

ELEASAR MARTINS MARINS

OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
CERÂMICAS DE CARBETO DE SILÍCIO OBTIDAS COM MATERIAL
NACIONAL PARA USO EM BLINDAGEM BALÍSTICA

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
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos
Co - Orientador: Prof. Dr. Demétrio Bastos Netto

Guaratinguetá

2008

M339o	Marins, Eleasar Martins Otimização e caracterização microestrutural de cerâmicas de carbetto de silício obtidas com material nacional para uso em blindagem balística / Eleasar Martins Marins.- Guaratinguetá : [s.n.], 2008 102 f.: il. Bibliografia: f. 96-102 Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2008 Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos Co-orientador: Prof. Dr. Demétrio Bastos Netto 1. Cerâmica – Propriedades mecânicas I. Título 666.3 CDU
-------	---

DADOS CURRICULARES

ELEASAR MARTINS MARINS

NASCIMENTO 22. 06. 1962 – GUARATINGUETÁ, S. P.

FILIAÇÃO Eleasar Marins
 Antonia Martins Marins

1991/1996 Graduação em Licenciatura em Física
 UNESP - Guaratinguetá

2001/2003 Mestrado em Engenharia Mecânica
 UNESP – Guaratinguetá

A minha Mãe, “*Dona Toninha*” pelo exemplo otimista de vida, e ao meu filho, “*Eli*” pelo companheirismo e incentivo sempre presentes, nos momentos difíceis deste trabalho.

E a memória de meu pai, “*Sr. Marins*” que sempre me incentivou a confiar em mim e nunca desistir

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, inteligência suprema e causa primária de todas as coisas, pela vida, pelas oportunidades oferecidas e pelos familiares e amigos.

Ao meu orientador e amigo de longa data, Prof. Dr. Elson de Campos, pelo grande incentivo, infinita paciência e disposição e pela orientação sempre presente, o que foi de vital importância na realização desse trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Demétrio Bastos Netto, pela confiança e pelos conselhos.

Ao tecnólogo Domingos Hasman Neto, pela boa vontade, prestatividade, excelente qualidade dos serviços e principalmente pelo bom humor, tão difíceis de se encontrar hoje em dia.

Ao amigo Prof. Dr. Emerson Ferreira de Lucena pela amizade, pelo apoio e sugestões nos momentos certos, companheiro de trabalho e de estudo, pelo auxílio na microscopia óptica.

Ao amigo Prof. Dr. Marco Aurélio pelo incentivo e pelos conselhos.

Ao saudoso amigo Prof. Dr. Flávio de Paula Santos (*in memoriam*) pela amizade fiel e pelos conselhos sempre sensatos.

Aos professores e funcionários do DMT-FEG pela cordialidade e pelo apoio fornecido.

Ao Prof. Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo, pelas sugestões, pelo apoio em fases cruciais desse trabalho e principalmente pelo fornecimento da matéria prima e a possibilidade do uso das facilidades nos laboratórios contatos na AMR-CTA, pois sem esse apoio esse trabalho não seria possível.

Ao engenheiro Rogério Duque Gonçalves pelas imagens no MEV, e aos técnicos: João Bernardes de Oliveira, João Batista Rodrigues e Fábio Rogério de Oliveira Moraes pelo trabalho de prensagem isostática, teste de microdureza e testes de flexão por quatro pontos respectivamente. E também aos demais funcionários do AMR-CTA que mesmo sem o meu conhecimento, colaboraram com esse trabalho.

Aos amigos do LCP-INPE/Grupo de Catálise, Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, Dra. Marisa Aparecida Zacharias, engenheira Sayri Okamoto e técnica Maria Aparecida de Fátima Silva, pelas análises realizadas no INPE Cachoeira Paulista, principalmente pela prestatividade oferecida.

À minha esposa Eneida pelo companheirismo de muitos anos, pela paciência em relação à minha ausência física ou mental, durante a realização desta pesquisa.

Ao Sr. Francisco Moreira da Silva e D. Maria do Carmo Reis da Silva pela preocupação e pelas orações.

Agradeço também às instituições envolvidas nesse trabalho:

- UNESP – Campus de Guaratinguetá, Departamento de Materiais e Seção de Pós Graduação, que muito ajudaram a boa realização deste trabalho de pesquisa;
- CTA – AMR pelo fornecimento da matéria prima e pela realização de várias etapas de fabricação e de ensaios imprescindíveis para este trabalho;
- INPE – LCP pela realização de alguns ensaios que foram muito importantes para esse trabalho;
- EEAR – STE pelo apoio dado por diversas chefias desde o início até o final dessa pesquisa.

“There's always a bigger fish.”

Qui-Gon Jinn

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

RESUMO

Armas de fogo têm sido usadas em períodos difíceis da história, nos quais conflitos entre países têm ocorrido, ou no cotidiano cada vez mais violento das grandes cidades. Neste sentido, a blindagem de veículos, aeronaves e de pessoas é uma necessidade cada vez maior. Das cerâmicas utilizadas para esse fim, o carbeto de silício tem um excelente desempenho devido à alta dureza e baixa densidade. O objetivo desse trabalho é otimizar a manufatura de cerâmicas de carbeto de silício feitas de matéria prima nacional, caracterizá-las tanto quanto comparar suas características com aquelas de material importado, visando sua aplicação em blindagem balística pessoal ou de veículos leves, a fim de proporcionar independência tecnológica nessa área. Foram confeccionadas cerâmicas de carbeto de silício de dois tipos de pós: um nacional - Microservice e importado - H. C. Starck. As cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial, seguida de prensagem isostática e sinterização com fase líquida, utilizando YAG como aditivo de sinterização. A caracterização das cerâmicas foi formada por: ensaios de flexão por quatro pontos, medidas de densidade, testes de dureza e ceramografia. As cerâmicas confeccionadas com o SiC H. C. Starck apresentaram maior densidade e maior resistência mecânica do que as demais. Enquanto que, as amostras nas quais o SiC da Microservice associado a 10% de YAG como aditivo foi usado, demonstraram a mais alta homogeneidade e valores de resistência mecânica e dureza os mais próximos aos valores daquelas feitas com matéria-prima importada. Esses resultados mostram que é possível usar cerâmicas feitas com o SiC nacional para propósitos de blindagem balística.

PALAVRAS-CHAVE: SiC, carbeto de silício, fase líquida, YAG, propriedades mecânicas,

MARINS, E. M. **Optimization and microstructural analysis of silicon carbide ceramics obtained from Brazilian sources for ballistic armor application.** 2008. 102 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

ABSTRACT

Firearms have been used either in hard periods of history, in which conflicts between countries have occurred, or in the everyday life of the large cities, which are more and more violent. Thus, the protection of vehicles, aircraft and people is an increasing need. Among ceramics used for this purpose, silicon carbide has an excellent performance due to its high hardness and low density. The goal of this work is to optimize the manufacture of the silicon carbide ceramics made from Brazilian raw-materials, characterize them as well as to compare their characteristics with those from imported raw-material, aiming their application in personnel or in light vehicles armor to provide technological independence in this field. Silicon carbide ceramics were made of two kinds of powders: Brazilian - Microservice and imported - H. C. Starck. The ceramics were shaped by uniaxial pressing, followed by isostatic pressing, and liquid phase sintering, using YAG as an sintering additive. The characterization of the ceramics was consisted of the four-point flexural tests, measurements of density, hardness tests, and ceramography. The ceramics made of SIC H. C. Starck presented higher density and higher mechanical resistance than the others. While the samples of ceramics, in which the SIC of Microservice and a 10-percent of YAG as an additive was used, presented the highest homogeneity and mechanical resistance and hardness values closest to the values from those made of imported raw-materials. These results show it is possible to use ceramics, made of Brazilian sources for ballistic armor purposes.

KEYWORDS: SiC, silicon carbide, liquid phase, YAG, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Armadura romana	27
Figura 2	– Armaduras de Samurais	28
Figura 3	– Armaduras de cavaleiros medievais	29
Figura 4	– Blindado da Primeira Guerra mundial	29
Figura 5	– Blindados modernos	29
Figura 6	– Proteção para tripulantes de bombardeiros da segunda guerra mundial	30
Figura 7	– Uniformes modernos com blindagem pessoal usando novos materiais	31
Figura 8	– Efeito do impacto de um projétil em uma placa metálica (a) e em uma blindagem cerâmica (b)	32
Figura 9	– Impacto de um projétil em uma blindagem cerâmica, fotografia de alta velocidade	32
Figura 10	– Representação da unidade básica de carbetto de silício	34
Figura 11	– Microscopia Eletrônica de Varredura (1000x) de um cerâmica de SiC sinterizada a 1950 °C sem adição de aditivos	36
Figura 12	– Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos	37
Figura 13	– Caminhos da difusão durante a sinterização por fase sólida	40
Figura 14	– Sinterização por fase sólida: Estágios e microestrutura	41

Figura 15	– Crescimento dos grãos: normal (a), e anormal (b)	41
Figura 16	– Papel da densificação durante a Sinterização com Fase Líquida como uma função das fases de: rearranjo, solução-precipitação e a fase final de remoção de poros	43
Figura 17	– Fragmentação das partículas durante a penetração do líquido	44
Figura 18	– Densidade relativa (a) e Resistência mecânica (b) do SiC- Al_2O_3 em função do tempo de sinterização	47
Figura 19	– Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 indicando a proporção utilizada neste trabalho (70/30)	49
Figura 20	– Micrografia do pó de SiC H. C. Starck BF - 12	54
Figura 21	– Micrografia do pó de Y_2O_3 H. C. Starck Grade - C	55
Figura 22	– Distribuição granulométrica dos pós de SiC H. C. Starck BF-12 e Microservice	57
Figura 23	– Distribuição granulométrica dos pós de Al_2O_3 e de Y_2O_3	57
Figura 24	– Difratoograma de Raios X do pó de SiC H. C. Starck BF- 12	59
Figura 25	– Difratoograma de Raios X do pó de SiC Microservice	59
Figura 26	– Micrografia por microscopia eletrônica de varredura do pó de SiC H. C. Starck BF- 12	60
Figura 27	– Micrografia por microscopia eletrônica de varredura do pó de SiC Microservice	60
Figura 28	– Seqüência de ações para a confecção dos corpos-de-prova utilizados neste trabalho	61
Figura 29	– Molde e esquema de funcionamento da prensagem uniaxial	63

Figura 30	– Molde utilizado para prensagem uniaxial	63
Figura 31	– (a) Molde e esquema de funcionamento da prensagem isostática, (b) Prensa utilizada para prensagem isostática AMR – CTA	64
Figura 32	– Forno tubular de grafite AMR – CTA	65
Figura 33	– Esquema para o teste de flexão por quatro pontos	69
Figura 34	– (a) Suporte para alinhamento da amostra nos ensaios de flexão por 4 pontos, (b) Amostra pronta para o ensaio de flexão por 4 pontos	69
Figura 35	– Máquina de ensaios utilizada nos ensaios de flexão por 4 pontos AMR – CTA	69
Figura 36	– Formato do penetrador do ensaio de dureza Vickers	70
Figura 37	– Equipamento utilizado no ensaio de dureza Vickers e detalhe do penetrador	70
Figura 38	Microscópio Nikon modelo Epiphot 200 - câmera digital Axio Cam 1CC3 Zeiss - LAIMAT-UNESP – Guaratinguetá	73
Figura 39	Microscópio Eletrônico de Varredura modelo LEICA S430i, - AMR-CTA.	74
Figura 40	– Comparação entre os corpos-de-prova a verde e sinterizados	75
Figura 41	– Gráfico da rugosidade Ra em função do material do corpo-de-prova	77
Figura 42	– Valores obtidos pelo Método de Arquimedes	78
Figura 43	– Mosaico de fotografias e microscopias dos corpos-de-prova	79
Figura 44	– Diagramas de Weibull para os corpos-de-prova ensaiados	80

Figura 45	– Resultados dos ensaios de microdureza Vickers	81
Figura 46	– Mapa de elevações, SiC H. C. Starck + 7,6 % YAG e a região na qual foi realizada a reconstrução a partir do foco.	82
Figura 47	– (a) Reconstrução a partir do foco na região em destaque, SiC H. C. Starck + 7,6 % YAG e (b) Histograma do mapa de elevações	82
Figura 48	– Mapa de elevações, SiC Microservice + 10 % YAG e a região na qual foi realizada a reconstrução a partir do foco.	83
Figura 49	– (a) Reconstrução a partir do foco na região em destaque, SiC Microservice + 10 % YAG e (b) Histograma do mapa de elevações	83
Figura 50	– Imagem de microscopia óptica, cerâmica de SiC na qual será calculada a fração porosa e seu relativo histograma	84
Figura 51	– Imagem de microscopia óptica, cerâmica de SiC transformada em dois níveis, nesse caso, as áreas em preto representam os poros	85
Figura 52	– Microscopia eletrônica, cerâmica de SiC H. C. Starck + 7,6 % YAG	86
Figura 53	– Microscopia eletrônica, cerâmica de SiC Microservice + 5 % YAG	86
Figura 54	– Microscopia eletrônica, cerâmica de SiC Microservice + 7,6 % YAG	87
Figura 55	– Microscopia eletrônica de uma cerâmica de SiC Microservice + 10 % YAG	87
Figura 56	– Microscopia óptica, cerâmica de SiC H. C. Starck + 7,6 % YAG – ampliação 200 X	88
Figura 57	– Imagens de microscopia óptica, cerâmica de SiC H. C. Starck + 7,6 % YAG – ampliação 1000 X	88
Figura 58	– Microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 5 % YAG – ampliação 200 X	89

Figura 59	– Imagens de microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 5 % YAG - ampliação 1000 X	89
Figura 60	– Microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 7,6 % YAG – ampliação 200 X	90
Figura 61	– Imagens de microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 7,6 % YAG ampliação 1000 X	90
Figura 62	– Microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 10 % YAG – ampliação 200 X	91
Figura 63	– Imagens de microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 10 % YAG ampliação 1000 X	91
Figura 64	– Comparação entre as microscopias das composições usadas	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Mecanismos que atuam no crescimento do pescoço durante a sinterização por fase sólida	40
Tabela 2	– Propriedades mecânicas das cerâmicas de SiC (BLOOR, 1994)	51
Tabela 3	– Propriedades mecânicas de cerâmicas de SiC obtidas por sinterização com fase líquida, relacionadas às condições de sinterização	52
Tabela 4	– Tamanho médio e área específica das partículas dos materiais utilizados, dados fornecidos pelos fabricantes	53
Tabela 5	Características químicas do SiC H. C. Starck	54
Tabela 6	Características físicas do SiC H. C. Starck	54
Tabela 7	Distribuição e tamanho de partículas SiC H. C. Starck	54
Tabela 8	Características químicas do Y_2O_3	55
Tabela 9	Distribuição e tamanho de partículas do Y_2O_3	55
Tabela 10	Características químicas do Al_2O_3	56
Tabela 11	Distribuição e tamanho de partículas do Al_2O_3	565
Tabela 12	– Área específica dos principais materiais utilizados	58
Tabela 13	– Contração linear média e perda de massa das cerâmicas obtidas	75
Tabela 14	– Valores de rugosidade das cerâmicas obtidas	77
Tabela 15	– Medidas obtidas pelo Método de Arquimedes	78

Tabela 16	– Resultados estatísticos dos ensaios de flexão por quatro pontos	79
Tabela 17	– Microdureza Vickers	81
Tabela 18	– Medidas de fração porosa	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMR = Divisão de Materiais

ASTM = American Society for Testing And Materials

B.E.T. = Brumauer, Emmett e Teller

cdp = corpo-de-prova

CTA = Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial

DMT = Departamento de Materiais e Tecnologia

FEG = Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

HIP = hot isostatic pressing

IAE = Instituto de Aeronáutica e Espaço

INPE = Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LAIMAT = Laboratório de Análise de Imagens de Materiais

LCP = Laboratório de Combustão e Propulsão

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura

PVal = álcool polivinílico

SEM = scanning electron microscope

UNESP = Universidade Estadual Paulista

α -SiC = Carbeto de Silício α

β -SiC = Carbeto de Silício β

LISTA DE SÍMBOLOS

σ = tensão de ruptura

σ_0 = resistência característica do material à ruptura

σ_{50} = resistência média à ruptura

Al = alumínio

Al_2O_3 = óxido de alumínio - alumina

AlN = nitreto de alumínio

Ar = argônio

b = largura da amostra

B_2O_3 = óxido de boro

B_4C = carbetto de boro

BeO = óxido de berílio

C = carbono

Ca = cálcio

CaO = óxido de cálcio

Ce = cério

Co = cobalto

Cr = cromo

d1 = diagonal do losango

d2 = diagonal do losango

Dy = disprósio

Er = érbio

Eu = európio

Fe = ferro

Fe_2O_3 = óxido de ferro

Gd = gadolínio

h = espessura da amostra

H = hidrogênio

H_2O = água

HfO_2 = óxido de háfnio

Hg = mercúrio

Ho = hólmio

Ho₂O₃ = óxido de hólmio

K = potássio

KOH = hidróxido de potássio

L = vão maior

l = vão menor

La = lantânio

Lu = lutécio

m = módulo de Weibull

Mg = magnésio

MgO = óxido de magnésio

Mi = massa imersa

Mo = molibdênio

Ms = massa seca

Mu = massa úmida

N = número de amostras

N₂ = nitrogênio gasoso

Na = sódio

Na₂O = óxido de sódio

NaCl = cloreto de sódio

NaOH = hidróxido de sódio

Nd = neodímio

Ni = níquel

P = probabilidade de ruptura

Pb = chumbo

pH = logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica

Q = carga aplicada

R_{3z} = rugosidade média do terceiro pico e vale

Ra = rugosidade média

Rt = rugosidade total

Si = silício

SiC = carbeto de silício

SiO₂ = óxido de silício - sílica

Sm = samário

Tb = térbio

Ti = titânio

Tm = túlio

W = tungstênio

Y₂O₃ = óxido de ítrio

Y₃Al₅O₁₂ = YAG - Yttrium Aluminium Garnet

YAG = Yttrium Aluminium Garnet

Yb = itérbio

UNIDADES

Å = Angstrom

cg = centigrama

cm = centímetro

g = grama

GPa = gigapascal

K = kelvin (temperatura absoluta)

kgf = quilograma-força

kgf = quilograma-força

K_{IC} = índice de tenacidade à fratura

kV = quilovolt

m = metro

mbar = milibar

mm = milímetro

MPa = megapascal

MPa = mega-pascal

N = Newton

°C = graus célcus

°C = graus celsius

Pa = pascal = N/m^2

psi = pound per square inch

rpm = rotações por minuto

s = segundo

W = watt

μm = micrometro

μg = micrograma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1	UM RESUMO HISTÓRICO SOBRE BLINDAGEM	27
2.2	O FUNCIONAMENTO DA BLINDAGEM CERÂMICA	31
2.2	O CARBETO DE SILÍCIO	33
2.3	PROCESSAMENTO CERÂMICO	37
2.3.1	Métodos de conformação	38
2.3.2	Etapas de sinterização	39
2.4	SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA	40
2.5	SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA	42
2.5.1	Rearranjo	43
2.5.2	Solução-Precipitação	45
2.5.3	Coalescência	45
2.6	ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO	46
2.6.1	Oxido de ítrio (Y_2O_3)	47
2.6.2	Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	48
2.6.3	YAG	48
2.6.4	Perda de massa durante a sinterização do SiC utilizando Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos de sinterização	49
2.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS DE SiC	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	53
3.2	CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS	53
3.2.1	Características principais, fornecidas pelos fabricantes	53
3.2.2	Distribuição granulométrica	57
3.2.3	Área específica	58

3.2.4	Difratogramas dos materiais	58
3.2.5	Micrografias dos materiais	60
3.3	CONFECÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	61
3.3.1	Composição	62
3.3.2	Misturador – Secagem - Peneiramento	62
3.3.3	Prensagem uniaxial	63
3.3.4	Prensagem isostática	64
3.3.5	Sinterização	65
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS OBTIDAS	65
3.4.1	Contração e perda de massa	65
3.4.2	Rugosidade	66
3.4.3	Densidade aparente	66
3.4.4	Resistência mecânica flexão por 4 pontos	67
3.4.5	Ensaio de Dureza	70
3.4.6	Preparação das amostras para microscopia – ataque químico	71
3.4.7	Microscopia óptica com análise computacional	71
3.4.8	Microscopia eletrônica de varredura	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1	CONTRAÇÃO E PERDA DE MASSA	75
4.2	RUGOSIDADE	77
4.3	DENSIDADE APARENTE E DENSIFICAÇÃO	78
4.4	MOSAICO PRELIMINAR DE FOTOGRAFIAS E MICROSCOPIA ÓPTICA	79
4.5	RESISTÊNCIA MECÂNICA - FLEXÃO POR 4 PONTOS	79
4.5.1	Diagramas de Weibull	80
4.6	DUREZA	81
4.7	RECONSTRUÇÃO A PARTIR DA EXTENSÃO DO FOCO	82
4.8	FRAÇÃO POROSA	84
4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	86

4.10	MICROSCOPIA ÓPTICA	88
5	CONCLUSÕES	93
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

Em toda a história da humanidade conflitos armados sempre existiram, porém, nos dias atuais um novo tipo de conflito aparece cada vez mais nos noticiários, a guerrilha urbana, que tem causado grandes transtornos e prejuízos para a sociedade, devido ao número de vítimas fatais ou que acabam incapacitadas para o trabalho.

A blindagem pessoal, de veículos ou aeronaves tornou-se necessária a fim de proteger militares, policiais e até mesmo civis contra o impacto de projéteis.

A tecnologia de blindagem balística evoluiu muito desde a antiguidade até os dias de hoje, todavia, muitos centros de pesquisa em vários países ainda estão buscando novos materiais cada vez mais eficientes para essa aplicação.

A blindagem pessoal moderna deve ser leve, eficiente e interferir o mínimo possível na mobilidade do usuário. Com esse objetivo a melhor opção, no momento, é o uso de placas cerâmicas, que devido às características específicas desses materiais têm-se obtido resultados melhores do que com a utilização de materiais metálicos.

Das cerâmicas utilizadas para esse fim, as cerâmicas de carbetto de silício têm um excelente desempenho devido à alta dureza e baixa densidade.

O conhecimento nessa área é estratégico e atual, o que justifica o investimento no estudo do desenvolvimento de cerâmicas de carbetto de silício utilizando materiais nacionais com o intuito de proporcionar independência tecnológica nessa área.

Visando a futura aplicação em blindagem balística, este trabalho teve como **objetivo principal** a obtenção de cerâmicas de carbetto de silício com matéria-prima nacional, com características similares às cerâmicas obtidas com matéria prima importada, bem como aumentar o conhecimento no uso desse material.

Com esse intuito, estabeleceram-se as seguintes metas:

- avaliar as características dos dois tipos de pós o SiC nacional - fabricante Microservice e o SiC importado - fabricante H. C. Starck;
- otimizar a composição, variando a quantidade de aditivos para obter-se a melhor relação em função das propriedades mecânicas desejadas; e

- caracterizar as cerâmicas de carbeto de silício obtidas com materiais nacionais, para verificação das suas propriedades mecânicas tendo como referência as características das cerâmicas elaboradas com material importado.

Para isso, foram confeccionadas cerâmicas de carbeto de silício (SiC) com dois tipos de pós: um de origem nacional (Microservice) e outro importado (H. C. Starck).

As cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial e prensagem isostática e sinterizadas via fase líquida utilizando YAG como aditivo de sinterização, em quatro diferentes composições.

