidade é descrita em termos de condutividade térmica (k), cuja expressão, válida somente para escoamento em condição de regime estacionário, é dada por (CALISTER, 2002e; PADILHA, 1997b):

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (19)$$

Em que:

q = fluxo de calor transferido por unidade de tempo através de um plano de área A , normal ao fluxo de energia térmica. O sinal negativo indica a direção do fluxo de calor: da região mais quente para a mais fria (CALISTER, 2002e);

$\frac{dT}{dx}$ = variação de temperatura no meio condutor.

A condutividade térmica é diretamente proporcional à densidade de elétrons livres ou fônons (n), à velocidade média das partículas (v), ao calor específico (c_v) e o livre caminho médio (λ). Matematicamente, esta relação é expressa por (PADILHA, 1997b):

$$k \propto nvc_v\lambda \quad (20)$$

De uma forma geral, o transporte de calor através do sólido ocorre por vibrações de fônons (k_r) ou de elétrons livres (k_e) e a condutividade térmica total (k) é expressa por (BARSOUM, 2003b):

$$k = k_r + k_e \quad (21)$$

Em metais puros, o transporte de calor ocorre por vibrações dos elétrons que, em virtude da existência de ligações metálicas, se movimentam livremente através da estrutura (PADILHA, 1997b; RICHERSON, 2006f). Soma-se a isso o fato de possuírem maior velocidade e não se dispersarem tão facilmente por defeitos cristalinos como os fônons (CALISTER, 2002e; PADILHA, 1997b; RICHERSON, 2006f).

Em cerâmicas, a condução de energia se dá por intermédio dos fônons e da radiação, uma vez que esses materiais, apresentam pequenas concentrações de elétrons livres e são, em sua maioria, transparentes à energia radiante (VAN VLACK, 1973d). Como os fônons não são eficientes no transporte de calor e se espalham facilmente por

imperfeições do retículo, os materiais cerâmicos conduzem menor quantidade de calor que os metais (PADILHA, 1997b).

A distância média que os transportadores de energia (elétrons ou fônons) viajam antes de serem dispersos por imperfeições como fronteira de grãos e poros é denominada livre caminho médio (λ) (BARSOUM, 2003b; PADILHA, 1997b; VAN VLACK, 1973d). Com a elevação da temperatura, conforme pode ser observado por meio da equação (22), o livre caminho médio dos fônons diminui, pois quanto mais intensa a vibração cristalina, menos regular é a estrutura do reticulado (VAN VLACK, 1973d).

$$\lambda \approx \frac{1}{T} \quad (22)$$

A temperatura exerce uma forte influência na condutividade térmica dos materiais cerâmicos. Em situações que demandam valores de temperaturas relativamente baixos, os materiais cerâmicos apresentam condutividade térmica reduzida, conseqüência da ausência de elétrons livres. Entretanto, à medida que os valores de temperatura aumentam, a velocidade média das partículas (v) se conserva relativamente constante e o calor específico (c_v), inicialmente crescente, permanece constante (RICHERSON, 2006f). Para as cerâmicas cristalinas em que as vibrações da rede são o modo básico de condução de calor, o efeito do livre caminho médio é dominante e a condutividade térmica diminui com a elevação da temperatura (RICHERSON, 2006f). Vidros e outras cerâmicas amorfas constituem exceções a esta regra. Como apresentam estruturas desordenadas, mesmo à temperatura ambiente, o livre caminho médio dos fônons é pequeno e não se eleva significativamente com a temperatura (VAN VLACK, 1973d). Assim, para esses materiais, o calor específico (c_v) é dominante e a condutividade térmica aumenta com a temperatura (RICHERSON, 2006f).

Em adição ao processo de energia vibracional, o processo de transferência de calor por radiação torna-se extremamente importante quando materiais sólidos como vidros, cerâmicas cristalinas transparentes e cerâmicas altamente porosas (por exemplo, tijolos

refratários) são submetidos a altas temperaturas (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f). Nesta condição, a transferência de calor é proporcional a uma função exponencial de T e a condutividade da energia radiante (k_r) é obtida por meio da equação (23) (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c).

$$k_r = \frac{16}{3} \sigma n^2 T^3 l_r \quad (23)$$

Em que:

σ = constante de Stefan-Boltzmann ($1,37 \times 10^{-12}$ cal/cm² s K⁴);

n = índice de refração;

l_r = livre caminho médio da energia radiante

Além da temperatura, a condutividade térmica é influenciada por fatores como porosidade (e, conseqüentemente, densidade), quantidade de fases, presença de impurezas, microtrincas, forma e orientação dos grãos (MUNZ; FETT, 2001b; RICHERSON, 2006f; VAN VLACK, 1973d).

Materiais cerâmicos densos geralmente apresentam diminuição da condutividade térmica com elevação da temperatura (caso, por exemplo, do BeO, MgO e Al₂O₃) (PADILHA, 1997b). Já as cerâmicas porosas, embora apresentem valores reduzidos, a condutividade térmica se eleva com a temperatura em virtude do aumento da parcela de transmissão por radiação através dos poros.

O gráfico apresentado na Figura 2.28 ilustra o efeito da temperatura nos valores de condutividade térmica para alguns materiais.

Matematicamente, a relação existente entre condutividade e porosidade é expressa por meio das equações (24 e 25):

$$k_p = k \frac{1 - V_p}{1 - 0,5V_p} \quad \text{ou} \quad (24)$$

$$k_p = k(1 - V_p) \quad (25)$$

Em que:

k_p = o valor de condutividade para o material contendo poros;

V_p = fração volumétrica dos poros

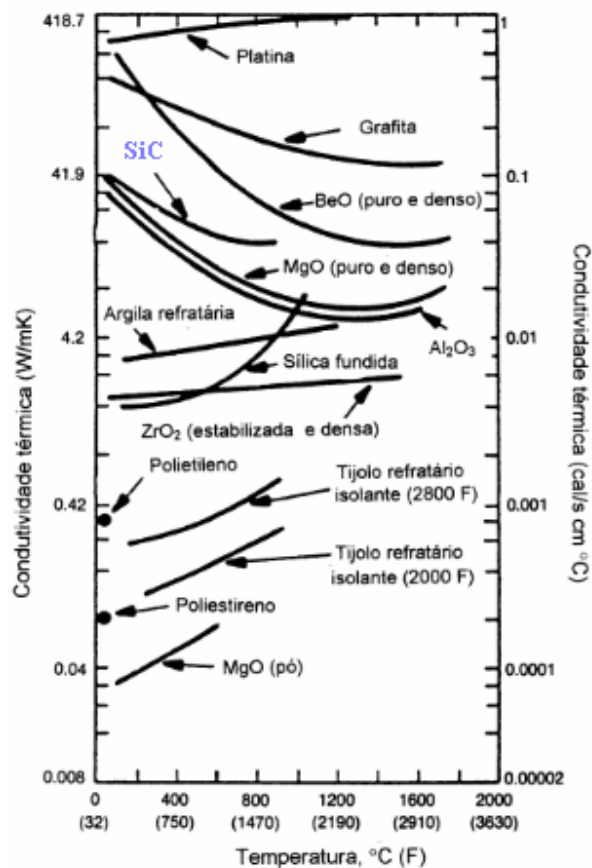


Figura 2.28 – Condutividade térmica em função da temperatura de várias classes de materiais (PADILHA, 1997b).

Ainda que em pequena quantidade, a presença de porosidade reduz o livre caminho médio dos fônons, limitando, conseqüentemente, o seu mecanismo de condução (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c). Assim, embora as cerâmicas porosas

apresentem uma elevação da condutividade em função da temperatura, a magnitude desses valores os qualifica para aplicações a altas temperaturas (RICHERSON, 2006f).

A condutividade de um material cerâmico composto por duas ou mais fases depende do arranjo apresentado por cada fase, bem como da sua condutividade individual (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f). Como as condutividades térmicas e elétricas são sensíveis ao arranjo da microestrutura, quatro situações idealizadas de distribuição de fases são ilustradas na Figura 2.29.

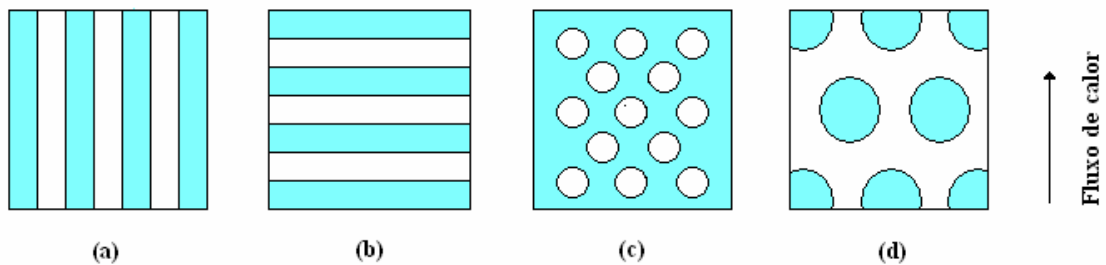


Figura 2.29 – Modelos idealizados da condutividade em função da distribuição de fases em um material. Condutividade paralela (a), em série (b), fase contínua principal (c) e fase contínua secundária (d) (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f; VAN VLACK, 1988).

Se a condução térmica é paralela à estrutura (Figura 2.29, modelo **a**), as fases apresentam o mesmo gradiente de temperatura e o fluxo de calor ocorre através do melhor condutor (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f; VAN VLACK, 1988). Nesta situação, a condutividade térmica total (k_m) é expressa por:

$$k_m = V_1 k_1 + V_2 k_2 \quad (26)$$

Em que:

V_1 e V_2 = fração de volume de cada componente (área relativa a secção transversal);

k_1 e k_2 = condutividade térmica referente a cada componente.

Quando a condução de calor é determinada pelo melhor condutor ($k_1 \gg k_2$), a equação (26) assume a seguinte forma (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f):

$$k_m \cong V_1 k_1 \quad (27)$$

Se a condução é perpendicular ao plano da amostra (Figura 2.29, modelo **b**), as camadas apresentam idênticos fluxo de calor, mas, os gradientes de temperatura são diferentes (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f). A condução de calor dominante é oriunda do material que apresenta menor condutividade e é relacionada por (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c):

$$\frac{1}{k_m} = \frac{V_1}{k_1} + \frac{V_2}{k_2} \quad (28)$$

ou

$$k_m = \frac{k_1 k_2}{V_1 k_2 + V_2 k_1} \quad (29)$$

Quando $k_1 \gg k_2$, ou seja, a condução de calor é determinada pelo material com menor condução, a equação (29) é expressa por (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c)

$$k_m = \frac{k_2}{V_2} \quad (30)$$

Os modelos **c** e **d** ilustrados na Figura 2.29 apresentam microestruturas típicas dos materiais cerâmicos e são caracterizados pela presença de duas fases distintas: uma contínua e uma dispersa (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f). A condutividade resultante (k_m) é expressa em termos das condutividades apresentadas por ambas as fases, conforme observado na equação (31) (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c):

$$k_m = k_c \frac{1 + 2V_d (1 - k_c/k_d) / (2k_c/k_d + 1)}{1 - V_d (1 - k_c/k_d) / (k_c/k_d + 1)} \quad (31)$$

Em que:

k_c = condutividade térmica da fase contínua;

k_d = condutividade térmica da fase dispersa;

V_d = fração de volume da fase dispersa

O modelo **c** apresentado na Figura 2.29 é típico de materiais cerâmicos cujas microestruturas exibem porosidades normalmente presentes. É caracterizado por uma fase principal contínua (k_c) e uma segunda fase de partículas dispersas (k_d) (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f). Como nesta situação $k_c \gg k_d$, a equação (31) assume a seguinte forma (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c):

$$k_m \cong k_c [(1 - V_d) / (1 + V_d)] \quad (32)$$

A configuração **d** ilustrada na Figura 2.29 é caracterizada por grãos grandes isolados (k_d), separados por uma fase contínua secundária (k_c) (RICHERSON, 2006f). Como $k_d \gg k_c$, a condutividade total é representada por meio da equação (33). As reações de sinterização do carbetto de silício e as cerâmicas vítreas são exemplos que se enquadram

nesta classe de modelo de distribuição de fase (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f).

$$k_m \cong k_c [(1 + 2V_d)/(1 - V_d)] \quad (33)$$

Ainda que secundária, a fase contínua tende a influenciar na condutividade térmica do material. Caso apresente alta condutividade, essa fase formará um caminho para transporte térmico ou elétrico (VAN VLACK, 1988). Entretanto, se isolante ou pouco condutora, o transporte ficará limitado às regiões com maior presença da fase dispersa, de condutividade mais elevada (VAN VLACK, 1988). A porosidade é um caso especial de segunda fase dispersa e resulta em uma redução da condutividade térmica, conforme detalhado anteriormente (RICHERSON, 2006f).

Nos materiais cerâmicos, a presença de átomos de impurezas em soluções sólidas conduz a dispersão dos fônons, com conseqüente diminuição da condutividade térmica (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c). Este fenômeno surge como decorrência dos seguintes fatores: diferença na massa de um elemento substituto na rede cristalina; diferença nas forças de ligações entre o elemento substituto e a estrutura original e do campo de tensão elástica ao redor do átomo da impureza (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c).

Os problemas relacionados à condutividade ocorrem em virtude da formação de tensões internas residuais, conseqüência de gradientes de temperatura nesta região (SHACKELFORD, 1996). As tensões de tração surgidas na superfície poderão conduzir ao choque térmico, conforme descrito no item que aborda o assunto (2.9.1).

2.9.1.1.3 Expansão térmica

Quando um material é exposto a uma variação de temperatura, suas dimensões são alteradas em determinada direção. Esta propriedade é medida por meio do coeficiente linear de expansão térmica (α), cujo valor é função das características exibidas pelo

material. As mudanças dimensionais ocorrem quando, em virtude da elevação da temperatura, a frequência e a amplitude da vibração interatômica se intensificam. Assim, como as forças de repulsão são maiores que as de atração, a distância média entre os átomos aumenta (PADILHA, 1997b; RICHERSON, 2006f). A magnitude dessas alterações e a temperatura de fusão exibida por um material são conseqüências da resistência entre suas ligações e dos arranjos entre os átomos que o compõem (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c; RICHERSON, 2006f; VAN VLACK, 1973d).

Materiais que exibem fortes ligações, caso do diamante e do carvão de silício, necessitam de maior quantidade de energia térmica para elevar os espaçamentos entre os seus átomos e, assim, exibem baixos coeficientes de expansão térmica e elevadas temperaturas de fusão (VAN VLACK, 1973d).

Matematicamente, o coeficiente linear de expansão térmica (α_l) é dado por (CALLISTER, 2002e; RICHERSON, 2006f):

$$\alpha_l = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad (34)$$

Em que:

l_0 = comprimento inicial na temperatura T_1 ;

Δl = variação no comprimento ($l - l_0$) entre T_1 e T_2 ;

ΔT = variação na temperatura $T_2 - T_1$

Em termos de alteração de volume, o coeficiente de expansão térmica (α_v) é expresso por (CALLISTER, 2002e):

$$\alpha_v = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T} \quad (35)$$

Em que:

V_0 = volume inicial a temperatura T_1 ;

ΔV = variação no volume ($V - V_0$) entre T_1 e T_2

Cristais simples, de estruturas não-cúbicas, exibem diferentes coeficientes de expansão térmica nos três eixos cristalográficos e são denominados anisotrópicos ou não isotrópicos (RICHERSON, 2006f). Já cristais cúbicos exibem coeficientes de expansão térmica uniforme ao longo de todos os eixos e são ditos isotrópicos (RICHERSON, 2006f). Para estes materiais, o coeficiente médio de expansão linear ($\bar{\alpha}_l$) e o coeficiente médio de expansão volumétrica ($\bar{\alpha}_v$) se relacionam por meio da equação (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976c):

$$\bar{\alpha}_v = 3\bar{\alpha}_l \quad (36)$$

A Tabela 2.8 fornece informações a respeito do coeficiente linear de expansão térmica e da temperatura de fusão para alguns materiais cerâmicos.

Tabela 2.8 – Coeficiente linear médio de expansão térmica e temperatura de fusão de alguns materiais cerâmicos (BARSOUM, 2003d; MUNZ; FETT, 2001b).

Material	Coeficiente linear de expansão térmica			Temperatura de fusão (°C)
	20-500°C	20-1000°C	500-1000°C	
MgO	11,6	13,5	15,3	2852
BeO	7,6	8,7	9,7	2780 ± 100
Al ₂ O ₃	6,0-7,6	7,4-9,0	9,5-10,5	2054 ± 6
B ₄ C	4,0-4,5	4,5-5,0	5,0-5,5	2470 ± 20
Mulita (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	4-6	4-6	4-6	1850
SiC	3,5-4,8	3,7-5,0	4,3-5,8	2837

Em aplicações que exponham o material a uma grande variação de temperatura, o comportamento de expansão térmica é fundamental. Grandes gradientes de temperaturas

ou um comportamento de expansão térmica incompatível entre dois materiais podem resultar em tensões suficientemente altas para provocar uma fratura por choque térmico ou distorção do material (RICHERSON, 2006f).

2.10 Adesão entre camadas

Um problema crítico apresentado pelas cerâmicas multicamadas é a adesão na interface de suas camadas. Submetidas a aplicações térmicas, a interação cerâmica-cerâmica deve ser forte o suficiente para suportar os gradientes de temperatura sem desprendimento parcial ou total de material. Neste contexto, diversas técnicas podem ser utilizadas dentre elas, a de sobreposição direta e a que utiliza um material aderente ou ligante entre camadas.

Na sobreposição direta, a colagem das camadas ocorre por meio do entorno de uma dispersão cerâmica sobre outra pré-existente. Condição fundamental para utilização desta metodologia é a existência de compatibilidade entre as propriedades das diferentes camadas. Discrepantes pontos de fusão e de coeficientes de expansão térmica, por exemplo, podem produzir avarias na junção das camadas e assim, comprometer a integridade da amostra.

No processo que utiliza um material de adesão, a junção das camadas pode ser obtida por meio, por exemplo, de uma camada vítrea. Entretanto, os problemas de compatibilidade anteriormente enumerados são amplificados pela existência de diferenças nos arranjos estruturais dos materiais envolvidos. Por esta razão, os tópicos seguintes abordam de maneira sucinta a natureza química, principais características e particularidades dos vidros.

2.10.1 Vidros

Segundo a definição de Navarro (2003a), vidros são substâncias termodinamicamente instáveis, estruturalmente desordenadas, quimicamente complexas e

heterogêneas, tecnologicamente de propriedades e aplicações diversas. Diferem dos cristais por apresentarem irregularidades nos arranjos de suas moléculas constituintes e não periodicidade a longo alcance (DOREMUS, 1994). A existência de vazios neste tipo de reticulado permite a localização de átomos de tamanhos variados, originando vidros com diferentes composições e propriedades. Na Figura 2.30 é apresentado o arranjo estrutural de um composto tipo A_2O_3 em que se observa o retículo uniforme exibido pelo cristal com uma unidade repetida regularmente em todas as direções (a) (NORTON, 1973b). Entretanto, a estrutura vítrea deste mesmo material apresenta uma rede irregular com distribuição aleatória (b).

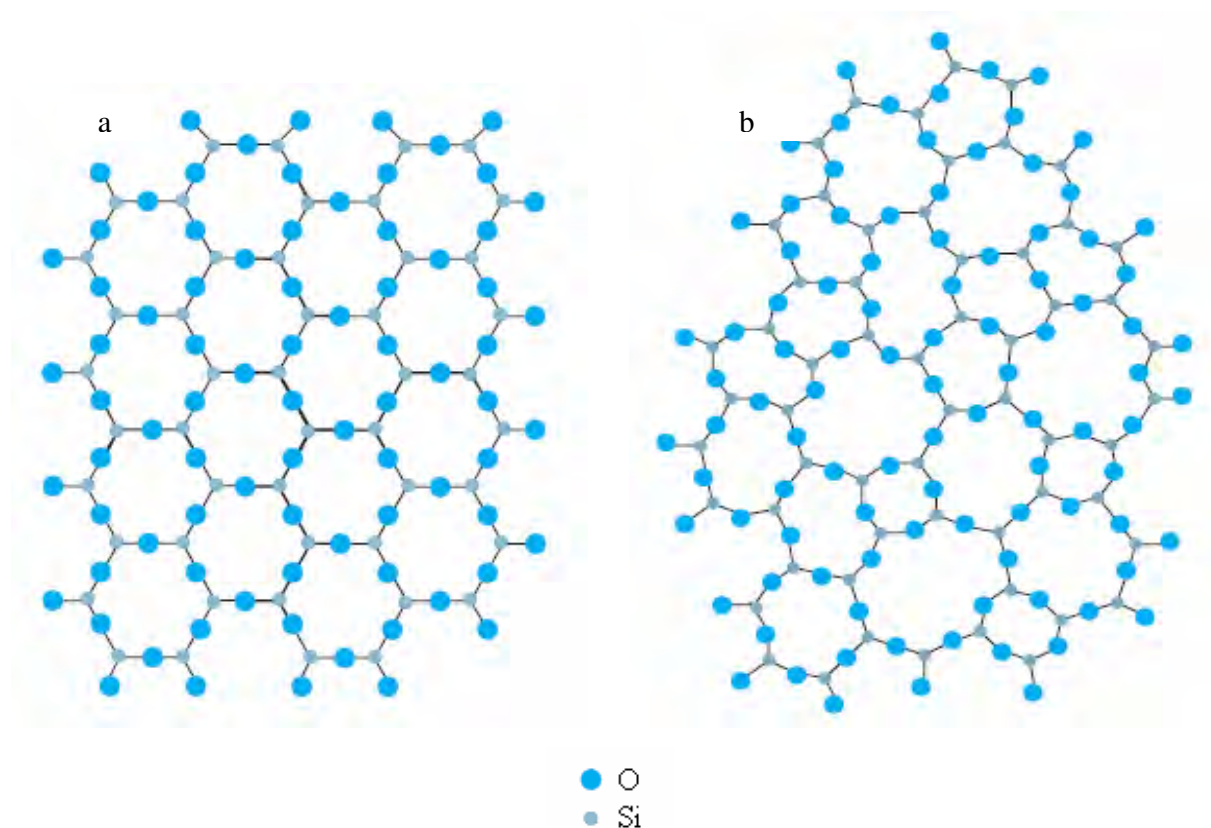


Figura 2.30 – Representação esquemática da estrutura de um composto tipo A_2O_3 : retículo correspondente à fase cristalina (a) e a fase vítrea (b) (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

De acordo com a função que exercem, os materiais empregados para a formação dos vidros são classificados em: formadores de reticulados, modificadores, intermediários e componentes secundários (NAVARRO, 2003b; NORTON, 1973b; SENE, 2002; VIEIRA, 2008).

Denominam-se formadores ou vitrificantes, os compostos que fazem parte da estrutura fundamental dos vidros, lhes proporcionando as características principais e a denominação genérica (vidros de silicatos, de **borossilicatos**, por exemplo) (NAVARRO, 2003b; VIEIRA, 2008). A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, faz com que os óxidos desses elementos formem vidros (SENE, 2002).

Os Modificadores ou fundentes (alcalinos - lítio, sódio e potássio, os alcalinos-terrosos, o Fe^{2+} e Pb^{2+}), ao se ajustarem nos vazios do reticulado, enfraquecem as ligações da rede ocasionando uma redução da temperatura de fusão do vidro (NORTON, 1973b; SENE, 2002). Já alguns íons como, por exemplo, o Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , Sn^{4+} e Ga^{3+} são denominados formadores de vidro intermediários, pois podem atuar como modificadores ou formadores de rede.

São ditos secundários os materiais que, embora minoritários, apresentam função determinada na composição do vidro. Neste contexto se inserem os agentes colorantes (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , etc.) e os agentes descolorantes (Se e Co) (ALVES et al., 2008; NAVARRO, 2003b).

Os vidros podem ser obtidos por processos como deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel e fusão/resfriamento (ALVES et al., 2008; NAVARRO, 2003a; VIEIRA, 2008). Os vidros convencionais são produzidos tradicionalmente por meio deste último método e consiste na fusão de uma mistura a altas temperaturas, seguida de resfriamento rápido (ALVES et al., 2008). Na Tabela 2.9 é apresentada a natureza química dos elementos empregados na produção de vidro por meio do processo fusão/resfriamento.

Tabela 2.9 – Natureza química de alguns compostos empregados nos vidros produzidos por fusão/resfriamento (ALVES et al., 2008).

Tipos de materiais	Natureza química	Compostos empregados
Inorgânicos	Elementos	S, Se, Te
	Óxidos	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , GeO ₂ , As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , SnO ₂ , Tl ₂ O ₃ , -Na ₂ O, PbO ₂ , SeO ₂
	Sulfetos	As ₂ S ₃ , CS ₂ , Sb ₂ S ₃
		Vários compostos de B, Ga, In, Te, Ge, Sn, N, P, Bi
	Selenetos	Vários compostos de Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Si, P
	Teluretos	Vários compostos de Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ge
	Haletos	Vidros cloretos multicomponentes baseados em ZnCl ₂ , CdCl ₂ , BiCl ₃ , ThCl ₄
		Vidros fluoretos à base de BeF ₂ , AlF ₃ , ZrF ₄ , HfF ₄
	Nitratos	KNO ₃ -Ca(NO ₃) ₂ e muitas outras misturas binárias contendo nitratos alcalinos e alcalino-terrosos
	Sulfatos	KHSO ₄ e outras misturas binárias e ternárias
	Carbonatos K ₂ CO ₃ -MgCO ₃	
	Acetatos Na(CH ₃ COO), Li(CH ₃ COO)	
Orgânicos simples		o- terfenil, tolueno, 3-metil-hexano, 2,3-dimetil cetona, álcool etílico, glicerol, glicose, etc.
Orgânicos poliméricos		Poliestireno (-CH ₂ -) _n
Ligas metálicas		Au ₄ Si, Pd ₄ Si

2.10.1.1 Vidros de borossilicatos

Por apresentarem propriedades como, elevada estabilidade química, baixo coeficiente de expansão térmica, alto ponto de fusão e alta resistência ao choque térmico, os vidros de borossilicatos são empregados em situações sujeitas a grandes variações de temperatura (DOREMUS, 1994; NAVARRO, 2003c; NORTON, 1973c.). São utilizadas em materiais de laboratórios (pipetas, buretas, tubos de ensaio), indústrias farmacêuticas (ampolas, frascos), louças domésticas, instalações químicas industriais (reatores e colunas

de destilação), na indústria automotiva (faróis) e em aplicações aeroespaciais (tubearias) (DOREMUS, 1994; NAVARRO, 2003c; PFAENDER, 1996). Conhecidos comercialmente como “Duran[®]”, “Pyrex[®]”, “Simax[®]” e “Vycor[®]”, os borossilicatos apresentam sua composição de acordo com a finalidade a que se destina. Assim, na fabricação dos vidros tipo “Pyrex[®]” são utilizados os materiais cujos percentuais aproximados estão resumidos na Tabela 2.10. Já na Tabela 2.11 são apresentadas as principais propriedades físicas, mecânicas e térmicas deste material.

Tabela 2.10 – Composição aproximada do vidro tipo “Pyrex[®]” (DOREMUS, 1994).

Composição aproximada (peso %)			
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
81,0	13,0	2,0	4,0

Tabela 2.11 – Propriedades físicas, mecânicas e térmicas apresentadas pelo vidro tipo “Pyrex[®]” (FERRO-CERAMIC GRINDING INC., 2005).