Para caracterização mecânica e análise da microestrutura, foram realizados os seguintes ensaios:

- de flexão por 4 pontos,
- medidas de contração,
- medidas perda de massa,
- medidas de densidade e porosidade aparentes,
- medidas de rugosidade,
- medidas de dureza, e
- análise por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 UM RESUMO HISTÓRICO SOBRE BLINDAGEM

As técnicas de blindagem são muito antigas. Soldados persas utilizavam coletes de palha que eram bem leves e ofereciam certa proteção contra flechas e pancadas. Por outro lado, os gregos e romanos usavam couro com placas de bronze e pesados escudos de madeira e metal. Os samurais utilizavam complexas armaduras, que além da proteção tinham também um efeito moral de intimidação, assim como os cavaleiros medievais vestiam pesadas armaduras. Essas armaduras eram eficientes em proteger contra espadas e flechas, mas logo se percebeu que não ofereciam proteção contra os projéteis de armas de fogo (TORRES, 2005).

Historicamente, os guerreiros sempre procuraram armas mais eficientes e também proteção para o seu próprio corpo. Com essa preocupação foram desenvolvidas as armaduras, os primitivos escudos, inicialmente, de pele de animais e madeira, e posteriormente de metal.

Nessas armaduras antigas pode-se destacar o uso de materiais leves e não metálicos nas vestimentas dos samurais e o desenho do capacete romano.

Nas Figuras 1, 2 e 3 pode-se ver exemplos dessas armaduras antigas: a dos romanos, a dos samurais e a dos cavaleiros medievais.



Figura 1 – Armadura romana (KENNESAW.EDU)



Figura 2 – Armaduras de Samurais (RAKUTEN.CO.JP; TIEBA.BAIDU.COM).



Figura 3 – Armaduras de cavaleiros medievais (EN.WIKIPEDIA.ORG; CBSWORDS.COM).

Observa-se durante a história, em função da evolução dos materiais, uma mudança gradativa nos materiais utilizados como armadura, indo desde a seda até os metais e atualmente os materiais sintéticos e cerâmicos.

Cada armadura era desenvolvida visando o máximo de proteção do usuário levando em conta o tipo de arma envolvida sem impedir a mobilidade do guerreiro.

Com o advento das armas de fogo, e com a necessidade de mobilidade, por não haver um material adequado esse tipo de proteção foi deixado de lado até o século XX.

Durante a primeira guerra mundial, utilizou-se pela primeira vez a tática de trincheiras, o que fez com que se fosse conhecida como “guerra de posição”. E essas posições eram muito bem defendidas com as novas armas de repetição e fortificações.

Para fazer frente a essa estagnação, foi necessário criar uma nova arma que possibilitasse mobilidade e proteção aos soldados, assim nasceram os carros de combate blindados, também conhecidos por tanques devido ao apelido “Water Tank” termo criado pelos ingleses para ludibriar o serviço de espionagem alemão, cujo objetivo principal era romper as linhas de arame farpado (Figura 4).



Figura 4 – Blindado da primeira guerra mundial (BACKWARS.BLOGSPOT.COM).

Na segunda guerra mundial, os blindados evoluíram bastante e os monstros de metal de 1917 quase nada têm em comum com os atuais carros de combate blindados que ao contrário de seus antecessores, são rápidos, possuem armamentos sofisticados e vários tipos de blindagem (Figura 5).



Figura 5 – Blindados modernos (EN.WIKIPEDIA.ORG).

Porém, durante a segunda guerra mundial pouca coisa foi desenvolvida em termos de blindagem pessoal para proteção do soldado. Somente os tripulantes de bombardeiros usavam pesados aventais feitos de fibras de algodão e várias folhas de chumbo para proteger-lhes de estilhaços das baterias antiaéreas (flaks) (Figura 6).

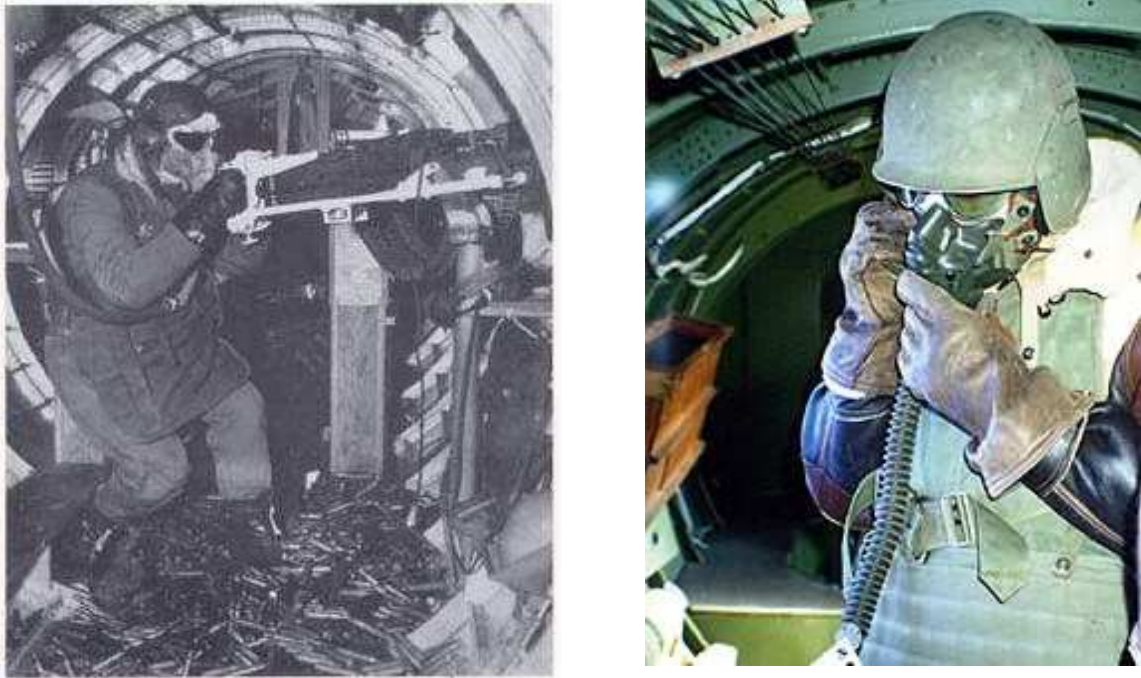


Figura 6 – Proteção para tripulantes de bombardeiros da segunda guerra mundial (LIBERATORCREW.COM).

Os materiais cerâmicos foram introduzidos nas blindagens na tentativa de obter-se matérias mais leves para a aplicação em aeronaves e na proteção pessoal.

Na década de 70 utilizou-se um colete de alumina e carbeto de boro obtidos por prensagem a quente e sinterização por fase líquida, reforçados com compósitos (GRAHL, 2003).

Na década de 80, foram desenvolvidas placas cerâmicas maiores para blindagem de veículos oferecendo proteção inclusive contra munição perfurante (VIECHNICKI *et al*, 1991).

No final dos anos 90, durante a guerra da Bósnia, Kosovo e na Somália foi utilizado um pesado colete de alumina com um bom resultado (GRAHL, 2003).

E em 2001, e recentemente durante o conflito no Iraque, as tropas dos Estados Unidos da América utilizaram modernos coletes de SiC e B₄C os quais mostraram ser bastante eficientes (TORRES, 2005).

A partir da guerra do Vietnã o exército norte americano começou a fornecer aos seus soldados um colete blindado e atualmente, a preocupação é proteger ao máximo o corpo do soldado contra projéteis, como pode ser observado no soldado americano em ação no Iraque (Figura 7).

Diferentemente das armaduras antigas, a blindagem pessoal moderna deve ser o mais leve e interferir o mínimo possível na mobilidade do usuário. Por isso utilizam-se placas cerâmicas e, devido às características específicas desses materiais obtém-se resultados melhores do que se utilizassem metais (Figura 7).

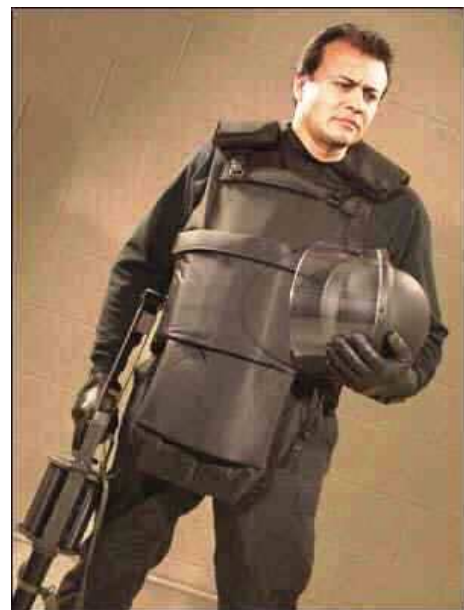


Figura 7 – Uniformes modernos com blindagem pessoal usando novos materiais (EN.WIKIPEDIA.ORG).

2.2 O FUNCIONAMENTO DA BLINDAGEM CERÂMICA

No impacto de projéteis, em blindagens balísticas de material cerâmico, a cerâmica é danificada devido a sua natureza frágil, em comparação com os metais que são mais dúcteis, um cone de fraturas é formado depois do impacto surgem trincas na parte posterior da cerâmica propagando-se na direção do projétil, no sentido oposto ao deslocamento do mesmo. Em consequência disso, uma fragmentação generalizada ocorre, o projétil poderá avançar se a cerâmica for pulverizada para os lados, mas como normalmente está entre tecidos de polímero e com outras placas lado a lado, o

projétil sofre muita resistência ao avanço, sofrendo inclusive erosão do atrito com o pó cerâmico fragmentando o projétil (TORRES, 2005).

As Figuras 8-a, 8-b e 9 ilustram a comparação entre uma blindagem cerâmica e uma metálica.

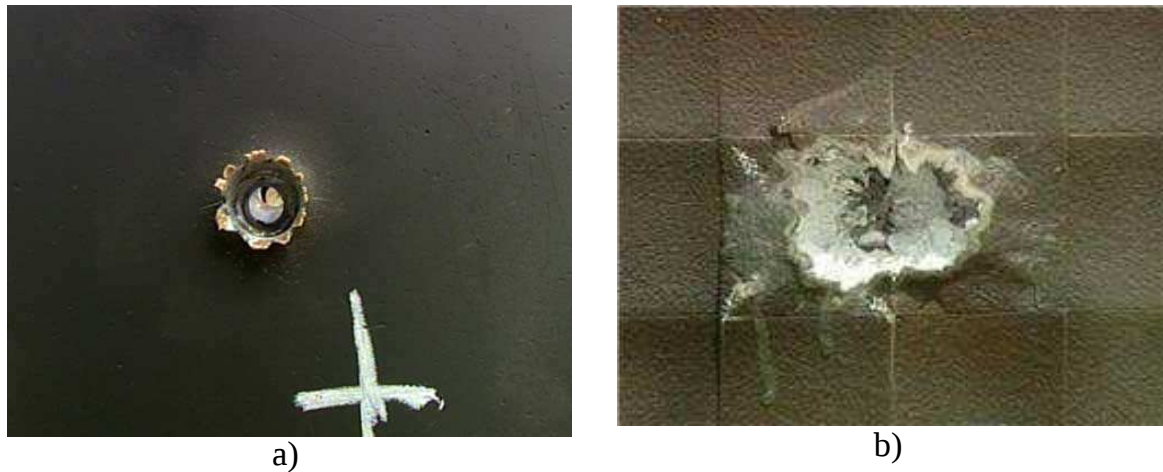


Figura 8 – (a) Efeito do impacto de um projétil em uma placa metálica e (b) em uma blindagem cerâmica (WWW.UDRI.UDAYTON.EDU)

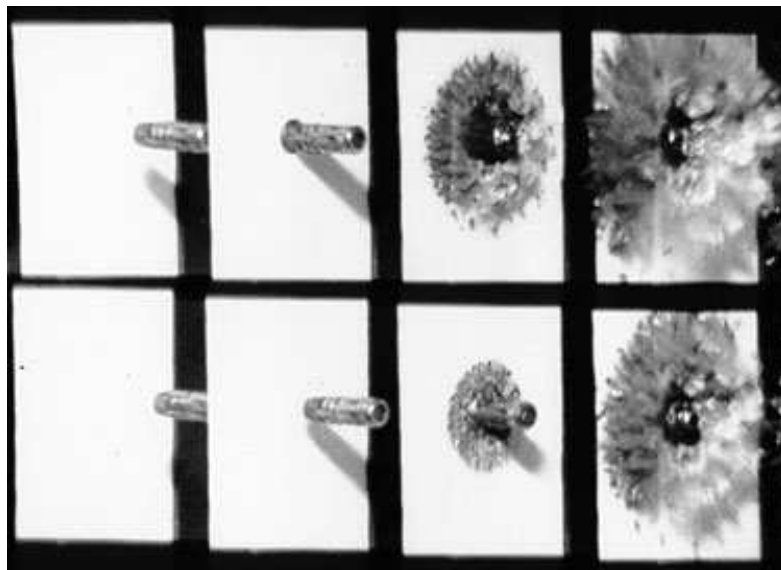


Figura 9 – Impacto de um projétil em uma blindagem cerâmica – fotografia de alta velocidade (WWW.UDRI.UDAYTON.EDU).

Além de ser um material utilizado em blindagem, o carbeto de silício foi escolhido como objeto desta pesquisa em função da experiência adquirida com este material durante as pesquisas de Mestrado (MARINS, 2003) bem como as pesquisas desenvolvidas na AMR-CTA com o SiC, em blindagem de aviões.

2.2 O CARBETO DE SILÍCIO

O carbetto de silício (SiC) é reconhecidamente um material cerâmico de grande importância devido a uma combinação de características como: condutividade térmica e elétrica, alta resistência à oxidação, resistência às altas temperaturas, resistência ao desgaste e boa resistência ao impacto. Essas propriedades são em grande parte determinadas pelas fortes ligações covalentes entre os átomos de silício e carbono.

Os primeiros relatos da existência do carbetto de silício (SiC) foram feitos por J. J. Berzelius em meteoritos e datam de 1810. Porém, a síntese desse material foi feita a primeira vez em 1893 por E. G. Acheson, na tentativa de produzir um material que substituísse o diamante e outros materiais abrasivos em ferramentas de corte e polimento. Acheson encontrou cristais de elevada dureza de carbono fundidos em alumina (corundum) em função disso, batizou o produto como “carborundum”, verificou que os pequenos cristais obtidos eram possuidores de grande dureza e refratários. Na verdade, Acheson falhou na sua tentativa de produzir diamantes artificiais, mas enfim produziu um material que posteriormente mostrou ser muito versátil, como pode ser visto atualmente na diversidade de aplicações do carbetto de silício (CARBORUNDUM.COM).

O processo Acheson é realizado em um forno elétrico no qual se coloca uma mistura de sílica, carbono, pó de serra e cloreto de sódio. Essa mistura é aquecida por um núcleo de grafite e coque. Os reagentes são colocados em volta do núcleo, aquecidos até uma temperatura de 2700 °C, e resfriada gradualmente. A pureza do material obtido no forno de Acheson varia de acordo com a distância da fonte de calor. Carbetto de silício de maior pureza pode ser obtido por processos mais modernos como o processo por deposição de vapor (CVD – Chemical Vapor Deposition) conhecido também por método Lely, que permite a obtenção de grandes cristais de alta pureza.

O Carbetto de Silício tem suas ligações químicas predominantemente covalentes (aprox. 88 %) e 12 % iônicas, sendo a distância entre os átomos de C e Si de aproximadamente 1,89 Å. A densidade das peças sinterizadas de carbetto de silício pode variar de 3,166 a 3,249 g/cm³, em temperatura ambiente, dependendo do método

de sinterização e do politipo presente (YAMADA & MOHRI, 1991; HARRIS, 1995; *apud* HWANG, 2006).

O SiC existe em pelo menos 70 formas cristalinas que são alterações na sequência de empilhamento das camadas atômicas sem provocar uma variação na estequiometria. O SiC α é a forma polimórfica mais comum. É formada a temperaturas acima de 2000 °C e possui uma estrutura cristalina hexagonal. O SiC β possui uma estrutura cristalina similar ao diamante e é formado abaixo de 2000 °C.

A unidade estrutural fundamental de todos os polítipos de carbeto de silício é um tetraedro de SiC₄ ou CSi₄, com um átomo de silício no centro e 4 átomos de carbono nos vértices ou na outra configuração, um átomo de carbono no centro e 4 átomos de silício nos vértices, como está mostrado na Figura 10. Os tetraedros são ligados pelos vértices, satisfazendo um número de coordenação 4 em qualquer ponto da estrutura (MARCHI *et al*, 2003).

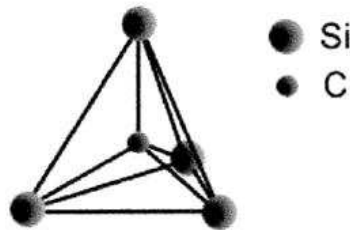


Figura 10 – Representação da unidade básica de carbeto de silício (MARCHI *et al*, 2003).

Possui alta temperatura de sublimação, aproximadamente 2700 °C, em função disso, é muito usado como partes de fornos. Atualmente tem aumentado o interesse no uso do seu uso na eletrônica como material semicondutor, principalmente em dispositivos de alta potência e de microondas.

As propriedades características do carbeto de silício fazem com que esse material, além da preconizada por esse trabalho que é a de placas resistentes a impactos balísticos, tenha uma série ampla de aplicações:

- ABRASIVOS: rebolos, materiais de revestimento, pós abrasivos, lixas e pastas de polimento;
- REFRACTÁRIOS: tijolos, placas, cadinhos, elementos de aquecimento, filtros para metais fundidos, formas refratárias;

- METALÚRGICOS: Agentes desoxidantes em fornos de fundição;
- FERRAMENTAS DE CORTE: facas de alumina-zircônia e carbetos de silício;
- COMBUSTÍVEL NUCLEAR: é usado também como revestimento em barras de reatores nucleares para aumentar a resistência a altas temperaturas;
- SUPORTE CATALÍTICO: cerâmicas de SiC de alta área superficial são utilizadas como suporte para catalizadores na indústria petroquímica;
- ELETRÔNICOS: LEDs, sensores, sistema de ignição para jatos, varistores, termistores e dispositivos de proteção contra descargas elétricas.

Com o aumento do uso de cerâmicas de SiC, diversas pesquisas tem sido feitas para melhorar a densificação deste material durante a sinterização. O emprego de aditivos de sinterização do carbetos de silício começou, segundo Prochazka, com Alliegro em 1958, que usou pequenas quantidades de alumínio, boro e ferro, como aditivo para reduzir a temperatura e a pressão utilizadas durante a sinterização via prensagem a quente (PROCHAZKA, 1999). Posteriormente, em 1973, Prochazka verificou experimentalmente que a pressão de sinterização de cerâmicas de SiC pode ser reduzida com adição de boro e carbono.

Com o uso de pós muito finos de SiC e, com esses aditivos tornou-se possível alta densificação, sem aplicação de pressão, utilizando sinterização em atmosfera de argônio em 2100 °C (PROCHAZKA, 1999). Também outros estudos com a utilização de boro e carbono como aditivos foram efetuados (BACKHAUS *et al*, 1993; CHEN *et al*, 2000).

Um cuidado que deve se ter em sinterização com temperatura elevada, é a ocorrência de um possível crescimento exagerado de grão (MULLA, 1994), o que pode prejudicar as propriedades mecânicas e inibir a densificação da cerâmica (GODOY, 2005). Seguindo essa linha de pesquisa, tornou-se importante pesquisar a sinterização do carbetos de silício via fase líquida, que pode ser realizada em temperaturas inferiores em relação às temperaturas necessárias na sinterização por estado sólido.

Para obter-se a sinterização via fase líquida de cerâmicas de carbetos de silício, utilizam-se normalmente aditivos óxidos (XU *et al.*, 2001; ZHOU *et al.*, 2001; IZHEVSKYI *et al.*, 2004; ZHAN *et al.*, 2002; HARRIS, 1995; MULLA, 2005; KIM *et al.*, 1999; KINOSHITA & MUNEKWA, 1997; YAMADA & MOHRI, 1991).

O objetivo dos aditivos de sinterização é facilitar as reações químicas dos pós durante a sinterização e constituir a fase líquida. O líquido formado durante a sinterização deve escoar entre os contornos de grão, em função da capilaridade, facilitando um melhor rearranjo das partículas sólidas e com isso aumentando a densificação (HWANG, 2006).

Um grande problema em usar os aditivos óxidos é a possível reação química com o SiC formando compostos voláteis, que com a diminuição da massa afetam a densificação (IZHEVSKYI *et al.*, 2000).

Os aditivos mais usados tem sido Al_2O_3 , Y_2O_3 , combinações entre eles, e combinações entre Al_2O_3 e óxidos de terras raras (IZHEVSKYI *et al.*, 2000). A fase líquida intergranular formada no momento da sinterização influencia intensamente as propriedades físicas finais da cerâmica sinterizada (SCITI & BELLOSI; 2000).

O SiC, por ser um sólido covalente, oferece dificuldades para ser sinterizado em estado sólido, em razão do seu baixo valor de coeficiente de autodifusão. Torna-se, então necessário o uso de aditivos de sinterização para obter-se a sinterização por fase líquida (IZHEVSKYI *et al.*, 2000).

Na Figura 11 está apresentada uma micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, com a microestrutura característica da região de fratura de uma cerâmica de SiC sinterizadas a 1950 °C sem a adição de aditivos, nas quais observa-se a grande porosidade, por não haver a densificação e o crescimento exagerado dos grãos.

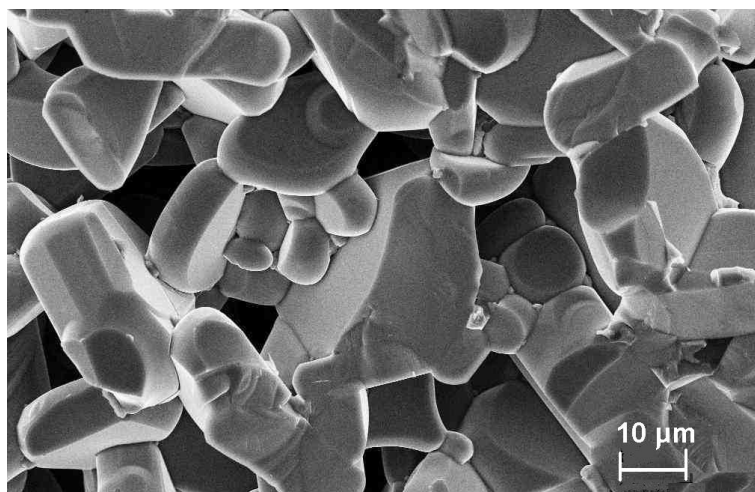


Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura (1000x) de uma cerâmica de SiC sinterizada a 1950 °C sem adição de aditivos (MARINS, 2003).

2.3 PROCESSAMENTO CERÂMICO

“As cerâmicas podem ser definidas como compostos que são formados pela aplicação de calor, e às vezes calor e pressão, constituídas de pelo menos um metal e um elemento não metálico sólido, ou um não metal, ou uma combinação de pelo menos dois elementos sólidos não metálicos, ou a combinação de pelo menos dois elementos sólidos não metálicos e outro elemento não metálico” (BARSOUM, 1997).

Os materiais cerâmicos compreendem todos os materiais inorgânicos não metálicos, de emprego na engenharia e nas artes, ou produtos químicos inorgânicos (exceto os metais e suas ligas), que são utilizáveis geralmente após tratamento em temperaturas elevadas. A cerâmica é uma arte antiga, porém, uma ciência relativamente nova, que tem por objetivo produzir componentes, a partir de pós, que atendam às especificações de desempenho, confiabilidade, uniformidade e reprodutibilidade. Baseado em Pandolfelli *et al.* (2000), as principais etapas envolvidas no processamento de materiais cerâmicos, são descritas na Figura 12.