Propriedades	Unidades	Valor
Físicas		
Densidade	g/cm ³	2,23
Dureza	knoop (kg/mm ²)	418
Mecânicas		
Módulo de elasticidade	Gpa	64
Raio de Poisson	--	0,20
Térmicas		
Calor específico	cal/g.°C	0,18
Condutividade térmica	W/m.K	1,1
Coefficiente linear de expansão térmica	°C ⁻¹	32,5 x 10 ⁻⁷ (300°C)

Outros compostos podem ser adicionados à composição padrão dos borossilicatos, com a finalidade de conferir-lhes algumas propriedades específicas. Assim, a incorporação do óxido de lítio a rede vítrea, por exemplo, conduz ao surgimento de propriedades como, redução da temperatura de fusão, da viscosidade e da tensão superficial. Este material atua como modificador de rede e é empregado na composição de vidros especiais para tubos de televisão e de raios X, e em alguns vitrocerâmicos (NAVARRO, 2003b).

O óxido de chumbo é um composto intermediário que em grandes concentrações atua como formador de rede e em baixas concentrações, como agente modificador (NAVARRO, 2003b). Sua utilização confere ao vidro características como reduzida temperatura de fusão e elevado índice de refração, o que lhe proporciona maior brilho. É utilizado como agente de coloração e auxilia na diminuição do coeficiente de dilatação térmica (SERPA, 2007). Os vidros de chumbo são empregados na indústria eletroeletrônica (lâmpadas, válvulas eletrônicas, tubos de televisão), vidros decorativos, copos, taças, tubos de raio X e material radioativo (AKERMAN, 2000; NAVARRO, 2003b).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No fluxograma da Figura 3.1 estão resumidas as técnicas de conformações e os materiais empregados na produção das cerâmicas deste trabalho. Já no Fluxograma da Figura 3.2 são apresentados os ensaios utilizados para caracterização individual das amostras e da adesão das camadas. As etapas envolvidas em ambos os casos, são apresentadas detalhadamente nos tópicos seguintes.

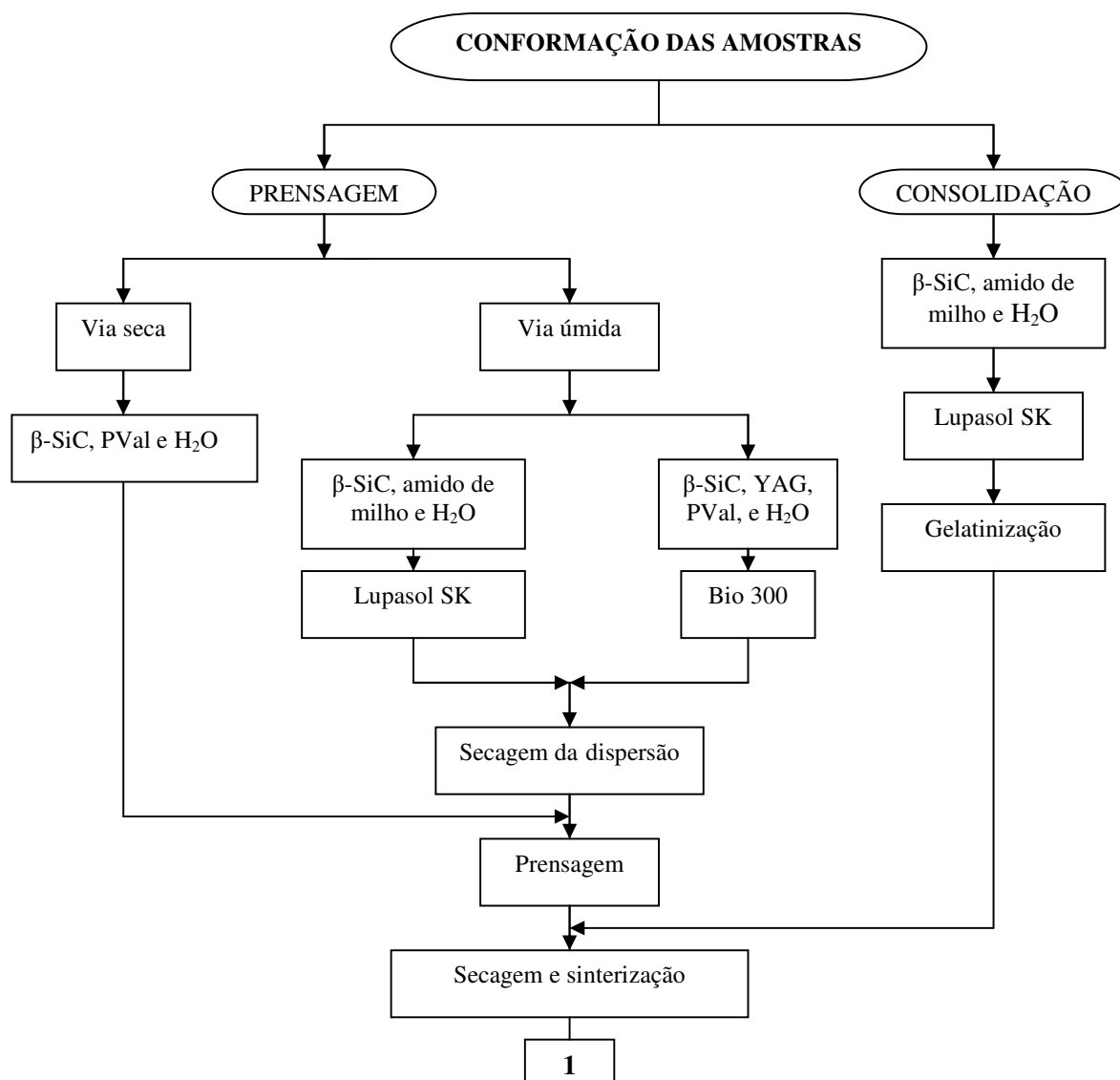


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas envolvidas e respectivos materiais utilizados na conformação das amostras deste trabalho.

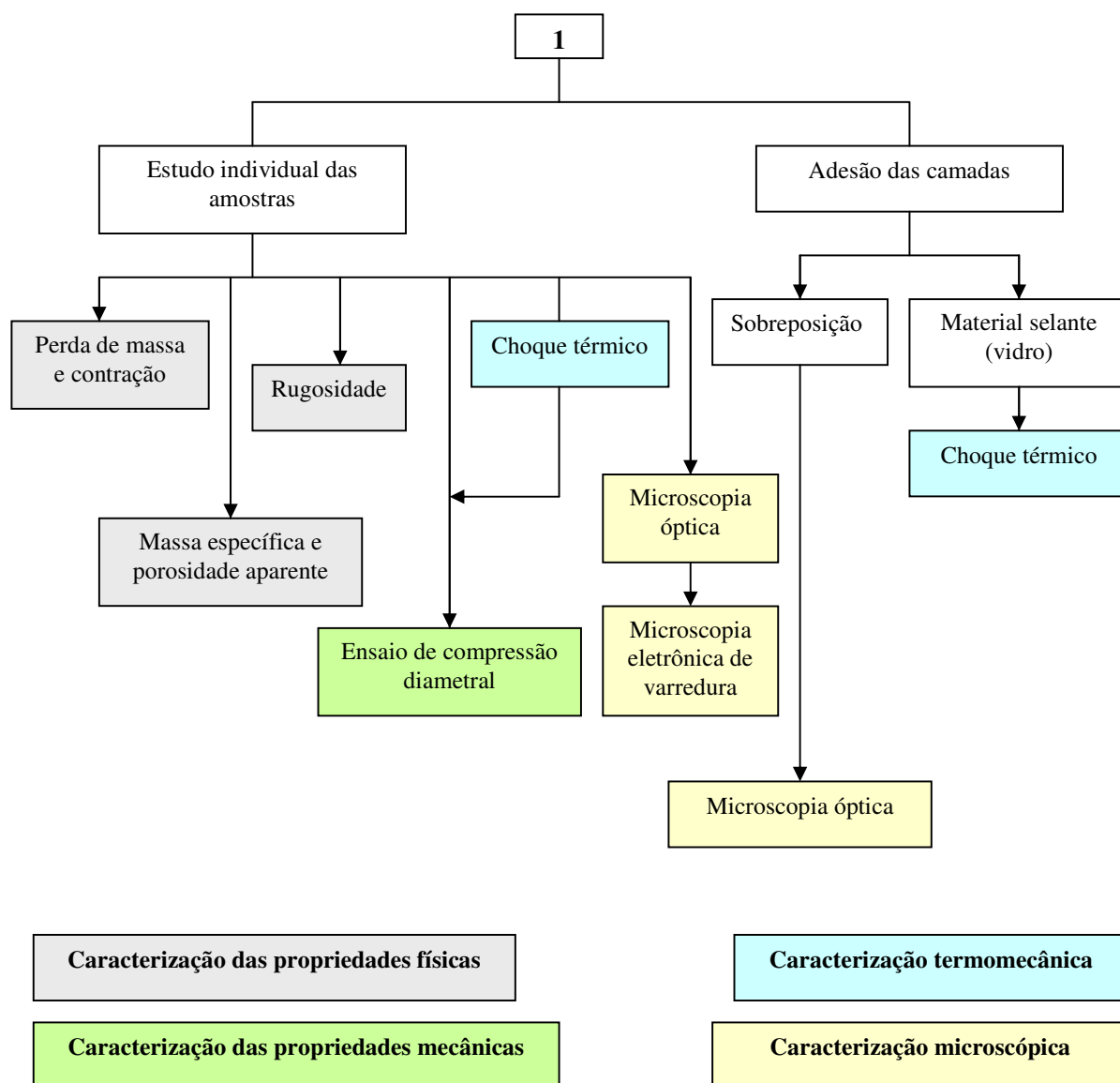


Figura 3.2 – Fluxograma com os ensaios empregados na caracterização das cerâmicas de SiC.

A sinterização das amostras e as análises por meio de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no AMR/IAE. As demais etapas utilizadas no processamento dos materiais, bem como os ensaios empregados na caracterização das cerâmicas foram realizados nos laboratórios da UNESP, campus Guaratinguetá.

3.1 Materiais

Os corpos cerâmicos utilizados neste trabalho foram confeccionados com os materiais relacionados:

3.1.1 Carbetos de silício

Produzido pela SAINT GOBAIN e comercializado pela MICROSERVICE, o β -SiC ultrafino foi utilizado na forma de pó, com massa específica de $3,33 \text{ g/cm}^3$. A escolha deste material foi motivada pelas propriedades enumeradas, bem como pelos resultados obtidos por Marins (2003, 2008), em trabalhos pioneiros desenvolvidos na UNESP, campus de Guaratinguetá.

Com a finalidade de eliminar aglomerados por ventura existentes, o carbetos de silício, após pesagem em balança analítica, foi submetido a peneiramento.

3.1.2 Amido de milho

Como material ligante e elemento formador de poros foi utilizado o amido de milho (UNILEVER BRASIL ALIMENTOS), cuja massa específica ($1,52 \text{ g/cm}^3$) foi determinada por meio de picnometria por hélio.

3.1.3 Defloculantes

3.1.3.1 Lupasol SK

O defloculante Lupasol SK pertence a uma classe de polímeros catiônicos que apresenta a mais alta densidade de cargas por molécula ou por peso. Esta característica faz com que sua aderência na superfície de determinadas partículas polares ocorra de forma eficiente, em virtude da estrutura ramificada e esférica apresentada por suas

moléculas (BASF AKTIENGESELLSCHAFT, 1996). Por possuir alto peso molecular, o Lupasol SK promove a formação de um forte filme na superfície das camadas. Por outro lado, ao apresentar um forte caráter de superfície ativa, ele altera as características superficiais e interfaciais das dispersões cerâmicas por meio da sua adsorção em um líquido (BASF AKTIENGESELLSCHAFT, 1996).

Na Tabela 3.1 são apresentadas as principais características/especificações do Lupasol SK, segundo boletim técnico fornecido pelo fabricante.

Tabela 3.1 – Principais características apresentadas pelo defloculante Lupasol SK (BASF AKTIENGESELLSCHAFT, 1996; BASF CORPORATION, 2005).

Características/especificações	
Nome químico comum ou genérico	Polietilenimina (PEI)
Viscosidade a aproximadamente 20°C	500 – 1000 mPa.s
Densidade a aproximadamente a 20°C	1,06 g/cm ³
Valor de pH (1% em água)	7,8 – 8,7
Conteúdo de sólidos	23,0 – 25,5%
Peso molecular médio	2.000.000 g/mol

3.1.3.2 Denvercil Bio 300

Produzido pela DENVER RESINAS, o Denvercil Bio 300 é um dispersante altamente solúvel em água. Recomendado para a produção de tintas residenciais, texturas e massas, reduz a viscosidade das dispersões com pouquíssima formação de espumas. Na Tabela 3.2 estão contidas algumas características do Denvercil Bio 300, conforme informação do fabricante.

Tabela 3.2 – Principais características do dispersante Denvecril Bio 300, segundo informações do fabricante (DENVER RESINAS, 2004).

Características/especificações	
Nome químico comum ou genérico	Polimetacrilato de amônio
Viscosidade a 25°C	300 – 2000 mPa.s
Densidade a 25°C	1,14 – 1,18 g/cm ³
Valor de pH a 25°C	5,0 – 7,0
Conteúdo de sólidos	38,0 – 40,0%

3.1.4 Aditivos

3.1.4.1 Aditivo de sinterização (YAG)

Na Tabela 3.3 é apresentado um resumo das principais características dos óxidos de alumínio (Al₂O₃) e de ítria (Y₂O₃) utilizados na composição do YAG (MARINS, 2008).

Tabela 3.3 – Características apresentadas pelos materiais que compõem o YAG (MARINS, 2008).

Material	Fabricante	Características físicas		
		Tamanho médio (µm)	Área específica (m ² /g)	Densidade (g/cm ³)
Alumina A1000 SG	ALCOA, Brasil	0,4	6 – 11	3,8
Ítria GRADE C	H. C. Starck, Alemanha	0,9	10 – 16	5,0

3.1.4.2 Ligante (PVal)

Com a finalidade de elevar a resistência do corpo cerâmico a verde e assim, permitir um melhor manuseio da amostra foi utilizado como ligante o álcool polivinílico (PVal). Fabricado pela VETEC QUÍMICA FINA DO BRASIL, este polímero biodegradável apresenta suas principais características resumidas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Principais características apresentadas pelo álcool polivinílico (CASQUÍMICA PRODUTOS QUÍMICOS LTDA, 2008; OSWALDO CRUZ QUÍMICA LTDA, 2003).

Características/especificações	
Nome químico comum ou genérico	Álcool polivinílico
Sinônimos	PVA, PVal, polivinol, homopolímero de etenol
Fórmula química	$[-CH_2CHOH-]_n$
Descrição física	Grânulos brancos
Viscosidade (solução aquosa a 4%, 20°C)	27 - 33 mPa.s
Valor de pH	Solução aquosa é neutra ou ligeiramente ácida

3.1.5 Vidros de borossilicato

Para colagem das cerâmicas obtidas por prensagem foram utilizados dois tipos de vidros: borossilicato de lítio e de chumbo.

3.1.5.1 Borossilicato de lítio

Desenvolvido e processado no AMR/IAE, as composições e respectivas quantidades do borossilicato de lítio empregado, estão resumidas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Composição do borossilicato de lítio utilizado na adesão das camadas.

Nome comercial ou genérico	Composição	(%)	Peso (g)
Borossilicato de lítio	Pyrex [®] comercial	80	93,4
	Óxido de lítio	20	23,3

3.1.5.2 Borossilicato de chumbo

A composição e os referidos percentuais de material empregado na fabricação do vidro de borossilicato de chumbo são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Composição do borossilicato de chumbo utilizado na adesão das camadas.

Nome comercial ou genérico	Composição	(%)	Peso (g)
Borossilicato de chumbo	Pyrex [®] comercial	75	87,5
	Óxido de chumbo	25	29,2

3.2 Confeção das amostras cerâmicas

As propriedades das cerâmicas são influenciadas pela técnica de conformação empregada. Embora a conformação por consolidação permita a produção de amostras com elevados índices de porosidades, a presença excessiva de espumas e sua complexa cinética de secagem comprometem a integridade do material. Após sinterização, a existência de defeitos como trincas, empenamentos e laminações desqualificam essa técnica quando o propósito é a obtenção de cerâmicas resistentes. Entretanto, a característica frágil apresentada pelas amostras pode ser melhorada por meio da junção de diferentes técnicas. Aliando a capacidade formadora de poros da conformação por consolidação, a superior compactação e a melhor agregação obtida por meio da técnica de prensagem, é possível produzir cerâmicas porosas resistentes. Partindo-se dessas premissas, amostras cerâmicas com as técnicas relacionadas foram conformadas, adicionando-se ou não ao SiC um aditivo de sinterização ou um elemento ligante e formador de poros. Resumidos na Tabela 3.7, os processos empregados e os respectivos materiais utilizados são abordados detalhadamente a seguir.

Tabela 3.7 – Técnicas de conformação e materiais empregados para a obtenção das cerâmicas de carbetos de silício.

Técnica de conformação	Processo	Materiais utilizados/funções			
		SiC	As*	MI**	Defloculante
Prensagem uniaxial (A)					
Por via seca	A1	Pó cerâmico	-----	PVal	
Por via úmida	A2	Pó cerâmico	-----	Amido de milho ²	Lupasol SK
	A3 e A4	Pó cerâmico	YAG ¹	PVal	Bio 300
Conformação por consolidação (B)					
	B1	Pó cerâmico	-----	-----	Lupasol SK
	B2, B3, B4 e B5	Pó cerâmico	-----	Amido de milho ^{2,3}	Lupasol SK

Em que: **As*** = aditivo de sinterização; **MI**** = material ligante;

¹ percentuais de 5 e 9%, em massa; ² ligante e elemento formador de poros; ³ percentuais de 2,5, 5, 10 e 15%, em massa.

3.2.1 Prensagem uniaxial (A)

3.2.1.1 Prensagem uniaxial por via seca

Amostras com composições contendo somente carbetos de silício foram conformadas por prensagem uniaxial, utilizando tensão de 40 MPa.

3.2.1.1.1 Amostras conformadas com carbetos de silício (A1)

Após pesagem, procedeu-se à mistura do carbetos de silício e da água, acrescentando-se 0,16 g de álcool polivinílico (PVal). Para eliminar possíveis

aglomerados, a mistura foi peneirada e em seguida prensada. Após secagem em temperatura ambiente por um período estipulado de uma semana, as amostras foram sinterizadas em atmosfera de argônio à temperatura de 1900°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 60 min.

Na Figura 3.3 resume-se o procedimento de prensagem utilizado para confecção das amostras de carbetos de silício.

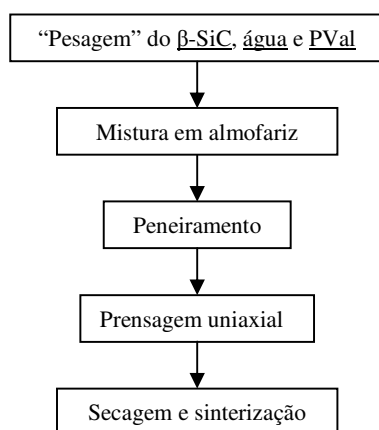


Figura 3.3 – Metodologia empregada na conformação de cerâmicas de SiC por prensagem uniaxial por via seca (processo A1).

3.2.1.2 Prensagem por via úmida

3.2.1.2.1 Amostras conformadas com carbetos de silício e amido de milho (processo A2)

Amostras cerâmicas de SiC foram conformadas, utilizando a seguinte composição: 40% de sólidos em volume, com 97,5% de SiC em massa, 2,5% de amido de milho em massa e defloculante Lupasol SK. Após pesagem e mistura dos materiais, a dispersão resultante foi homogeneizada por 30 min e então, vertida em recipiente plástico onde permaneceu à temperatura ambiente até completa secagem. A este procedimento seguiu-se a desaglomeração e peneiramento do material, bem como a compactação das amostras

em prensa hidráulica com tensão de 40 MPa. Posteriormente, as amostras foram secas e sinterizadas em condições idênticas às utilizadas no processo anterior. A metodologia adotada para produção das amostras é apresentada sucintamente no diagrama da Figura 3.4.

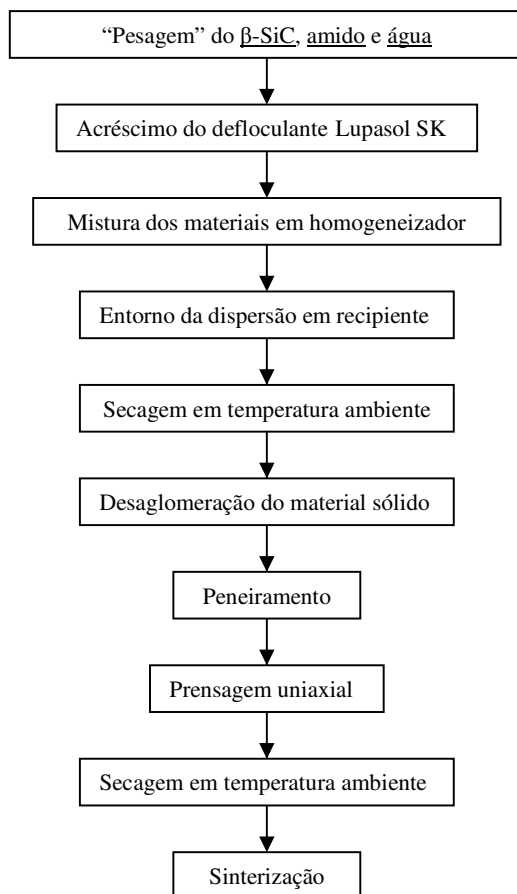


Figura 3.4 – Prensagem uniaxial das cerâmicas de SiC contendo amido de milho (processo A2).

3.2.1.2.2 Amostras conformadas com carbeto de silício e aditivo de sinterização (YAG) (processos A3 e A4)

As amostras utilizaram os seguintes materiais em sua composição: SiC, água, PVal em pó, defloculante Bio 300 e dois diferentes percentuais de YAG (5 e 9%, em massa)

(Figura 3.5). Após pesagem e mistura dos materiais em moinho de bolas, a dispersão resultante foi vertida em recipientes plásticos, onde permaneceu à temperatura ambiente até completa secagem. A este procedimento seguiram-se as etapas de desaglomeração, peneiramento, compactação, secagem à temperatura ambiente e sinterização do material em condições já especificadas no tópico 3.2. 1.1.1.

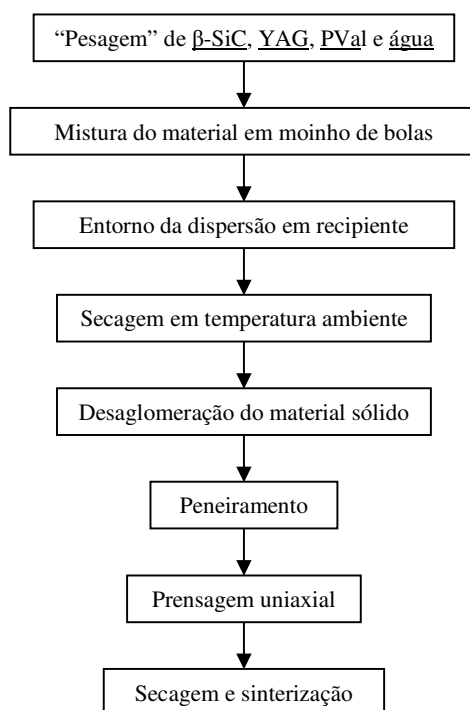


Figura 3.5 – Prensagem uniaxial das cerâmicas de SiC utilizando aditivo de sinterização em sua composição (processos A3 e A4).

3.2.2 Conformação por consolidação (B)

As amostras conformadas por consolidação utilizaram as seguintes composições: 40% de sólidos em volume, com a quantidade de SiC variando de 100 a 85%, em massa e o teor de amido de 0 a 15%, em massa.

Após mistura dos pós em meio aquoso, acrescentou-se à dispersão o Lupasol SK em quantidade necessária para sua fluidez. A suspensão resultante permaneceu em

homogeneização por aproximadamente 30 min, quando então foi vertida em moldes cilíndricos de PVC. Posteriormente, as amostras foram submetidas às seguintes rotas de processamento: gelatinização (2 h, 75-80°C), secagem (2 h, 100-110°C) e sinterização (em atmosfera de argônio a 1900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 60 min). Nos fluxogramas das Figuras 3.6 e 3.7 são apresentadas as etapas envolvidas na conformação por consolidação de cerâmicas de SiC contendo ou não amido de milho.

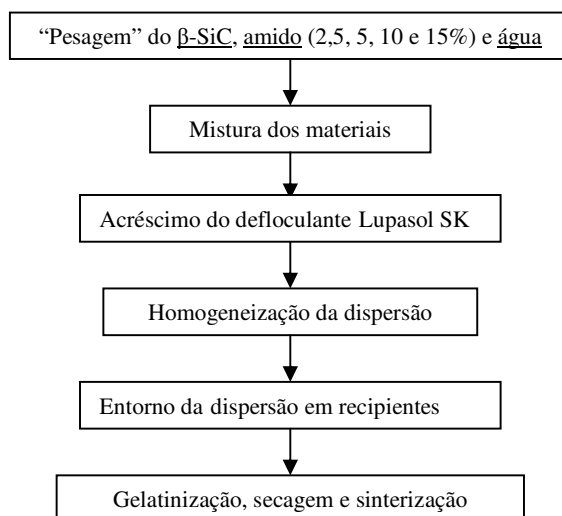


Figura 3.6 – Conformação por consolidação das amostras contendo SiC e amido (B).

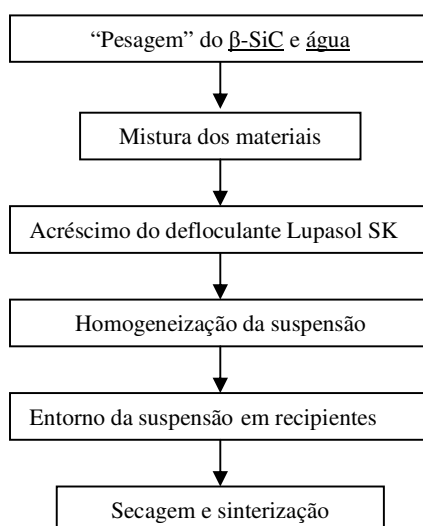


Figura 3.7 – Conformação por consolidação das amostras contendo somente SiC em sua composição (B).

3.3 Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas

3.3.1 Perda de massa e contração das amostras

Imediatamente após o entorno das dispersões nos moldes cilíndricos e após as etapas de secagem e sinterização, foram realizadas medições da perda de massa e contração das amostras. Já para aquelas conformadas por prensagem, a medição desses parâmetros ocorreu após remoção das amostras dos moldes e nas etapas acima referidas. Assim, foi possível verificar a variação das dimensões das amostras quando submetidas a tratamento térmico.

3.3.2 Massa específica e porosidade aparente

Inicialmente foram determinadas as massas imersas (m_i), úmidas (m_u) e secas (m_s) das amostras, empregando-se a seguinte metodologia (SANTANA, 2005):

Massa imersa (m_i) – as amostras foram imersas em água destilada e após fervura durante 2 h e tempo de repouso por um período mínimo de 12 h, procedeu-se então, as medições;

Massa úmida (m_u) – obtida imediatamente após a retirada do excesso de água da amostra;

Massa seca (m_s) – após secagem em estufa (110°C) por um período de 2 h, efetuou-se a pesagem das amostras.

A partir dos resultados obtidos e por meio do princípio de Arquimedes (ASTM C20, 2000), foram determinados os seguintes parâmetros: volume de poros abertos ($V_{p\text{ abertos}}$) massa específica aparente (ρ_A), nível de absorção da água (A_A) e porosidade aparente (P_A) (expressões 37 a 40).

$$V_{p.aberto} = \frac{m_u - m_s}{\rho_l} \quad (37)$$

$$\rho_A = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (38)$$

$$A_A = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (39)$$

$$P_A = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (40)$$

Em que:

ρ_l = massa específica do líquido em que a amostra está imersa (CONSENTINO, 2006).

3.3.3 Rugosidade

A rugosidade superficial das amostras foi determinada por meio de um rugosímetro MITUTOYO-SURFTEST 301 com ponta de diamante. Para análise dos parâmetros rugosidade média e rugosidade total, respectivamente, R_a e R_t , foram utilizadas cinco amostras por lote, perfazendo um total de dez medições. Esses parâmetros foram determinados com o objetivo de comparar o acabamento superficial das amostras nas condições de processamento adotadas.

3.4 Caracterização microscópica

Com o objetivo de verificar as propriedades das cerâmicas, foram confeccionadas amostras cilíndricas com diâmetros de 30, 35 e 40 mm, utilizando-se quatro tipos de moldes, assim empregados (Figura 3.8 a-c):

Para amostras conformadas por consolidação - dois moldes de PVC (30 e 40 mm) e um de silicone (35 mm);

Para as peças submetidas à prensagem uniaxial - um molde de aço temperado (40 mm).

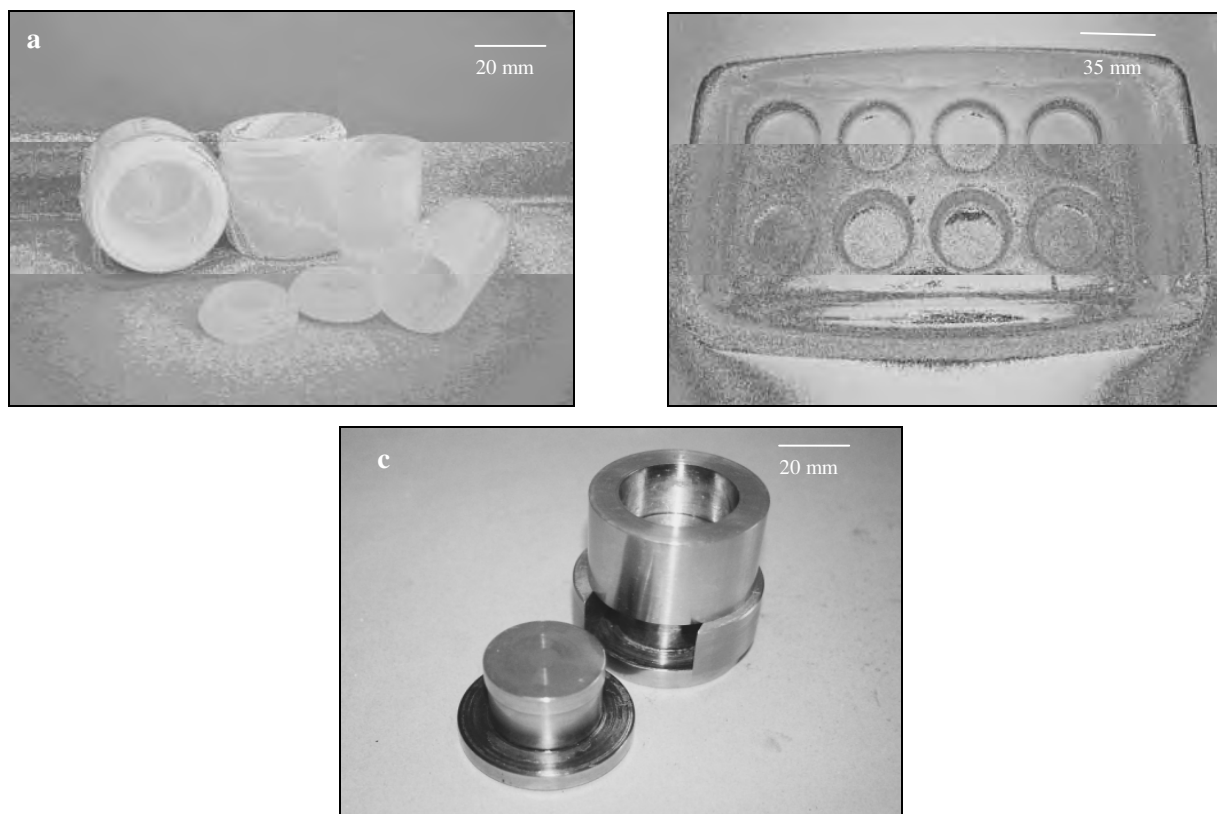


Figura 3.8 – Recipientes utilizados para confecção de amostras cilíndricas de SiC: moldes de PVC com diferentes diâmetros (a), de silicone (b) e de aço temperado (c).

3.4.1 Preparação das amostras

3.4.1.1 Seccionamento

As cerâmicas foram seccionadas (corte diametral e transversal) em uma máquina Isomet 1000, utilizando disco diamantado. Adotou-se o seccionamento diametral para verificação da distribuição da porosidade no interior das amostras, bem como para observação do processo de adesão na interface das camadas. Já o corte transversal, para

examinar a distribuição e morfologia dos poros nesta região. Na Figura 3.9 são apresentados os esquemas ilustrativos dos seccionamentos adotados.

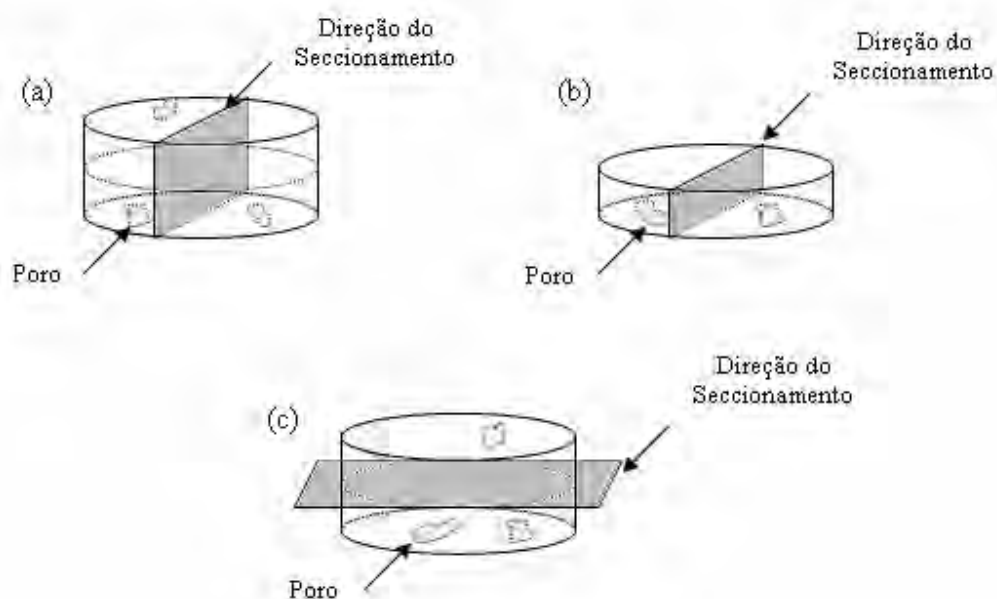


Figura 3.9 – Esquema ilustrativo do seccionamento das amostras cerâmicas destinadas à microscopia. Corte diametral (a e b) e transversal (c).

3.4.1.2 Lixamento

O lixamento foi realizado com o objetivo de eliminar defeitos provenientes do seccionamento das amostras. Todo o processo foi executado manualmente e utilizou-se lixas de SiC com granulometria 1200 e 1500. A este procedimento, seguiu-se a limpeza das amostras por meio do banho de ultrassom (10 min).

3.4.1.3 Polimento

As amostras seccionadas foram divididas em lotes e preparadas de acordo com o equipamento utilizado para a aquisição das imagens. Assim, aquelas destinadas à microscopia eletrônica de varredura foram polidas manualmente, utilizando-se pasta de diamante com granulometria de 3 μm . Já as amostras reservadas à microscopia óptica, foram polidas com pasta de diamante (3 μm) e receberam como polimento final solução de OPU (solução coloidal a base de sílica) diluída em água na proporção 1:2. Em ambos os casos, após realização do processo, procedeu-se a limpeza das amostras por meio do banho de ultrassom (10 min), seguindo-se de observação em microscópio óptico (50 X) com a finalidade de verificar possíveis retiradas do material por arrancamento ou riscos (SANTANA, 2005).

3.4.2 Aquisição das imagens

O processo de aquisição das imagens foi realizado em duas etapas: após sinterização e após a execução do ensaio de choque térmico. Esta metodologia foi adotada com o objetivo de comparar as propriedades microestruturais das amostras cerâmicas nas condições mencionadas.

3.4.2.1 Microscopia óptica

Para verificar as propriedades superficiais das amostras seccionadas e quantificar elementos referentes ao tamanho, formato e distribuição porosa, utilizou-se na aquisição das imagens um estereoscópio Leica GZ6 e o software ImageJ (processamento e análises quantitativas das imagens). Com o objetivo de complementar as informações fornecidas por microscopia óptica, bem como avaliar a forma dos poros e estrutura dos grãos das amostras, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura.

3.4.2.1.1 Parâmetros microscópicos

A análise quantitativa das imagens obtidas por microscopia óptica foi realizada por meio de três parâmetros: fração porosa ou fração de área, tamanho médio e quantidade média dos poros. Assim, foi possível verificar a distribuição dos poros no interior da amostra, bem como complementar o estudo realizado por meio do ensaio de densidade aparente.

3.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A aquisição das imagens por microscopia eletrônica de varredura foi feita com o microscópio LEO430 VPI utilizando elétrons secundários com excitação de 15 kV. Foram obtidas cinco imagens por amostra com ampliações de 70 X, 500 X, 1000 X, 2500 X e 5000 X. Por meio dos parâmetros fração de área e tamanho médio foi possível conhecer de maneira mais detalhada a morfologia e a dimensão dos grãos e poros das amostras estudadas individualmente.

3.5 Caracterização termomecânica

3.5.1 Ensaio de choque térmico

Segundo a norma ASTM C-1525 (2004), o ensaio de choque térmico indica a habilidade de um material em resistir às tensões geradas por uma repentina variação de temperatura. A metodologia do ensaio consiste em aquecer as amostras a uma determinada temperatura ($T_{amostra}$) e então, resfriá-las rapidamente em um recipiente contendo água ($T_{água}$). Assim, obtém-se a temperatura de choque térmico (ΔT) por meio da seguinte expressão (SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2002):

$$\Delta T = T_{amostra} - T_{\acute{a}gua} \quad (41)$$

Para realização do ensaio, as amostras foram aquecidas à temperatura de 1010°C e em seguida imersas em água à temperatura de 4°C. Este procedimento foi realizado em condições idênticas, tanto para as cerâmicas multicamadas, como para aquelas caracterizadas individualmente. Entretanto para estas cerâmicas, após a concretização do experimento, procedeu-se à realização do ensaio de compressão diametral com objetivo de verificar os possíveis danos causados à sua resistência.

3.5.2 Ensaio de compressão diametral

Para realização do ensaio de compressão diametral as cerâmicas foram divididas em lotes com igual número de peças. Parte das amostras foi ensaiada à temperatura ambiente, enquanto as demais tiveram sua resistência mecânica determinada após realização do ensaio de choque térmico. Em ambos os casos, utilizou-se o equipamento de ensaios mecânicos Autograph AG-X da SHIMATZU com célula de carga de 50 kN e velocidade do ensaio de 1 mm/min.

Com o objetivo de minimizar a concentração de tensão existente entre as superfícies das amostras e as placas de carregamento da máquina, utilizou-se como suporte o papel cartão com 1,5 mm de espessura (Figura 3.10). A escolha deste material foi motivada pela abrangência dos seguintes fatores: deformação suficiente para permitir uma distribuição de carregamento sobre uma área razoável; espessura adequada para impedir que a área de contato se torne excessiva e resistência para suportar o carregamento sem sofrer ruptura (PIORINO NETO, 2000; RUDNICK; HUNTER; HOLDEN, 1963).

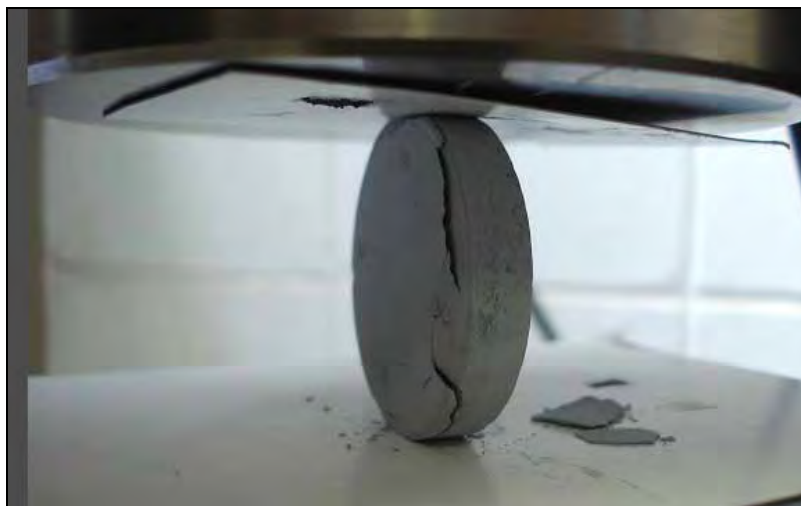


Figura 3.10 – Fotografia do ensaio de compressão diametral realizado em uma amostra cerâmica de SiC em que se observa a utilização de papel cartão entre as placas.

3.6 Conformação das cerâmicas multicamadas

As cerâmicas multicamadas deste trabalho foram produzidas por consolidação ou prensagem, empregando-se diferentes artifícios no processo de adesão das camadas. Na consolidação, isto foi obtido por meio da técnica denominada sobreposição direta das camadas. Já para as amostras conformadas por prensagem, o processo de aderência ocorreu por meio do emprego de uma camada vítrea. Independente da metodologia utilizada, as amostras apresentaram suas camadas com geometria e espessura idênticas, conforme apresentado no desenho esquemático da Figura 3.11.



Figura 3.11 – Detalhes da distribuição e espessura das cerâmicas multicamadas de SiC.

3.6.1 Cerâmicas multicamadas conformadas por consolidação (sobreposição direta)

Para conhecimento das propriedades e particularidades inerentes ao método de conformação empregado, inicialmente as amostras foram confeccionadas em separado. A partir dos resultados obtidos e por meio da técnica de conformação por consolidação foram obtidas cerâmicas de carbeto de silício com duas ou três camadas. A quantidade de camadas e suas respectivas composições são especificadas na Tabela 3.8.

A conformação das camadas por sobreposição direta obedeceu à seguinte metodologia: Após mistura dos pós em meio aquoso, a dispersão foi homogeneizada (30 min), vertida em moldes cilíndricos de PVC e deixada em repouso à temperatura ambiente. Procedeu-se de forma idêntica à elaboração da segunda camada e após o tempo de homogeneização estipulado, a dispersão foi entornada sobre a camada já existente. Este procedimento foi repetido para execução da 3ª camada (fluxograma da Figura 3.12), respeitando-se o intervalo de tempo existente entre a sua homogeneização e o tempo de repouso da camada anterior. Após confecção de todas as camadas, a amostra foi submetida às seguintes etapas de processamento: gelatinização (2 h, 75-80°C), secagem (2 h, 100-110°C) e sinterização (1900°C, em atmosfera de argônio).

Tabela 3.8 – Composições utilizadas na produção de cerâmicas multicamadas de SiC pelo método de sobreposição direta.

Quantidade de camadas	Distribuição	Composições utilizadas	
		% SiC	% de amido
2	1ª camada	95	5
	2ª camada	85	15
2	1ª camada	95	5
	2ª camada	90	10
3	1ª camada	100	***
	2ª camada	95	5
	3ª camada	90	10

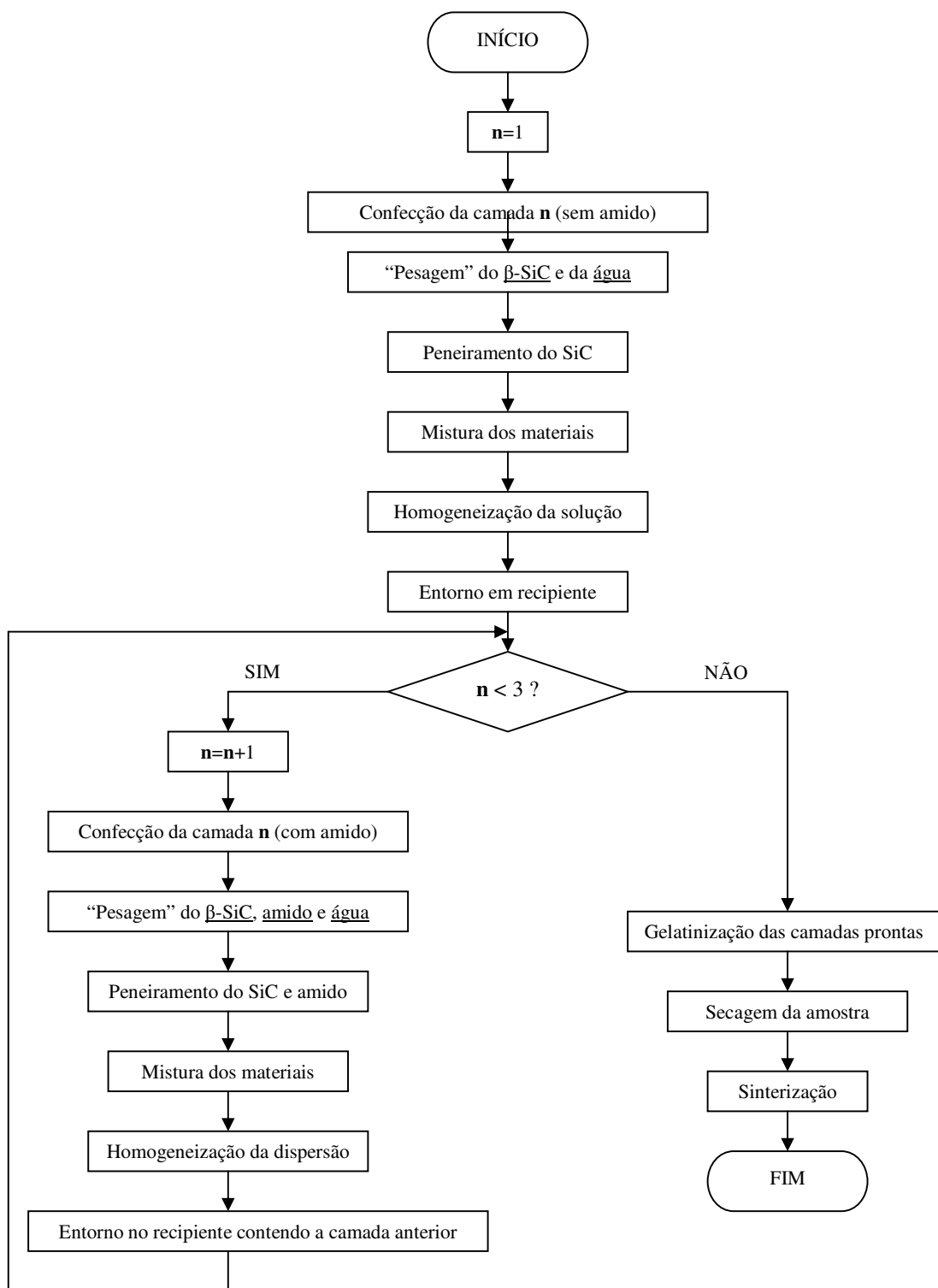


Figura 3.12 – Etapas envolvidas na conformação das cerâmicas de SiC contendo três camadas.

3.6.2 Cerâmicas multicamadas obtidas por prensagem (adesão por meio de uma camada vítrea)

Inicialmente, as amostras cerâmicas de SiC foram coladas com borossilicato de lítio e aquecidas à temperatura 800°C, em atmosfera inerte (argônio). Este procedimento foi adotado com o objetivo de verificar a formação da camada vítrea e sua eficiência no processo de junção das camadas. Para comparação de resultados, foi utilizado como material de adesão o borossilicato de chumbo, adotando-se condições idênticas de temperatura, porém em atmosfera ao ar. A verificação da capacidade de adesão deste material ocorreu por meio da utilização de amostras com diferentes composições, com duas ou três camadas e em lotes com quatro peças/composição (Tabela 3.9). As camadas foram escolhidas aleatoriamente e de forma a utilizar as amostras porosas aqui conformadas e as densas produzidas por Marins (2008) contendo SiC (fabricado por HERMANN C. STARCK) e 7,6% de aditivo (YAG), em massa.

Em função do tamanho do forno disponível para verificação da adesão, as cerâmicas foram seccionadas em formato de barras com dimensões 5 x 20 mm. Durante este procedimento, cuidados foram tomados no sentido de minimizar as tensões exercidas no momento de ajustá-las ao suporte do equipamento. Assim, as amostras originalmente cilíndricas, foram envoltas em várias camadas de papel alumínio durante seu fracionamento. Após corte, as barras resultantes foram submetidas a banho de ultrassom (10 min) e secagem em estufa por 2 h.

Tabela 3.9 – Características das amostras utilizadas no estudo da adesão com uma camada vítrea (borossilicato de chumbo).

Simbologia	Quantidade de amostras	Número de camadas	Composição
A	04	02	9% YAG 7,6 % YAG
B	04	02	7,6 % YAG 5% YAG
C	04	02	7,6 % YAG Sem / YAG
D	04	02	9% YAG 5% YAG
E	04	02	9% YAG Sem / YAG
F	04	02	5% YAG Sem / YAG
G	04	03	9% YAG 7,6% YAG 5% YAG
H	04	03	9% YAG 7,6% YAG Sem / YAG
I	04	03	9% YAG 5% YAG Sem / YAG
J	04	03	7,6% YAG 5% YAG Sem / YAG

A preparação das cerâmicas multicamadas obedeceu à seguinte metodologia: após pesagem e para garantir uma melhor homogeneização, o óxido de chumbo e o Pyrex[®] foram misturados manualmente e deixados em moinho planetário por 5 min. A este procedimento seguiu-se o peneiramento do material resultante, com a finalidade de

eliminar os aglomerados. Para facilitar a aplicação do material aderente na interface das camadas, duas diferentes composições foram obtidas por meio da adição de um ligante orgânico. Assim, foram utilizadas composições contendo borossilicato de chumbo e cola branca a base de PVA (proporção 4:1) e borossilicato de chumbo e óleo vegetal (proporção 1:1). Os materiais foram devidamente misturados até obtenção de uma pasta homogênea quando, então, foram aplicadas nas superfícies das camadas. Após aplicação do material sobre esta região, as camadas foram comprimidas manualmente e envoltas em fita adesiva para evitar avarias e/ou possíveis deslocamento (Figura 3.13). A este procedimento seguiu-se o aquecimento das amostras nas condições anteriormente citadas.

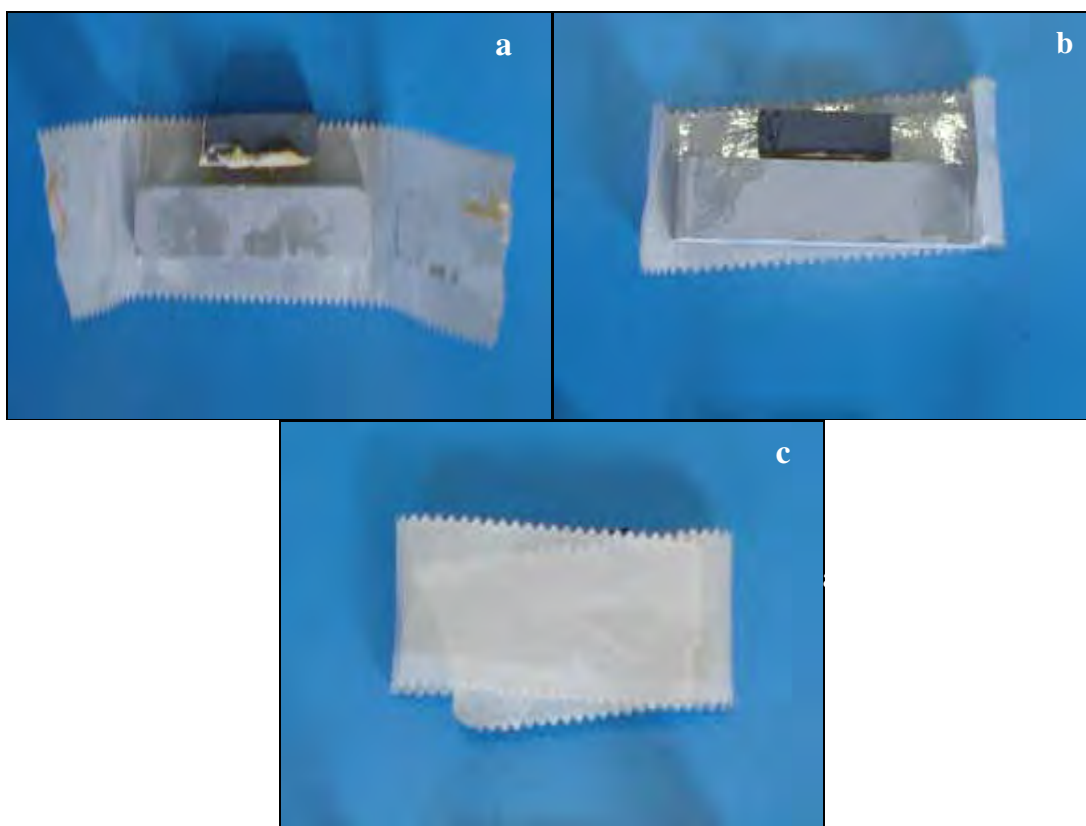


Figura 3.13 – Metodologia utilizada para adesão das camadas com borossilicato de chumbo: aplicação do material (a), compressão manual das amostras (b) e proteção com fita adesiva (c).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Conformação das amostras

Na Tabela 4.1 são apresentadas as técnicas de conformação e as composições empregadas na execução das amostras cerâmicas utilizadas neste trabalho. O procedimento adotado teve como objetivo verificar, dentre as amostras conformadas, aquelas com características finais adequadas para confecção das cerâmicas multicamadas de SiC. Como as camadas que compõem esta cerâmica deveriam apresentar variação em seu nível de porosidade, foram utilizadas composições com diferentes percentuais de sólidos e massa. Este artifício, as interações existentes entre os materiais utilizados e a técnica de conformação empregada influenciaram as propriedades físicas, mecânicas e microscópicas das amostras.

Tabela 4.1 – Técnicas empregadas na conformação das amostras cerâmicas.

Técnica de conformação	Processo	Material	
Prensagem (A)	Por via seca	A1	SiC
	Por via úmida	A2	SiC e amido (2,5%)
		A3	SiC e YAG (5%)
		A4	SiC e YAG (9%)
Conformação por consolidação (B)	B1	SiC	
	B2	SiC e amido (2,5%)	
	B3	SiC e amido (5%)	
	B4	SiC e amido (10%)	
	B5	SiC e amido (15%)	

Durante as etapas que envolveram a conformação das cerâmicas, algumas peculiaridades foram observadas. Na prensagem por via úmida, por exemplo, as amostras que utilizaram YAG em sua composição não apresentaram problemas relacionados à formação de espumas e alterações na viscosidade das dispersões. Essas características decorreram da junção de dois fatores: utilização de uma suspensão coloidal (barbotina) na proporção 1:1 e emprego do defloculante Bio 300 com o objetivo de garantir uma melhor dispersão dos particulados.