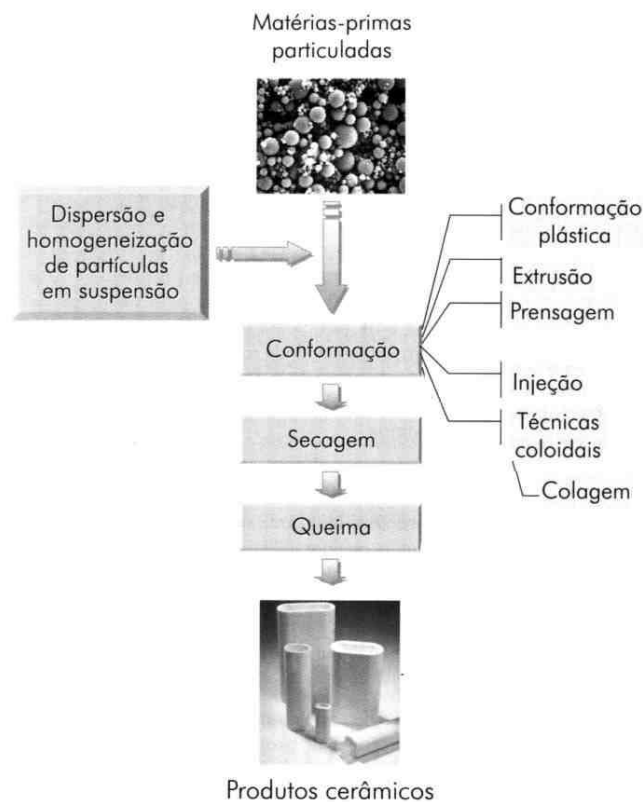


Figura 12 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos (PANDOLFELLI *et al.*, 2000).

2.3.1 Métodos de conformação

a) A conformação de massas plásticas é o método mais antigo de conformação de argilas, podendo ser efetuada manualmente na fabricação de vasos, como é ainda feito em cerâmicas primitivas, ou em tornos de oleiro (NORTON, 1973, 1975).

b) A conformação por extrusão é a técnica na qual emprega-se uma massa na forma de uma pasta plástica que é forçada através de um molde para formar uma coluna contínua, a qual pode ser cortada em comprimentos apropriados, é utilizada para a confecção de tubos, tijolos furados, manilhas, etc. (NORTON, 1973).

c) A prensagem a seco é o método no qual as partículas das matérias primas são comprimidas até um volume muito pequeno, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento e agregação de partículas. Este método é usado na fabricação de pequenos isolantes elétricos, ladrilhos, azulejos, telhas e tijolos refratários (NORTON, 1973; ZAVAGLIA, 1991).

d) A conformação por injeção é o método que o material cerâmico é adicionado a um polímero termoplástico. Por meio de uma injetora aplica-se a massa fundida em um molde metálico, obtendo-se a peça conformada após o resfriamento.

e) As técnicas coloidais envolvem geralmente a preparação de colóides que são vertidos em moldes porosos ou impermeáveis. Dentre esses processos temos o processo de colagem (slip casting) que consiste essencialmente em verter uma suspensão coloidal, (*barbotina*) em um molde seco de gesso, o qual absorve líquido. Após a formação de uma camada com a espessura desejada, a barbotina restante é drenada e o molde é removido. Aplica-se em cerâmicas artísticas e em peças grandes da indústria de encanamentos industriais e sanitários, grandes recipientes e para blocos de revestimento de tanques industriais. E também as técnicas chamadas de conformação direta, nas quais os moldes são impermeáveis.

Neste trabalho utilizou-se o método de conformação por prensagem uniaxial, seguido por prensagem isostática, para obter-se uma maior densificação do produto final.

2.3.2 Etapa de sinterização

A sinterização é um processo de consolidação a altas temperaturas, que indica que as partículas uniram-se em um agregado, um aumento na resistência mecânica e que implica geralmente em retração e densificação. Entretanto alguns produtos sinterizados podem ser menos densos do que a verde, é o caso dos refratários porosos ou filtros.

A sinterização pode ocorrer da metade a dois terços da temperatura de fusão, o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso (REED, 1995). Até atingir essa temperatura podem ocorrer vários processos, como por exemplo: secagem, vaporização de água, decomposição de materiais orgânicos, pirólise de aditivos orgânicos, mudanças no estado de oxidação de íons e calcinação de carbonatos ou sulfatos.

Os processos cerâmicos a altas temperaturas são, em geral, controlados por propriedades do compactado a verde (composição, densidade, porosidade, homogeneidade, tamanho e forma das partículas) e pelos parâmetros de sinterização (atmosfera, pressão e temperatura, incluindo taxas de aquecimento e resfriamento) (KINGERY *et al.*, 1976; SCHNEIDER JÚNIOR *et al.*, 1991; OLIVEIRA, 1995).

Sinterização pode ser definida como a remoção dos poros entre as partículas iniciais, acompanhada por retração do corpo, combinada com crescimento e formação de fortes ligações entre partículas adjacentes (LEE, 1994)

É justamente o processo através do qual esse material será deslocado durante a sinterização que indica o tipo de sinterização.

Deste ponto de vista, a cinética de sinterização difere muito quando existe ou não uma fase líquida presente na estrutura.

Por isso, divide-se o processo de sinterização em dois tipos básicos:

- a sinterização por fase sólida e
- a sinterização com fase líquida.

Todas as variações de cinética de sinterização encontradas ao se sinterizar materiais específicos podem ser, de um modo geral, enquadradas dentro destas duas classes básicas.

2.4 SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA

Na sinterização por fase sólida, há transporte de material sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Pode haver deslocamento de átomos ou partículas inteiras por deslizamento ou por rotação, propiciando a densificação com o aumento da área de contato das partículas e o maior empacotamento do material.

Os mecanismos são: transporte de superfície e transporte de massa. O primeiro envolve o crescimento do pescoço sem ocorrer o encolhimento ou densificação, devido ao fluxo de massa que se origina e termina na própria superfície da partícula. A difusão pela superfície e a evaporação-condensação são os dois contribuintes mais importantes desse primeiro mecanismo. Por sua vez, o transporte de massa causa o encolhimento do compacto, pois a massa se origina do interior da partícula e se deposita no “*pescoço*”. Os mecanismos de transporte de massa incluem difusão de volume, difusão de contorno de grão, fluxo plástico e fluxo viscoso.

Esses mecanismos estão descritos na Tabela 1 e esquematizados na Figura 13.

Tabela 1 – Mecanismos que atuam no crescimento do pescoço durante a sinterização por fase sólida.

Mecanismo	Caminho de transporte	Fonte de massa	Sumidouro
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão de volume	Superfície	Pescoço
3	Difusão por evaporação/condensação	Superfície	Pescoço
4	Difusão por contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço
5	Fluxo viscoso	Contorno de grão	Pescoço
6	Fluxo plástico	Discordâncias	Pescoço

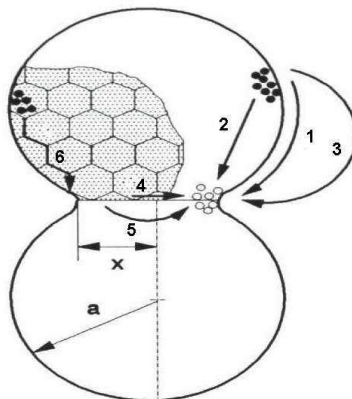


Figura 13 – Caminhos da difusão durante a sinterização por fase sólida. (THÜMMLER & OBERACKER, 1993)

A sinterização por fase sólida possui três estágios bem definidos:

- inicial é quando ocorre o rearranjo das partículas de pó e formação de uma ligação forte ou “pescoço” nos pontos de contato entre partículas;
- intermediário nesse estágio, o tamanho dos contatos aumenta, a porosidade diminui e as partículas se aproximam levando à retração da peça, os grãos são formados e crescem lentamente, a densidade relativa pode chegar a 90 % da máxima; o estágio termina quando os poros estão isolados;
- final finalmente os poros se fecham e são eliminados lentamente provocando pouca densificação; o tamanho de grão aumenta (LEE, 1996).

Na Figura 14 estão esquematizados esses estágios.

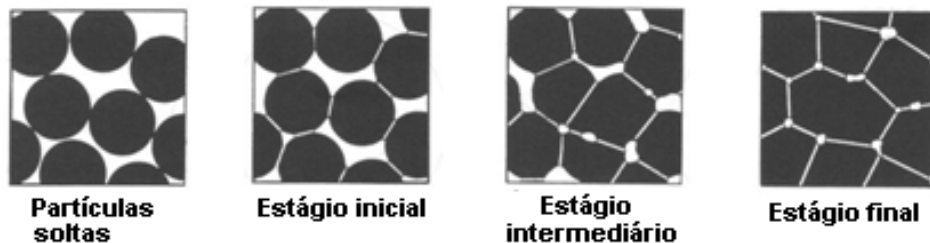


Figura 14 – Sinterização por fase sólida: Estágios e microestrutura (LEE, 1996)

Durante a etapa de sinterização obtém-se o crescimento dos grãos bem como o deslocamento dos contornos de grão, que podem ser em várias direções. Porém características do pó ou parâmetros da sinterização podem provocar um crescimento anormal dos grãos, o que influencia as propriedades finais do material (LEE, 1996), o que está esquematizado na Figura 15.

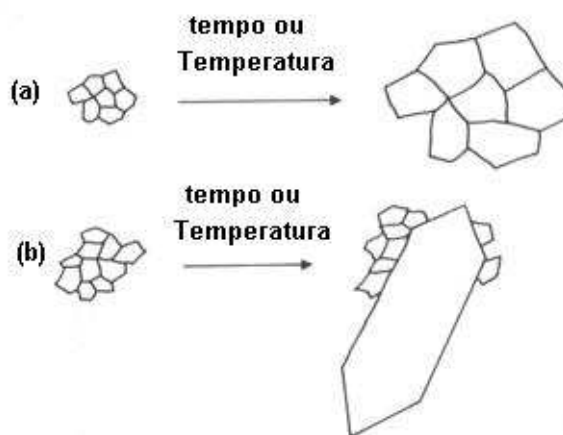


Figura 15 – Crescimento dos grãos: normal (a), e anormal (b) (KINGERY, BOWEN, UHLMANN, 1976).

2.5 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA

Para obter-se um resultado eficiente na sinterização com fase líquida deve-se ter ao atingir a temperatura de sinterização, um líquido que cubra completamente as partículas.

As características físicas e químicas dos componentes são de grande importância para sinterização, pois alteram as propriedades do material resultante. Segundo Vieira (1983) são fatores relevantes:

- a composição química, que determina os compostos químicos formados, em outras palavras, as fases durante o processo termicamente ativado;
- o tamanho e forma de partículas do pó inicial;
- a existência de aglomerados de partículas e/ou poros, que dificultam a difusão atômica durante a sinterização, prejudicando a densificação do material; e
- a homogeneidade e granulometria.

Na sinterização com fase líquida, têm-se três estágios bem definidos: rearranjo de partículas, solução-precipitação e coalescência.

- I Rearranjo de partículas: acontece a formação de um fluxo viscoso de um líquido que molha o sólido, se espalha e junta as partículas por pressão capilar, causando alguma densificação.
- II Solução-precipitação: nessa fase há a dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido e precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes; contatos partícula-partícula e precipitação em grãos não comprimidos; cantos agudos e precipitação em superfícies côncavas.
- III Coalescência: é quando ocorre o crescimento de grão de modo a formar um esqueleto sólido de partículas (LEE, 1996).

Na Figura 16 tem-se os três estágios da sinterização com fase líquida e a variação da retração da peça cerâmica em função do tempo. Em (a) tem-se o esquema de uma microestrutura típica e os tamanhos dos poros durante os três estágios da sinterização

com fase líquida. E em (b) tem-se o gráfico da densificação em função do tempo de sinterização para um vidro de Al_2O_3 -MAS (Magnésium-Alumino-silicate) sinterizado a 1600°C (KWON, 1991).

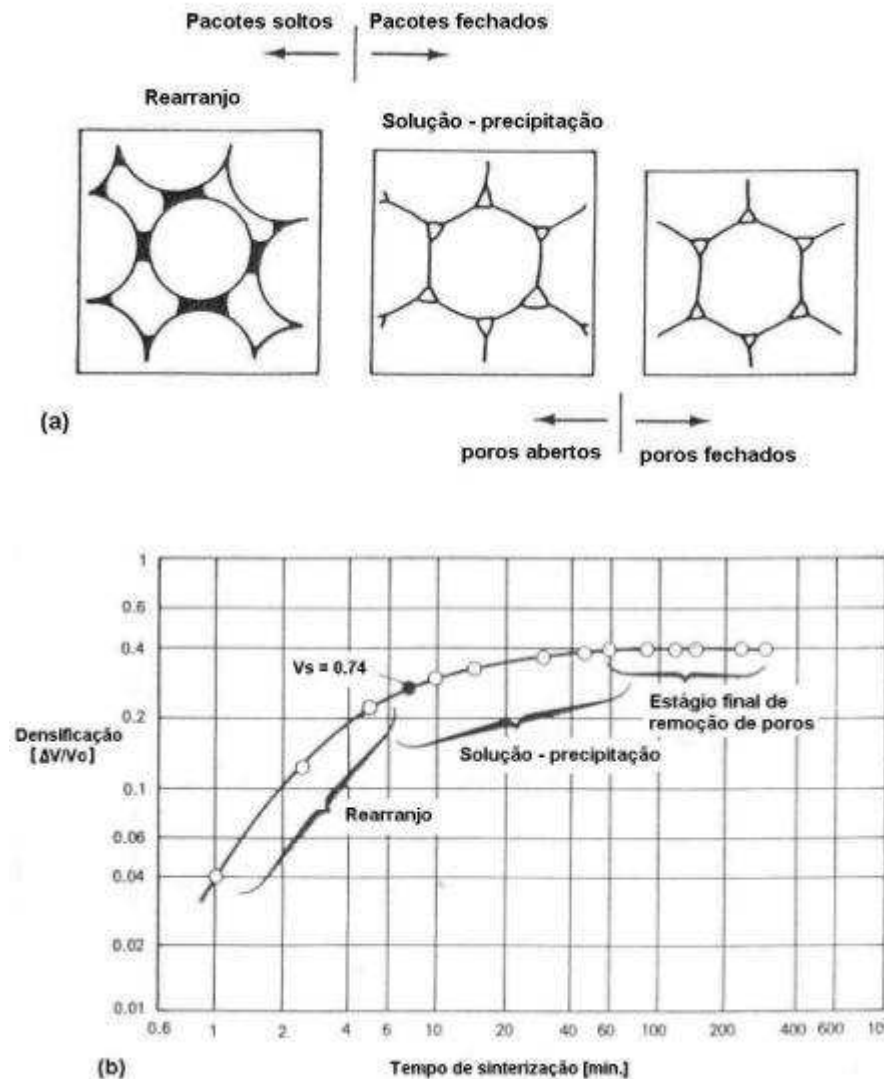


Figura 16 – Papel da densificação durante a Sinterização com Fase Líquida como uma função das fases de: rearranjo, solução-precipitação e a fase final de remoção de poros (KWON, 1991).

2.5.1 Rearranjo

O rearranjo das partículas ocorre em função das forças capilares oriundas do líquido que molha as partículas sólidas. Causando um re-empacotamento das partículas e conseqüentemente aumentando a densificação. Na tendência de diminuir a energia do sistema, a fase líquida migra para as regiões com capilares menores. Como

os poros menores são mais fáceis de serem preenchidos, é favorável usar partículas o menor possível.

A fase líquida também auxilia os contatos entre as partículas sólidas, por compressão, o que diminui a energia superficial do sistema. A formação de contatos é o antecessor da coalescência e da acomodação de grãos. Durante o empacotamento, os formatos irregulares das partículas produzem nelas mesmas, o cisalhamento, o que contribui para um rearranjo melhor ainda. Em consequência disso, as partículas são re-empacotadas com o líquido escoando-se entre elas (GERMAN, 1996).

A medida que o líquido escoar entre as partículas, penetra nos contornos e assim promove a fragmentação dessas partículas, (Figura 17).

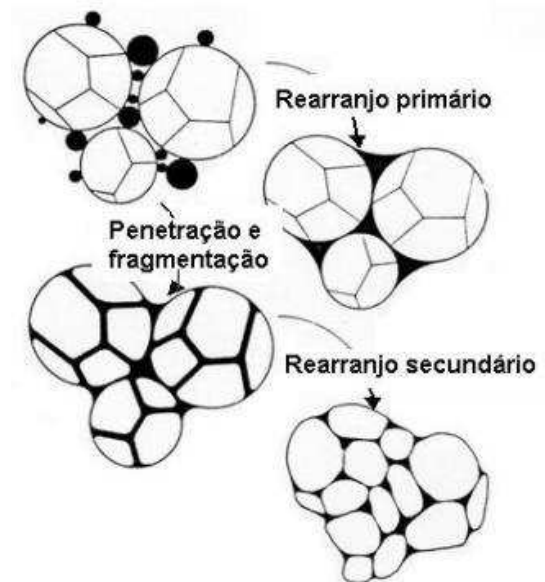


Figura 17 – Fragmentação das partículas durante a penetração do líquido (GERMAN, R.M., 1996).

No estágio inicial da sinterização com fase líquida, vários processos consecutivos e simultâneos podem ocorrer, incluindo fusão, “molhamento”, espalhamento e redistribuição do líquido. Ambos, sólido e líquido estão submetidos ao rearranjo por causa do desbalanceamento das forças de capilaridade em volta das partículas sólidas, que resulta no movimento rotacional das partículas. Os filmes líquidos entre as partículas podem atuar também como um lubrificante.

O rearranjo das partículas continua na direção da redução da porosidade. Como a densidade aumenta geralmente a resistência também aumenta, devido à aglomeração de partículas vizinhas, até a formação de uma estrutura compacta e fechada.

2.5.2 Solução-precipitação

A solução-reprecipitação contribui tanto para a coalescência dos grãos quanto para a densificação, por meio da acomodação dos grãos, e facilita o crescimento de grãos para um preenchimento melhor dos espaços vazios. A solução é a dissolução do sólido no líquido e a reprecipitação é o produto da dissolução precipitando nos grãos existentes. Estes dois eventos são simultâneos e para que ocorram, necessitam que haja a solubilidade do sólido no líquido e, são caracterizados por dissolução de grãos pequenos e arredondados, seguidos da densificação, do crescimento e acomodação dos grãos e o posterior desenvolvimento de um rígido esqueleto sólido. A densificação neste estágio de sinterização depende principalmente da transferência de massa através do líquido. A porosidade e a quantidade desses grãos e de pescoços diminuem, ao mesmo tempo em que o tamanho dos grãos aumenta com o tempo (GERMAN, 1996).

O soluto dissolvido é transferido para a parte sólida do grão via precipitação da fase líquida. Essa transferência de massa resulta no alinhamento do ponto de contato e correspondente redução linear no compacto de pós.

A taxa de dissolução do sólido decresce com o aumento da área de contato devido à simultânea redução das forças na área de contato.

Portanto, a taxa de densificação diminui do mesmo modo que a densidade do sólido aumenta e a estrutura de poros inter-conectados toma a forma de poros isolados.

2.5.3 Coalescência

A coalescência ou estágio final de sinterização é dominado pela densificação da estrutura sólida. Grãos de tamanhos diferentes podem coalescer, ao entrarem em contato uns com outros através dos contornos de grão por difusão no estado sólido ou difusão através de uma camada de líquido; rotação e solução-reprecipitação dos grãos. Geralmente, os grãos maiores crescem enquanto os menores desaparecem. No estágio final, os poros podem ser vistos como esferas isoladas, resultando em uma microestrutura de grãos sólidos, líquidos entremeados e poros isolados. A alta difusividade atômica através da fase líquida faz acelera a densificação e faz com que

ocorra uma diminuição dos tamanhos de poros. Dentre os fatores que podem prejudicar a densificação completa, destaca-se principalmente a existência de gases aprisionados nos poros, que contribui negativamente na a densidade final da peça sinterizada (GERMAN, 1996).

Técnicas de sinterização com pressão assistida, por exemplo “hot pressing” e “hot isostatic pressing”, podem ser usadas para baixar a temperatura de sinterização e para atingir maior densidade final e produzir uma maior homogeneidade na microestrutura. A pressão aplicada melhora a densificação em todos os três estágios.

No caso do carbetto de silício, para evitar a ocorrência de uma camada oxidada de SiO_2 na superfície dos corpos em processo de sinterização, é imperioso que se utilize uma atmosfera de um gás inerte, normalmente argônio (IZHEVSKYI *et. al.*, 2000).

2.6 ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

Devido a dificuldade de densificação do carbetto de silício via sinterização por fase sólida, o uso aditivos de sinterização, e logicamente a sinterização com fase líquida, é extremamente importante para o controle da sinterização e conseqüentemente, a obtenção das propriedades mecânicas desejadas em função da aplicação.

Um artifício muito comum na composição do aditivo a ser utilizado é a mistura de materiais que formem pontos de fusão mais baixos, evitando assim que ocorra decomposição da matriz cerâmica. Porém na escolha desses materiais deve-se levar em conta a estabilidade e a reatividade dos aditivos com a matriz cerâmica na temperatura de sinterização, o que pode ocasionar perda de massa por volatilização.

No caso do SiC, misturas de aditivos como o Y_2O_3 , Al_2O_3 e AlN, têm sido utilizadas por proporcionarem a formação de uma fase líquida em temperaturas abaixo de 2000 °C (IZHEVSKYI *et al*, 2000), o que representa uma grande vantagem tendo em vista que sem o uso de aditivos o carbetto de silício necessita de temperaturas bem mais elevadas, em torno de 2200 °C, para obter uma alta densificação.

2.6.1 Óxido de Alumínio (Al_2O_3)

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é historicamente o material cerâmico mais utilizado de forma sinterizada. O uso comercial iniciou-se em 1907, entretanto, o uso em larga escala teve início só no final dos anos 20 e começo dos anos 30.

As propriedades, como alta refratariedade, alta dureza, condutividade térmica superior a maioria dos óxidos cerâmicos, alta resistência ao ataque químico, resistência a altas e baixas temperaturas e alta rigidez dielétrica faz do óxido de alumínio um dos mais usados para fabricação de cerâmicas estruturais pois apresenta dureza 9, escala mohs. Ocorre em rochas metamórficas, calcários cristalinos, mica-xistos, encontra-se também em gemas como a safira e o rubi. Como a ocorrência natural do óxido de alumínio alfa é pequena, é obtido a partir de hidróxidos de alumínio encontrado em minérios (CAMPOS, 2001).

O óxido de alumínio pode ser usado, como aditivo de sinterização do SiC para obter-se a melhora na resistência mecânica, porém se não for associado a outros aditivos, os efeitos só são percebidos após um longo tempo de sinterização (SUZUKI, 1991) o que está demonstrado na Figura 18-a, onde vê-se que a densificação só estabilizou após 10 horas de sinterização e na Figura 18-b observa-se que as cerâmicas em teste obtiveram maior resistência mecânica com longos períodos de sinterização, de 10 a 20 horas.