Nas amostras conformadas com 40% de sólidos em volume (processos A2 e B1-B5), a formação de espumas e a alteração no comportamento viscoso das dispersões foram nitidamente observadas. Surgidas em decorrência da atração existente na interface gás/líquido, a formação de espumas é um fenômeno freqüente em processos que utilizam grandes percentuais de água (caso da consolidação). Em virtude da sua elevada área interfacial, as espumas são instáveis do ponto de vista termodinâmico e, após queima, originam poros com variadas morfologias podendo comprometer a integridade da amostra.

A adoção de dispersões com 40%, de sólidos, em volume, exigiu o emprego de um defloculante específico para corrigir a viscosidade apresentada. Assim, foram realizados testes com diferentes tipos de defloculantes polieletrólitos (polimetacrilato de amônio e polietilenimina) para verificação do comportamento reológico em suspensões de SiC. Os polietilenimina são dispersantes catiônicos enquanto os polimetacrilatos, aniônicos. Como a superfície do SiC apresenta uma predominância de carga negativas em sua superfície, ocorre alta afinidade entre as suas partículas e as dos polieletrólitos catiônicos (OLIVEIRA et al., 2000). Assim, a melhor estabilização das suspensões de SiC ocorreu em presença do polietilenimina Lupasol SK. Observou-se, entretanto, uma elevação da viscosidade inicial das suspensões imediatamente após a utilização de pequenas quantidades deste material. Segundo Oliveira et al. (2000), esse comportamento é decorrente da baixa concentração de dispersante que não é suficiente para neutralizar as partículas negativas do SiC. Ao serem utilizadas maiores quantidades de defloculantes, as

cargas positivas de suas partículas predominam ocorrendo, então, uma redução da viscosidade.

Após o entorno das dispersões em recipientes cilíndricos, e com o intuito de minimizar a quantidade de bolhas, as amostras foram submetidas à agitação durante o período de 5 min. Ao serem mantidas em repouso, observou-se macroscopicamente a formação do filme espesso em suas respectivas superfícies. Assim, as bolhas de ar surgidas durante a mistura dos pós e posterior homogeneização foram aprisionadas no interior das dispersões como consequência da existência de uma película superficial. Esta característica, relacionada ao elevado peso molecular do defloculante, foi estudada por Santana et al. (2008b), ao utilizar dispersões contendo SiC e SiC e amido em diferentes percentuais.

Dentre os percentuais estudados, observou-se uma maior formação de espumas nas amostras conformadas por consolidação e que utilizaram somente o SiC em sua composição, consequência da maior interação na interface ar-água. Já uma elevação na viscosidade foi notada nas dispersões conformadas com maiores percentuais de amido em virtude da interação entre as partículas dos materiais e entre estas e o solvente. Após queima, a presença de bolhas, aglomerados e o teor de orgânicos determinaram o nível de porosidade apresentado pelas amostras.

Em virtude dos fenômenos enumerados observou-se, após sinterização, maior incidências de trincas e empenamentos nas amostras conformadas por consolidação. Esses defeitos, entretanto, foram mais acentuados nas amostras conformadas com maiores percentuais de orgânicos na composição. Cuidados adicionais foram adotados para transporte e manuseio dessas amostras em decorrência da baixa resistência mecânica apresentada. Prova disso, foi o desprendimento de material por ocasião da execução do ensaio de Arquimedes. Para minimizar esses defeitos foram adotadas as seguintes medidas:

1. Confecções de moldes de silicone para evitar danos à amostra ao retirá-la;
2. Vibração mecânica por um período de 10 min, com o objetivo de minimizar a existência de bolhas.

As amostras conformadas por prensagem, exibiram menores incidências de falhas e superfícies mais regulares. Esses resultados foram ratificados pelos ensaios físicos, descritos no item 4.3.

Na Figura 4.1 são apresentadas algumas amostras cerâmicas utilizadas neste trabalho.

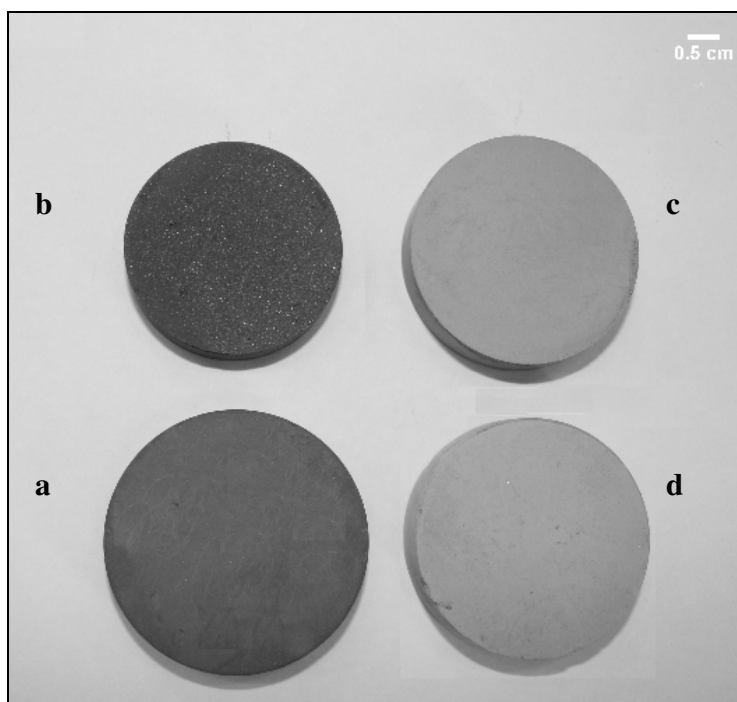


Figura 4.1 – Exemplo de algumas cerâmicas de SiC utilizadas neste trabalho. Conformadas por prensagem (a, b e c, respectivamente com 2,5% de amido, 9% e 5% de YAG) e por consolidação (d, 2,5% amido).

4.2 Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas

4.2.1 Perda de massa e contração

Os resultados contidos na Tabela 4.2 indicaram que as amostras conformadas por consolidação e sinterizadas por fase sólida (B1-B5) apresentaram maiores percentuais de

perda de massa e contração, quando comparadas àquelas obtidas por prensagem (A1-A2) e em condições idênticas de queima. Isso ocorreu porque, a remoção de água aproxima as partículas e assim acontece a contração. Como a consolidação utilizou maior percentual de água, o processo de aproximação das partículas e a conseqüente contração, ocorreu em uma magnitude maior. Já os elevados valores de perda de massa apresentados pelas amostras conformadas por meio dessa técnica (B1-B5) são decorrentes da existência de orgânicos, aglomerados e espumas que, após sinterização, originaram poros. Entretanto, conforme pode ser observado por meio da análise da Tabela 4.2, os valores de perdas de massa foram influenciados pelo percentual de orgânicos utilizados nas composições. Assim, maiores valores para este parâmetro foram obtidos pelas as amostras conformadas com 15% de amido em massa (processo B5).

Tabela 4.2 – Parâmetros perda de massa e contração das amostras cerâmicas de SiC.

Técnica de conformação/processo	Material	Perda de massa (%)	Contração (%)
Prensagem (A)			
Por via seca			
A1	SiC	$4,3 \pm 1,1$	$2,6 \pm 0,1$
Por via úmida			
A2	SiC e amido (2,5%)	$4,5 \pm 1,7$	$2,5 \pm 0,1$
A3	SiC e YAG (5%)	$13,4 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,4$
A4	SiC e YAG (9%)	$25,5 \pm 1,8$	$15,1 \pm 0,3$
Conformação por consolidação(B)			
B1	SiC	$26,6 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,2$
B2	SiC e amido (2,5%)	$31,3 \pm 1,0$	$7,3 \pm 0,5$
B3	SiC e amido (5%)	$33,4 \pm 3,4$	$7,8 \pm 0,4$
B4	SiC e amido (10%)	$42,8 \pm 1,4$	$10,3 \pm 0,3$
B5	SiC e amido (15%)	$42,5 \pm 2,2$	$12,6 \pm 0,4$

Dentre as amostras produzidas por prensagem, os valores de perda de massa e contração foram mais expressivos para aquelas sinterizadas em presença de uma fase líquida (A3 e A4). Entretanto, neste caso os valores dos parâmetros estudados variou com o percentual de aditivo utilizado. Assim, maiores valores de perda de massa e contração foram obtidos com as cerâmicas conformadas com 9% de YAG, conseqüência de uma densificação mais efetiva. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por Marins (2008) ao estudar amostras de SiC conformadas com diferentes percentuais de YAG.

Segundo Beltrão (2005) e Hwang (2006), vários fatores podem influenciar a perda de massa das cerâmicas de carbetos de silício:

1. Atmosfera de sinterização;
2. Presença de sílica na superfície do carbetos de silício;
3. Sublimação da alumina;
4. Vaporização da ítria na temperatura de sinterização compreendida entre 1000 e 2000°C;
5. Reação do carbetos de silício com o aditivo de sinterização, produzindo espécies gasosa como Al_2O_3 , SiO e CO .

4.2.2 Massa específica e porosidade aparente

Os resultados obtidos por meio do ensaio de Arquimedes revelaram a influência do tipo de sinterização, do defloculante e do teor de orgânicos no processo de formação dos poros (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Absorção de água, massa específica, porosidade aparente e volume de poros abertos das amostras cerâmicas de SiC.

Técnica de			Parâmetros			
Conformação	Processo	Material	A_A (%)	P_A (%)	ρ_A (g/cm ³)	$V_{p.aberto}$ (cm ³)
Prensagem (A)						
Por via seca						
	A1	SiC	34,6 ± 0,4	52,5 ± 0,2	1,5 ± 0,0	4,8 ± 0,9
Por via úmida						
	A2	SiC e amido (2,5%)	30,7 ± 0,0	49,9 ± 0,1	1,6 ± 0,0	4,9 ± 0,1
	A3	SiC e YAG (5%)	15,9 ± 0,6	33,9 ± 0,8	2,1 ± 0,0	3,0 ± 0,3
	A4	SiC e YAG (9%)	6,3 ± 0,6	15,9 ± 1,6	2,5 ± 0,0	1,0 ± 0,1
Conformação por consolidação (B)						
	B1	SiC	35,6 ± 2,0	52,9 ± 1,4	1,5 ± 0,0	1,8 ± 0,4
	B2	SiC e amido (2,5%)	45,2 ± 0,4	58,3 ± 1,1	1,2 ± 0,0	6,0 ± 0,6
	B3	SiC e amido (5%)	47,1 ± 2,9	59,3 ± 1,5	1,3 ± 0,0	1,9 ± 0,3
	B4	SiC e amido (10%)	75,1 ± 5,1	69,9 ± 0,8	0,9 ± 0,0	3,0 ± 3,9
	B5	SiC e amido (15%)	75,3 ± 9,1	69,9 ± 2,9	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,3

Em que: A_A = absorção de água; P_A = porosidade aparente; ρ_A = massa específica aparente;

$V_{p.aberto}$ = volume de poros abertos.

Independente do método de conformação utilizado, as amostras apresentaram elevados índices de porosidades (exceção àquelas conformadas por sinterização em presença de uma fase líquida). Isso ocorreu porque, as fortes ligações covalentes existentes no carbetto de silício e seu baixo coeficiente de autodifusão dificultam o processo de densificação por meio da sinterização por fase sólida (BELTRÃO, 2005; HWANG, 2006). Além disso, a utilização da sinterização por fase sólida requer altas

temperaturas (2000 a 2200°C), enquanto a sinterização por fase líquida é realizada a temperaturas mais baixas (1780 a 2000°C).

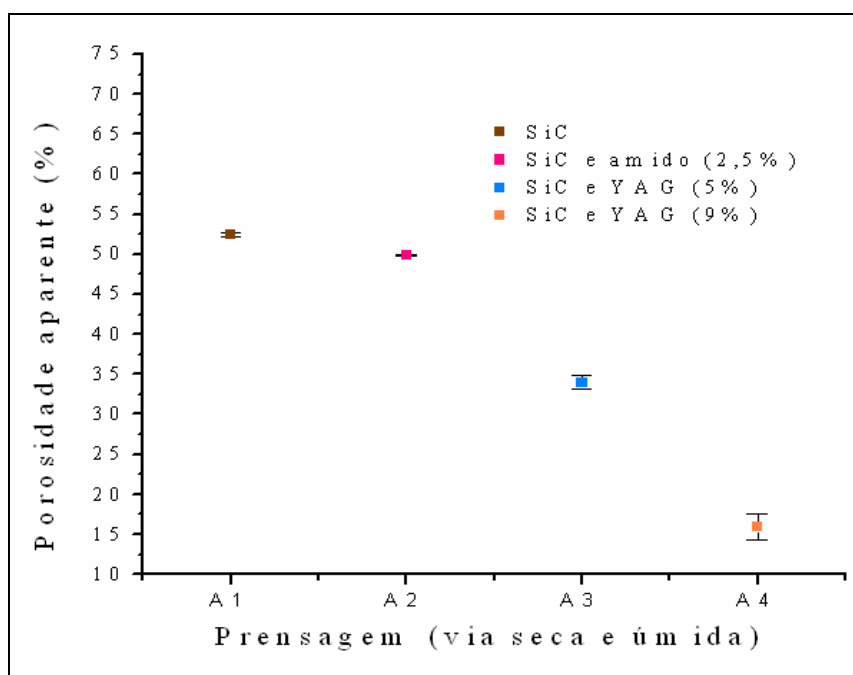
Segundo Barsoum (2003c), a condição necessária para ocorrência de densificação é que a energia na fronteira ou contorno do grão (γ_{gb}) seja duas vezes menor que a energia de superfície sólido-vapor (γ_{sv}) ou sólido-líquido (γ_{sl}). Entretanto, no carbetto de silício, a razão entre a energia do contorno de grão e a energia de superfície é alta, em virtude da direcionalidade das ligações Si-C (BELTRÃO, 2005). Essas particularidades explicam, também, a elevada porosidade apresentada pelas amostras conformadas somente com carbetto de silício em ambas as condições de conformação (processos A1 e B1, respectivamente $52,5 \pm 0,2$ e $52,9 \pm 1,4$). A utilização de aditivos de sinterização, ao reduzir a relação entre a energia no contorno do grão e a energia na interface sólido-líquido, facilitou o processo de densificação do SiC. A existência de uma fase líquida na etapa de sinterização, ao “molhar” as partículas do pó precursor, contribuiu para o processo de densificação das amostras. A magnitude dessa densificação, entretanto, foi condicionada ao teor de aditivo utilizado, conforme pode ser observado na Tabela 4.3 e gráfico **a** da Figura 4.2. Dentre as amostras conformadas com este material (5 e 9%), menores valores de porosidades foram conseguidos com aquelas que utilizaram maior percentual de YAG em sua composição.

As amostras conformadas com amido de milho exibiram, em ambos os processos, índices de porosidades diretamente proporcionais ao teor de orgânicos utilizados (Figura 4.2). Ao ser acrescido ao pó precursor, o amido atuou como agente ligante e “elemento formador” de poros originando, após queima, cerâmicas com características de porosidades relacionadas à suas particularidades. Por outro lado, a adição de maiores quantidades deste material resultou na elevação da viscosidade da dispersão, conseqüência da maior absorção do solvente pelas partículas de amido e das interações SiC-amido e amido-amido. A redução desse parâmetro foi conseguida por meio do uso do Lupasol SK, cuja quantidade variou com o comportamento reológico apresentado pela suspensão. Ao formar um filme espesso na superfície das amostras, este polímero aprisionou as bolhas de ar existentes no interior da dispersão. Assim, diferentes níveis de

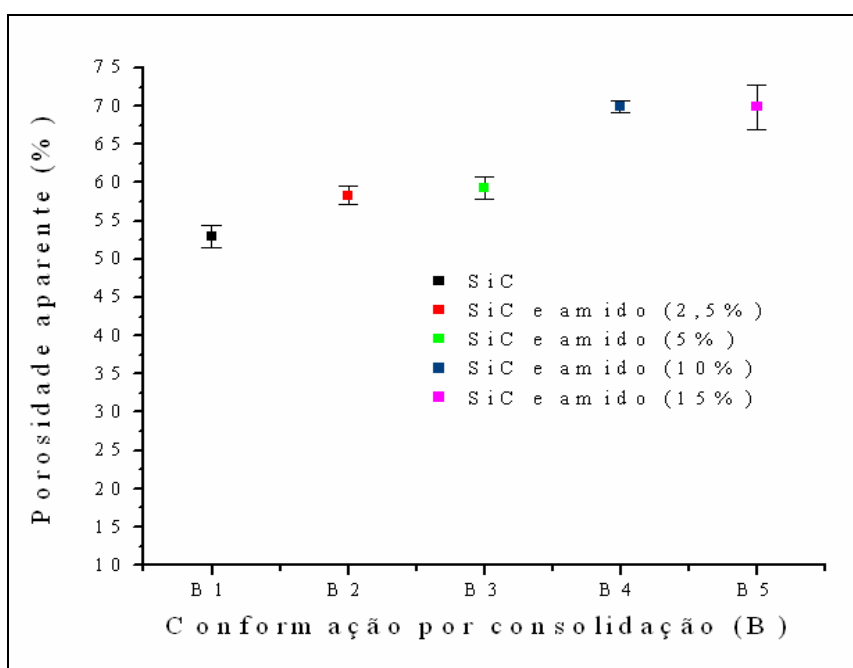
porosidades foram obtidos, com as amostras que somaram aos efeitos decorrentes da presença das bolhas e dos aglomerados, aqueles oriundos da queima de material orgânico (amido).

Conforme observado na Tabela 4.3, as amostras cujas composições utilizaram somente SiC (processos A1 e B1) apresentaram valores próximos para os parâmetros A_A , P_A e ρ_A , porém diferentes $V_{p. \text{ abertos}}$. Maiores valores para este parâmetro foram apresentados pelas amostras de SiC obtidas por prensagem ($4,8 \pm 0,9$), conseqüência da já mencionada dificuldade natural de densificação do SiC e prováveis formações de aglomerados. Já nas amostras conformadas por consolidação, o menor volume de poros conectados ($1,8 \pm 0,4$) foi decorrente, provavelmente, da presença de bolhas nas dispersões.

De uma forma geral, as amostras conformadas por consolidação apresentaram níveis de porosidades superiores às aquelas produzidas por prensagem, ratificando os resultados obtidos por Marins (2003) nas mesmas condições. Entretanto, observou-se que, por ambos os processos, é possível conformar cerâmicas porosas com características específicas. Por meio da prensagem obtêm-se, por exemplo, cerâmicas com porosidade controlada, melhor resistência mecânica e distribuição mais homogênea dos poros. Já a consolidação produz amostras altamente porosas, com geometrias complexas, porém com baixa resistência mecânica. A maior dispersão exibida pelas amostras conformadas por meio desta técnica está relacionada à existência de poros com diferentes morfologias e dimensões, oriundos da presença de bolhas, orgânicos e aglomerados nas composições.



(a)



(b)

Figura 4.2 – Porosidade aparente das amostras conformadas por prensagem (via seca e úmida) (a) e por conformação por consolidação (b).

4.2.3 Rugosidade

Maiores valores de rugosidades foram obtidos com as amostras conformadas por consolidação (Tabela 4.4 e Figura 4.3). Essa característica foi consequência, provavelmente, da existência dos seguintes fatores:

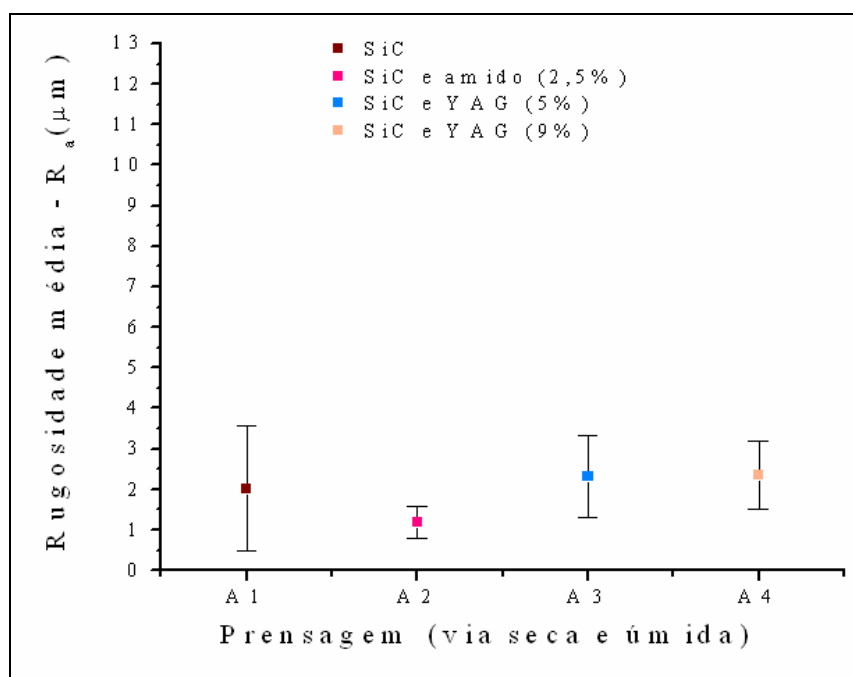
1. Elevação na viscosidade das suspensões em virtude da maior quantidade de sólidos (40%, em volume) e orgânicos. Nesta condição, a agregação entre partículas surgidas por ação das forças de van der Waals originou aglomerados, que após sinterização, formaram poros com diferentes morfologias e tamanhos;
2. Presença de bolhas de ar em decorrência da interação existente entre as interfaces ar-água;
3. Defeitos provenientes do processo de fabricação;
4. Existência de trincas e laminações provocadas por tensões térmicas na secagem e sinterização.

Com exceção daquelas conformadas com 2,5% de amido, as demais amostras obtidas por prensagem apresentaram valores de rugosidades semelhantes. Isso foi proveniente do empacotamento mais efetivo da conformação por prensagem, que originou cerâmicas com acabamento superficial mais regular. Nas amostras que utilizaram o YAG, somou-se a característica mencionada, a reatividade deste material com o carbetos de silício, conforme exposto no item que trata da contração e perda de massa. Os resultados do parâmetro R_a para as amostras conformadas com 5 e 9% de YAG são idênticos àqueles obtidos por Marins (2008), ao estudar composições de SiC com 5 e 10% desse mesmo aditivo (respectivamente, $2,3 \pm 0,4$ e $2,4 \pm 0,9$). Isso demonstra que, apesar da diferença de tamanho de partícula, ambos os carbetos apresentaram semelhante acabamento superficial. Entretanto, a análise do parâmetro R_t para as mesmas composições, demonstrou que as cerâmicas aqui conformadas apresentaram regiões mais irregulares, com incidência de maiores picos ou vales nas superfícies das amostras.

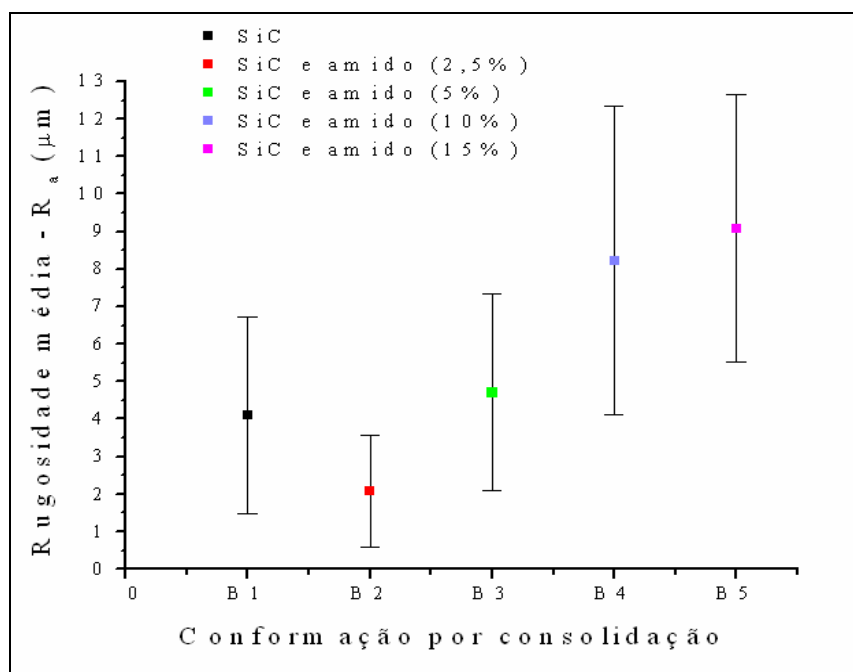
Tabela 4.4 – Rugosidade média (R_a) e total (R_t) das amostras cerâmicas de SiC.

Técnica de conformação	Processo	Material	Rugosidade (μm)	
			R_a	R_t
Prensagem (A)				
Por via seca	A1	SiC	$2,0 \pm 1,5$	$20,1 \pm 13,4$
	A2	SiC e amido (2,5%)	$1,2 \pm 0,4$	$10,4 \pm 2,5$
Por via úmida	A3	SiC e YAG (5%)	$2,3 \pm 1,0$	$21,8 \pm 9,3$
	A4	SiC e YAG (9%)	$2,4 \pm 0,8$	$21,2 \pm 12,6$
	A5	SiC e amido (15%)	$1,1 \pm 0,3$	$10,1 \pm 2,4$
Conformação por consolidação (B)				
	B1	SiC	$4,1 \pm 2,6$	$38,3 \pm 15,9$
	B2	SiC e amido (2,5%)	$2,1 \pm 1,5$	$14,7 \pm 6,3$
	B3	SiC e amido (5%)	$4,7 \pm 2,6$	$32,7 \pm 12,5$
	B4	SiC e amido (10%)	$8,2 \pm 4,1$	$55,6 \pm 25,9$
	B5	SiC e amido (15%)	$9,1 \pm 3,5$	$73,9 \pm 35,5$

Dentre todas as composições, as amostras de SiC conformadas com 2,5% de amido apresentaram, em ambos os processos, redução nos valores de rugosidades. Nas amostras conformadas por consolidação isso ocorreu, possivelmente, em virtude da menor incidência de defeitos em suas superfícies. Já naquelas obtidas por prensagem, fatores como dispersão dos pós em meio úmido na proporção mais favorável (1:1) e o melhor acabamento superficial proporcionado pelo método de conformação empregado, contribuíram para a particularidade apresentada.



(a)



(b)

Figura 4.3 – Rugosidade média das amostras de carbeto de silício conformadas por prensagem (via seca e úmida) (a) e conformação por consolidação (b).

4.3 Caracterização microscópica

4.3.1 Microscopia óptica

Para verificação da distribuição dos poros no interior das amostras foram escolhidos os parâmetros quantidade média/mm², fração porosa ou fração de área e tamanho médio dos poros. Em ambos os métodos de conformação, as imagens foram capturadas por um estereoscópio obtendo-se 10 campos/amostra, quantidade suficiente para a análise completa de toda a superfície.

A análise quantitativa das imagens por meio do programa imageJ obedeceu as seguintes etapas:

1. Análise do histograma da imagem para verificação da distribuição dos seus níveis de cinza (SANTANA, 2005);
2. Equalização do contraste da imagem com o objetivo de tornar os níveis de brilho com a mesma frequência (SANTANA, 2005);
3. Segmentação da imagem. Por meio deste procedimento foi possível identificar os poros, adotando-se diferentes cores. Estabeleceu-se, então, a cor “preta” para os poros e “branca” para o fundo;
4. Limiarização. Conversão da imagem em níveis de cinza para uma imagem binária (Threshold) por meio da adoção de um ponto (limiar) contido em seu histograma. Para os pixels com escala de cinza menor ou igual a esse ponto foi atribuído o valor “0” (preto) e caso contrário, o valor “255” (branco) (SILVA, 1996);
5. Calibração das imagens para quantificação dos parâmetros fração porosa ou fração de área, tamanho médio e quantidade de poros/mm²;
6. Cálculo dos parâmetros.

Nas amostras conformadas por consolidação, o tamanho macroscópico dos poros exigiu uma ampliação relativamente baixa (7 X). Já naquelas obtidas por prensagem, a metodologia utilizada demandou uma maior ampliação (66 X) em virtude do diminuto tamanho dos poros, conforme pode ser observado nas micrografias da Figura 4.4.

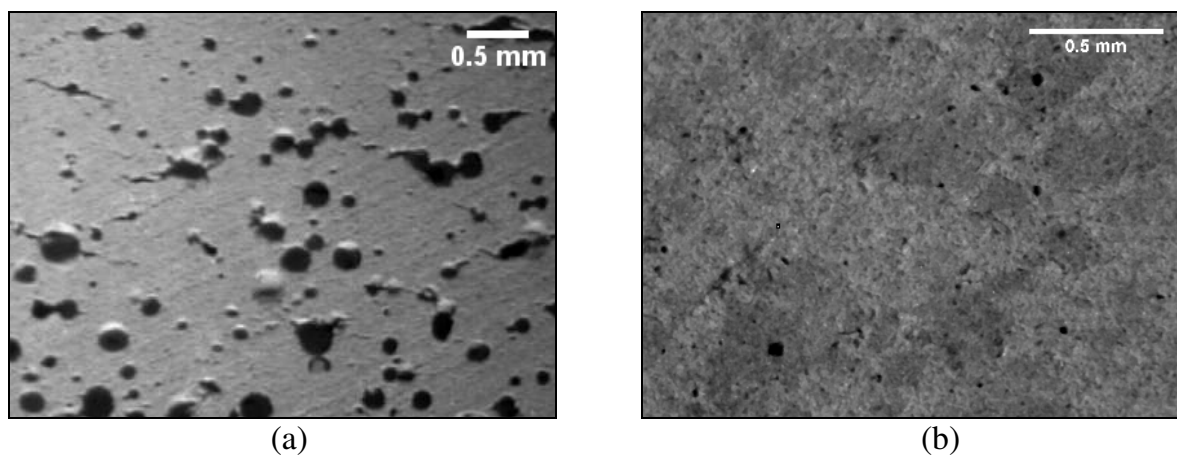
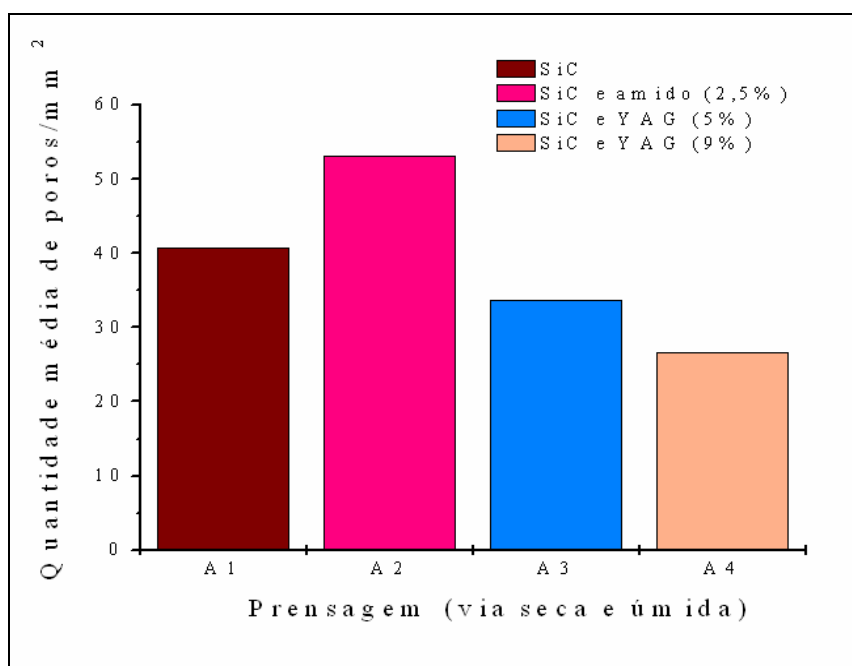
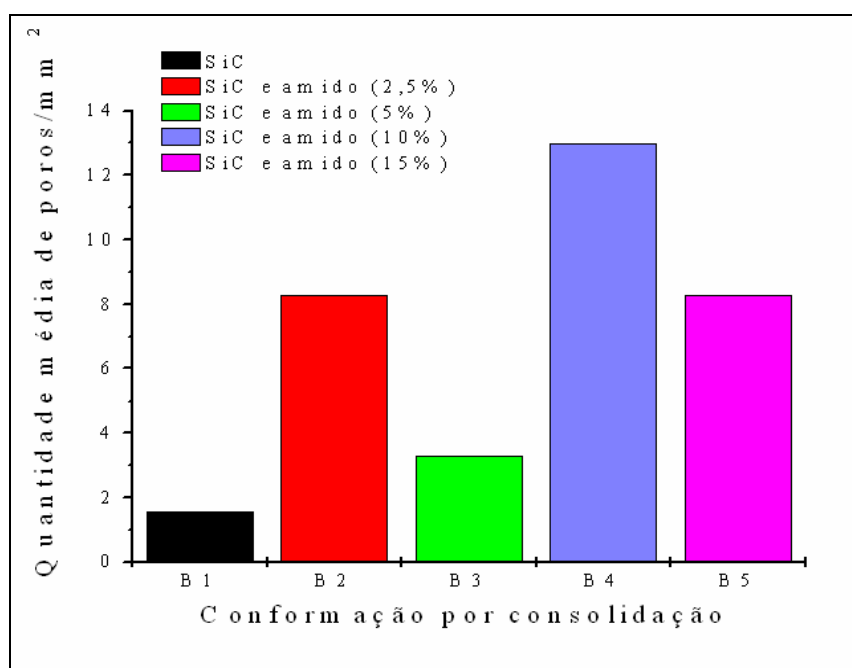


Figura 4.4 – Superfície das amostras cerâmicas de SiC conformadas por consolidação (a) e por prensagem (b) em que se observa a diferença de tamanho dos poros.

Os resultados obtidos por análise microscópica complementaram os estudos realizados por meio dos ensaios físicos. As amostras conformadas por consolidação apresentaram maiores valores para quase todos os parâmetros estudados. Ênfase se dá ao gráfico da Figura 4.5 que retrata a quantidade de poros das cerâmicas, processadas por diferentes métodos. Para cálculo desse parâmetro tomou-se como referência a área da imagem obtida na ampliação estudada (7 X e 66 X). Assim, a quantidade média dos poros/mm² foi obtida pela razão entre a quantidade de poros/área sendo a área, respectivamente, 43,63 mm² e 3,12 mm².



(a)



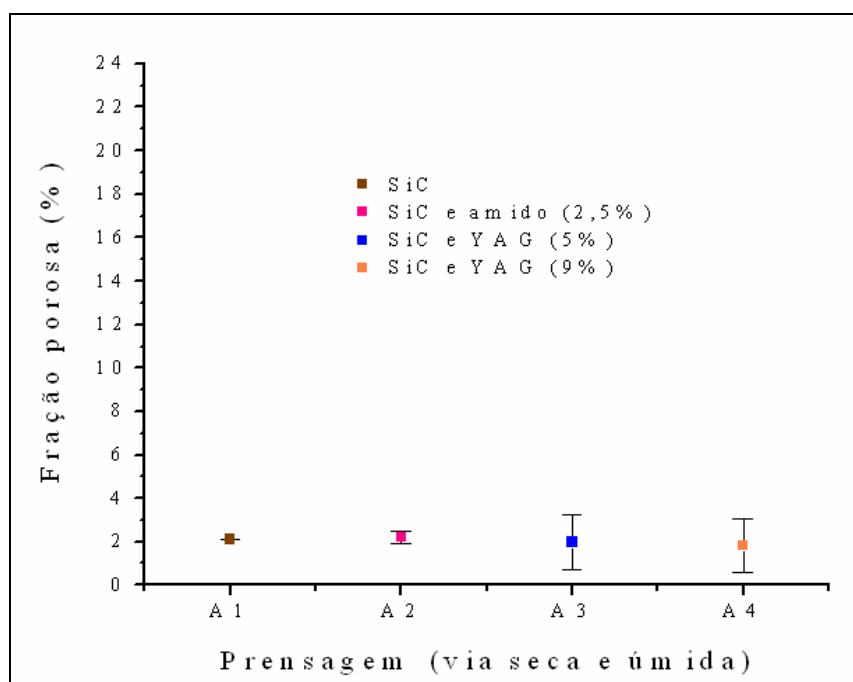
(b)

Figura 4.5 – Quantidade média dos poros das amostras de SiC conformadas por prensagem (a) e por conformação por consolidação (b).

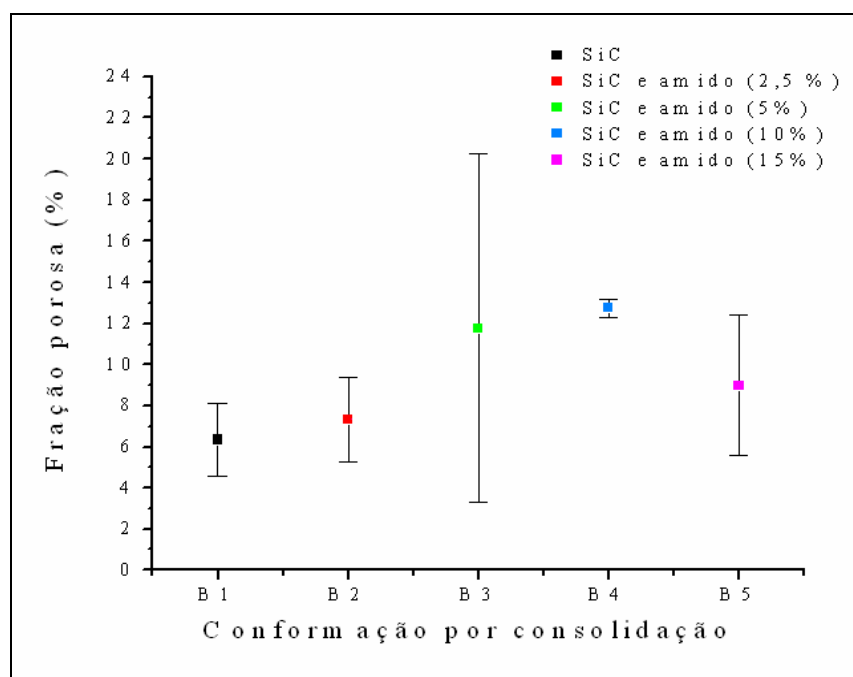
A porosidade aparente (Figura 4.2) e a fração porosa (Figura 4.6) exibiram tendências idênticas nos processos envolvidos. Na consolidação, por exemplo, os valores desses parâmetros tenderam a um aumento com a elevação do percentual de orgânicos utilizados nas dispersões. Já os valores decorrentes da prensagem, exibiram comportamento inverso influenciado pela presença do aditivo na composição. As amostras conformadas com este material apresentaram ainda, poros em menores quantidades e maiores tamanhos (Figura 4.5 e 4.7). A magnitude desses parâmetros, entretanto, foi determinada pelo percentual de aditivo utilizado.

As cerâmicas conformadas por consolidação com SiC (B1) apresentaram menor quantidade, fração porosa e tamanho médio de poros quando comparadas às demais produzidas por esse mesmo processo. A presença de bolhas de ar e a dificuldade natural de densificação do carbetto, contribuíram para a formação da porosidade. Aproximados valores para os parâmetros quantidade média de poros e fração porosa, porém discordante tamanho de poros, foram as características exibidas pelas amostras conformadas com 2,5% e 15% de amido. Isso ocorreu em virtude da já citada dificuldade de densificação do SiC, da predominância de bolhas de ar e da provável formação de aglomerados na dispersão que utilizou menor percentual de amidos.

Observa-se por análise das micrografias da Figura 4.4 e do gráfico da Figura 4.6 que, dentre as cerâmicas estudadas, as conformadas por consolidação apresentaram poros em menor quantidade, porém com maiores tamanhos. Este resultado é ratificado por análise dos gráficos da Figura 4.7, em que se observa o tamanho médio de poros para as amostras conformadas por diferentes métodos. Enquanto aquelas produzidas por consolidação apresentam os tamanhos médios dos seus poros da ordem de grandeza de 10^{-2} mm^2 , para as cerâmicas conformadas por prensagem essa grandeza foi da ordem de 10^{-4} mm^2 .

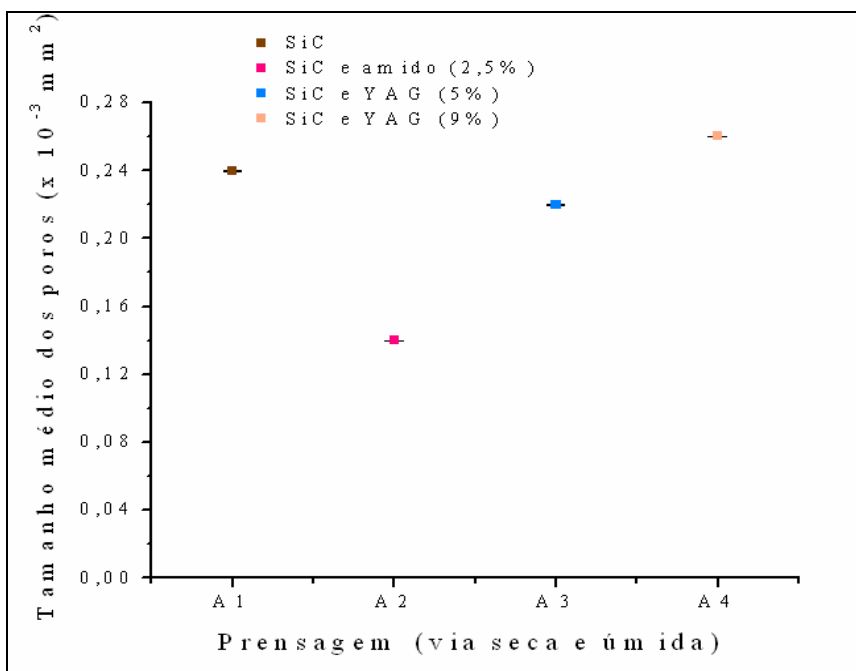


(a)

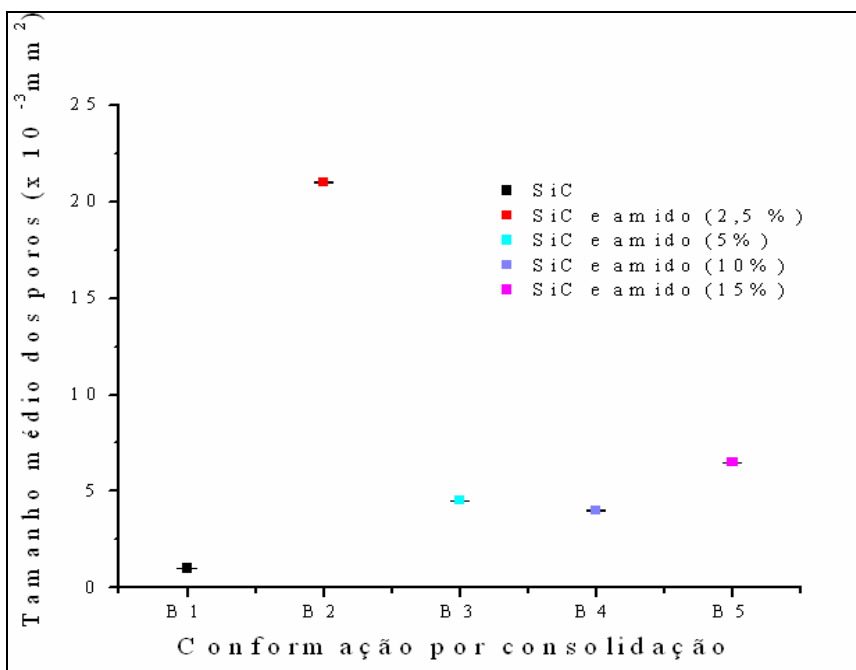


(b)

Figura 4.6 – Fração porosa das amostras de carбето de silício conformadas por prensagem (via seca e úmida) (a) e por consolidação (b).



(a)



(b)

Figura 4.7 – Tamanho médio dos poros das amostras de carbeto de silício conformadas por prensagem (via seca e úmida) (a) e por consolidação (b).

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Por meio das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi possível visualizar a morfologia dos poros e a estrutura dos grãos das amostras estudadas. A captura das imagens ocorreu de forma aleatória e foram utilizadas diferentes ampliações, como apresentado nos mosaicos das Figuras 4.8 a 4.12. A partir deles, foram reproduzidas duas imagens com informações mais detalhadas da microestrutura das amostras (ampliações de 1000 X e 5000 X). Para quantificação dos parâmetros tamanho médio e fração de área foi utilizada ampliação de 1000 X.

As cerâmicas conformadas por prensagem via seca e somente com SiC na sua composição (Figura 4.8) apresentaram aglomerados de grãos com tamanho médio de $45,8 \mu\text{m}^2$, morfologia não definida e fração de área de 64,8%. Presença de macroporos (tamanho médio $4,6 \mu\text{m}^2$) em grandes quantidades, geometrias variadas e fração de área de 35,2%. Essas características, possivelmente, foram decorrentes da existência de dois fatores: propriedades inerentes ao material e pequena formação de aglomerados.

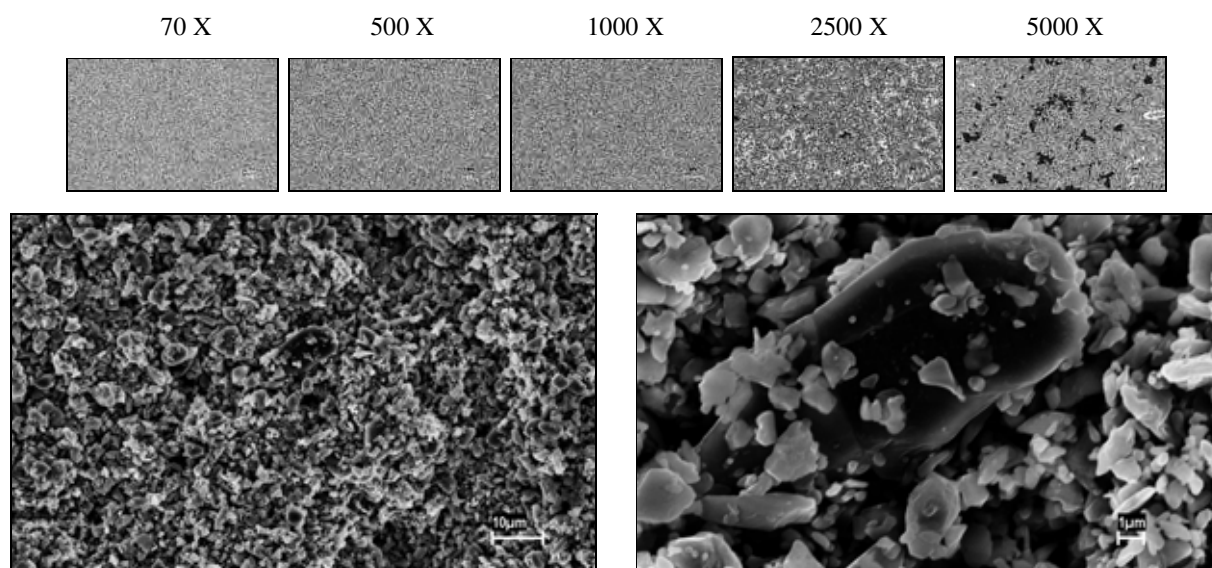


Figura 4.8 – Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por prensagem via seca (ampliações de 1000 X e 5000 X).

Aglomerados de grãos grandes ($110,3 \mu\text{m}^2$) com estruturas mais alongadas, arestas arredondadas e fração de área de 65,8%; macroporos em quantidade (tamanho médio $6,2 \mu\text{m}^2$), maior razão de aspecto e fração de área 34,2% foram as características apresentadas pelas amostras conformadas por prensagem contendo 2,5% de amido em sua composição (Figura 4.9). Esse comportamento está associado à presença de orgânicos, a formação de aglomerados e propriedades do pó cerâmico empregado.

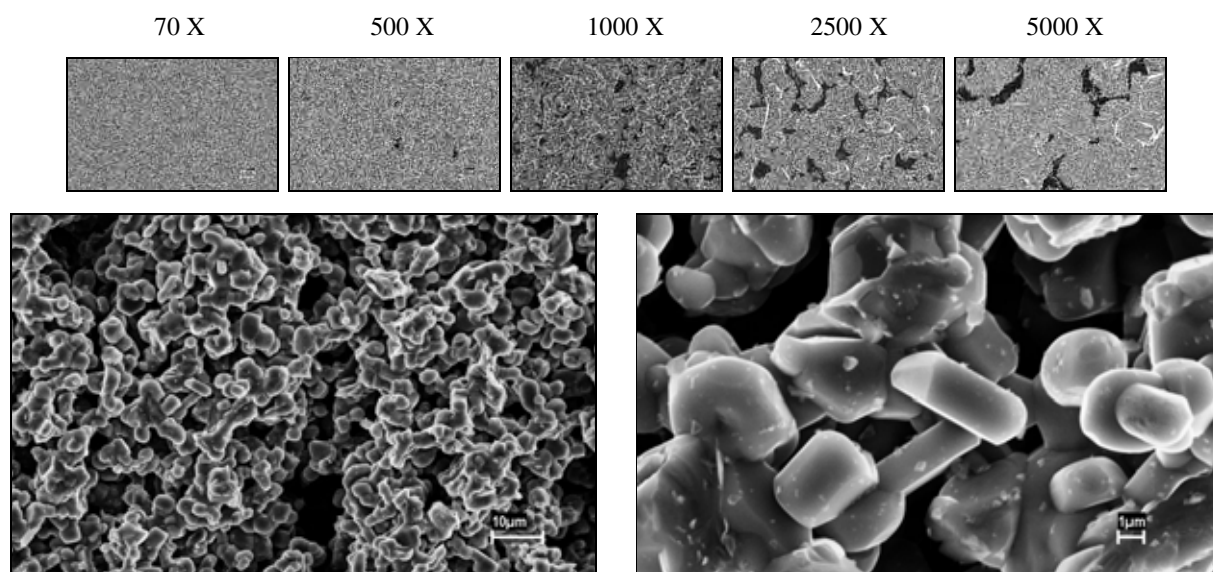


Figura 4.9 – Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por prensagem via úmida com 2,5% de amido (ampliações de 1000 X e 5000 X).

As cerâmicas conformadas com 5% de YAG apresentaram as seguintes características (Figura 4.10): aglomerados de grãos alongados, com arestas arredondadas, tamanhos médios ($118,5 \mu\text{m}^2$) e fração de área 79,5%. Presença de poros pequenos ($1,2 \mu\text{m}^2$), discretas áreas de densificação e fração de área 20,5%.

Poros pequenos ($1,3 \mu\text{m}^2$) e fração de área 3,8%; aglomerados de grãos grandes (tamanho médio $1289,8 \mu\text{m}^2$), alongados, arestas arredondadas, fração de área 96,2% e grandes regiões de densificação, foram as particularidades exibidas pelas amostras conformadas com 9% de YAG (Figura 4.11).

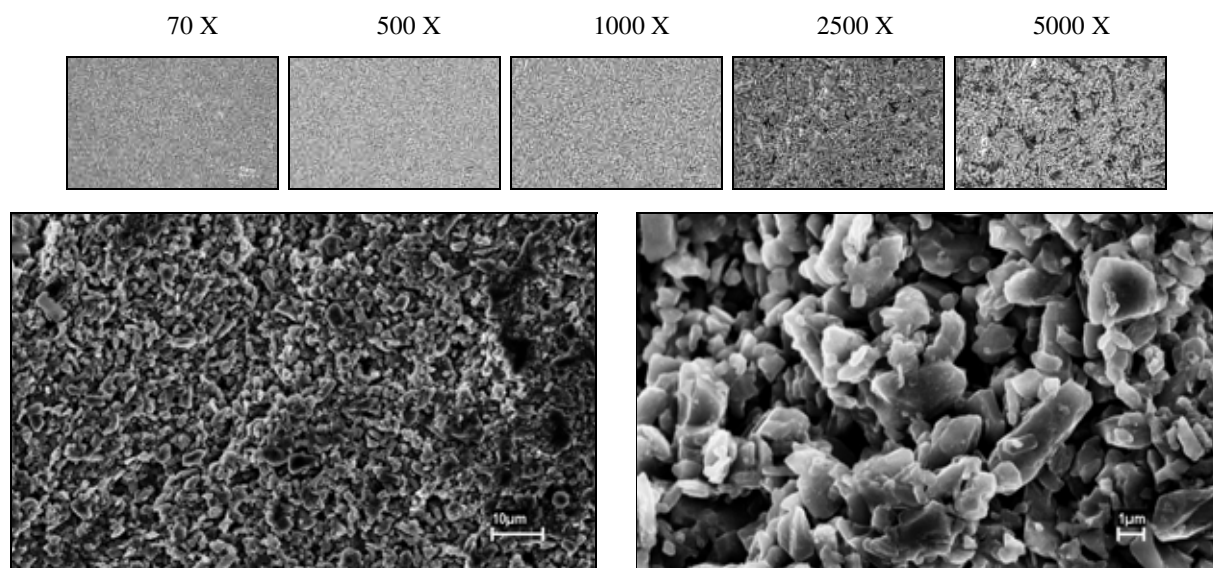


Figura 4.10 – Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por prensagem via úmida com 5% de YAG (ampliações de 1000 X e 5000 X).