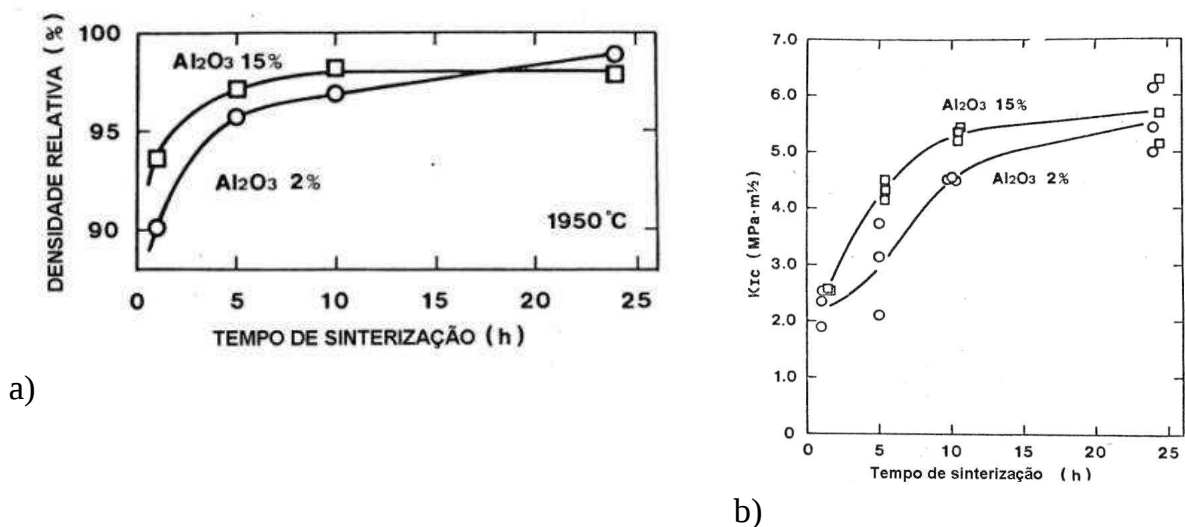


Figura 18 – Densidade relativa (a) e Resistência mecânica (b) do SiC- Al_2O_3 em função do tempo de sinterização (SUZUKI, 1991).

2.6.2 Óxido de ítrio (Y_2O_3)

O ítrio ($Z=39$) não é exatamente um lantanídeo, é incluído entre as terras raras pela semelhança entre suas propriedades químicas. O conjunto de suas propriedades possibilita o emprego do ítrio nas mais variadas formas de utilização, tais como: catalisadores para produção de derivados de petróleo; na síntese de amônia e outros produtos químicos; na constituição de cerâmicas transparentes resistentes a altas temperaturas; e na tecnologia de cerâmicos especiais (THÜMMLER, F., OBERACKER, R., 1993).

2.6.3 YAG

Um aditivo de sinterização muito utilizado é a mistura do óxido de alumínio e o Óxido de ítrio em várias proporções, essa mistura depois de fundida irá formar a fase vítrea intergranular na matriz cerâmica, dependendo da temperatura, após ocorrer a reação tem-se o YAG, ou Yttrium Aluminium Garnet, o que pode ser observado no diagrama de fases $Al_2O_3 - Y_2O_3$ apresentado na Figura 19.

Comumente utiliza-se de 5 a 20 % em massa de YAG como aditivo de sinterização para o SiC. E a composição do YAG pode variar de 15% a 35 % de Y_2O_3 e de 85% a 65 % em massa de Al_2O_3 , respectivamente (MARCHI *et al.*, 2003).

Apenas alguns óxidos, como Al_2O_3 , BeO, Y_2O_3 , HfO_2 , e óxidos de terras raras, não se decompõem durante sinterização do SiC (por volta de 2000 °C). No entanto, a situação se torna mais complexa devido à presença de SiO_2 na forma de óxidos superficiais nas partículas de SiC. Até agora, uma combinação de Al_2O_3 , Y_2O_3 , ou alguns óxidos de terras raras, geralmente também em combinação com Al_2O_3 , têm sido relatados como aditivos de sinterização eficazes para SiC, facilitando inclusive a transformação da estrutura do SiC de β para α , o que modifica as características finais da peça cerâmica e dependendo da aplicação pode ser muito desejada (IZHEVSKYI *et al.*, 2000).

Na Figura 19 tem-se o Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 (TAGUCHI; RIBEIRO, 2003), bem como a proporção utilizada neste trabalho: 70 % de Al_2O_3 e 30% de Y_2O_3 .

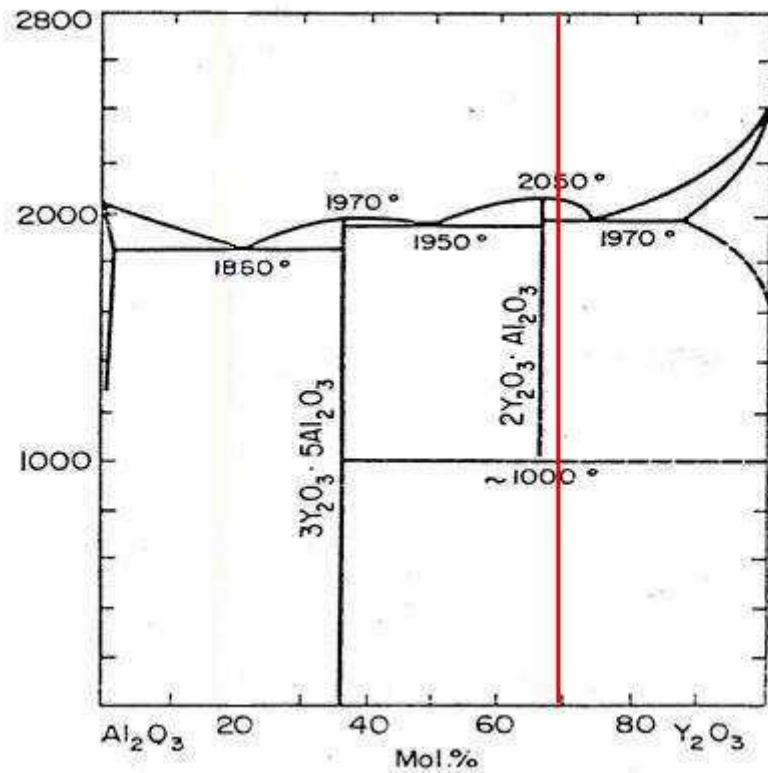


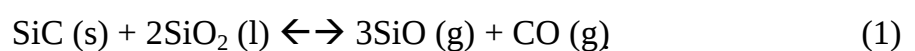
Figura 19 – Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 indicando a proporção utilizada neste trabalho (70/30) (TAGUCHI; RIBEIRO, 2003).

2.6.4 Perda de massa durante a sinterização do SiC utilizando Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos de sinterização

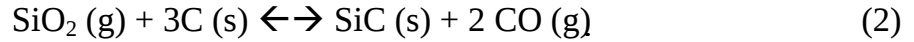
Dentre os fatores que podem influenciar a perda de massa durante a sinterização, destaca-se a atmosfera de sinterização (NAGANO, 2000).

A perda de massa do sistema carbetos de silício (SiC), alumina (Al_2O_3) e ítria (Y_2O_3) é função de várias reações químicas que ocorrem durante a sinterização.

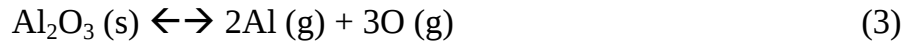
O SiO_2 é considerado o principal contaminante na superfície do SiC a qual, pode resultar (BAUD, 2003; VAN DIJEN & MAYER, 1996; GRANDE et al., 1997, *apud* HWANG, 2006):



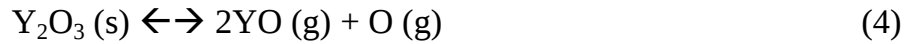
Com a adição de carbono na composição, esse efeito pode ser amenizado pela reação que converte a sílica novamente em carvão de silício (VAN DIJEN & MAYER, 1996, *apud* HWANG, 2006):



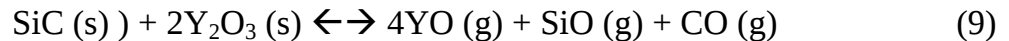
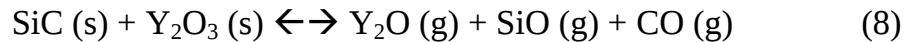
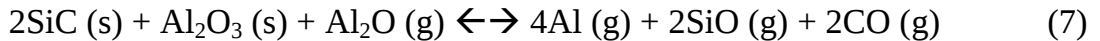
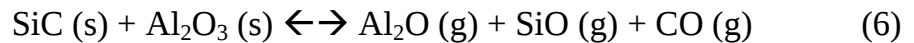
A alumina também pode sublimar através da (VAN DIJEN & MAYER, 1996, *apud* HWANG, 2006):



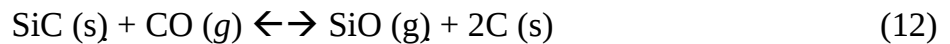
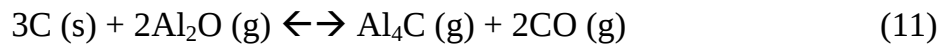
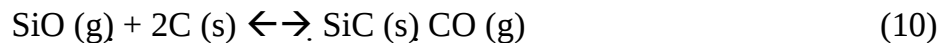
Também pode haver vaporização da ítria (BAUD, 2003, *apud* HWANG, 2006):



Podem ocorrer também reações de SiC com os aditivos presentes (BAUD, 2003; VAN DIJEN & MAYER, 1996; SHE & UENO, 2000; GRANDE et al., 1997, *apud* HWANG, 2006):



A perda de massa pode ocorrer por oxidação do SiC com CO (g), formado de acordo com as Equações 6 a 9, ou com os produtos de uma outra reação com SiO (g) e Al₂O (g) com carbono livre presente no material. A formação de gases, por meio dessas reações, aumenta a pressão do meio podendo também contribuir para decomposição do carvão de silício (GRANDE et. al., 1997, *apud* HWANG, 2006):



2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS DE SiC

As propriedades dos materiais cerâmicos a base de carbetos de silício sinterizados estão listadas na Tabela 2 onde se podem observar algumas variações dessas propriedades em função do processo de sinterização utilizado.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas das cerâmicas de SiC (BLOOR, 1994)

Propriedades	Sinterização com fase sólida	Sinterização com fase líquida
Massa específica (g/cm ³)	3,15	3,21
Porosidade (%)	<2	<1
Módulo de elasticidade (GPa)	410	420
Coef. exp. térmica (30-1500 °C) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	4,9	4,5
Condutividade térmica a 600 °C (W/mK)	50	50
Resistência a flexão (MPa)		
a 25 °C	430	730
a 1400 °C	450	400
Dureza (GPa)	28	26
Taxa de oxidação (Kg ² /m ⁴ s)	10,6 – 11,2	8,5 – 9,7

Os materiais cerâmicos apresentam, em geral, uma tendência à fratura catastrófica, quando comparado aos metais, ou seja, quase sempre fraturam antes que qualquer deformação plástica possa ocorrer em resposta às forças de tração ou contração aplicadas.

O crescimento de trincas em cerâmicas cristalinas se dá na forma transgranular (através dos grãos) ou através da fase intergranular (via contorno de grão) e também ao longo de planos cristalográficos (ou de clivagem) específicos, planos de elevada densidade atômica (KINGERY, W. D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D. R., 1976).

Os materiais utilizados em aplicações estruturais devem possuir uma boa tenacidade à fratura, o que pode ser definida como sendo a capacidade do material em resistir à propagação catastrófica de uma trinca, quando submetido à uma força.

Comumente, com o aumento da dureza, ocorre a diminuição da tenacidade à fratura. Essa característica é função de vários parâmetros, como: tipo do processo de sinterização e variáveis desses processos, porosidade, teor e quantidade de fase intergranular e aspectos microestruturais (KINGERY, W. D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D. R., 1976).

A porosidade afeta diretamente a tenacidade à fratura devido à formação de concentradores de tensão. Os aspectos microestruturais são fundamentais para definir a resistência e tenacidade dos materiais cerâmicos. Grãos com determinada razão de aspecto (relação entre comprimento de diâmetro), permitem ao material suportar melhor a fratura, pois esses tipos de grãos ativam mecanismos de deflexão de trincas. A Tabela 3 lista algumas propriedades de cerâmicas de SiC obtidas por sinterização com fase líquida, relacionadas às condições de sinterização (BONDIOLI, 2006).

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de cerâmicas de SiC obtidas por sinterização com fase líquida, relacionadas às condições de sinterização (BONDIOLI, 2006).

Obs. Tr_2O_3 = óxidos de terras raras.

SiC	Aditivos	Densidade (%)	Cond. sinteriz. T (°C); t (h); atm.	K_{IC} ($\text{MPa}\sqrt{m}$)	Dureza (GPa)
α, β	AlN/ Y_2O_3	-	1980; 0,5; N_2	3,4 – 5,5	-
β	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{AlN}/\text{Tr}_2\text{O}_3$	90	2000; 0,5; Ar	-	10 – 24
β	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ho}_2\text{O}_3$	98	2000; 1; Ar	4	17
α	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	95 – 98	(1900, 1950, 2000); 1; Ar	5 – 7,5	15,5 – 20
α, β	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	98,5	2000; (1,2,3,5); Ar	4,4 – 8,3	-
α, β	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	95 – 97	1850; 2; Ar	4,4 – 6,8	-
α, β	AlN/ Y_2O_3	-	1950; (0,5 – 16); -	4,3 – 6	-
α, β	AlN/ Y_2O_3	99	2080; 1; N_2	5,9	17,6

A utilização do carbetto de silício em blindagem balística é relativamente recente.

Como foi descrito nesse capítulo, o domínio das técnicas de sinterização é essencial para a obtenção das propriedades desejadas. Por isso, este trabalho concentrou-se em obter a melhor relação de aditivos com SiC de fabricação nacional na composição de cerâmicas densas, tendo em vista as exigências que os materiais são expostos em função da aplicação prevista.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho utilizou-se, como matéria prima, os seguintes materiais:

- **Carbeto de Silício** (β -SiC): tipo GRADE BF-12, produzido pela Hermann C. Starck (HCST), Alemanha.
- **Carbeto de Silício** (β -SiC): produzido pela Microservice, Brasil.
- **Óxido de Alumínio** (alumina) (Al_2O_3): tipo A1000 SG da ALCOA, Brasil
- **Óxido de Ítrio** (íttria) (Y_2O_3): tipo GRADE C (FINE) produzido pela Hermann C. Starck (HCST), Alemanha.
- Defloculante: tipo Denvercil BIO300, produzido pela DENVER resinas, Brasil.
- Ligante PVal em pó, álcool polivinílico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_n: fabricante VETEC, química fina, Brasil.

3.2 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS

3.2.1 Características principais, dados fornecidos pelos fabricantes

Na Tabela 4 têm-se os valores de algumas propriedades físicas dos pós utilizados, conforme fornecido pelos fabricantes, destacando que para o SiC de fabricação Microservice não foram fornecidos os valores de área específica e densidade.

Tabela 4 – Tamanho médio e área específica das partículas, dos materiais utilizados, dados fornecidos pelos fabricantes.

Material	Tamanho médio das partículas (μm)	Área específica (m^2/g)	Densidade (g/cm^3)
SiC HCST	0,6	11 - 13	3,2
SiC Microservice	<1,0	---	---
Al_2O_3	0,4	6 - 11	3,8
Y_2O_3	0,9	10 - 16	5,0

Nas Tabelas 5, 6 e 7 têm-se os valores das demais características do pó de SiC de fabricação H. C. Starck, e na Figura 20 temos a fotomicrografia obtida por MEV das partículas do pó de SiC da H. C. Starck, dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 5 – Características químicas do SiC H. C. Starck.

Características químicas: (Fração em massa em % [cg/g]; PPM [μ g/g])				
C	29,5	-	30,5	%
O	máx.		1,5	%
Al	máx.		0,05	%
Ca			0,01	%
Fe	máx.		0,05	%

Tabela 6 – Características físicas do SiC H. C. Starck.

Características físicas			
β -SiC	min.	95,5	%
α -SiC	balance		
Si _{livre}	máx.	0,1	%

Tabela 7 – Distribuição do tamanho de partículas SiC H. C. Starck.

Distribuição do tamanho de partículas (valores típicos)	
D 90 %	1,5 μ m
D 50 %	0,6 μ m
D 10 %	0,25 μ m

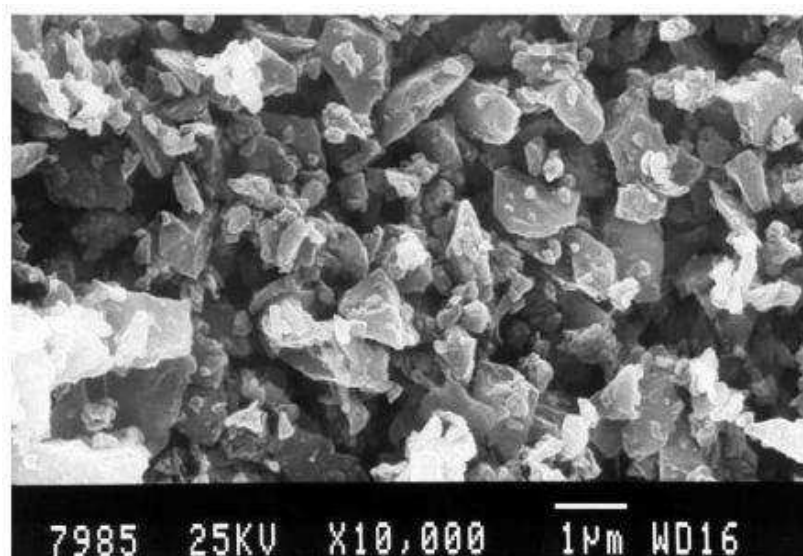


Figura 20 – Micrografia do pó de SiC H. C. Starck BF- 12.

Nas Tabelas 8 e 9 têm-se os valores das demais características do pó de Y_2O_3 de fabricação H. C. Starck, e na Figura 21 temos a fotomicrografia obtida por MEV das partículas do pó de Y_2O_3 da H. C. Starck, dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 8 – Características químicas do Y_2O_3 .

Características químicas: (Fração em massa em % [cg/g]; PPM [μ g/g])			
Perda por ignição ¹	máx.	1,00	%
Y_2O_3 /TREO	mín.	99,95	%
Impurezas metálicas ²	máx.	250	ppm
Outros óxidos de terras raras ³	máx.	500	ppm

Obs.

1- 1 h/ 1000 °C.

2- Soma total de Al, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Ti, W.

3- Soma total dos óxidos de: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb.

Tabela 9 – Distribuição do tamanho de partículas Y_2O_3 .

Distribuição do tamanho de partículas (valores típicos)	
D 90 %	1,5 μ m
D 50 %	0,7 μ m
D 10 %	0,4 μ m

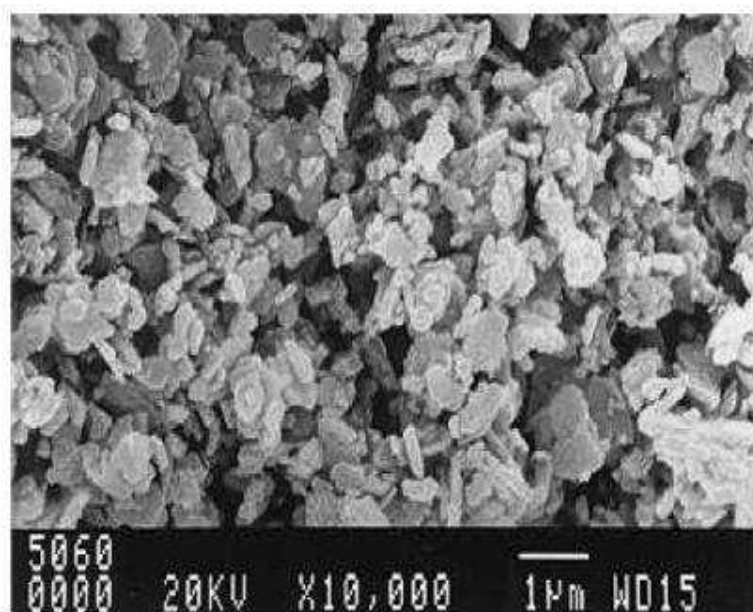


Figura 21 – Micrografia do pó de Y_2O_3 H. C. Starck Grade C.

Nas Tabelas 10 e 11 têm-se os valores das demais características do pó de Al_2O_3 de fabricação Almatís (Alcoa), dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 10 – Características químicas do Al_2O_3 .

Composição química [%]				
Al_2O_3			típico	99,8 %
Na_2O	máx.	0,10 %	típico	0,07 %
Fe_2O_3	máx.	0,03 %	típico	0,02 %
MgO	máx.	0,06 %	típico	0,05 %
SiO_2	máx.	0,05 %	típico	0,03 %
CaO	máx.	0,05 %	típico	0,02 %
B_2O_3	máx.	0,01 %	típico	<0,01 %

Tabela 11 – Distribuição do tamanho de partículas Al_2O_3 .

Distribuição do tamanho de partículas (valores típicos)	
D 90 %	2,0 μm
D 50 %	0,7 μm
D 10 %	0,4 μm

Defloculante: O defloculante utilizado foi o Denvercil BIO 300 que, segundo o fabricante, é um dispersante a base de Polimetacrilato de amônio altamente solúvel em água, com as seguintes características:

- pH: 5,0 – 7,0
- Densidade: 1,14 – 1,18 g/cm^3
- viscosidade Brookfield RVT (Fuso 2/20 rpm, 25°C): 300 – 2000 Cp

3.2.2 Distribuição granulométrica

Nas Figuras 22 e 23 estão apresentados os gráficos de distribuição granulométrica para os pós utilizados.

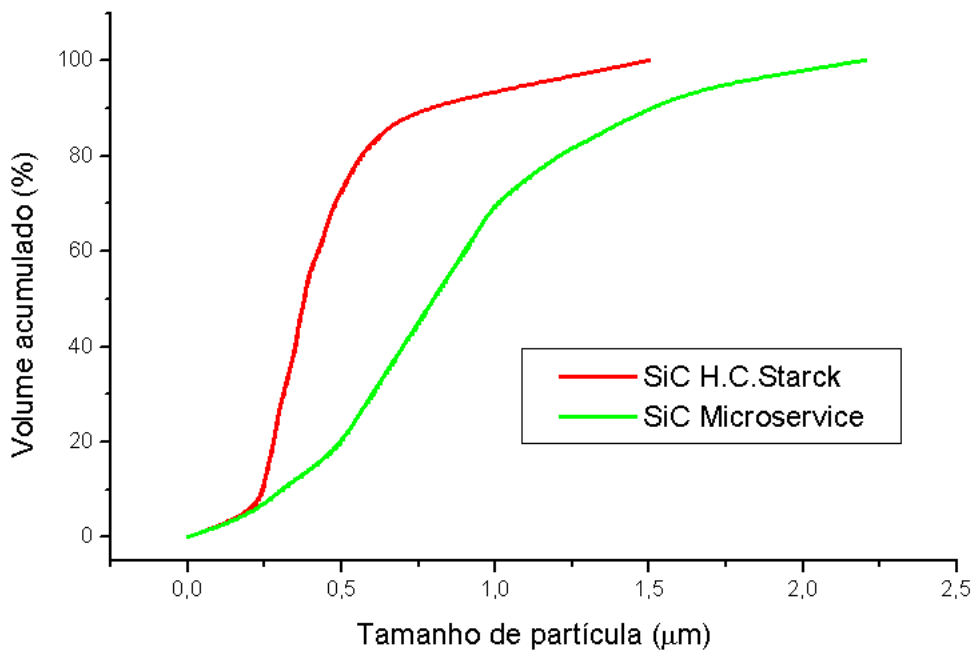


Figura 22 – Distribuição granulométrica dos pós de SiC H. C. Starck BF- 12 e Microservice.