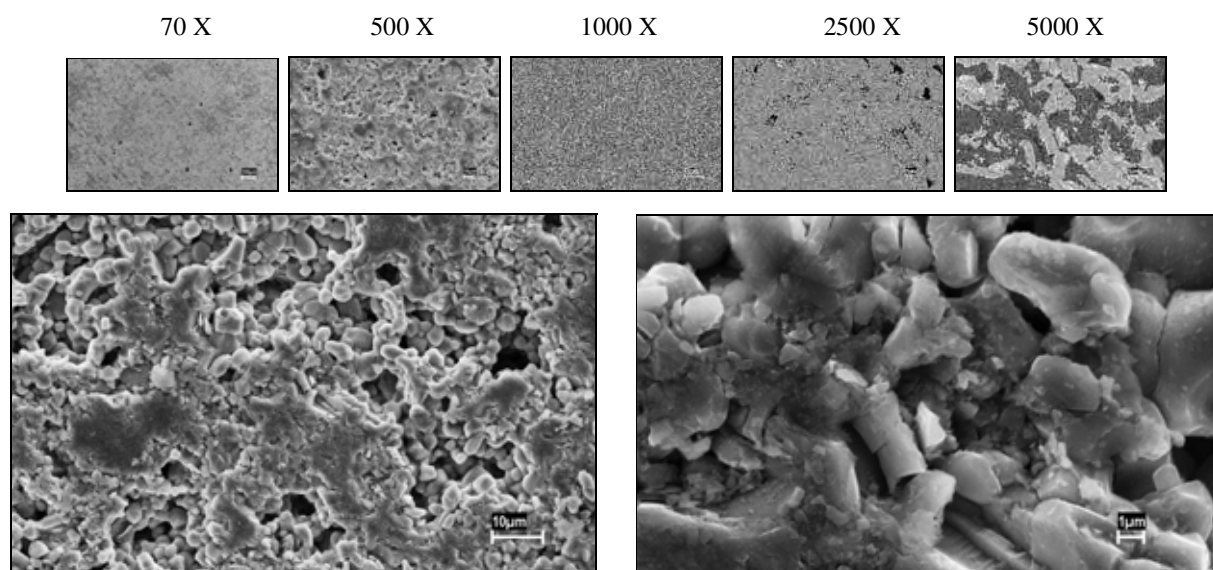


Figura 4.11 – Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por prensagem via úmida com 9% de YAG (ampliações de 1000 X e 5000 X).

As amostras produzida por consolidação com amido (2,5%) (Figura 4.12) apresentaram aglomerados de grãos pequenos e alongados (tamanho médio de $18,5 \mu\text{m}^2$), em quantidade, arestas arredondadas e fração de área 60,4%; macroporos (tamanho

médio $4,3 \mu\text{m}^2$), em grandes quantidades, morfologias variadas e fração de área 39,6%. Essas características foram consequência da presença do amido, da formação de espumas e de aglomerados.

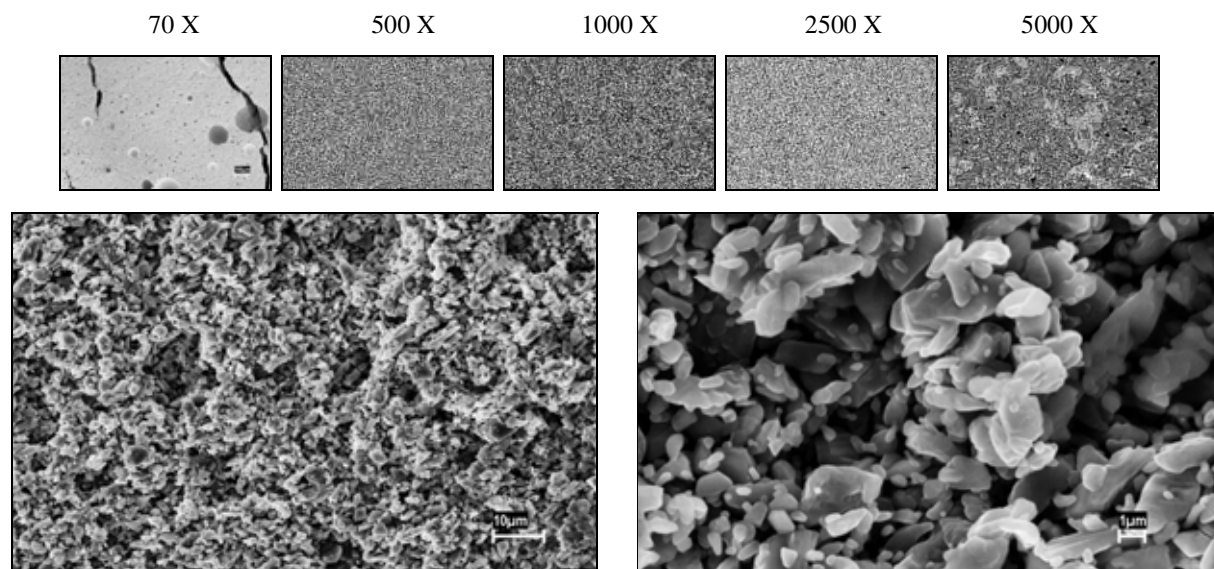
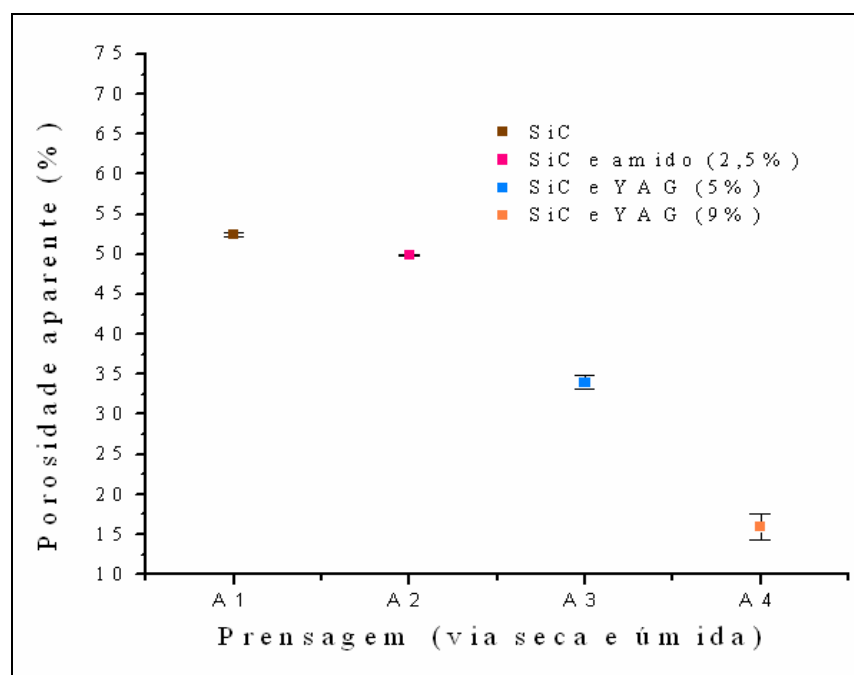
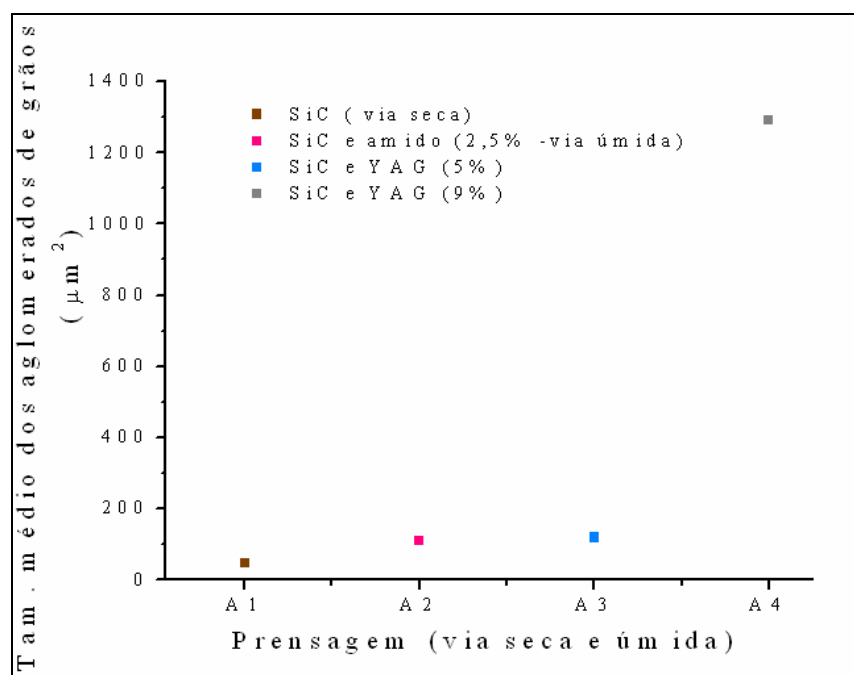


Figura 4.12 – Micrografias das cerâmicas de SiC conformadas por consolidação contendo 2,5% de amido (ampliações de 1000 X e 5000 X).

Ao complementar os estudos realizados por ensaios físicos e por microscopia óptica, as micrografias obtidas por MEV serviram de subsídios para o conhecimento das propriedades das amostras. Exemplo dessa interação é apresentado nos gráficos da Figura 4.13 em que se observa a relação entre os resultados da porosidade aparente e a análise quantitativa do parâmetro microscópico tamanho médio dos aglomerados de grãos: a redução do percentual de poros para as amostras conformadas por prensagem foi acompanhada de uma elevação do tamanho dos aglomerados de seus grãos. Ao formar uma camada líquida o YAG densificou as amostras, contribuindo assim, para a determinação da propriedade supracitada. Conforme pode ser observado nas micrografias da Figura 4.11 e gráficos da Figura 4.13, este resultado foi mais efetivo nas amostras que utilizaram maiores percentuais de aditivo (9%).



(a)



(b)

Figura 4.13 – Relação entre a porosidade aparente (a) e tamanho dos aglomerados de grãos (b) para as amostras conformadas por prensagem.

O conjunto de informações obtidas por meio de diferentes técnicas de caracterização foi de fundamental importância para a confecção das cerâmicas multicamadas de SiC. Os resultados fornecidos por análise individual das amostras permitiram, por exemplo, apontar as disposições das camadas cujas propriedades favorecem a aplicação das cerâmicas como materiais destinados a aplicações térmicas.

4.4 Caracterização termomecânica

4.4.1 Ensaio de choque térmico

Cerâmicas individuais e conformadas por prensagem foram utilizadas na realização do ensaio de choque térmico, em virtude do atendimento das seguintes condições:

1. Níveis de porosidades compatíveis com os valores pré-estabelecidos (50, 30 e 15% de porosidade);
2. Possibilidade de confecção das amostras com porosidade controlada;
3. Acabamento superficial mais regular e melhor resistência mecânica decorrentes do método de conformação empregado.

Divididas em igual número, as cerâmicas deveriam ter os valores de resistência mecânica determinados antes e após o ensaio de choque térmico. Porém, em virtude das suas dimensões e da capacidade dos fornos para acomodá-las, somente três composições foram empregadas na realização dos referidos ensaios: conformadas por via seca (processo A1) e por via úmida (com diferentes percentuais de YAG, designados A3 e A4).

4.4.2 Ensaio de compressão diametral

Para determinação da resistência mecânica das amostras designadas A1, A3 e A4 nas condições térmicas estipuladas, foram utilizados lotes contendo dezesseis peças por composição. Os resultados obtidos com as cerâmicas não submetidas a choque térmico são apresentados na Tabela 4.5 em que se observa a redução nos valores de resistência, influenciados pelo tipo de sinterização empregado. Maior degradação deste parâmetro foi observada nas amostras sinterizadas por fase sólida (processo A1) em virtude do elevado nível de porosidade apresentado ($52,5 \pm 0,2$). Este resultado é ratificado pelo modelo matemático proposto por Knudsen (item 2.8.2.1, equação 6) segundo o qual, a resistência mecânica dos materiais cerâmicos diminui exponencialmente com a elevação do nível de porosidade. A presença de poros em maior quantidade e com diferentes morfologias favoreceu o surgimento de defeitos em sua vizinhança como, por exemplo, microtrincas. Incorporadas durante o processamento, as microtrincas agem como concentradores de tensões e, ao serem submetidas a esforços mecânicos, se propagam até atingirem um tamanho crítico, quando então, ocasionam a fratura da amostra.

Para as cerâmicas conformadas por prensagem e sinterizadas por fase líquida (processos A3 e A4), a magnitude da resistência foi influenciada pela presença do aditivo. Assim, maior valor deste parâmetro foi obtido pelas amostras que utilizaram 9% de YAG em suas composições. Isso ocorreu porque, ao formar uma fase líquida na sinterização, o aditivo conferiu a cerâmica uma maior densificação.

Tabela 4.5 – Resistência mecânica das cerâmicas submetidas a ensaio de compressão diametral antes do choque térmico.

Composição das amostras	Processo	Resistência à compressão diametral(σ) – MPa
SiC puro	A1	$3,7 \pm 2,7$
SiC + 5% YAG	A3	$19,7 \pm 2,7$
SiC + 9% YAG	A4	$49,2 \pm 9,4$

Os resultados obtidos por meio do ensaio de compressão, antes e após o choque térmico (Tabela 4.6), mostraram idênticas tendências de degradação mecânica. Entretanto, as amostras submetidas a choque térmico tiveram seu comportamento mecânico governado pela resistência dos filamentos sólidos localizados entre os poros. Segundo Salvini, Innocentini e Pandolfelli (2002), o dano mecânico causado pelo choque térmico é decorrente da propagação das trincas pré-existentes naquela região. Assim, em materiais com elevado nível de porosidade é maior a probabilidade de existência de defeitos, como por exemplo, concentrações de tensões nos filamentos entre os poros. Ratificando esta premissa, as cerâmicas conformadas pelo processo A1 apresentaram severa degradação da resistência, conseqüência do crescimento cinético de suas trincas.

Tabela 4.6 – Resistência à compressão diametral das cerâmicas antes e após realização do ensaio de choque térmico.

Composição das amostras	Processo	Resistência à compressão diametral(σ) – MPa	
		Antes do choque térmico	Após choque térmico
SiC puro	A1	$3,7 \pm 2,7$	$1,1 \pm 0,0$
SiC + 5% YAG	A3	$19,7 \pm 2,7$	$16,5 \pm 8,3$
SiC + 9% YAG	A4	$49,2 \pm 9,4$	$30,6 \pm 19,6$

Comparando-se os resultados obtidos em ambas as condições de ensaio, percebe-se que as amostras conformadas por via úmida contendo 5% de aditivo apresentaram menores perdas nos valores de resistência ($\approx 16,5\%$). Essa característica, provavelmente, está associada ao tamanho e morfologia dos poros e grãos apresentados pelas amostras. A menor incidência de falhas nas vizinhanças desses poros contribuiu para o comportamento quasi-estático de propagação das trincas, após a incidência das tensões térmicas.

Segundo Rudnick, Hunter e Holden (1963), três modos de fratura são comumente observados nas amostras submetidas a ensaio de compressão diametral: fratura por compressão e cisalhamento, por tração normal e por fenda tripla (“*triple-cleft*”). Entretanto, o ensaio só é validado se as amostras apresentam modo de ruptura no plano diametral (tração normal) ou por “*triple-cleft*”.

Na fratura por compressão e cisalhamento, a tensão máxima compressiva ocorre na superfície da amostra, imediatamente abaixo do carregamento. Porém, a localização exata e a magnitude desta tensão dependem da distribuição do carregamento aplicado. As rupturas por cisalhamento surgem ao longo do diâmetro do carregamento e são seguidas por rupturas secundárias que conduzem a um caminho irregular de fratura (RUDNICK; HUNTER; HOLDEN, 1963).

A fratura por tração é causada pelas tensões máximas de tração que agem ao longo do diâmetro do carregamento. Neste tipo de ruptura, a amostra é fragmentada em duas partes e sem atuação significativa de tensões de contato (PIORINO NETO, 2000). Já na fratura denominada “*triple-cleft*”, considerada uma variação da anterior, a ruptura ao longo do plano de carregamento divide a amostra em quatro partes iguais (PIORINO NETO, 2000; RUDNICK; HUNTER; HOLDEN, 1963). As principais características de fratura observadas e sua incidência no universo das amostras estudadas são observadas nas Tabelas 4.7 a 4.9.

Tabela 4.7 – Principais características observadas na fratura das amostras conformadas pelo processo A1.

Características de fratura e percentual incidente nas amostras conformadas pelo processo A1	
Antes do choque térmico	Após choque térmico
*Fratura por tração (62,5%);	*Fratura por tração, porém com existência de trincas secundárias (50%);
*Fratura por tração, porém, com existência de grandes áreas de laminação (25%);	*Fratura por tração, porém, com existência de grandes áreas de laminação (25%);
*Fratura por compressão e cisalhamento (12,5%)	*Fratura por compressão e cisalhamento (25%)

Tabela 4.8 – Principais características observadas na fratura das amostras conformadas pelo processo A3.

Características de fratura e percentual incidente nas amostras conformadas pelo processo A3	
Antes do choque térmico	Após choque térmico
*Fratura por tração (87,5%);	*Fratura por tração (62,5%);
	*Fratura por tração, porém com incidência de trincas secundárias (25%);
*Fratura por compressão e cisalhamento (12,5%)	*Fratura por compressão e cisalhamento (12,5%)

Tabela 4.9 – Principais características observadas na fratura das amostras conformadas pelo processo A4.

Características de fratura e percentual incidente nas amostras conformadas pelo processo A4	
Antes do choque térmico	Após choque térmico
*Fratura por tração (62,5%);	*Fratura por tração (62,5%);
	*Fratura por tração, porém com incidência de trincas secundárias (25%)
*Fratura por compressão e cisalhamento (37,5%)	*Fratura por compressão (12,5%)

Por análise dos resultados obtidos, foi possível verificar as seguintes particularidades:

1. Para a maioria das amostras, independente da composição e condição térmica do ensaio, a fratura ocorreu por tração e sem vestígios de esmagamento na região de contato;

2. Nas amostras conformadas pelo processo A1, o modo de fratura por tração foi acompanhado da existência de defeitos macroscópicos como, por exemplo, trincas e laminações, possivelmente característicos da fragilidade do material. Para esta mesma composição, o modo de fratura por compressão ocorreu com grandes áreas de esmagamento e fragmentação de material;

3. Nas amostras conformadas pelo processo A4, 37,5% das amostras apresentaram fraturas por compressão, com pequenas áreas de esmagamento e pouca fragmentação de material. Entretanto, para proteção do impacto causado pelo desprendimento desses fragmentos, foi utilizado um anteparo de proteção acoplado à máquina de ensaio.

4. Uma maior degradação das propriedades do SiC foi observada nas amostras conformadas pelo processo A4 (Figura 4.14, fotografia **c**), consequência da reação deste material com a atmosfera ao ar utilizada no aquecimento das amostras ou ainda pela reação desta atmosfera com o aditivo de sinterização;

5. Nenhuma das amostras ensaiadas apresentou fratura do tipo “*triple-cleft*”.

Na Figura 4.14 são apresentadas fotografias de fraturas das composições ensaiadas, após choque térmico (processos A1, A3 e A4).

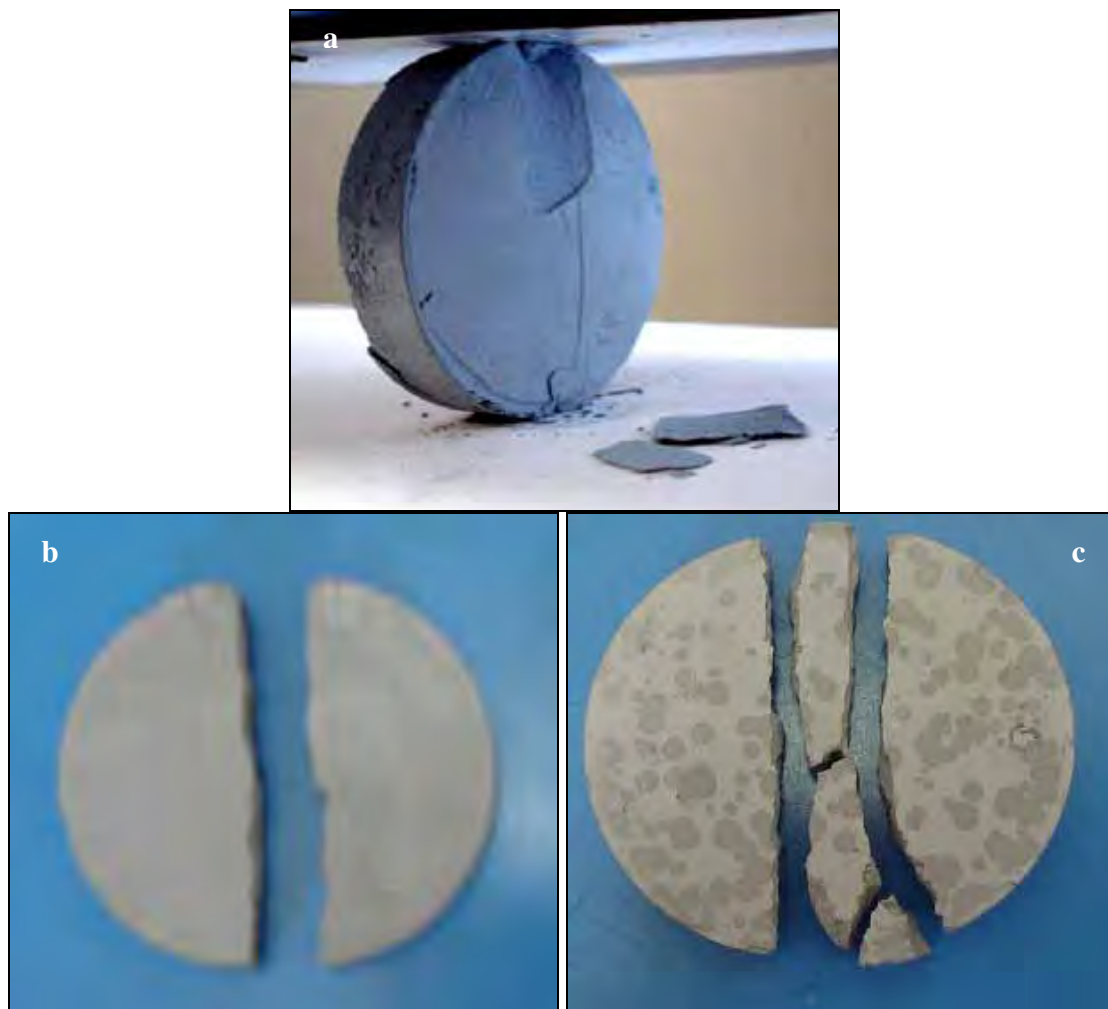


Figura 4.14 – Fotografias de fraturas apresentadas pelas amostras de SiC submetidas ao ensaio de compressão diametral e após choque térmico. Processo A1 (a), A3 (b) e A4 (c).

4.5 Conformação das cerâmicas multicamadas de SiC

Cerâmicas multicamadas de carbeto de silício foram obtidas por consolidação e prensagem, utilizando diferentes métodos de adesão de camadas.

Na conformação por consolidação, foram confeccionadas amostras com duas ou três camadas empregando-se para tanto, as técnicas de sobreposição direta e sobreposição por

meio de sulcos. Já as cerâmicas multicamadas obtidas por prensagem foram confeccionadas em separado e só posteriormente, unidas por meio de uma camada vítrea. A metodologia empregada para confecção das cerâmicas, assim como as características e principais particularidades das amostras são apresentadas detalhadamente a seguir.

4.5.1 Conformação das cerâmicas multicamadas por consolidação

A sistemática adotada para produção das cerâmicas multicamadas por consolidação teve início com a verificação da estabilização das suspensões de SiC pelo defloculante empregado. A capacidade de formação do filme superficial e sua contribuição no processo de elevação da porosidade foram fundamentais para a confecção das amostras porosas. Baseando-se nessas propriedades e naquelas fornecidas por análise dos ensaios específicos, foram escolhidos os percentuais mais indicados para produção das cerâmicas. Em função da originalidade do método, optou-se pela confecção de amostras de SiC com duas camadas e só posteriormente, foram produzidas amostras com três camadas.

Inicialmente as amostras foram conformadas por sobreposição direta. A partir dos resultados obtidos e conhecendo-se as particularidades que envolveram o processo, partiu-se para o desenvolvimento de uma nova metodologia. Assim, o processo de adesão das camadas passou a ser obtido com a utilização de sulcos ou fendas na interface das amostras.

4.5.1.1 Conformação por sobreposição direta das camadas

Uma vez concluída a rota de processamento estabelecida (gelatinização, secagem, e sinterização), as cerâmicas multicamadas conformadas por sobreposição direta foram submetidas a seccionamento diametral e transversal.

Após seccionamento diametral, verificou-se que a integridade das cerâmicas fora prejudicada pela presença do defeito de abaulamento na junção entre camadas (Figura 4.15). Esses defeitos, localizados principalmente na região central da peça e independente

do número de camadas, foi originado pelo excesso de bolhas existentes naquela região. Ao serem submetidas às tensões térmicas provenientes das etapas de secagens as bolhas de ar, instáveis do ponto de vista termodinâmico, romperam e a pressão resultante danificou a interface. A existência de orgânicos em algumas composições e a formação de aglomerados contribuiu para tornar o processo ainda mais crítico.

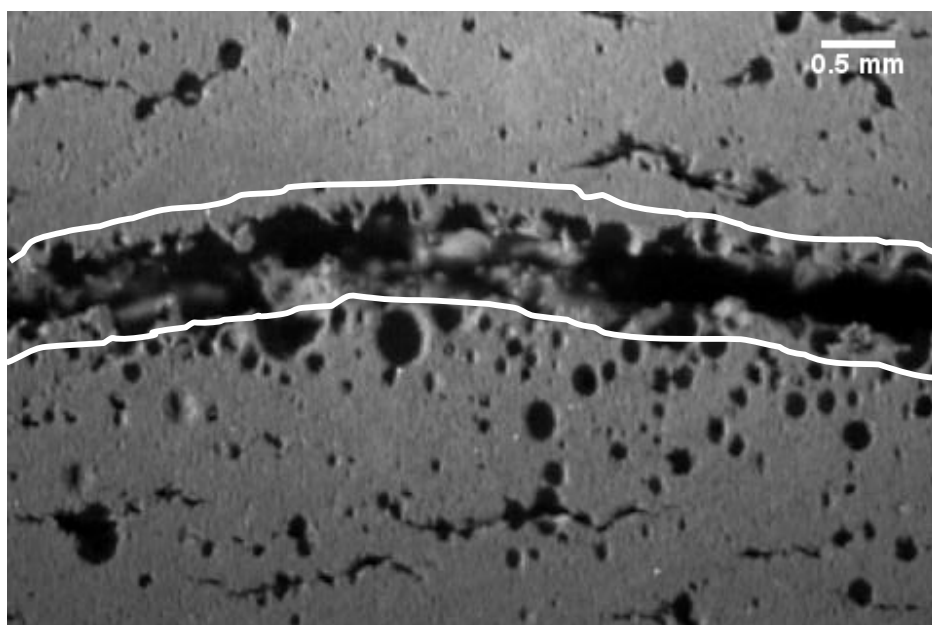


Figura 4.15 – Corte diametral da cerâmica multicamadas de SiC em que se observa o defeito de abaulamento entre as camadas.

As micrografias **a** das Figuras 4.16 – 4.18 mostram o defeito de abaulamento das cerâmicas multicamadas conformadas com diferentes composições e por meio da técnica de sobreposição direta.

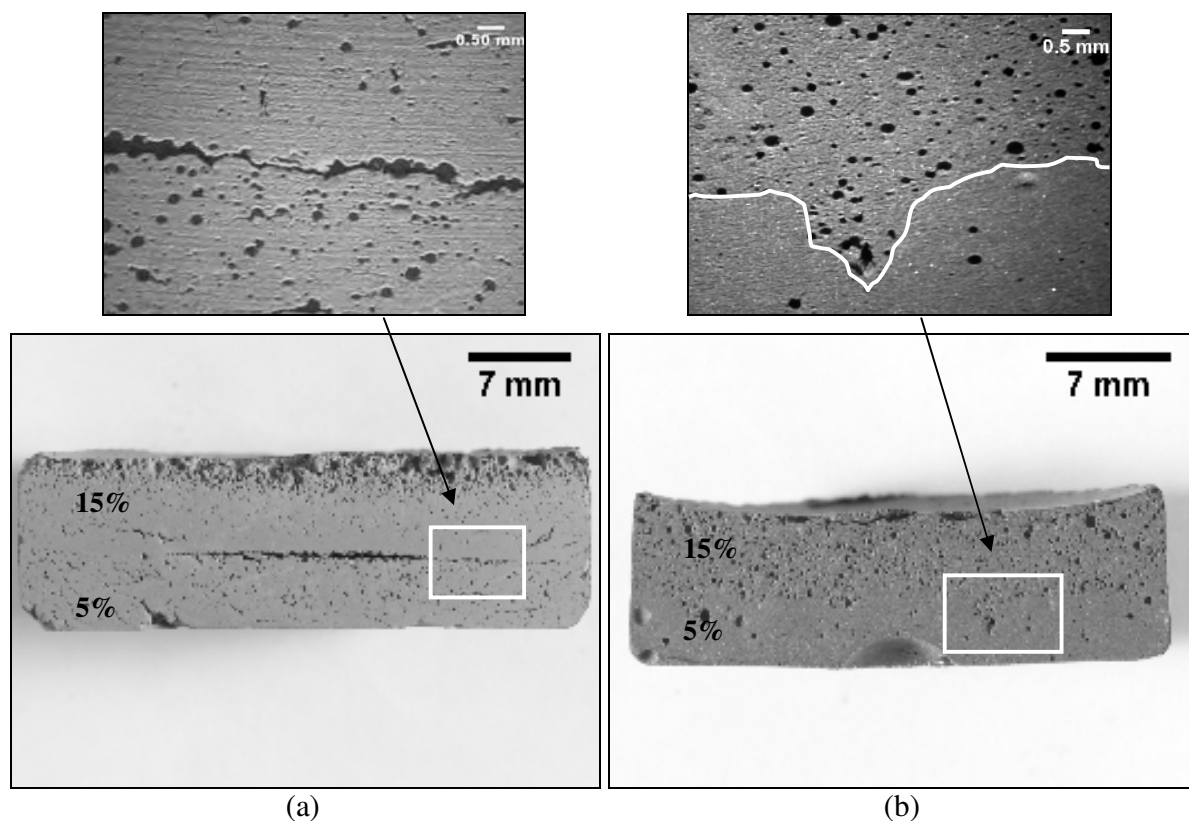


Figura 4.16 – Superfície das cerâmicas de SiC com dupla camada (5 e 15% de amido) obtidas por sobreposição direta (a) e por meio da introdução de sulcos (b). As micrografias menores destacam regiões em que se observa a existência ou não do defeito de abaulamento.

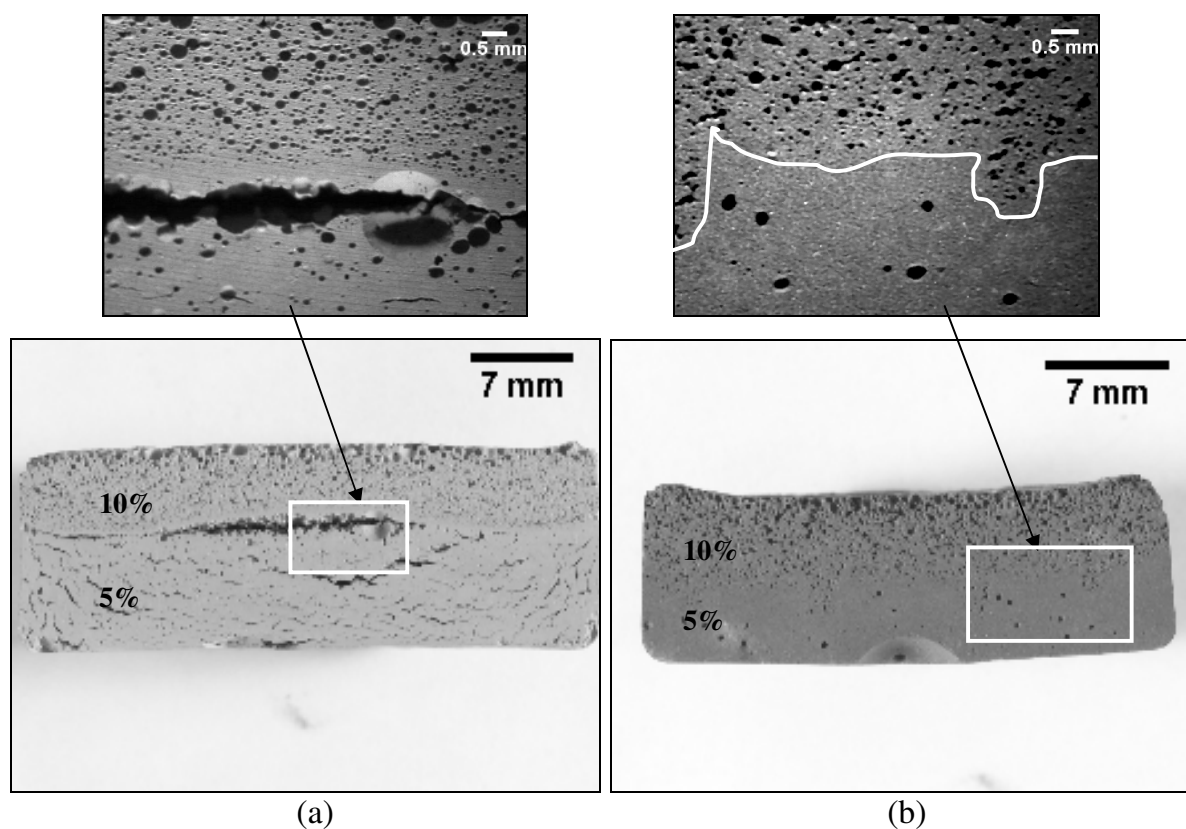


Figura 4.17 – Superfície das cerâmicas de SiC com dupla camada (5 e 10% de amido) obtidas por sobreposição direta (a) e por meio da introdução de sulcos (b). As micrografias menores destacam regiões em que se observa a existência ou não do defeito de abaulamento.

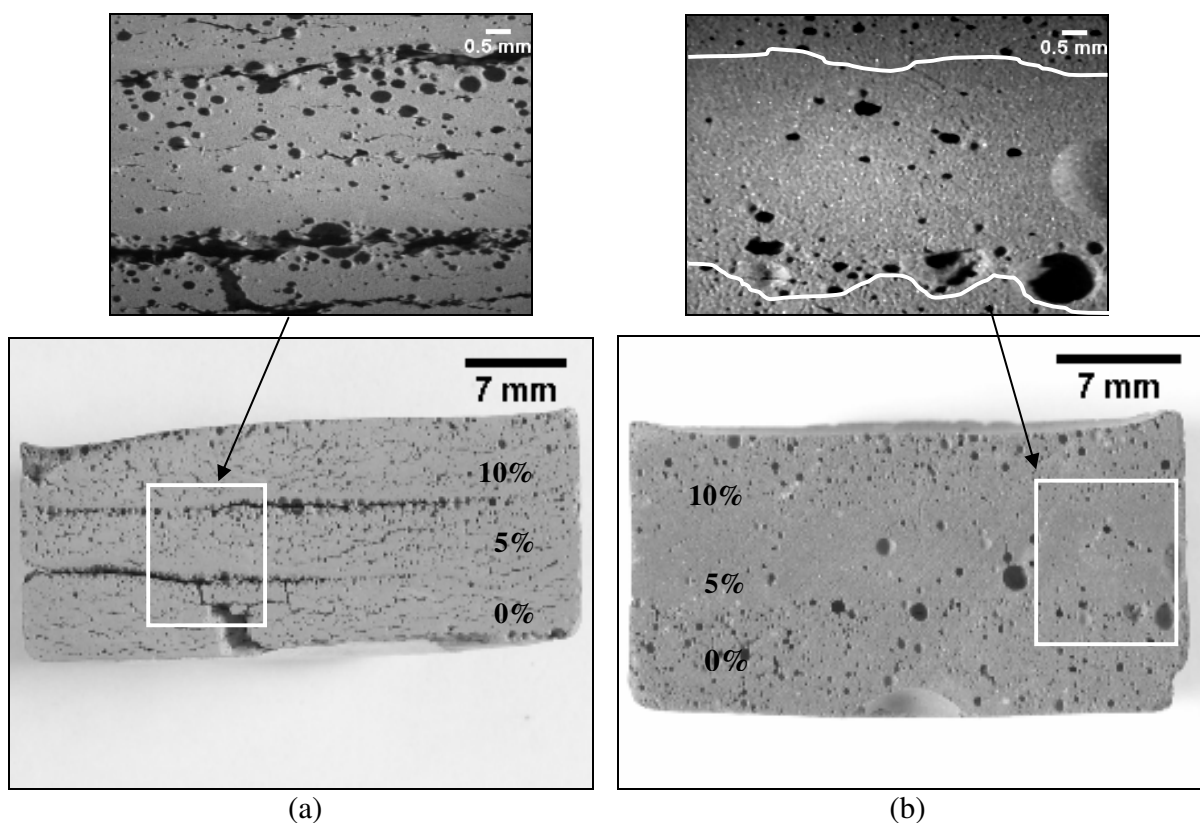


Figura 4.18 – Superfície das cerâmicas de SiC com tripla camada (0, 5 e 10% de amido), obtidas por sobreposição direta (a) e por meio da introdução de sulcos (b). As micrografias menores destacam regiões em que se observa a existência ou não do defeito de abaulamento.

Por meio do seccionamento transversal, foi possível verificar a distribuição dos poros na interface das cerâmicas dupla camada de SiC (Figura 4.19). Obtidas por meio de um estereoscópio, a resolução dessas imagens foi comprometida pela presença do abaulamento naquela região. Na Tabela 4.10 estão contidas informações a respeito de alguns parâmetros microscópicos da cerâmica dupla camada contendo 5 e 10% de amido. Observou-se que a camada conformada com 5% de amido apresentou maiores valores para quase todos os parâmetros estudados, ao contrário do que fora anteriormente apresentado (gráficos **b** das Figuras 4.5 – 4.7). Essa diferença de comportamento ratifica a teoria da existência de abaulamentos provocados pelo excesso de bolhas produzidas na interface e interior das cerâmicas. Assim, as amostras conformadas por meio da

sobreposição direta de camadas, além do defeito mencionado, apresentaram características como: grande porosidade, poros macroscópicos, presença de laminações e baixíssima resistência mecânica.

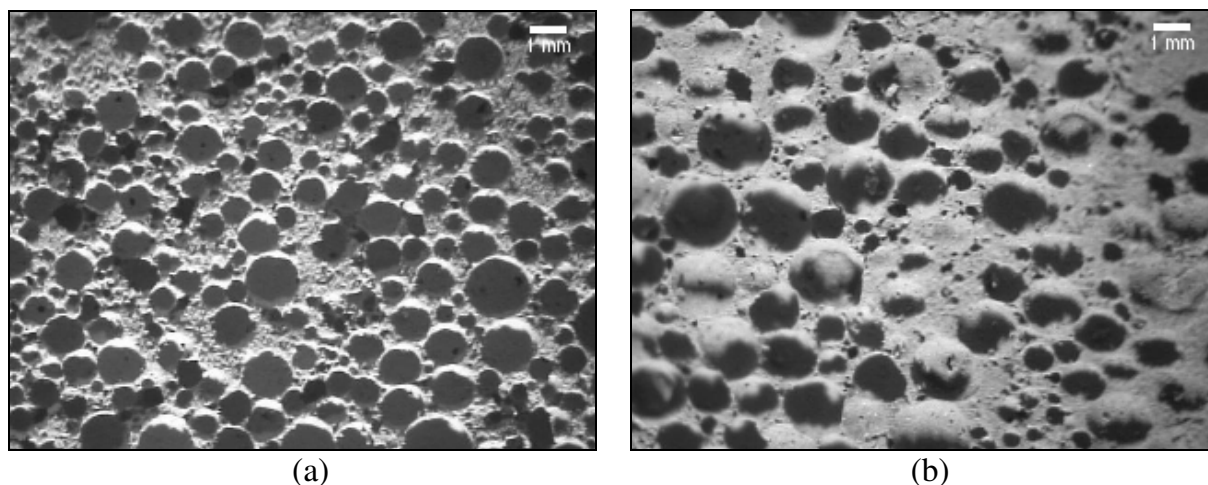


Figura 4.19 – Interface da cerâmica dupla camada de SiC conformada por consolidação com 5 (a) e 10% (b) de amido (corte transversal).

Tabela 4.10 – Parâmetros microscópicos da interface das amostras conformadas por consolidação com 5 e 10% de amido.

Parâmetro*	Composição das camadas	
	SiC e 5% amido	SiC e 10% amido
Quantidade de poros/mm ²	20,1	11,6
Área total dos poros (mm ²)	6,3 ± 1,1	6,3 ± 0,1
Tamanho médio dos poros/mm ²	0,012 ± 0,003	0,022 ± 0,004
Fração de área (%)	40,2 ± 20,6	37,3 ± 0,2

* Média dos valores obtidos por análise microscópica das superfícies das imagens (10 campos/amostra).

4.5.1.2 Conformação por sobreposição das camadas por meio de sulcos

O conhecimento das particularidades que envolveram o processo supracitado e o estudo detalhado dos defeitos obtidos permitiu aprimorar a técnica utilizada. Para tanto, adotou-se a seguinte metodologia:

1. Vibração manual da dispersão imediatamente após sua colocação em moldes de PVC. Este procedimento foi adotado com o objetivo de minimizar a quantidade de bolhas, aprisionadas pelo espesso filme formado na superfície da amostra;

2. Confecção de sulcos na superfície das amostras por meio de um instrumento pontiagudo e, imediatamente após este procedimento, entorno da dispersão seguinte. Assim, foi possível reduzir a tensão superficial existente na região de contato das camadas, provocada pelo excesso de bolhas na superfície;

3. Colocação do recipiente em vibrador mecânico por um período de 15 min, imediatamente após o entorno da última dispersão. Esse artifício foi utilizado, também, com o objetivo de eliminar as bolhas existentes;

4. Secagem da amostra em temperatura ambiente por um período mínimo de uma semana. Assim, esse processo pode ser realizado lentamente e na ausência dos gradientes térmicos surgidos na secagem;

Para efeito comparativo, as amostras produzidas por meio das diferentes técnicas de sobreposições apresentaram idênticas composições e número de camadas. A disposição dos percentuais de orgânicos, em ambos os casos, foi baseada na influência da formação de bolhas e aglomerados no processo de degradação da resistência. As micrografias em tamanhos reduzidos exibiram detalhes do efeito das técnicas empregadas no processo de adesão das camadas. Interfaces com grandes extensões de fratura, predominância de pequenas fissuras em regiões próximas a adesão das camadas e maior degradação da resistência mecânica foram as características observadas nas amostras conformadas por sobreposição direta (imagens **a** das Figuras 4.16 – 4.18). A ausência desses defeitos nas

amostras conformadas por meio de sulcos (imagens **b** das Figuras 4.16 – 4.18) comprova a eficácia das medidas corretivas adotadas.

4.5.2 Conformação das cerâmicas multicamadas por prensagem

4.5.2.1 Adesão das cerâmicas por meio de uma camada vítrea

Na adesão das camadas cerâmicas deste trabalho foram utilizados vidros obtidos pelo processo fusão/resfriamento, cujos constituintes e suas respectivas funções são apresentadas na Tabela 4.11.

O borossilicato de lítio utilizado na junção das amostras foi confeccionado, aplicado e processado no AMR/IAE. Os resultados obtidos mostraram, entretanto, que as cerâmicas assim produzidas apresentarem fácil desprendimento das camadas, conseqüência da formação insuficiente de material vítreo naquela região. A precária difusão de O₂ proporcionada pela adoção de uma atmosfera inerte (argônio), foi condição essencial para a ocorrência dessa particularidade. Baseando-se nas características obtidas e para comparações de resultados, utilizou-se o borossilicato de chumbo em condições de processamento idênticas àquelas anteriormente utilizadas (800°C e atmosfera de argônio).

Tabela 4.11 – Composições vítreas utilizadas na adesão das camadas cerâmica deste trabalho.

Composição	Função dos compostos	Constituintes	Nome comercial
1	Formador de rede	Borosilicato	
	Modificador de rede	Li ₂ O	Borosilicato + Li ₂ O = Borosilicato de lítio
2	Formador de rede	Borosilicato	
	Intermediário	PbO	Borosilicato + PbO = Borosilicato de chumbo

O processo de adesão das camadas empregando o borossilicato de chumbo teve início com a mistura deste material com a cola branca a base de PVA. Imediatamente

após obtenção de uma pasta homogênea e antes da aplicação na interface das amostras, observou-se o aspecto emborrachado adquirido pelo material, como decorrência da sua rápida secagem. Esta condição impossibilitou o processo de adesão entre camadas e assim, outro ligante orgânico (óleo vegetal) foi adicionado ao borossilicato de chumbo. O processo de mistura dos materiais foi idêntico ao anteriormente mencionado e sua aplicação na superfície das camadas ocorreu sem maiores problemas e com auxílio de uma espátula. Em seguida, o material foi envolto em fita crepe e levado ao forno para a fusão do vidro e formação de uma camada vítrea na interface das amostras, utilizando-se atmosfera inerte e temperatura de 800°C. Após permanência em forno por 24 h, as cerâmicas foram retiradas e analisadas individualmente para verificação da eficácia do material vítreo no processo de adesão. Os resultados mostraram que as amostras coladas com borossilicato de chumbo exibiram problemas idênticos àqueles apresentados pelas cerâmicas que utilizaram o borossilicato de lítio. A partir desta constatação, uma nova tentativa de adesão com o borossilicato de chumbo foi realizada adotando-se, porém, pequenos ajustes na sistemática empregada. Assim, a cola branca a base de PVA passou a ser aplicada diretamente na interface da camada procedendo-se, em seguida, a impregnação desta região com o pó contendo o borossilicato de chumbo. As cerâmicas multicamadas resultantes foram então, levadas ao forno, aquecidas a 800°C e ao ar. Após esta etapa, verificou-se que independente do número de camadas, as amostras apresentaram excelente adesão com formação de material vítreo em toda a extensão da interface. A partir desta constatação, as cerâmicas multicamadas foram submetidas ao ensaio de choque térmico.

4.5.2.2 Ensaio de choque térmico

Para realização do ensaio de choque térmico, as amostras coladas com borossilicato de chumbo foram aquecidas a 1010°C e em seguida, mergulhadas em um recipiente contendo água à temperatura de 4°C. Embora tenham sido retiradas do forno sem aparentes problemas na adesão, a interface das camadas não resistiu à severidade do

choque térmico e assim, ao serem imersas em água gelada, todas as composições apresentaram ruptura naquela região. Este comportamento é mostrado na Figura 4.20 em que se observa o processo de adesão de uma cerâmica dupla camada antes (a) e após (b) realização do ensaio de choque térmico. A parte mais escura na interface das camadas indica a formação de uma camada vítrea.

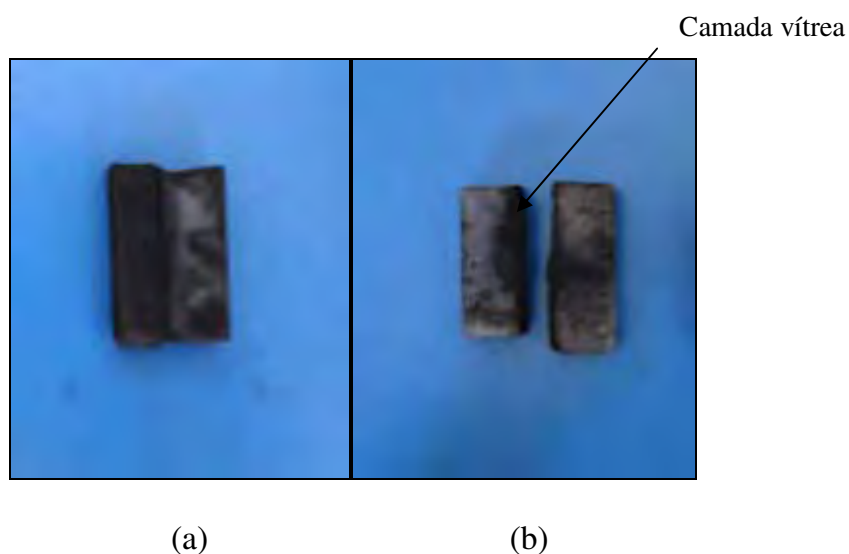


Figura 4.20 – Processo de adesão de uma cerâmica cujas camadas foram coladas com borossilicato de chumbo: antes (a) e após a realização do choque térmico (b).

Dentre as técnicas utilizadas, melhores resultados foram apresentados pelas cerâmicas unidas com borossilicato de chumbo e por meio da “colagem” direta na superfície das camadas. Ao permitir uma melhor impregnação deste material na interface da amostra, o artifício empregado contribuiu para a formação de uma camada vítrea mais extensa. A realização do processamento em uma atmosfera ao ar foi essencial para a obtenção de um vidro mais resistente, consequência dos seguintes fatores:

1. Formação do SiO_2 em virtude da reação entre o oxigênio presente no meio e o silício existente na superfície do SiC;

2. Reação do SiO_2 com o borossilicato de chumbo fundido, originando um vidro de baixa viscosidade que, ao penetrar nos poros e após resfriamento, resultou em ancoragem mecânica entre estes e a camada vítrea.

Entretanto, as cerâmicas multicamadas obtidas pelo processo descrito tiveram sua integridade comprometida quando submetidas a choque térmico. Assim, apesar de constar entre as etapas previamente estabelecidas para caracterização, o comportamento mecânico das amostras nesta condição, inviabilizou a realização da análise microscópica na região da adesão.

5 CONCLUSÕES

No decorrer deste trabalho, diferentes composições e técnicas de conformação foram empregadas para obtenção de cerâmicas porosas com características apropriadas para aplicações térmicas. Por meio do estudo individual das amostras, foi possível conhecer as particularidades inerentes a cada processo utilizado. Os resultados obtidos serviram de subsídios para conformação das cerâmicas multicamadas e permitiram concluir que:

1. O defloculante Lupasol SK foi eficiente no processo de redução da viscosidade das dispersões de SiC. Seu emprego permitiu a confecção de amostras com elevado percentual de orgânicos na composição, contribuiu para formação dos elevados níveis de porosidades apresentados e foi primordial no processo de adesão das camadas;
2. Valores de porosidades próximos aos estipulados (50, 30 e 15%) foram obtidos por amostras conformadas por prensagem e utilizando, respectivamente, as seguintes composições: SiC, SiC com 5% de YAG e SiC com 9% YAG. Características como: porosidade controlada, poros com tamanhos reduzidos, menores incidências de defeitos e melhor acabamento superficial tornaram as amostras produzidas por prensagem mais favoráveis para emprego em sistemas de proteção térmica. Nas amostras conformadas por consolidação, os elevados índices de porosidades, associados aos defeitos oriundos da presença de trincas, empenamentos e laminações foram determinantes para degradação da resistência mecânica das amostras;
3. Por meio de análise microscópica foi possível verificar a influência da técnica de conformação, da composição empregada e do tipo de sinterização nas características microestruturais das amostras. As cerâmicas obtidas por prensagem e com YAG apresentaram microestruturas relacionadas ao percentual de aditivo na composição, ratificando o que fora observado no estudo da porosidade aparente. Já nas amostras

conformadas por consolidação, a presença de macroporos em quantidade e tamanho foi conseqüência da existência de bolhas, aglomerados e material orgânico nas dispersões;

4. A presença de poros com diferentes morfologias e tamanhos foi determinante para a heterogeneidade apresentada pelas cerâmicas produzidas por conformação por consolidação;

5. Dentre as amostras produzidas por prensagem, menores valores de resistência mecânica foram obtidas com aquelas conformadas somente com SiC e sem aditivos (A1). A elevada porosidade ($52,5 \pm 0,2$) e a existência de poros com geometrias variadas ocasionaram a fragilidade destas cerâmicas. Para as amostras conformadas com o aditivo, a magnitude da degradação mecânica foi proporcional ao percentual de YAG empregado. Assim, maiores valores de resistência mecânica foram obtidos com as amostras conformadas com 9% de aditivo, em virtude da densificação promovida por este material;

6. As cerâmicas multicamadas produzidas por sobreposição direta apresentaram defeitos de abaulamento na junção entre camadas. Originados por excesso de bolhas na região central da peças, esses defeitos, aliados a presença de grandes laminações e a baixíssima resistência mecânica, desqualificaram o uso dessas cerâmicas para emprego em sistemas de proteção térmica. Uma variação deste processo foi utilizada, adotando-se sulcos ou ranhuras na interface das camadas. Este artifício, ao reduzir a tensão superficial existente na região de contato entre as camadas, propiciou a confecção de amostras isentas do defeito de abaulamento anteriormente mencionado;

7. A formação da camada vítrea no processo de adesão foi influenciada pela atmosfera de sinterização adotada. As cerâmicas que utilizaram o borossilicato de lítio e foram processadas em atmosfera inerte (argônio), apresentaram desprendimento fácil das camadas. Isto foi conseqüência da baixa molhabilidade e da insuficiente formação de material vítreo naquela região, resultando em uma ancoragem mecânica não efetiva. A

utilização do borossilicato de chumbo, cuja fusão ocorreu ao ar, propiciou a formação de uma camada vítrea mais eficaz na interface das amostras. Entretanto, quando submetidas a um choque térmico severo (de 1010°C para 4°C), as cerâmicas apresentaram problemas nesta região, com desprendimento das camadas.

8. Em aplicações à temperatura ambiente e que não exijam grandes resistências mecânicas, as amostras conformadas por consolidação por meio de sulcos e as que utilizam uma camada vítrea de borossilicato de chumbo processado ao ar, podem ser empregadas.

9. Embora apresentem maiores gradientes de porosidades e, portanto, maior deterioração da resistência mecânica, as amostras conformadas por meio de sulcos são favorecidas pela utilização de único material na constituição das cerâmicas multicamadas. Já no caso das amostras que utilizam uma camada vítrea, a junção na interface de materiais com diferentes arranjos estruturais e propriedades termomecânicas, tornam esta região propícia a surgimento de defeitos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos indicaram ser possível a produção de cerâmicas multicamadas empregando diferentes métodos de conformação. Entretanto, para melhoria dos processos adotados, alguns aspectos devem ser pesquisados como, por exemplo:

1. Utilização do defloculante Lupasol SK com menor peso molecular para verificação de sua influência na espessura do filme e no processo de formação da porosidade;
2. Adição de YAG na composição das amostras conformadas por consolidação, com o objetivo de verificar a influência deste material na melhoria da resistência mecânica das cerâmicas porosas;
3. Emprego de outros elementos ligantes e formadores de poros (amido quimicamente modificado, proteína de soja e gelatina) para verificação das características de porosidades obtidas;
4. Variação na composição do vidro base, com o objetivo de verificar qual a composição que proporciona a formação de uma camada vítrea resistente;
5. Processamento da camada vítrea de junção em atmosferas variadas;
6. Análise da condutividade do material para verificação da condição mais favorável de transporte de calor e melhor eficiência ao choque térmico;
7. Testes que simulem as condições onde as amostras serão empregadas.

REFERÊNCIAS

AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. São Paulo: Centro Técnico de Elaboração do vidro (CETEV), 2000. 37p. Apostilha.

Disponível em: <<http://www.saint-gobain-cetev.com.br/ovidro/vidro.pdf>>.

Acesso em: 05 fev. 2010.

ALVES, H. M. et al. Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation. **Research Bulletin**, London, v. 33, n. 10, p. 1439-1448, 1998.