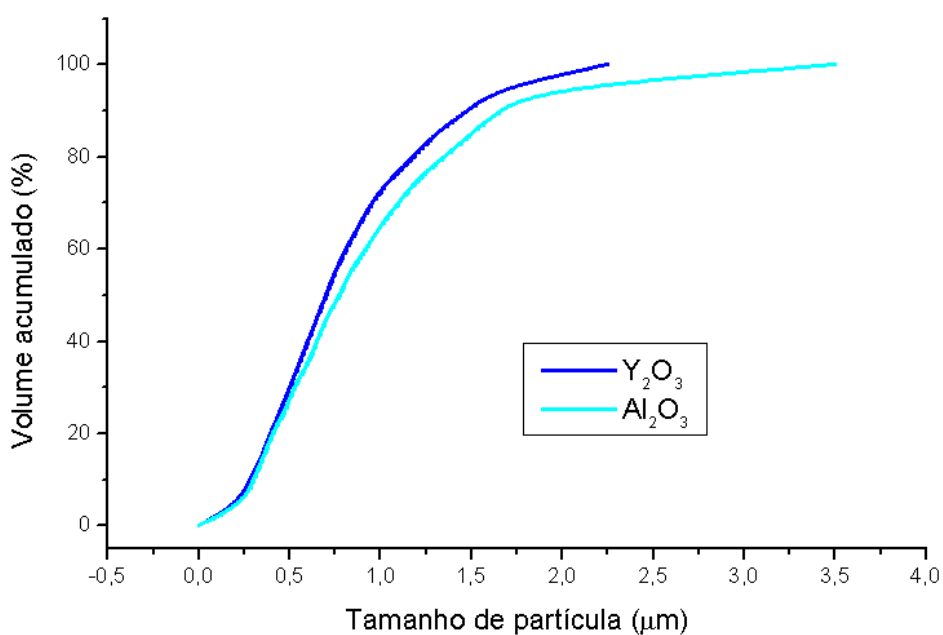


Figura 23 – Distribuição granulométrica dos pós de Y_2O_3 e Al_2O_3 .

A análise da distribuição granulométrica indica que o pó SiC H. C. Starck tem maior número de partículas com tamanho menor que 1 μm (aprox. 93 %) em comparação ao SiC Microservice (aprox. 68 %). Além disso, observa-se que a distribuição granulométrica do SiC H. C. Starck é bem mais estreita.

Em relação aos aditivos, observa-se uma distribuição bastante estreita nos dois materiais.

3.2.3 Área específica

Na Tabela 12 são apresentados os valores das medidas de área específica dos dois tipos de pós SiC e da mistura YAG utilizados nesse trabalho. Entre os diversos métodos empregados para este fim, destaca-se a isoterma BET, desenvolvida em 1938 por Brumauer, Emmett e Teller. A partir da equação da isoterma, o número de moléculas necessário para formar uma monocamada de N_2 sobre a superfície a ser medida, pode ser avaliado e, como a área ocupada pela molécula é conhecida, pode-se então calcular a área superficial específica do material. Instrumento utilizado: Quantachrome NOVA-1000 realizado no LCP/INPE.

Tabela 12 – Área específica dos principais materiais utilizados.

Material	Área específica [m^2/g]
SiC H. C. Starck	11,32
SiC Microservice	2,52
YAG	3,60

Apesar do uso de N_2 ser impreciso para medidas área específica de valores baixos, nota-se que o pó de SiC da H. C. Starck possui área específica maior.

3.2.4 Difractogramas dos materiais

As Figuras 24 e 25 apresentam os difratogramas de raios X, referentes aos dois tipos de SiC utilizados nesse trabalho, realizados no AMR - CTA.

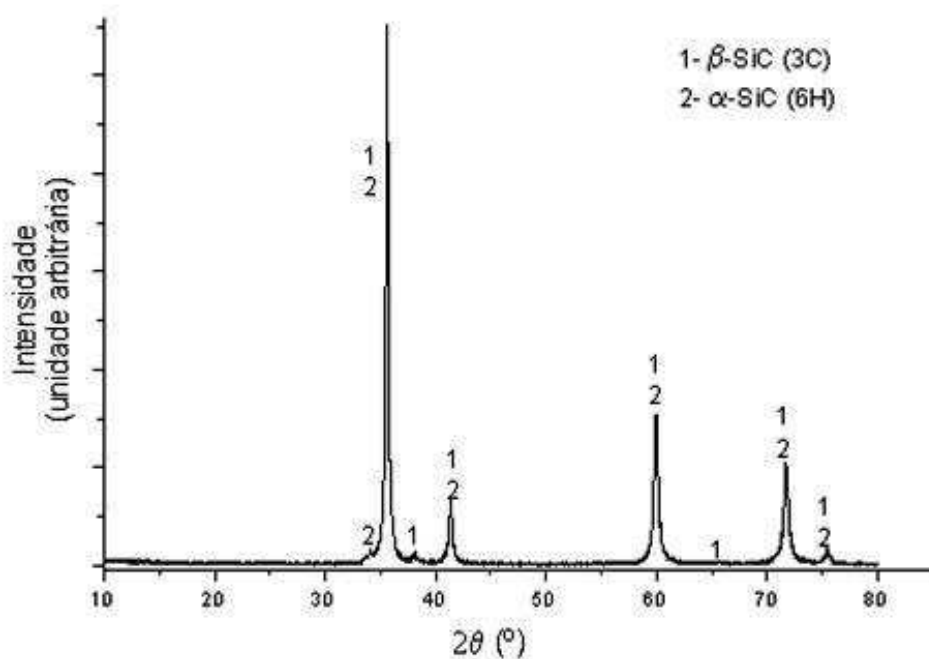


Figura 24 – Difratoograma de Raios X do pó de SiC H. C. Starck BF- 12.

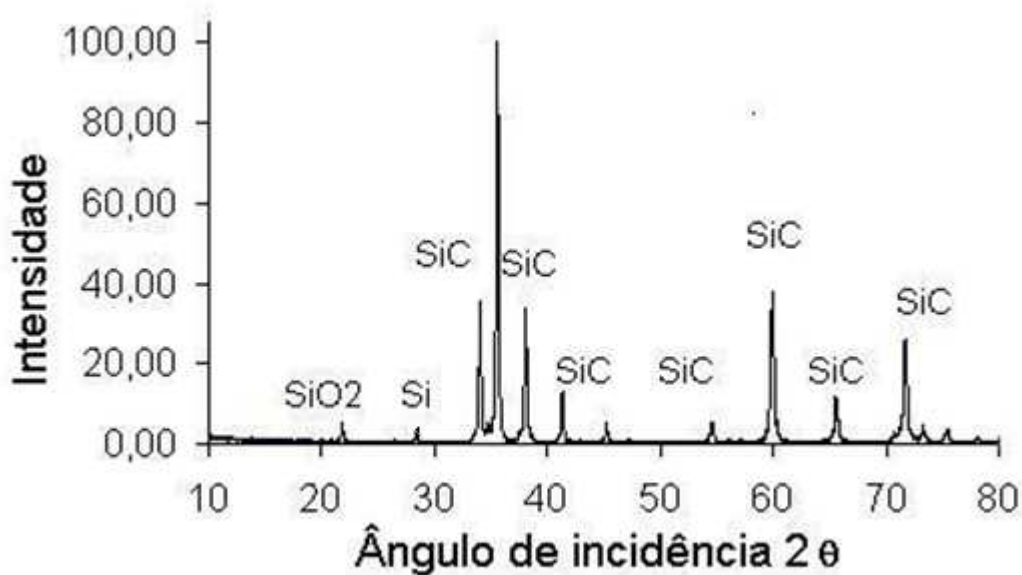


Figura 25 – Difratoograma de Raios X do pó de SiC Microservice

Os difratogramas apresentados atestam que os materiais são similares, e também a presença do SiC- α , como previsto pelo laudo do fabricante.

Porém no SiC nacional observa-se a picos referente a SiO₂ e a Si demonstrando existir essa contaminação.

3.2.5 Micrografias dos materiais

As Figuras 26 e 27 apresentam as micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV), referentes aos dois tipos de SiC utilizados nesse trabalho, realizadas no AMR - CTA.

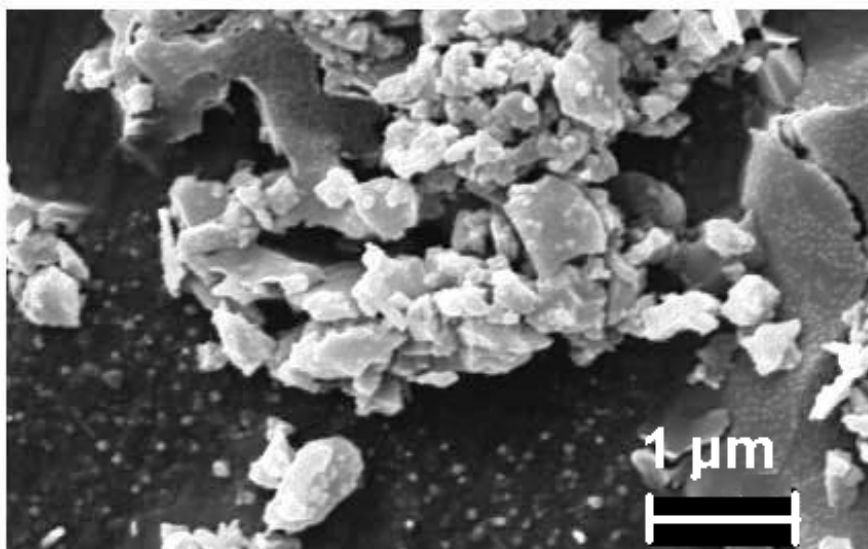


Figura 26 – Micrografia por microscopia eletrônica de varredura do pó de SiC H. C. Starck BF- 12.

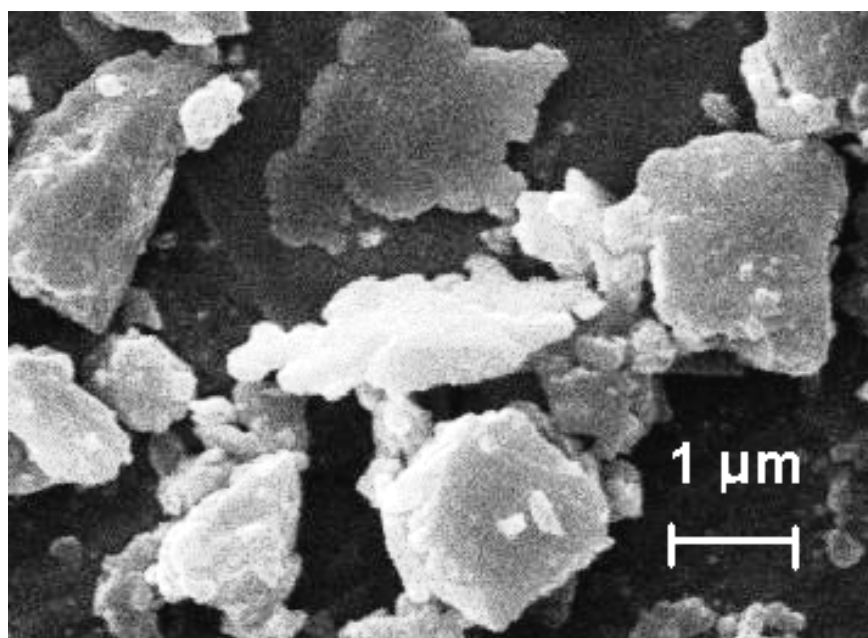


Figura 27 – Micrografia por microscopia eletrônica de varredura do pó de SiC Microservice.

As micrografias confirmam o que está exposto na curva de distribuição granulométrica: o material de origem nacional apesar de possuir grãos abaixo de 1 µm, ainda tem muitos grãos de tamanho superior a essa medida.

3.3 CONFECÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

O processamento do material seguiu as etapas demonstradas na Figura 28.

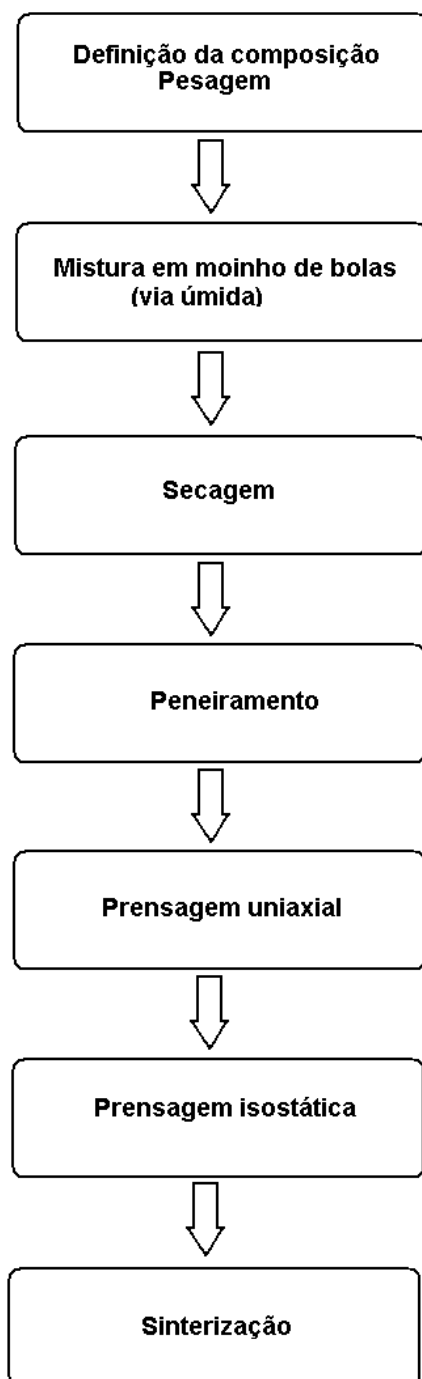


Figura 28 – Seqüência de ações para a confecção dos corpos-de-prova utilizados neste trabalho

3.3.1 Composição

Para comparar as características das cerâmicas obtidas a partir do SiC nacional, tendo como referência obtidas com SiC importado, foram feitos quatro lotes de corpos-de-prova, um para cada composição, com 40 corpos-de-prova, cada lote.

- a) SiC H. C. Starck + YAG 7,6 %
- b) SiC Microservice + YAG 5,0 %
- c) SiC Microservice + YAG 7,6 %
- d) SiC Microservice + YAG 10,0 %

Observação: neste trabalho, no que se refere a composição, quantidade de aditivos e relação dos componentes dos aditivos, sempre utilizou-se porcentagem em massa.

Para a preparação do YAG utilizou-se a mistura de 70 % Al_2O_3 e 30 % Y_2O_3 .

A escolha da composição de 7,6 % de YAG no SiC importado e da razão 70/30 no YAG, deve-se a comparação com trabalhos anteriores realizados no AMR-CTA (GONÇALVES P. D. & MELO F. C. L., 1999; GONÇALVES P. D., 2000), nos quais foram obtidos as melhores condições de resistência mecânica, em placas de blindagem aeronáutica, nesta composição de aditivos.

E a escolha da variação de 5 a 10 % para o SiC nacional, tem como base diversos trabalhos que comparam as características mecânicas em função da quantidade de aditivos (STRECKER K. *et al.* 1999; KELLY C. A. *et al.* 2001; MELO F. C. L. *et al.*, 2002; MARCHI J *et al.*, 2001 e 2003) e também ao trabalho realizado com SiC de fabricação nacional, variando a quantidade de YAG em 5 %, 10 % e 15 %, desenvolvido por Lima E. S. e colaboradores (2006).

3.3.2 Misturador – Secagem – Peneiramento

Para garantir a homogeneidade da dispersão das partículas, foi feita uma barbotina em água destilada, com 50 % de líquidos utilizando 1 % de ligante e 0,2 %, de defloculante. Em seguida, esta suspensão foi misturada em um moinho de bolas por 24 horas, para garantia de uma boa homogeneização.

A secagem da barbotina ocorreu em estufa, na temperatura de 70 a 90 °C. Depois de seca a mistura foi cuidadosamente peneirada, para desagregar.

3.3.3 Prensagem uniaxial

Pequenas porções da mistura, aproximadamente 3,0 g, foram cuidadosamente colocadas em um molde de aço inox de camisa flutuante, que confere aos corpos-de-prova uma forma retangular, semelhante a pequenas barras. E em seguida, um de cada vez, o molde é fechado e levado à prensa hidráulica para o procedimento de prensagem uniaxial, na qual, utilizou-se uma pressão máxima de 40 MPa.

A prensagem uniaxial é uma das formas de conformação mais usada. Necessita de uma prensa e de um molde, o qual é composto por uma cavidade e um êmbolo, ambos possuem formas apropriadas, relacionadas à forma da peça. O pó é colocado dentro do molde e o êmbolo é pressionado, pela prensa, contra o pó. Depois que a pressão é aliviada, a peça é sacada da cavidade na forma desejada. Na Figura 29 está mostrado esquematicamente como ocorre este tipo de conformação. E na Figura 30 está demonstrado o molde de aço inox usado, montado e desmontado.

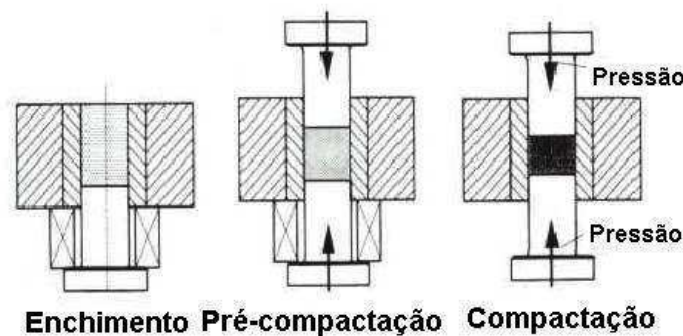


Figura 29 – Molde e esquema de funcionamento da prensagem uniaxial (GRUPOPO.VILABOL).

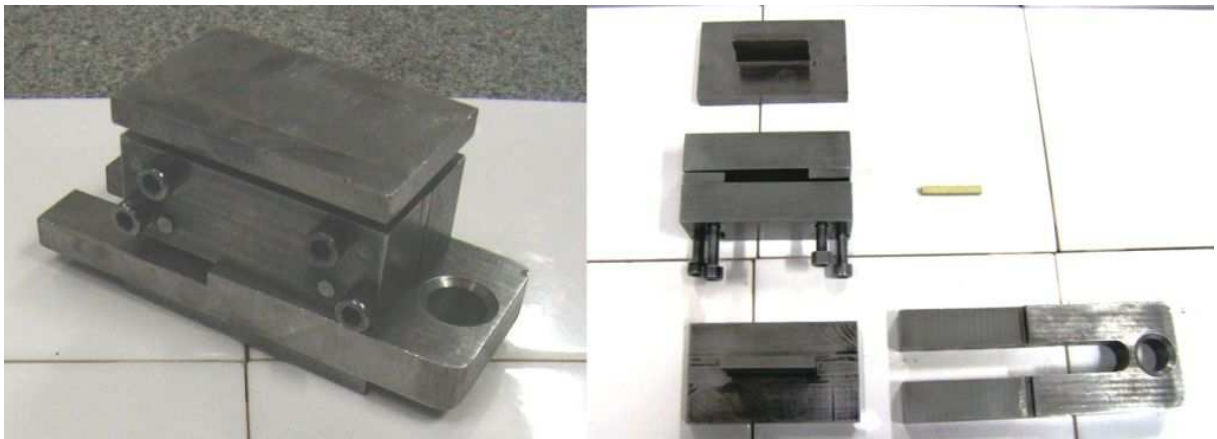


Figura 30 – Molde utilizado para prensagem uniaxial

3.3.4 Prensagem isostática

Uma limitação da prensagem uniaxial é a pressão não ser aplicada de modo uniforme ao longo de toda a massa de pó. Isto resulta em variações de densidade na peça prensada, o que pode levar a defeitos em etapas posteriores. Isto pode ser resolvido se a pressão for aplicada sobre a peça não mais em uma única direção, mas em todas as direções. Em função disso, o nome prensagem isostática.

Na prática, isto é feito colocando-se o pó em um molde flexível. Isto pode ser feito também com o pó prensado uniaxialmente e depois inserido no molde de borracha para ser prensado isostaticamente, reduzindo seus defeitos, neste trabalho, os corpos-de-prova foram feitos dessa maneira, ou seja prensados pelos dois métodos: uniaxialmente e em seguida isostaticamente.

O molde é colocado em uma câmara, chamado de vaso de pressão, contendo geralmente óleo, no qual a pressão é aplicada. A pressão é, então, uniformemente transmitida ao molde e dele à peça.

Na Figura 31-a está esquematizado este tipo de conformação de pó.

A etapa de prensagem isostática foi realizada em uma prensa isostática tipo KIP 100E, Paul Weber, a 300 MPa (Figura 31-b), empregando moldes flexíveis e óleo mineral insolúvel.

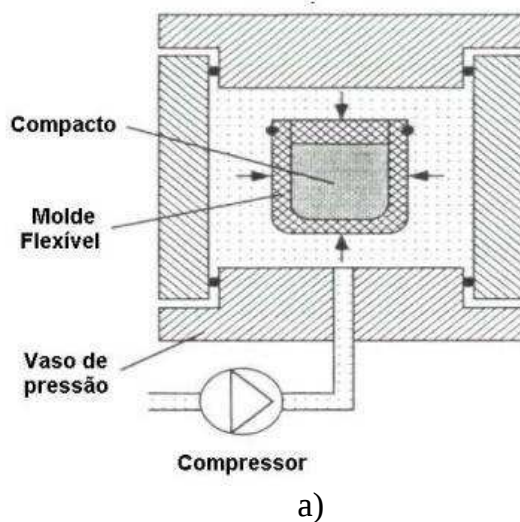


Figura 31 – (a) Esquema de funcionamento e (b) Prensa utilizada para prensagem isostática AMR – CTA

3.3.5 Sinterização

Todos os quatro conjuntos de cerâmicas foram sinterizados simultaneamente para maximizar a homogeneidade da operação. Levados ao forno, eles são aquecidos a uma taxa de 30°C por minuto até a temperatura de 1950°C, na qual permanecem por 30 minutos, sempre sob atmosfera de argônio, em um forno elétrico de resistência tubular de grafite (Figura 32).

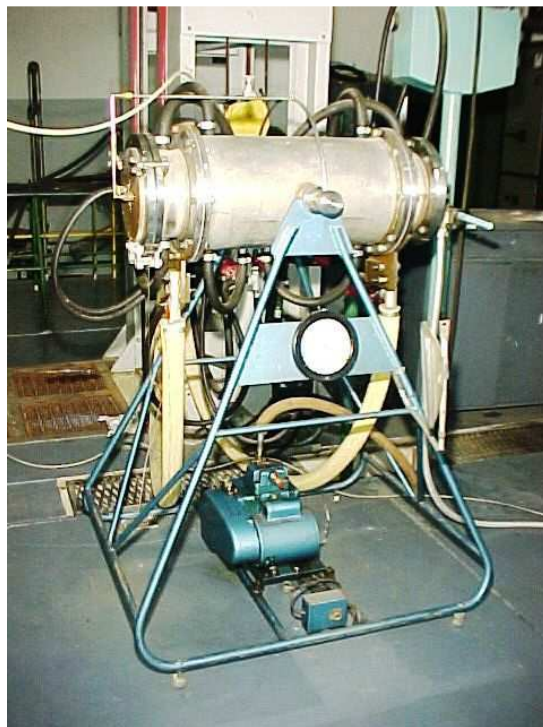


Figura 32 – Forno tubular de grafite AMR – CTA

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS OBTIDAS

3.4.1 Contração e perda de massa

O conhecimento das alterações dimensionais, e da perda de massa é de vital importância para o controle de todos os parâmetros que influenciam na sinterização e nas propriedades finais das cerâmicas.