ALVES, L. O.; GIMENEZ, I. de F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, São Paulo, p. 9-20, fev. 2001. Caderno temático.

ALVES, R. M. V. et al. Embalagens plásticas e de vidro para produtos farmacêuticos: avaliação das propriedades de barreira à luz. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 167-178, 2008.

ARNOSTI JUNIOR, S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Variáveis críticas no processo de secagem de concretos refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v. 45, n. 292-293, p. 107-118, maio./jun. 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABC). **Informações técnicas: definição e classificação**, 2002.

Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_51.asp>.

Acesso em: 17 maio 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222**: Argamassas e concretos: determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **C-1525**: Standard test method for determination of thermal shock resistance for advanced ceramics by water quenching. USA, 2004.

ASTM C20: Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. USA, 2000.

AULT, N. N.; CROWE, J. T. Silicon carbide. **American Ceramic Society Bulletin**, Worcester, v. 6, n. 72, p. 114-117, Jun. 1993.

BARBOSA, M. A. et al. Polysaccharides as scaffolds for bone regeneration. **ITBM-RBM**, v. 26, n. 3, p.212-217, Jun. 2005.

Disponível em: <<http://www.france.elsevier.com/direct/RBMRRET>>.

Acesso em: 02 set. 2007.

BAR-ON, I. Applied fracture mechanics. In: **ENGINEERED materials handbook: ceramics and glasses**. USA: ASM International, 1991. v. 4, section 9, p. 645-651.

BARSOUM, M. W. Mechanical properties: fast fracture. In: _____. **Fundamentals of ceramics**. London: IoP Publishing, 2003a. p. 356–399 (Serie in materials science and engineering).

BARSOUM, M. W. Sintering and Grain Growth. In: _____. **Fundamentals of ceramics**. London: IoP Publishing, 2003b. p. 304 (Serie in materials science and engineering).

BARSOUM, M. W. Thermal properties. In: _____. **Fundamentals of ceramics**. London: IoP Publishing, 2003c. p. 442–464 (Serie in materials science and engineering).

BARSOUM, M. W. Effect of chemical forces on physical properties. In: _____. **Fundamentals of ceramics**. London: IoP Publishing, 2003d. p. 88–109 (Serie in materials science and engineering).

BASF CORPORATION. Lupasol sk polyethylenimine. **Technical Bulletin**. New Jersey, USA, 2005.

Disponível em: <http://www.basf.com/performancechemical/pdfs/Lupasol_SK.pdf>.

Acesso em: 28 jul. 2006.

BASF AKTIENGESELLSCHAFT. Lupasol product range. **Technical Information**, Ludwigshafen, Germany 1996.

Disponível em: <<http://www.basf.com/businesses/coatcolor/printingink/pdfs/lupasol/lupasol%20web/lupasol%20ag.pdf>>.

Acesso em: 28 jul. 2006.

BELTRÃO, M. S. da S. **Sinterização em estado sólido do carbetto de silício em presença de carbetto de boro, carbono e zircônia**. 2005. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BEHRING, J. L. et al. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da cmc de surfactantes no ensino da química. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 492-495, maio./jun. 2004.

BEREZOWSKI, L. R; MOURA NETO, C. de; MELLO F. C. L. de. Avaliação da resistência mecânica de cerâmicas à base de carbetto de silício. In: VIII ENCONTRO DE

INICIAÇÃO CIENTÍFICA, e PÓS-GRADUAÇÃO do ITA, 2002. São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2002. p. 31-36.

BERRY, J. P. Some kinetic considerations of the Griffith criterion for fracture I. **Journal of the mechanics and physics of solids**, v. 8, n. 3, p. 194-206, aug. 1960a.

BERRY, J. P. Some kinetic considerations of the Griffith criterion for fracture II. **Journal of the mechanics and physics of solids**, v. 8, n. 3, p. 207-216, aug. 1960b.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. Proteínas e aminoácidos. In: _____. **Introdução à química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. p. 71-108.

BOWDEN, M. E. Electrochemistry and electrochemical industries. In: _____. **Chemical achievers. The human face of the chemical sciences**. 1 ed. Philadelphia: Chemical Heritage Foundation, 1997, cap. 3, p.38.

BRAGA, W. F. **Método integral e de analogia elétrica para a solução de transferência de calor unidimensional de sólido com ablação**. 2002. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CALLISTER, W. D. Estruturas e propriedades das cerâmicas. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002a, p. 265-287.

CALLISTER, W. D. Aplicações e processamento das cerâmicas. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002b, p. 292-300.

CALLISTER, W. D. Seleção de materiais e considerações de projeto. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002c, p. 500-524.

CALLISTER, W. D. Discordâncias e mecanismos de aumento de resistência. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002d, p. 116-126.

CALLISTER, W. D. Propriedades térmicas. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002e, p. 449-459.

CAMPOS, E. de. **Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais**. 2001. 170f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2001.

CASQUÍMICA PRIDUTOS QUÍMICOS LTDA. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos**. 2008, 7p.

Disponível em: <<http://www.Casquímica.com.br>>.

Acesso em: 17 set. 2009.

CHIANG, Y. M. et al. Microstructure. In: _____. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: Willey Inc., 1997, cap. 5, p. 351-513.

CONSENTINO, P. A. de S. L. **Efeito de carbeto metálicos na sinterização do carbetto de boro por prensagem a quente**. 2006. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura dos refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 312, p. 1-20, out./dez. 2003.

Disponível em:

<<http://www.scielo.br/scielo>>. Acesso em: 20 set. 2006.

DAHOTRE, B. N.; KADOLKA P.; SHAH, S. Refractory ceramic coatings: processes, systems and wettability/adhesion. **Surface and Interface Analysis**, v. 31, n. 7, p. 659-672, 2001.

DENVER RESINAS. Denvercrl bio 300. **Boletim técnico**, 2004.

Disponível em:

<<http://www.denverespecialidades.com.br/dtshets/resinas/tintasespessantesp.pdf>>

Acesso em: 06 jun. 2005.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems (review). **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 1, p. 25-39, Jan. 2003.

DOREMUS, R. H. Introduction. In: _____. **Glass science**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994, cap. 1, p. 1-12.

DOWLING, N. E. Fracture of cracked members. In: _____. **Mechanical behavior of materials**. 3rd. ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2007, cap. 8, p. 312-390.

DUTRA, R. S.; PONTES, L. R. de A. Obtenção de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 308, p. 223-230, out./nov./ dez. 2002.

FERREIRA, O. P. et al. Ecomateriais: Desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 464-467, mar./abr. 2007.

FERRO-CERAMIC GRINDING INC. **Ceramic properties tables**, 2005.

Disponível em:<[http:// www.ferroc ceramic.com/corning_table.htm](http://www.ferroc ceramic.com/corning_table.htm)>

Acesso em: 01 fev. 2010.

FLORIAN, M. et al. Compósitos SiC_f/SiC utilizados em sistemas de proteção térmica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, n. 319, p. 280-284, jul/set. 2005.

FONTANELLA, C. A. **Recobrimentos hidrofóbicos para uso em isoladores porcelânicos de alta tensão**. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FOUST, A. S. et al. Simultaneous heat and mass transfer II: drying. In: _____. **Principles of unit operations**. New YORK: John Wiley, 1960, cap. 18, p. 320-351.

FUJITA, H. et al. Contribuição ao estudo da retificação abrasiva de materiais cerâmicos. **Cerâmica**, São Paulo, v.52, n. 324, p. 269-275, out./dez. 2006.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. de. Ensaio de compressão. In: _____. **Ensaaios de materiais**. São Paulo: LTC, 2000a, cap. 3, p. 46-64.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. de. Ensaaios de tração. In: _____. **Ensaaios de materiais**. São Paulo: LTC, 2000b, cap. 2, p. 1-45.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. de. Ensaio de flexão. In: _____. **Ensaaios de materiais**. São Paulo: LTC, 2000c, cap. 6, p. 102-117.

GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas à base de SiC: Al₂O₃: Y₂O₃ com adição de polímeros precursores. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 110-119, jan./mar. 2008.

GOMES, F. A. A. **Estudo analítico/numérico do problema de ablação em corpos rombudos com simetria axial**. 2006. 144f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

GOUVÊA D.; MURAD, B. B. S. Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de Al_2O_3 ou SnO_2 com dispersantes comerciais. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 47 n. 301, p. 51-52, 2001.

GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, series A, London, v. 221, p. 163-198, oct.1921.

GUEDES, U. T.; SOUZA. M. L.de O; KUGA, K. K. Reentrada atmosférica. In: WINTER O. C.; PRADO, A. F. B. de A. **A conquista do espaço; do Sputnik à missão centenário**. São Paulo: Livraria da física, 2007, v. 1, cap. 8, p. 241-268.

HASSELMAN, D. P. H. Unified theory of thermal shock – fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, New Jersey, v. 52, n. 11, p. 600-604, 1969.

HAYASHI, K.; ASO, S.; TANI, Y. Numerical study of thermal protection system by opposing jet. In: _____. AIAA AEROSPACE SCIENCE MEETING AND EXHIBIT, 43. 2005, Reno, USA. **American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc.** (AIAA), jan., 2005.

HEIM, A. et al. The effect of wetting parameters on mechanical strength of granulated material. **Physicochemical problems of mineral processing**, Poland, v. 40, p. 237-245, 2006.

HOTZA, D. **Sinterização**: processamento de materiais cerâmicos. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. Curso ministrado na disciplina Processos de Engenharia de Materiais 1.

Disponível em:

<http://www.materiais.ufsc.br/disciplinas/EQA5741/Aulas/PEMI_1%20sinterização>.

Acesso em: 21 dez. 2004.

HOWSTUFFWORKS. **Como funcionava a espaçonave Apollo**, 2009.

Disponível em: <<http://ciencia.hsw.uol.com.br/espaconave-apollo8.htm>>

Acesso em: 05 jan. 2010.

HWANG, M. K. **Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras**. 2006. 124f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Introdução. In: _____. **Transferência de calor e de massa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. cap.1, p.1.

ISHIZAKI, K.; KOMARNENI, S.; NANKO, M. Introduction. In: _____. **Porous materials**: process technology and applications. Great Britain: Kluwer Academic Publishers, 1998a. cap. 1, p. 1-5.

ISHIZAKI, K.; KOMARNENI, S.; NANKO, M. Sintering mechanisms and advanced sintering methods for porous materials. In: _____. **Porous materials**: process technology and applications. Great Britain: Kluwer Academic Publishers, 1998b. cap. 3, p. 38-66.

ISHIZAKI, K.; KOMARNENI, S.; NANKO, M. Properties and evaluation techniques for porous materials. In: _____. **Porous materials: process technology and applications**. Great Britain: Kluwer Academic Publishers, 1998c. cap. 6, p. 203-224.

IZHEVSKYI, V. A. et al. Review article: silicon carbide – structure, properties and processing. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v.46, n.297, p.4-14, jan./feb./mar. 2000a.

IZHEVSKYI, V. A. et al. Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring. **Materials Research**, São Carlos, v. 3 n. 4, p. 131-138, 2000b.

KAPLAN, R.; BERMUDEZ, V. M. Surface structure and metallization of SiC. In: Harris G. L. (Ed.) **Properties of silicon carbide**. Materials Science Research Center of Excellence. London: INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1995. cap.5, p. 101-129.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Thermal and compositional stresses. In: _____. **Introduction to ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976a. p. 816-846.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Grain growth, sintering and vitrification. In: _____. **Introduction to ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976b. p. 448-507.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Thermal properties. In: _____. **Introduction to ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976c. p. 583-644.

KRUIF, C. G. de; TUINIER, R. Polysaccharide protein interactions. **Food Hydrocolloids**. Utrecht, v.15, n. 4-6, p.555-563, July 2001.

KUROKAWA, F. Y. **Estudo híbrido analítico/numérico da equação de difusão bidimensional em sólidos com proteção térmica ablativa**. 2003. 157f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2003.

LEE, S. G. et al. Effect of sintering-additive composition on fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC ceramics. **Journal of Materials Science Letters**. v. 20, p. 143-146, 2001.

LEWIS, J. Colloidal processing of ceramics. **Journal of American Ceramic Society**. v. 83, n. 10, p. 2341-2359, Oct. 2000.

LUIKOV, A. V. Basic properties of capillary-porous bodies. In: _____. **Heat and mass transfer in capillary-porous bodies**. Frankfurt: Pergamon Press, 1966. cap. 5, p. 191-232.

LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. Processing of porous ceramics by “Starch Consolidation”. **Journal of European Ceramic Society**. v. 18, p. 131-140, 1998.

MANSiC 3C. **Carboneto de silício**, 2007

Disponível em: <http://www.mansic.eu/html/Mansic_for_all_pt.htm>.

Acesso em: 04 jun., 2008.

MARINS, E. M. **Desenvolvimento e estudo da viabilidade da utilização de cerâmicas de SiC, conformadas com amido, em propulsores de satélite**. 2003. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2003.

MARINS, E. M. **Otimização e caracterização microestrutural de cerâmica de carbetto de silício obtidas com material nacional para uso em blindagem balística.** 2008. 102f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

McCLEMENTS, D. J. Non-covalent interactions between proteins and polysaccharides. **Biotechnology Advances.** v.24, n. 6, p.621-625,Nov./Dec. 2006.

MENDES, S. E. da S. **Estudo experimental de concreto de alto desempenho utilizando agregados graúdos disponíveis na região metropolitana de Curitiba.** 2002. 163f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

MOYERS, C. G.; BALDWIN, G. W. Psychrometry, evaporative cooling and solids drying. In: PERRY, R. H.; GEEN, D. W. **Perry's chemical engineer's handbook.** 7nd. ed. New York: McGraw-Hill ,cap. 12, p. 25-33, 1997.

MULLA, M. A.; KRISTIC, V. D. Pressureless sintering of β -SiC with Al_2O_3 additions. **Journal of Materials Science.** v.29, p. 934-938, 1994.

MUNZ, D.; FETT, T. Determination of strength. In: _____. **Ceramics:** mechanical properties, failure behavior, materials selection. Germany: Springer-Verlag, 2001a. p. 125-136.

MUNZ, D.; FETT, T. Physical properties. In: _____. **Ceramics:** mechanical properties, failure behavior, materials selection. Germany: Springer-Verlag, 2001b. p. 10-17.

MUNZ, D.; FETT, T. Thermal shock behavior. In: _____. **Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection.** Germany: Springer-Verlag, 2001c. p. 203-222.

NASCIMENTO, R. M. do; MARTINELLI, A. E.; BUSCHINELLI, A. J. A. Review article: recent advances in metal-ceramic brazing. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 312, p. 178-198, out./dez. 2003.

NAVARRO, J. M. F. El estado vítreo y la estructura de los vidrios. In: _____. **El vidrio.** 3 ed. Madri: Artegraf, 2003a, p. 49-103.

NAVARRO, J. M. F. Matérias primas para la fabricación de vidrio. In: _____. **El vidrio.** 3 ed. Madri: Artegraf, 2003b, p. 129-150.

NAVARRO, J. M. F. Vidrios y productos especiales de vidrio. In: _____. **El vidrio.** 3 ed. Madri: Artegraf, 2003c, p. 557-604.

NORTON, F. H. Barbotinas. In: _____. **Introdução a tecnologia cerâmica.** São Paulo: Edgard Blucher, 1973a. p. 121-130.

NORTON, F. H. Estado vítreo. In: _____. **Introdução a tecnologia cerâmica.** São Paulo: Edgard Blucher, 1973b. p. 201-210.

NORTON, F. H. Vidros. In: _____. **Introdução a tecnologia cerâmica.** São Paulo: Edgard Blucher, 1973c. p. 211-227.

OLIVEIRA JUNIOR, A. B. de. **Estudo da transferência de calor e massa no processo de secagem em leito vidro-fluidizado.** 2003. 202f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

OLIVEIRA, I. R. de. et al. Introdução. In: _____. **Dispersão e empacotamento de partículas**: princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo Arte, 2000. p. 1-7.

OLIVEIRA, L. S. de. **Cinética de secagem**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2009, 6 p. Apostilha ministrada na disciplina secagem industrial.

Disponível em: <http://www.demec.ufmg.br/disciplina/eng032/aula_04.pdf>.

Acesso em: 10 dez. 2009.

ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas parte III: mecanismo de estabilização de suspensões com alumina. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 43, n. 281/282, p. 112 – 113, 1997b.

ORTEGA, F. S. et al. Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 23, 2003a, p. 75-80.

ORTEGA, F. S. et al. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 309, p. 1-5, Jan./Mar. 2003b.

OSWALDO CRUZ QUÍMICA LTDA. Álcool polivinílico. **Catálogo de produtos**, 2003.

Disponível em:

<<http://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Álcool%20polivinílico2003.pdf>>.

Acesso em: 03 jun., 2009.

PACHECO, C. R. F. **Conceitos básicos de secagem**. In: _____. Universidade de São Paulo, 2002, 13 p. Apostilha ministrada no curso de especialização em papel e celulose.

Disponível em:

<http://www.poli.usp.br/d/pqi2530/alimentos/pacheco_secagem_cap_1.pdf>.

Acesso em: 12 nov., 2007.

PADILHA, A. F. Os metais de engenharia. In: _____. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997a. p. 16.

PADILHA, A. F. Propriedades térmicas. In: _____. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997b. p. 289-302.

PAMPUCH, R. Ceramic science and technology facing changing paradigms. **Journal of the European Ceramic Society**, Great Britain, v.18, n.8, p. 994-995, aug., 1998.

PERES, P. I. S. et al. Determinação do lote mínimo em ensaios de compressão diametral. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, 3., 2003. Recife. **Anais...** Recife: SBM, 2003.

PFAENDER, H. G. Special glasses and their uses. In: _____. **Schott guide to glass**. 2nd.ed. Great Britain: Chapman & Hall, 1996, p.121-188.

PIORINO NETO, F. **Estudo do ensaio de anel em compressão diametral para caracterização de cerâmicas em temperaturas ambiente e elevadas**. 2000. 162f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química, Lorena, 2000.

PIORINO NETO, F. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 1990. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

PITT, K. G.; NEWTON, J. M.; STANLEY, P. Tensile fracture of doubly-convex cylindrical discs under diametral loading. **Journal of Materials Science**. v. 23, n.8, p. 2723-2728, aug. 1998.

RAHAMAN, M. N. Powder consolidation and forming of ceramics. In: ____ **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. USA: CRC Press, 2003a. cap. 6, p. 405-409.

RAHAMAN, M. N. Liquid-phase sintering. In: ____ **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. USA: CRC Press, 2003b. cap. 10, p. 620-687.

RIBEIRO, S.; KELLY, C. A.; STRECKER, K. Sinterização de carbetos de silício via fase líquida: efeito da temperatura na microestrutura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCeram, 2001. p. 801-812.

RICE, W. R. Microstructure dependence of mechanical behavior of ceramics. In: ____ **Treatise on materials science technology: properties and microstructure**. New York: R. K. Maccrone, 1997. v. 11, p. 199-381.

RICHERSON, D. W. Powder processing. In: ____ **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 3rd ed. New York: Taylor & Francis, 2006a. p. 374-375.

RICHERSON, D. W. Applications: engineering with ceramics. In: ____ **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 3rd ed. New York: Taylor & Francis, 2006b. p. 22-87.

RICHERSON, D. W. Shape-forming processes. In: ____ **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 3rd ed. New York: Taylor & Francis, 2006c. p. 371-476.

RICHERSON, D. W. Densification. In: ____ **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 3rd ed. New York: Taylor & Francis, 2006d. p. 277-527.

RICHERSON, D. W. Mechanical behavior and measurement. In: ____ **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 3rd. ed. New York: Taylor & Francis, 2006e. p. 212-214.

RICHERSON, D. W. Physical and thermal behavior. In: ____ **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 3rd. ed. New York: Taylor & Francis, 2006f. p. 183-209.

RILEY, W. C.; RICHARDSON, J. H. The relationship of physical properties, microstructure and fabrication. In: ____ **Modern ceramics: some principles and concepts**. California: John Wiley & Sons, 1965. cap. 7, p. 177-186.

RODRIGUES, J. A. et al. Relação entre porosidade e os módulos elásticos de esponjas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, São Paulo, v. 50, n. 315, p. 209-216, jul./set. 2004.

ROUIMI, S. et al. Foam stability and interfacial properties of milk protein-surfactant systems. **Food Hydrocolloids**. v. 19, n. 3, p. 467-478, 2005.

RUDNICK A.; HUNTER, A. R; HOLDEN, F. C. An analysis of the diametral-compression test. **Materials Research and Standards**, Philadelphia, v. 3, n. 4, p. 283-289, Apr. 1963.

RUSANOV, A. I. Thermodynamics of solid surfaces. **Surface Science Reports**. v. 23, n. 6-8, p. 173-247, 1996.

SALVADOR, I. I. **Determinação experimental do fluxo térmico em um corpo rombudo em regime hipersônico com adição de energia à montante**. 2005. 144f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão) – Instituto nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos campos, 2005.

SALVINI, V. R. **Propriedades termomecânicas de refratários no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$** . 1995. 184f. Dissertação (Mestrado na Área Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Choque térmico em filtros cerâmicos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 305, p. 22-28, jan./fev./mar., 2002.

SANTANA, J. G. A. et al. Featuring of TiO_2 ceramic formed by commercial protein in different gelling conditions In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA DE MATERIAIS, 3. BRAZILIAN MRS MEETING, 2004, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SBPMat, 2004. p. 360-360.

SANTANA, J. G. A. **Estudo e desenvolvimento de cerâmicas porosas de dióxido de titânio aditivadas com proteínas de soja**. 2005. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2005.

SANTANA, J. G. A. et al. Effect of different solid amounts in the physical and microscopical properties of SiC porous ceramics. **Materials Science Forum**, Switzerland, v. 591/593, p. 668-690, jul. 2008a.

SANTANA, J. G. A. et al. Propriedades das cerâmicas de dióxido de titânio consolidadas com polissacarídeos e proteínas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 52., 2008, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCeram, 2008b.

SANTOS, F. de P. **Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para utilização como biomaterial**. 2002. 119f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2002.

SANTOS, D. M. dos. **Contribuição ao desenvolvimento de processos químicos incentivados por microondas para pré-descarte do resíduo sólido de tratamentos por lodo ativado**. 2007. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2007.

SANTOS, M. A. P. dos; COSTA, C. A. Efeito da zircônia na sinterização de SiC com adições de Al_2O_3 e Y_2O_3 . **Cerâmica**, São Paulo. v. 52, n. 323, p. 180-183, jul./set. 2006.

SCHEIDEGGER, A. E. Hydrostatics in porous media. In: ____ **The physics of flow through porous media**. 2nd ed. Toronto: Ed. University of Toronto Press, 1960. cap. 3, p. 45-66.

SCHERER, G. W. Theory of drying: **Journal of American Ceramic Society**, Massachusetts, v.73, n. 1, p. 3-14, jan.1990.

SENE, F. F. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfato de bário e potássio para aplicação como matriz hospedeira de íons de terras raras**. 2002. 112f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.

SERPA, E. de S. N. **Obtenção de fritas cerâmicas a partir de resíduo refratário proveniente do setor metalúrgico**. 2007. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SHACKELFORD, J. F. Ceramics and glasses. In: _____. **Introduction to materials science for engineers**. 4th ed., New Jersey: Prentice-Hall, 1996. p. 309-349.

SHAFFER, P. T. B. Engineering properties of carbides. In: _____. **Engineered materials handbook: ceramics and glasses**. USA: ASM International, 1991. v.4, p. 804-808.

SHAW, D. J. Interfaces líquido-gás e líquido-líquido. In: _____. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975a. p. 42-44.

SHAW, D. J. A interface sólido-líquido. In: _____. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975b. p. 90-93.

SHAW, D. J. Emulsões e espumas. In: _____. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975c. p. 158-167.

SHEROOD, T. K. The drying of solids III. Mechanism of the drying of pulp and paper. **Industrial and engineering chemistry**, v.22, n. 2, p. 132-136, 1930.

SILVA, F. de A. **Aplicação das técnicas de processamento digital de imagens na caracterização de materiais**. 1996. 256f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

SILVA, C. E. R. da.. **Processamento de carbetos de silício ligado por reação**. 2008. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008a.

SILVA, A. G. P. da. **Sinterização**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008b, 30p. Apostilha.

Disponível em: <<http://www.e-agps.info/angelus/doindice/sinterizacao/sinterizacao.pdf>>.

Acesso em: 18 mar. 2009.

SILVA, A. G. P. da; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação, **Revista Cerâmica**, São Paulo. v. 44, n. 289, p. 171-176, set./out. 1998.

SOUZA, S. A. Ensaio de dobramento e flexão. In: _____. **Ensaio mecânico de materiais metálicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1982, p. 138-149.

SROLOVITZ, D. J.; DAVIS, S. H. Do stresses modify wetting angles? **Acta Materialia**. v. 49, n. 6, p. 1005-1007, 2001.

STANLEY, P. Mechanical strength testing of compacted powders. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 227, n. 1-2, p. 27-38, Oct. 2001.

STUDART, A. R. et al. Processing routes to macropores ceramics: a review. **Journal of American Ceramic Society**. v. 89, p. 1771-1789, Jun. 2006.

SUTERIO, R. **Caracterização de constantes elásticas de materiais isotrópicos por holografia óptica eletrônica combinada ao método de ressonância mecânica**. 1998. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

TAKAHASHI, M.; FUJI, M. Synthesis and fabrication of inorganic porous materials: from nanometer to millimeter size. **Kona**, n.20, p. 84-96, 2002.

TARI, G. **Advances in colloidal processing of alumina**. 1999. 127 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, Portugal, 1999.

TREIBACHER SCHLEIFMITTEL BRASIL. **Carbeto de silício**. 2004.

Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_54f.htm>.

Acesso em: 02 jun. 2008.

URSO, M. E. D.; LAWRENCE, C. J.; ADAMS, M. J. Pendular, funicular and capillary bridges: results for two dimensions. **Journal of Colloidal and Interface Science**, v. 220. p. 42-56, 1999.

Disponível em: <<http://www.ideallibrary.com>>.

Acesso em: 02 set., 2007.

VAN VLACK, L. H. Produtos cerâmicos: conformação. In: _____. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973a. p. 211-241.

VAN VLACK, L. H. Produtos cerâmicos: tratamentos térmicos. In: _____. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973b. p. 255-259.

VAN VLACK, L. H. Propriedades mecânicas e aplicações. In: _____. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973c. p. 109-129.

VAN VLACK, L. H. Propriedades térmicas e comportamento em temperaturas elevadas. In: _____. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973d. p. 130-155.

VAN VLACK, L. H. Materiais polifásicos: microestruturas e propriedades. In: _____. **Princípios de ciências e tecnologia dos materiais**. 2.ed. Rio de Janeiro: Campos, 1988. p. 406-415.

VIEIRA, H. **Avaliação da cristalização e durabilidade química de vidros niobofosfatos visando a imobilização de rejeitos radioativos**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

VOLZ, E. et al. Electrical and thermal conductivity of liquid phase sintered SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10, p. 2089-2093, 2001.

YAN, M. F. Solid-state sintering. In: **Engineered materials handbook: ceramics and glasses**. Ohio: ASM, 1991. v. 4, p. 270-284.

YOSHIMURA, H. N. et al. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza, **Cerâmica**, São Paulo. v. 51, n. 319, p. 239-251, jul./set. 2005.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE JUNIOR, A. R.. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução. **Cerâmica**, São Paulo, v. 37, n. 247, p. 7-16, 1991.