Foram feitas medidas de comprimento e de massa, das peças antes e depois da sinterização.

3.4.2 Rugosidade

Os defeitos de superfície são de grande influência na resistência mecânica de um material frágil. Desta forma, a verificação do acabamento superficial através da sua rugosidade é um parâmetro importante na avaliação de um material cerâmico (PIORINO, 1990).

A rugosidade é formada por marcas provenientes do processo de fabricação, tais como ranhuras, estrias, escamas e crateras, ou por modificações na superfície por ação química, oxidação ou corrosão (GUIMARÃES, 1999).

Neste trabalho a medição da rugosidade foi realizada utilizando um rugosímetro da Mitutoyo, SURFTEST 301, onde uma ponta de diamante percorre uma trajetória retilínea na superfície da peça. A trajetória analisada pelo aparelho indica um valor numérico ou imprime um gráfico com o perfil da rugosidade.

De acordo com o fabricante, as ondulações e outros desvios macroscópicos são desconsiderados pelo aparelho, que analisa somente os desvios de rugosidade. Neste trabalho escolheram-se três parâmetros para a análise: R_a (rugosidade média), R_t (profundidade total da rugosidade) e R_{3z} (rugosidade média do terceiro pico e vale) (MITUTOYO, 1994).

As medidas foram feitas em três corpos-de-prova para cada tipo de composição e fez-se uma série de quatro medidas em cada corpo-de-prova, uma em cada face das faces maiores do corpo-de-prova.

3.4.3 Densidade aparente

Para este ensaio, usou-se o método baseado no princípio de Arquimedes, que é usado para avaliar e comparar produtos que não são atacados por água, de acordo com a norma ASTM C20-00, os resultados finais determinados neste ensaio foram: densidade aparente, porosidade aparente, densidade relativa e absorção de água.

Inicialmente o corpo-de-prova é imerso em um recipiente com água destilada, e fervido durante 01 hora. Esse procedimento visa remover impurezas da superfície do

corpo. Após o corpo-de-prova ter esfriado ele é pesado imerso em de água destilada, obtendo-se a massa imersa. Em seguida o corpo-de-prova é retirado da solução, e enxugado, procedendo-se nova pesagem, obtendo-se agora a massa úmida.

Por fim a amostra vai para a estufa, durante 01 hora, a fim de evaporar o restante de água presente. Quando é pesada novamente, obtém-se a massa seca do corpo-de-prova. Por fim a densidade aparente da amostra é obtida utilizando a fórmula apresentada na equação (13), onde M_s é a massa seca, M_i é a massa imersa, M_u é a massa úmida, ρ_{cdp} é a densidade do corpo-de-prova e ρ_{H_2O} é a densidade do líquido em que a amostra foi imersa (água destilada), que nestes cálculos utilizou-se o valor padrão, $\rho_{H_2O} = 1,0 \text{ g/cm}^3$.

$$\frac{\rho_{cdp}}{\rho_{H_2O}} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (13)$$

3.4.4 Resistência mecânica flexão por 4 pontos

Os materiais cerâmicos são intrinsecamente considerados materiais frágeis, isto é, absorvem a energia aplicada sobre elas sem se deformar, até um ponto crítico no qual se rompem abruptamente, falha catastrófica, ou pode-se dizer também que são materiais de baixa tenacidade, que quase não possuem regime plástico de deformação.

Além disso, os materiais cerâmicos possuem uma natureza estatística dos valores mensurados, pois como a distribuição dos defeitos nestes materiais é aleatória, torna-se impossível conhecer plenamente as concentrações de tensão e a localização do defeito crítico, o que confere aos cerâmicos uma natureza probabilística com relação à resistência mecânica (BEREZOWSKI; NETO; MELO, 2006).

Portanto, ao se tentar avaliar empiricamente a resistência de um material frágil, ao invés de ser obtido um valor definido e único, chega-se a um conjunto de dados, distribuídos probabilisticamente ao longo de uma faixa relativamente ampla de tensões.

O ensaio geralmente usado para caracterizar as cerâmicas é o de flexão em três ou quatro pontos.

Nesse teste, os corpos-de-prova são delgados e podem assumir seção transversal circular, quadrada ou retangular.

Várias tentativas têm sido feitas para desenvolver uma teoria estatística para a resistência de materiais frágeis. A teoria estatística mais adequada aos materiais cerâmicos foi desenvolvida por Weibull. Baseado em Chiang 1997 a expressão de Weibull pode ser descrita em uma equação da reta segundo um sistema de eixos logarítmicos:

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-P}\right) = m(\ln\sigma) - m(\ln\sigma_0) \quad (14)$$

onde: σ_0 = resistência característica do material;

m = módulo de Weibull que é relacionado à homogeneidade do material;

P = probabilidade de ocorrência de falha.

Usando regressão linear é possível determinar os parâmetros m e σ_0 . O parâmetro m é a inclinação da reta e $m\ln\sigma_0$, o coeficiente linear da mesma.

Para a aplicação do método estatístico de Weibull é importante saber que o valor de m , segundo Piorino (1990), se estabiliza em função do número de amostras. Portanto, como é o caso deste trabalho, o número mínimo de corpos-de-prova deve ser maior ou igual a 30. O estimador escolhido, e o mais utilizado, é dado por

$$P = \frac{J - 0,5}{N}, \quad (15)$$

Onde, N é o número de amostras e

J é um índice que varia de 1 até N (número de amostras).

Para determinar a tensão de ruptura (σ), foi utilizada uma relação extraída da teoria da elasticidade e de acordo com a maioria dos textos técnicos (CALLISTER JÚNIOR; SHACKELFORD; PIORINO; 1999, 1992, 1990):

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{Q}{bh^2} (L - \ell), \quad (16)$$

onde, de acordo com o esquema apresentado na Figura 33, tem-se:

Q = carga aplicada

h = espessura da amostra

b = largura da amostra

L = vão maior

ℓ = vão menor

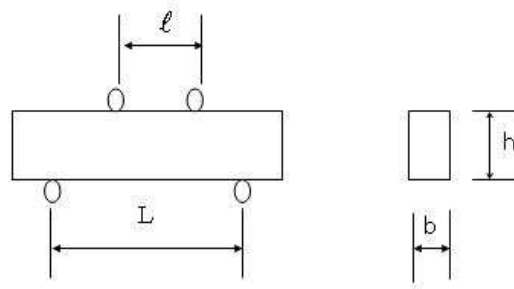


Figura 33 – Esquema para o teste de flexão por quatro pontos

Neste trabalho para a caracterização da resistência mecânica, usou-se o ensaio de flexão por 4 pontos, com vãos de 9 mm e 27 mm, (Figuras 34-a e 34-b) realizados em uma máquina de ensaios universal de ensaios Instron, modelo 4301, com célula de carga de 5kN e velocidade de ensaio de 0,5 mm/min., localizada na AMR – CTA (Figura 35).



a)



b)

Figura 34 – (a) Suporte para alinhamento da amostra nos ensaios de flexão por 4 pontos, (b) Amostra pronta para o ensaio de flexão por 4 pontos.



Figura 35 – Máquina de ensaios universal de ensaios Instron, modelo 4301 utilizada nos ensaios de flexão por 4 pontos AMR – CTA.

3.4.5 Ensaios de Dureza

Outra propriedade das cerâmicas obtidas, avaliada neste trabalho, foi a dureza, propriedade mecânica importante, pois é a medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (BÜRGER et al, 2006).

Para o caso de corpos-de-prova de pequenas dimensões o ensaio de microdureza Vickers é recomendado, uma vez que a impressão é da ordem de μm . Para cada ensaio um penetrador de diamante muito pequeno, com geometria piramidal de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas, como visto na Figura 36, é forçado contra a superfície do corpo-de-prova. A impressão resultante é observada sobre o microscópio e medida. Essa medição é então convertida em um número que vem a ser o índice de dureza, e expressada pela equação (17).

$$HV = 1,854 * P / (d_1 \cdot d_2) \quad (17)$$

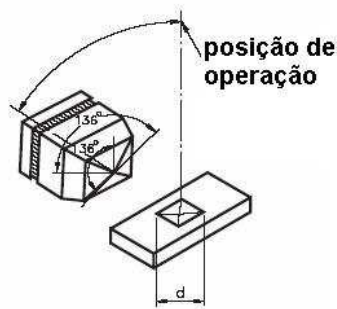


Figura 36 – Formato do penetrador do ensaio de dureza Vickers (BÜRGER et al, 2006)

As medidas foram realizadas no equipamento “Digital Micro Hardness Tester”, fabricante FT – Future Tech modelo FM-7, com carga de 1kgf, em pelo menos cinco medidas em cada corpo-de-prova (Figura 37).

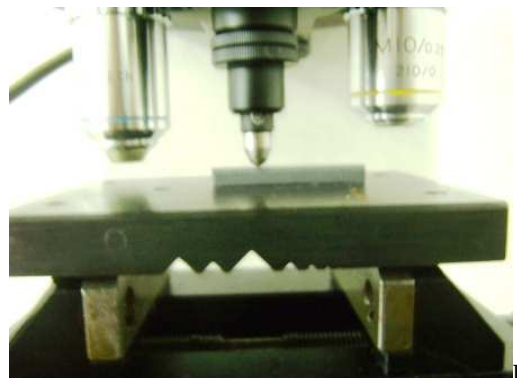


Figura 37 – Equipamento utilizado no ensaio de dureza Vickers e detalhe do penetrador.

3.4.6 Preparação das amostras para microscopia – ataque químico

No desenvolvimento de materiais cerâmicos, o controle dos parâmetros de processamento ou das propriedades mecânicas exige o conhecimento da microestrutura.

Nos materiais cerâmicos sinterizados via fase líquida, após o resfriamento as fases intergranulares formadas dificultam a observação dos grãos do material principal.

O uso de técnicas como o polimento das amostras, bem como o de ataques químicos torna-se necessário para remover essa fase intergranular, sem degeneração dos materiais cerâmicos. Tornando assim possível, visualizar os detalhes microestruturais de forma a conciliar os aspectos morfológicos com as propriedades mecânicas (SILVA et al., 2006).

No caso de cerâmicas de carbetos de silício tem-se uma dificuldade extra, a alta dureza do material, por isso utilizou-se processos desenvolvidos para este tipo de cerâmica: inicialmente as amostras foram retificadas com rebolo de diamante e, em seguida, polidas uma a uma com pastas de diamante de três granulometrias até obter-se o melhor polimento possível antes do ataque químico.

O polimento foi iniciado com pasta de diamante de 6 μm , seguido da pasta de 3 μm e finalizado com a pasta de diamante de 1 μm de granulometria, analisando constantemente, via microscópio óptico, a qualidade do polimento durante todo o processo.

As amostras foram posteriormente submetidas ao ataque químico, no qual são mergulhadas uma a uma em um cadinho contendo uma mistura (na proporção 1:1) de hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), na temperatura de 500 °C. Ressaltando que para uma homogeneidade de procedimento, o tempo foi fixado para todas as amostras em 10 minutos. Terminado o ataque químico, as amostras estão prontas para as imagens de ceramografia.

O procedimento de polimento e ataque químico utilizado mostrou-se bastante eficiente tendo em vista a qualidade das micrografias obtidas, principalmente as realizadas com microscópio óptico.

3.4.7 Microscopia óptica com análise computacional

Análise da fração porosa.

Com o intuito da utilização de métodos alternativos e de baixo custo, utilizou-se nesse trabalho imagens obtidas por microscopia óptica e analisadas quantitativamente, no que diz respeito à fração de área e qualitativamente na reconstrução a partir do foco. Na preocupação da escolha de rotinas que sejam acessíveis a usuários de diferentes sistemas operacionais, adotou-se o programa de domínio público ImageJ escrito em JAVATM.

A capacidade de análise por processamento de imagens na Unesp-Câmpus de Guaratinguetá utilizando essa plataforma pode ser verificada pelo número de trabalhos baseados no uso de rotinas implementadas no ImageJ nos últimos anos (SANTANA *et al.*, 2008, 2007, 2005; TOLEDO *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2003; TOLEDO *et al.*, 2003; CRUZ, 2007; LUCENA *et al.*, 2003, CAMPOS *et al.*, 2003).

A melhor visualização dos objetos é obtida através da melhoria do contraste da imagem, garantindo o maior brilho, aumentando as diferenças entre regiões vizinhas.

Um histograma com maior variedade em nível de cinza identifica o melhor contraste. Em seguida, a imagem que já deve estar em 8 bits, ou seja 256 níveis de cinza, deve ser transformada em somente dois níveis, ou seja, deve ter somente preto ou branco para as regiões de maior ou menor contraste, respectivamente. Feito isso se pode calcular a área dos objetos ou dos poros, no caso fração porosa, o que não representa a porosidade do material, mas a fração porosa da região analisada.

As imagens foram obtidas em um microscópio Nikon modelo Epiphot 200, acoplado a uma câmera digital Axio Cam 1CC3 Zeiss de propriedade do LAIMAT-UNESP – Guaratinguetá (Figura 38).

Utilizou-se microscopia por reflexão e objetivas planacromática (20, 50 e 100x), sem filtros.

As imagens foram feitas nas superfícies polidas dos corpos-de-prova das diferentes composições.

Reconstrução a partir da extensão do foco.

Para verificar as variações superficiais das amostras das diferentes composições, usou-se um “plug-in” de reconstrução a partir do foco, que usa como entrada de dados um conjunto de imagens, denominado pilha, extraídas com deslocamentos sucessivos do anel graduado que controla o foco do microscópio (LUCENA, 2004).

Com a pilha montada, uma matriz varre as imagens e, para cada coordenada, são determinadas três saídas, a primeira armazena o maior valor de índice de foco; a segunda o brilho da imagem que possui o maior índice de foco; a terceira a posição na pilha do brilho da imagem com o maior índice de foco, multiplicada pelo deslocamento do anel graduado. A terceira saída resulta em uma imagem em que a distribuição de brilho corresponde às elevações da superfície, ou seja, o mapa de elevações (RUSS,1992).

As imagens da pilha foram obtidas no mesmo microscópio Nikon utilizado para as medidas anteriores com uma objetiva de 10 vezes, com um aumento final de 100 vezes.

As imagens foram feitas nas superfícies não polidas dos corpos-de-prova das diferentes composições, pesquisadas neste trabalho.



Figura 38 – Microscópio Nikon modelo Epiphot 200 - câmera digital Axio Cam 1CC3 Zeiss - LAIMAT-UNESP – Guaratinguetá.

3.4.8 Microscopia eletrônica de varredura

A verificação da microestrutura é de vital importância para o conhecimento da eficiência da sinterização com fase líquida bem como da transição da fase β para a fase α dos grãos de SiC, fatores que têm muita influência nas características físicas dos corpos cerâmicos formados.

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que apresenta uma boa condição de análise qualitativa das amostras, que neste trabalho será utilizado para observar as faces polidas com ataque químico.

Em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), ou “scanning electron microscope” (SEM), a área a ser examinada é irradiada por um feixe de elétrons finamente focalizado, que pode ser estático ou pode fazer uma varredura através da superfície da amostra.

Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, entre outros, podem ser elétrons retro espalhados (retro-espalhamento-“backscattered”) ou elétrons secundários (GOLDSTEIN et al., 1992).

As imagens contidas neste trabalho foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura modelo LEICA S430i, por elétrons secundários com excitação de até 15 kV de propriedade da AMR-CTA (Figura 39).



Figura 39 – Microscópio Eletrônico de Varredura modelo LEICA S430i, - AMR-CTA.

4 RESULTADOS e DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados vários resultados visando caracterizar e qualificar as cerâmicas de carbetos de silício obtidas com as diversas composições.

4.1 CONTRAÇÃO E PERDA DE MASSA

Na Tabela 13 estão apresentados os valores médios das medidas de contração linear e perda de massa, realizadas em 10 peças sinterizadas de cada uma das composições utilizadas nesse trabalho.

Tabela 13 – Contração linear média e perda de massa das cerâmicas obtidas.

Material	Contração linear[%]	Perda de massa [%]
SiC H. C. Starck + 7,6% YAG	$20,7 \pm 0,8$	$8,8 \pm 0,2$
SiC Microservice + 5% YAG	$15,9 \pm 0,6$	$15,2 \pm 0,7$
SiC Microservice + 7,6% YAG	$18,1 \pm 0,7$	$15,5 \pm 0,7$
SiC Microservice + 10% YAG	$21,7 \pm 0,9$	$15,8 \pm 0,1$

Na Figura 40 observa-se a comparação entre os corpos-de-prova a verde e sinterizados, onde se pode perceber a contração ocorrida em cada caso.

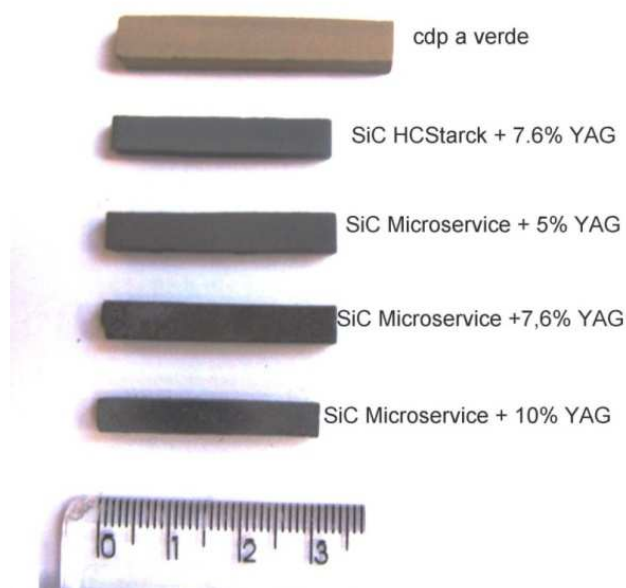


Figura 40 – Comparação entre os corpos-de-prova a verde e sinterizados.

Uma maior contração é uma indicação de maior densificação do material, desta forma, os corpos-de-prova confeccionados com SiC H. C. Starck e com o SiC Microservice + 10% de YAG sugerem um maior empacotamento das partículas.

Sendo que as cerâmicas feitas com a matéria prima nacional e 10% de aditivos obtiveram até um valor de contração um pouco superior às confeccionadas com a matéria prima importada, porém é necessário em seguida analisar a perda de massa dos corpos-de-prova.

Como já foi visto anteriormente, a medida da perda de massa é uma informação importante devido a influência desse fenômeno na densificação do material após a sinterização.

Observou-se que o valor da perda de massa dos corpos-de-prova confeccionados com o SiC Microservice é praticamente a mesma para todas as composições, aumentando numa proporção direta com o aumento da quantidade de aditivos e independente da quantidade de aditivos, em todas as composições foi maior do que a perda de massa dos corpos-de-prova confeccionados com o SiC H. C. Starck.

Em função do conhecimento da ocorrência de complexas reações químicas, termicamente ativadas durante a sinterização, resultando quase sempre na liberação de massa na forma de gases, é perfeitamente esperado que as cerâmicas com maior quantidade de aditivos tenham uma maior perda de massa.

Além disso, a presença de SiO_2 nas amostras de pó de SiC – Microservice, observado na Difractometria de Raios-X, pode ser uma das causas da maior perda de massa desse, pois a sílica nesse caso, é considerada como uma impureza que mesmo em pequenas quantidades pode ter uma grande influência negativa, funcionando como iniciador de uma série de reações químicas entre as diversas substâncias presentes, como fora descrito anteriormente.

Essa informação é importante para o aperfeiçoamento da matéria prima nacional.

4.2 RUGOSIDADE

Na Tabela 14 e na Figura 41, estão apresentados os valores médios e desvio padrão das medidas de rugosidade, realizadas em três peças sinterizadas de cada uma das composições utilizadas nesse trabalho. As peças sinterizadas de SiC costumam apresentar uma rugosidade superficial diferente em cada face, para minimizar esse fator, essas medidas foram feitas em todas as faces dos corpos-de-prova.

Tabela 14 – Valores de rugosidade das cerâmicas obtidas.

Material	Ra	R _{3z}	Rt
SiC H. C. Starck + 7,6% YAG	3,75 ±1,38	7,61 ±1,61	32,08 ±8,60
SiC Microservice + 5% YAG	2,29 ±0,44	5,73 ±0,79	17,64 ±2,63
SiC Microservice + 7,6% YAG	2,21 ±0,50	6,19 ±1,01	17,48 ±3,13
SiC Microservice + 10% YAG	2,45 ±0,90	5,69 ±1,16	18,60 ±6,90

Observação:

Ra = rugosidade média

R_{3z} = rugosidade média do terceiro pico e vale

Rt = rugosidade total

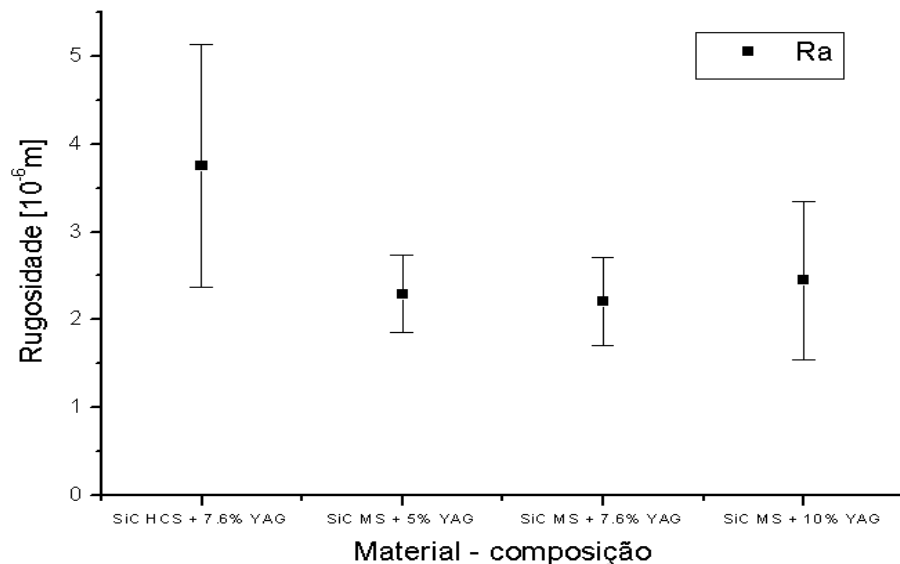


Figura 41 – Rugosidade Ra em função do material do corpo-de-prova

Todos os parâmetros utilizados na análise de rugosidade (Ra, R_{3z} e Rt) mostraram que as cerâmicas obtidas a partir do SiC H. C. Starck são as mais rugosas e com os valores mais dispersos. Esse fato pode estar associado a uma oxidação

superficial, uma vez que o carbetto importado tem maior área específica que o nacional, o que permite uma maior combinação entre o SiC e o O₂ adsorvido do ambiente (Bondioli, 2008).

4.3 DENSIDADE APARENTE E DENSIFICAÇÃO

Na Tabela 15 e na Figura 42 estão apresentados os valores médios das medidas de densidade aparente, porosidade aparente, densidade relativa e absorção de água, obtidas pelo método de Arquimedes.

Tabela 15 – Valores obtidos pelo Método de Arquimedes.

Material	Densidade Aparente [g/cm ³]	Porosidade Aparente [%]	Densidade Relativa [%]	Absorção de água
SiC HCS + 7,6 % YAG	2,96 ± 0,13	2,4 ± 0,14	92,4 ± 0,4	0,81 ± 0,05
SiC Ms + 5% YAG	2,67 ± 0,04	5,4 ± 1,85	83,5 ± 1,4	2,04 ± 0,73
SiC Ms + 7,6% YAG	2,67 ± 0,06	6,8 ± 2,05	83,4 ± 1,7	2,56 ± 0,82
SiC Ms + 10% YAG	2,83 ± 0,03	4,5 ± 0,74	88,5 ± 0,9	1,59 ± 0,27

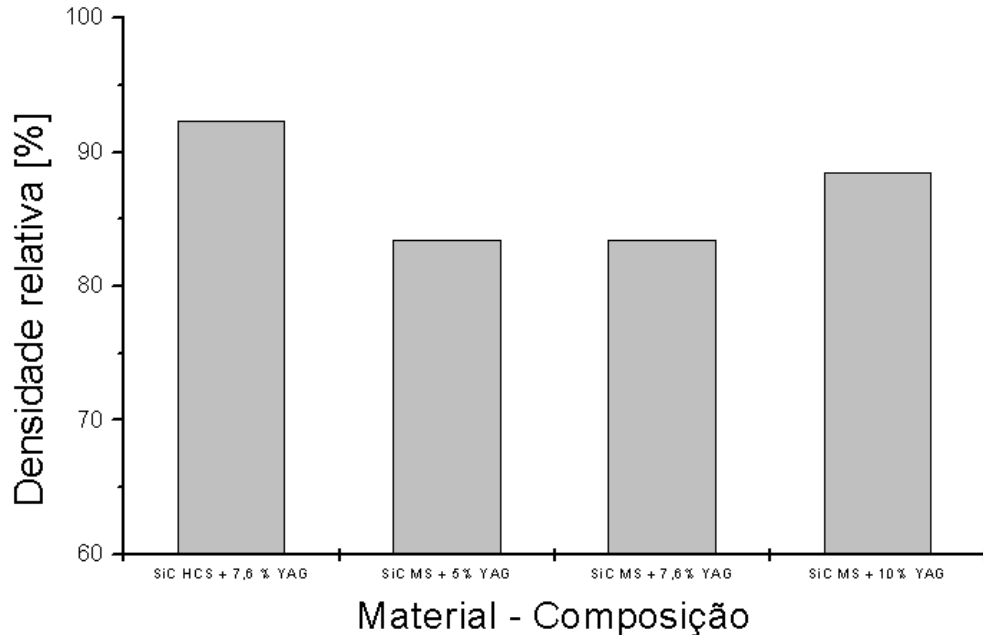


Figura 42 – Valores obtidos pelo Método de Arquimedes

Todos os resultados dessa análise indicam que as cerâmicas obtidas utilizando o SiC importado são mais densas e apresentam baixa absorção de água. As cerâmicas na composição SiC nacional com 10% de aditivo, foram as que alcançaram valores mais próximos dos obtidos com a matéria prima importada.

4.4 MOSAICO PRELIMINAR DE FOTOGRAFIAS E MICROSCOPIA ÓPTICA

Na Figura 43 tem-se um mosaico de fotografias e microscopias para uma comparação simples das superfícies polidas dos corpos-de-prova de cada tipo de composição usada, antes do ataque químico, no qual se pode perceber visualmente o que foi constatado nas medidas de porosidade aparente.

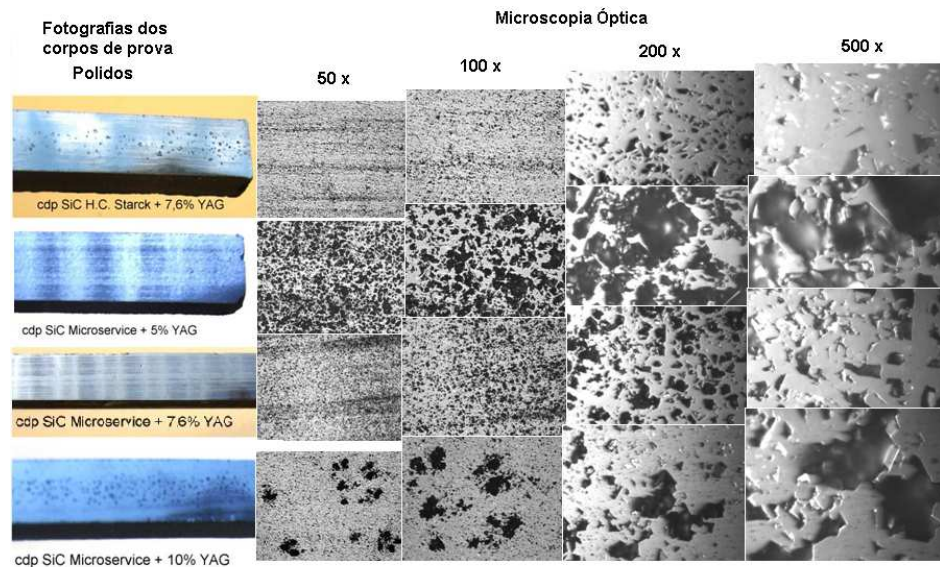


Figura 43 – Mosaico de fotografias e microscopias dos corpos-de-prova.

4.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA - FLEXÃO POR QUATRO PONTOS

Na Tabela 16 apresenta-se os valores da tensão característica de ruptura (σ_0), a resistência média (σ_{50}) e o módulo de Weibull (m) para todas as composições, lembrando que, no mínimo, foram ensaiados 30 corpos-de-prova de cada família de amostra e que todos foram sinterizados nas mesmas condições, a 1950 °C.

Tabela 16 – Resultados estatísticos dos ensaios de flexão por quatro pontos

Material	m	σ_{50} (MPa)	σ_0 (MPa)
SiC H. C. Starck + 7,6% YAG	10	253	265
SiC Microservice + 5% YAG	8	156	165
SiC Microservice + 7,6% YAG	9	150	160
SiC Microservice + 10% YAG	13	197	2054

4.5.1 Diagramas de Weibull

Nas Figura 44 estão representados os diagramas de Weibull referentes ao ensaio de flexão por 4 pontos dos corpos-de-prova ensaiados, no qual observa-se a probabilidade de ruptura em função da tensão aplicada, para cada composição utilizada neste trabalho.

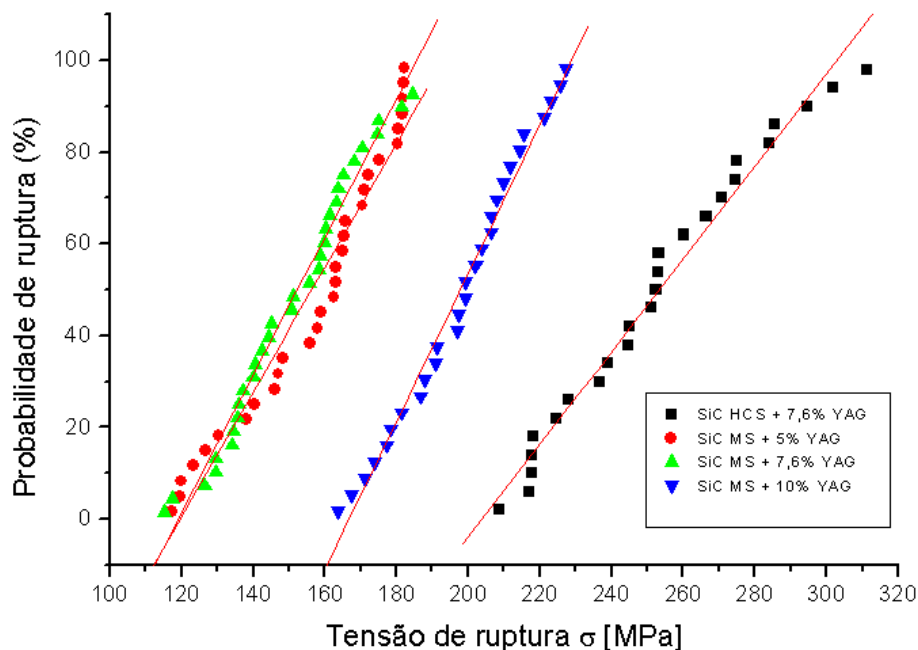


Figura 44 – Diagramas de Weibull para os corpos-de-prova ensaiados.

Em virtude do que já fora visto, quando do ensaio baseado no método de Arquimedes e nas medidas de contração, era de se prever que as cerâmicas confeccionadas com o SiC H. C. Starck fossem as mais resistentes, e essa expectativa se confirmou. Entre as confeccionadas com SiC nacional, a composição com 10% de YAG apresentou a maior resistência, demonstrando ser essa a relação mais eficiente.

Com relação à homogeneidade, as cerâmicas provenientes da composição SiC Microservice + 10% YAG são mais homogêneas (maior módulo de Weibull, $m=13$), até mesmo que as obtidas com matéria prima importada ($m=10$).

Esta maior homogeneidade obtida nas cerâmicas da composição SiC Microservice + 10% YAG indica uma maior confiabilidade no uso dessas cerâmicas, em comparação até mesmo com as obtidas com material importado.

4.6 DUREZA

Na Tabela 17 e na Figura 45 estão apresentados os resultados dos ensaios de microdureza Vickers.

Tabela 17 – Microdureza Vickers

Microdureza Vickers [kgf/mm ²]	
SiC H. C. Starck + 7.6% YAG	1789 ± 130
SiC Microservice + 5% YAG	904 ± 252
SiC Microservice + 7.6% YAG	1068 ± 327
SiC Microservice + 10% YAG	1632 ± 219

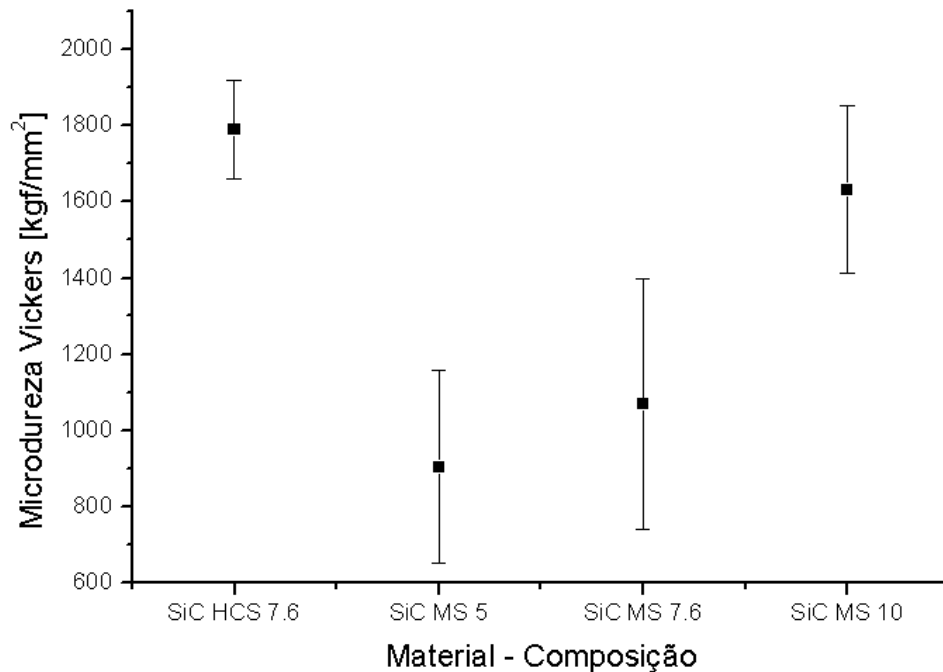


Figura 45 – Resultados dos ensaios de microdureza Vickers

Esses resultados confirmam os dados anteriores, ou seja de que a composição cerâmica mais resistente e mais densa é a que também apresenta a maior dureza média.

Entretanto, algumas medidas em amostras produzidas com o SiC Microservice + 10% YAG chegaram a valores superiores os de algumas amostras do SiC H. C. Starck + 7,6% YAG, resultado muito importante no aspecto tecnológico pois este resultado indica que em termos de microdureza as cerâmicas das duas composições se equiparam.

4.7 RECONSTRUÇÃO A PARTIR DA EXTENSÃO DO FOCO

No processamento para obter-se a reconstrução a partir do foco, tem-se inicialmente uma imagem gerada do mosaico de todos os pontos de melhor foco da imagem, a partir dessa imagem é gerado o mapa de elevações e, sobre esse, seleciona-se a área na qual se quer a reconstrução.

Nas Figuras 46, 47-a e 47-b estão apresentados respectivamente, o mapa de elevações com uma determinada região em destaque, a reconstrução a partir do foco nessa região destacada e o histograma referente a essa imagem, que é de uma superfície não tratada de uma cerâmica sinterizada de SiC H. C. Starck + 7,6% YAG.

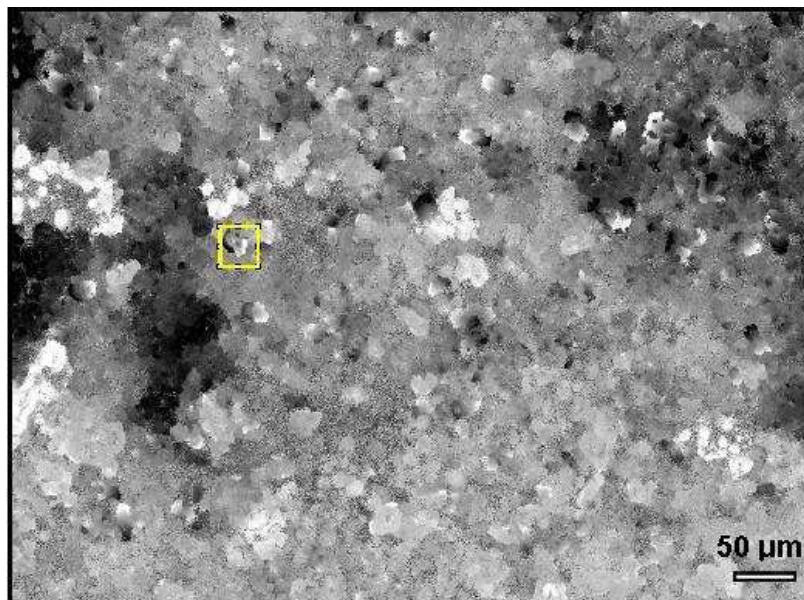
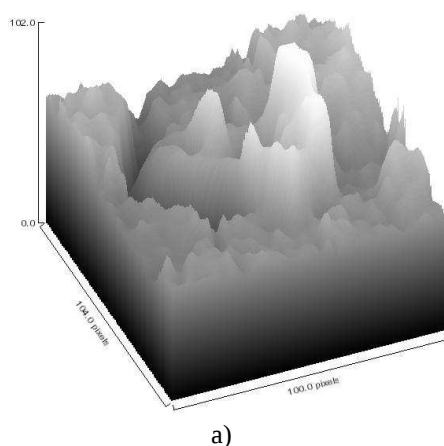
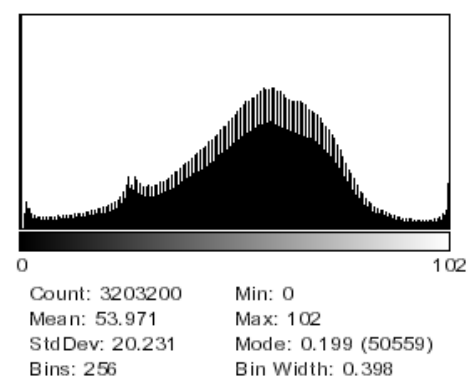


Figura 46 – Mapa de elevações, SiC H. C. Starck + 7,6 % YAG e a região na qual foi realizada a reconstrução a partir do foco.



a)



b)

Figura 47 – a) Reconstrução a partir do foco na região em destaque, SiC H. C. Starck + 7,6 % YAG, e
b) Histograma do mapa de elevações

Nas Figuras 48, 49-a e 49-b estão apresentados respectivamente, o mapa de elevações com uma determinada região em destaque, a reconstrução a partir do foco nessa região destacada e o histograma referente a essa imagem, que é de uma superfície não tratada de uma cerâmica sinterizada de SiC Microservice + 10% YAG.

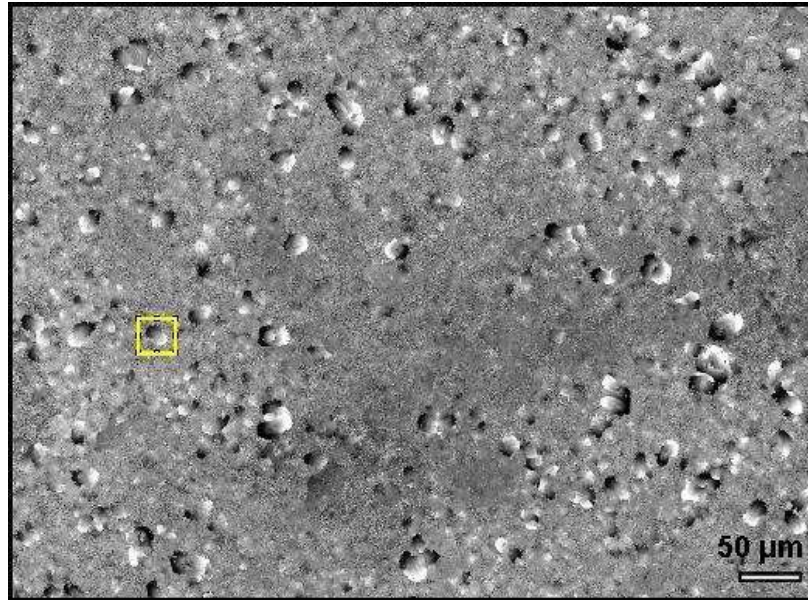


Figura 48 – Mapa de elevações, SiC Microservice + 10 % YAG e a região na qual foi realizada a reconstrução a partir do foco.

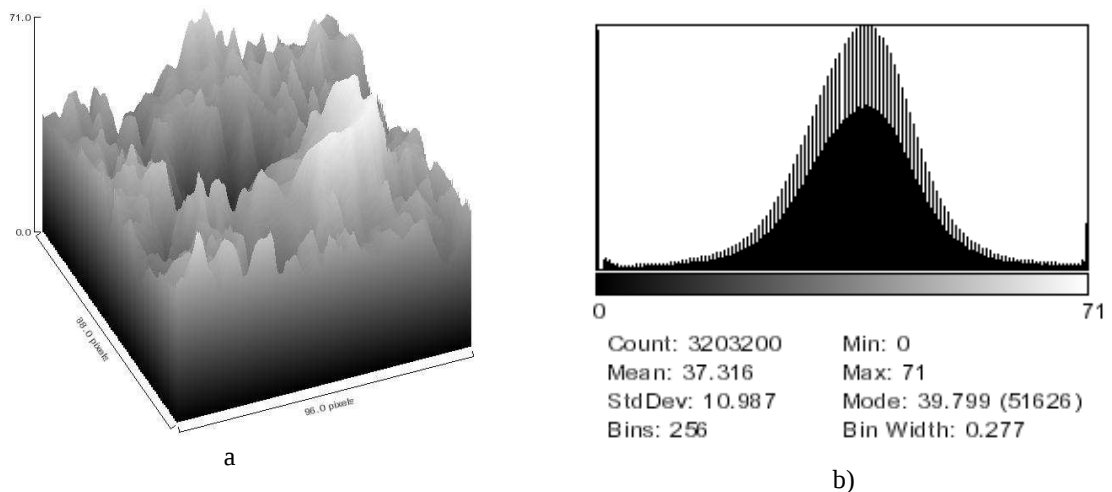


Figura 49 – a) Reconstrução a partir do foco na região em destaque, SiC Microservice + 10 % YAG, e
b) Histograma do mapa de elevações

Os histogramas referente ao mapas de elevação mostraram que a cerâmica de SiC H. C. Starck apresentou uma rugosidade maior que a cerâmica de SiC Microservice + 10% de YAG.

E a maior homogeneidade medida através do módulo de Weibull nas cerâmicas de SiC Microservice na composição de 10% de YAG, também pode ser percebida qualitativamente no mapa de elevações relativo a essa composição, que apresenta uma tonalidade mais uniforme que o mapa da cerâmica de SiC H. C. Starck.

Essas observações estão compatíveis com as medidas do rugosímetro, reforçando a idéia que a camada de oxidação deve ser maior nas peças obtidas com SiC da HCStarck.

Também confirmou que entre as cerâmicas obtidas com material nacional a com 10% de YAG foi a que demonstrou a maior homogeneidade superficial.

4.8. FRAÇÃO POROSA

Para a análise de fração porosa, um histograma com maior variedade em nível de cinza identifica o melhor contraste. Em seguida, a imagem é transformada em somente dois tons, preto ou branco para as regiões de maior ou menor contraste, respectivamente. Feito isso pode-se calcular a área dos objetos ou dos poros, no caso fração porosa.

Na Figura 50-a tem-se um exemplo de uma imagem original de microscopia óptica de uma peça de SiC H. C. Starck +7,6% YAG na ampliação 1000x, na qual será feita a medida de fração porosa, e na Figura 50-b o histograma relativo a essa imagem, mostrando picos que indicam um bom contraste.

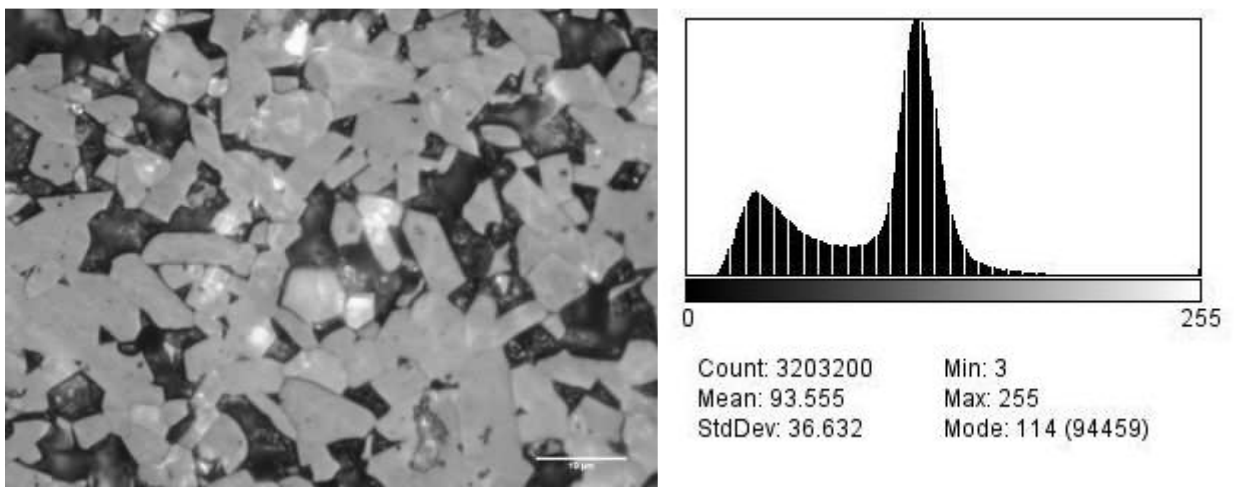


Figura 50 – Imagem de microscopia óptica de uma cerâmica de SiC na qual será calculada a fração porosa e seu relativo histograma

Na Figura 51 tem-se a imagem da figura anterior transformada em somente dois níveis na qual pode-se agora, calcular a fração porosa através do cálculo de área, através da rotina do ImageJ. Nesse caso, as áreas em preto representam os poros.



Figura 51 – Imagem de microscopia óptica de uma cerâmica de Sic transformada em dois níveis, nesse caso, as áreas em preto representam os poros.

Na Tabela 18, estão apresentadas a média e o desvio padrão das medidas de fração porosa feitas em 6 imagens, com ampliação de 1000 vezes, para cada composição.

Tabela 18 – Medidas de fração porosa.

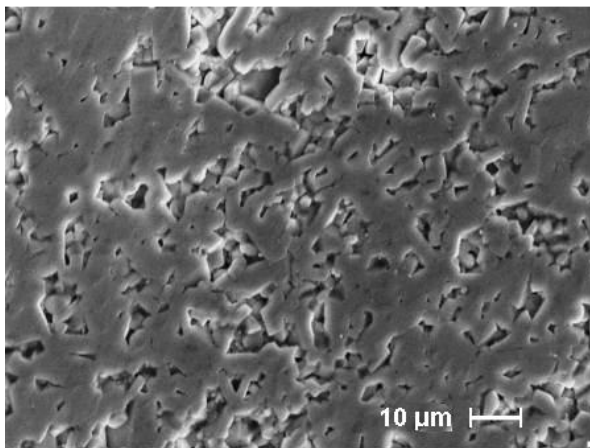
Material / composição	Fração porosa da imagem
SiC H. C. Starck + 7,6% YAG	$30,98 \pm 5,76$
SiC Microservice + 5% YAG	$39,56 \pm 6,18$
SiC Microservice + 7,6% YAG	$42,73 \pm 6,36$
SiC Microservice + 10% YAG	$27,60 \pm 4,74$

As medidas de fração porosa apresentaram uma tendência de menor fração porosa para as composições H. C. Starck + 7,6% YAG e Microservice + 10% YAG, porém percebe-se uma discrepância em relação aos valores de porosidade aparente o que é plenamente justificado tendo em vista que uma medida é superficial e a outra é de todo objeto.

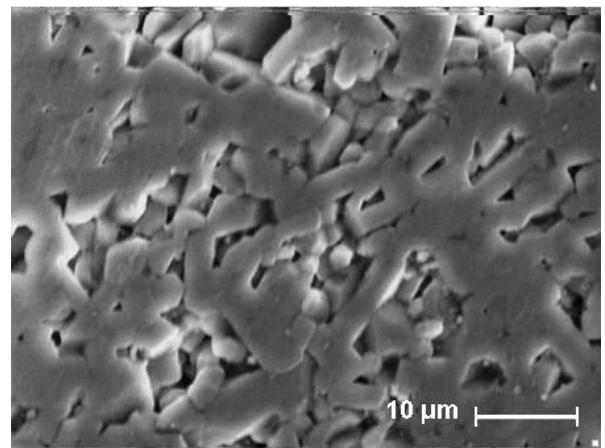
4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram realizadas imagens em microscopia eletrônica de varredura ampliação de 1000x, e 2000x, em uma face polida e quimicamente atacada a fim de comparar a estrutura e morfologia dos grãos em cada composição.

Nas Figuras 52-a e 52-b, estão apresentadas as imagens referentes a uma peça sinterizada de SiC HCStarck +7,6 % YAG.



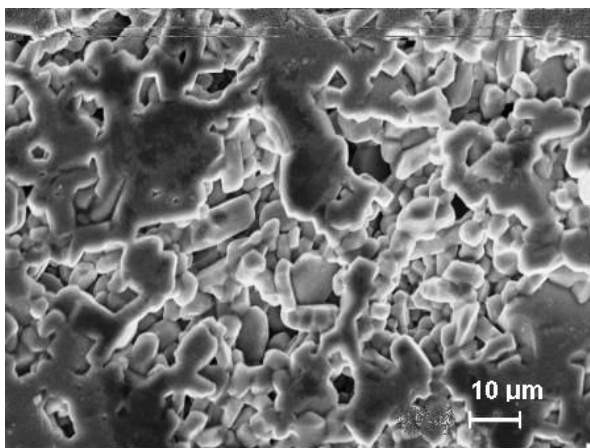
(a) – ampliação 1000 X



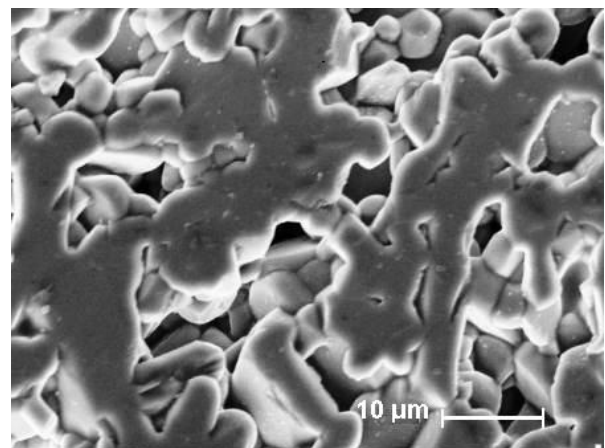
(b) – ampliação 2000 X

Figura 52 – Microscopia eletrônica, cerâmica de SiC HCStarck + 7,6 % YAG.

Nas Figuras 53-a e 53-b, estão apresentadas as imagens referentes a face polida e quimicamente atacada de uma peça sinterizada de SiC Microservice + 5 % YAG.



(a) – ampliação 1000 X

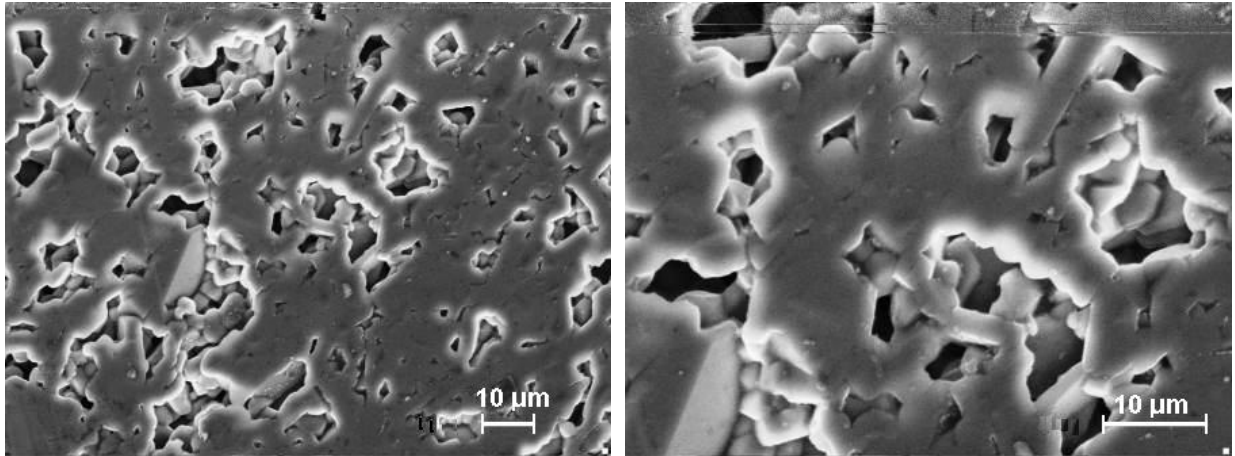


(b) – ampliação 2000 X

Figura 53 – Microscopia eletrônica, cerâmica de SiC Microservice + 5 % YAG.

Nas micrografias das Figuras 52-a e 52-b pode-se observar a presença de grãos alongados, mas na imagem digitalizada não há contraste suficiente para definir as fronteiras dos grãos.

Nas Figuras 54-a e 54-b, estão apresentadas as imagens referentes a uma peça sinterizada de SiC Microservice + 7,6 % YAG.

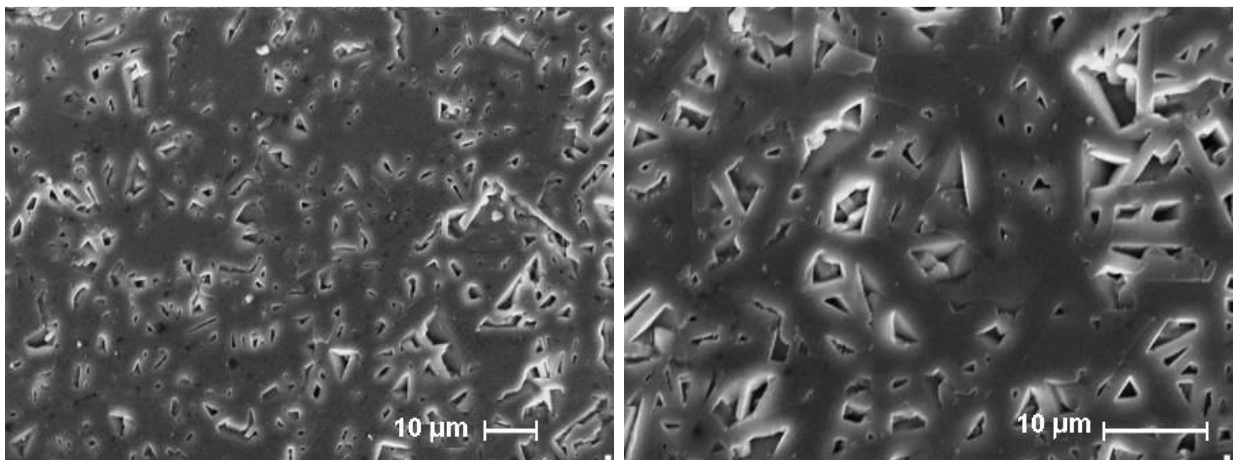


(a) – ampliação 1000 X

(b) – ampliação 2000 X

Figura 54 – Microscopia eletrônica, cerâmica de SiC Microservice + 7,6 % YAG.

Nas Figuras 55-a e 55-b, estão apresentadas as imagens referentes a uma peça sinterizada de SiC Microservice + 10 % YAG.



(a) – ampliação 1000 X

(b) – ampliação 2000 X

Figura 55 – Microscopia eletrônica, cerâmica de SiC Microservice + 10 % YAG.

Nas imagens das Figuras 55-a e 55-b, pode-se notar que a morfologia dos grãos tem diferenças significativas em relação às cerâmicas obtidas com 5% e 7,6% de aditivos (Figuras 53 e 54).

Nessas micrografias nota-se que os grãos na composição Microservice + 10% apresentam-se alongados, com relativa semelhança a composição HCStarck + 7,6%, bem como pode-se perceber a menor porosidade nessa composição, comparada com as outras composições.

4.10 MICROSCOPIA ÓPTICA

Foram realizadas imagens em microscopia óptica com aumento final de 200x, 500x e 1000x, a fim de comparar a estrutura e morfologia dos grãos em cada composição. Nas Figuras 56 e 57, estão apresentadas as imagens referentes a face polida e quimicamente atacada de uma cerâmica de SiC HCStarck +7,6 % YAG.

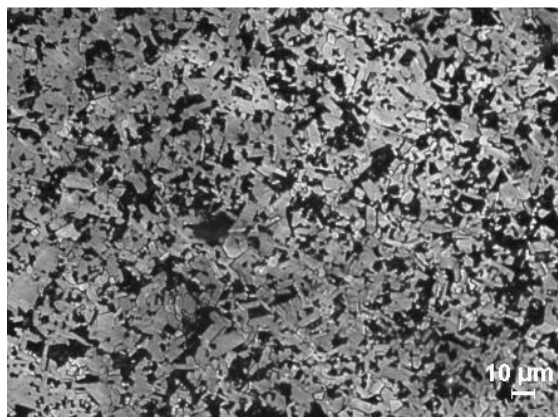


Figura 56 – Microscopia óptica, cerâmica de SiC HCStarck + 7,6 % YAG – ampliação 200 X.

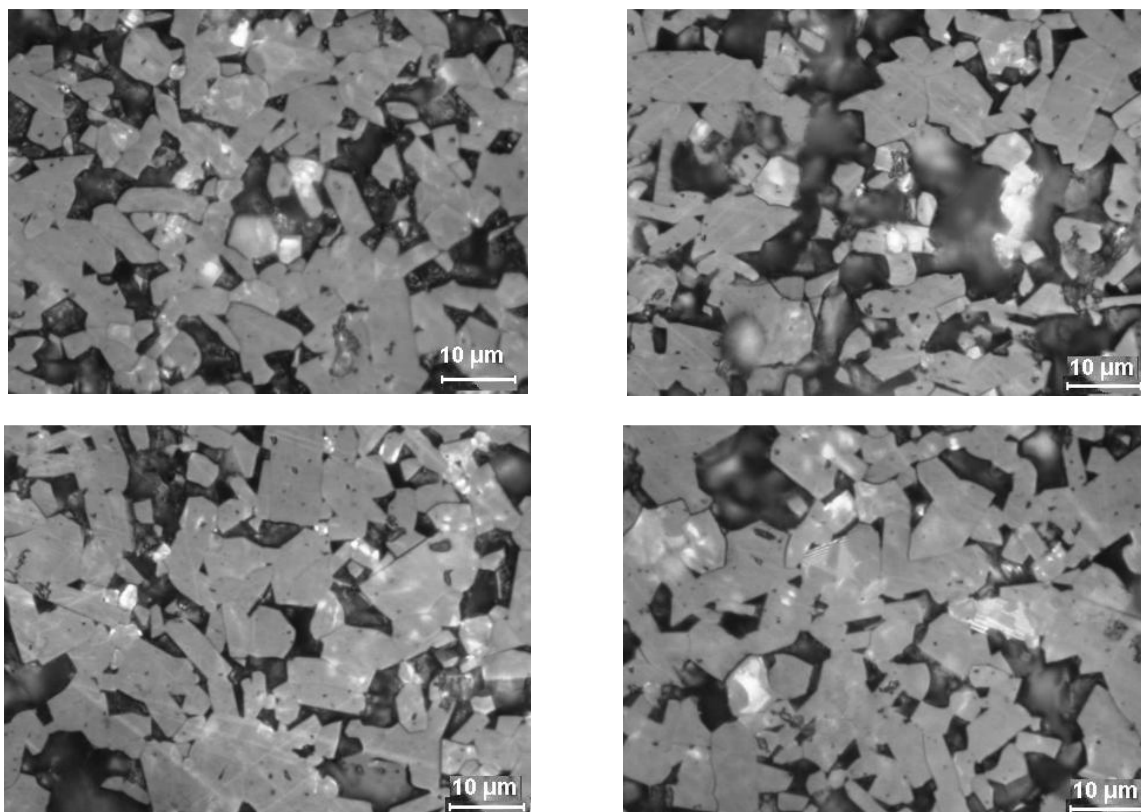


Figura 57 – Imagens de microscopia óptica, cerâmica de SiC HCStarck + 7,6 % YAG – ampliação 1000 X.

A morfologia dos grãos, assim como foi observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresenta uma estrutura bem definida com certa quantidade de grãos alongados.

Nas Figuras 58 e 59, estão apresentadas as imagens referentes a face polida e quimicamente atacada de uma peça sinterizada de SiC Microservice + 5 % YAG.

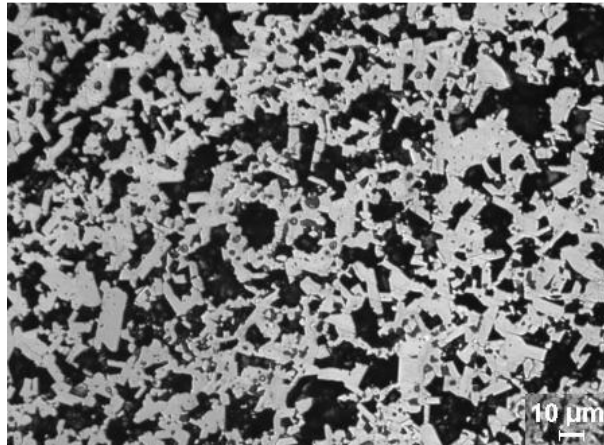


Figura 58 – Microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 5 % YAG – ampliação 200 X.

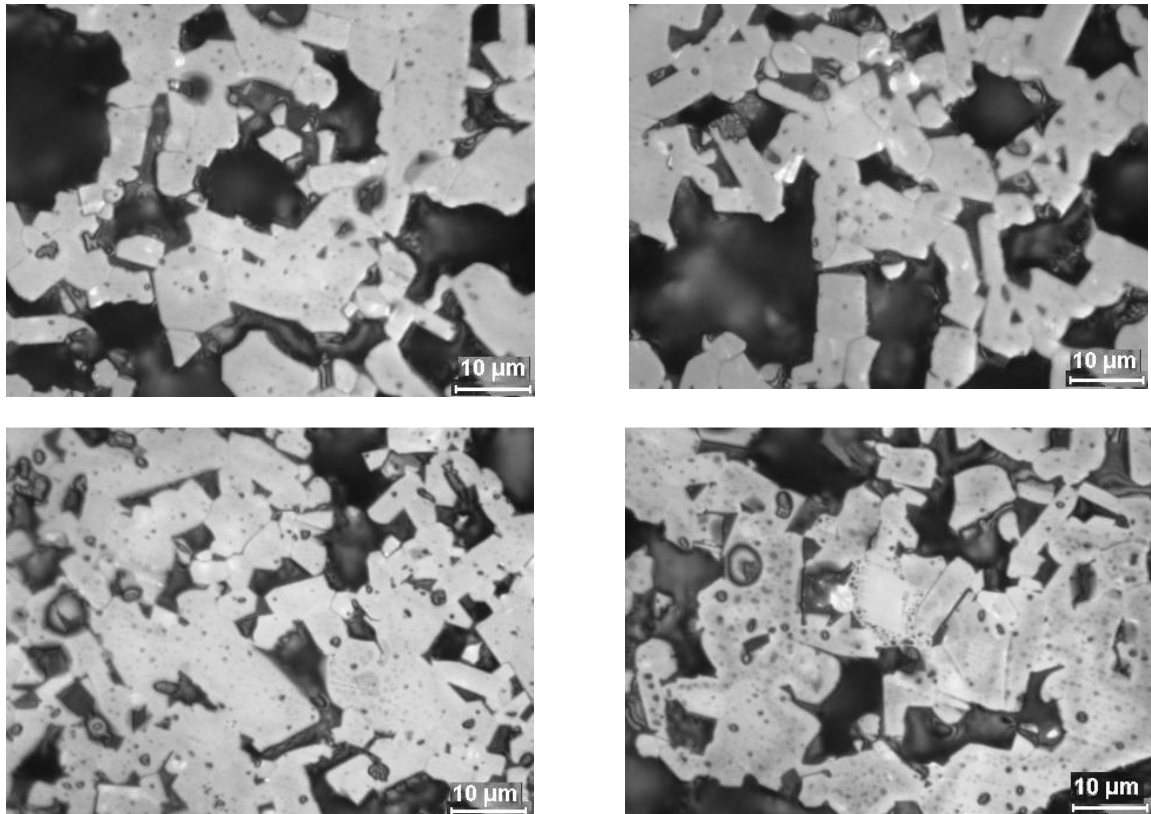


Figura 59 - Imagens de microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 5 % YAG - ampliação 1000 X.

Pode-se notar que nessa composição a porosidade é elevada, em comparação com a composição SiC Microservice + 10% de YAG.

Nas Figuras 60 e 61, estão apresentadas as imagens referentes a face polida e quimicamente atacada de uma peça sinterizada de SiC Microservice + 7,6 % YAG.

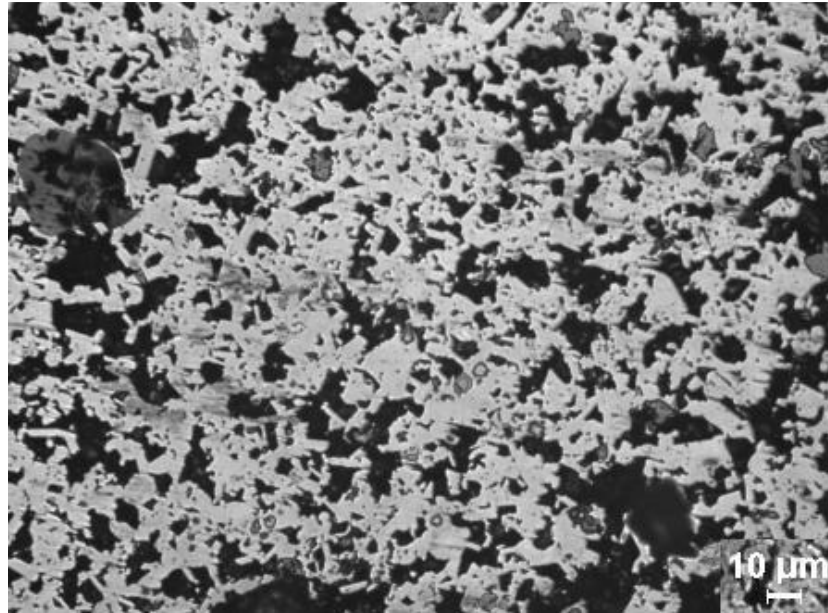


Figura 60 – Microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 7,6 % YAG – ampliação 200 X.

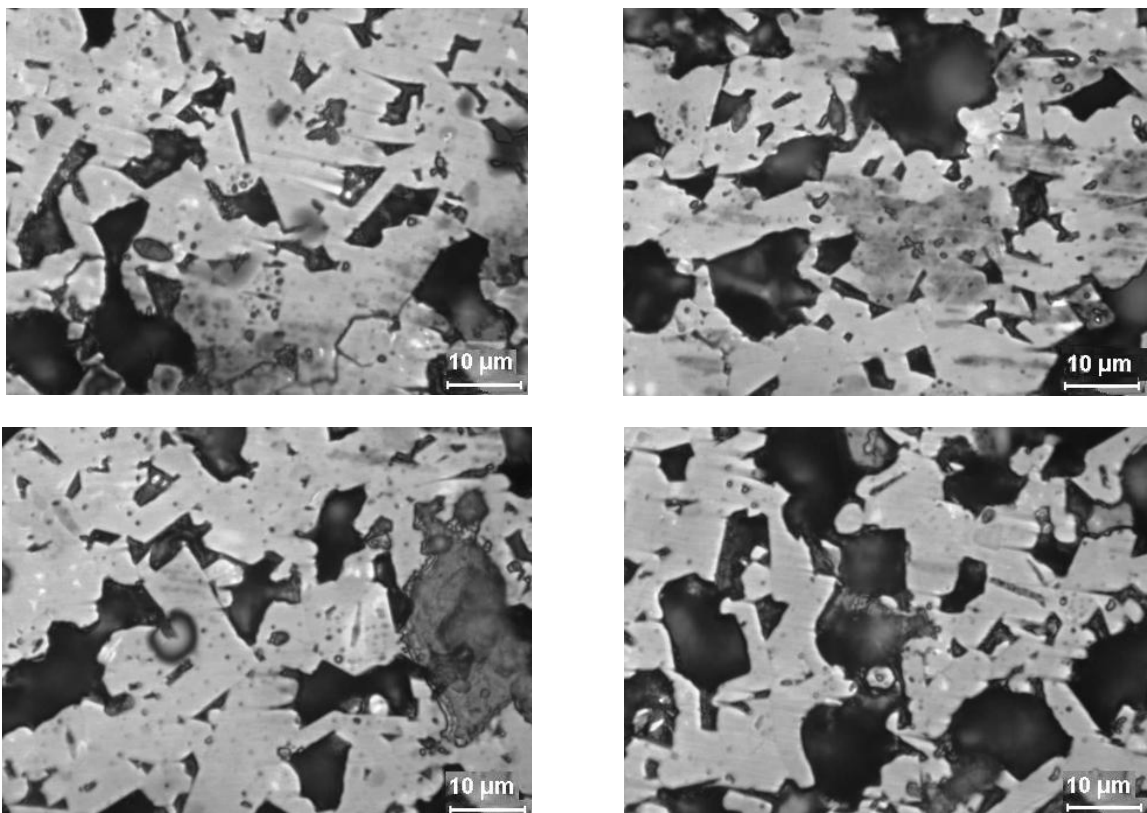


Figura 61 - Imagens de microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 7,6 % YAG ampliação 1000 X.

Pode-se notar que também nessa composição a porosidade é elevada, em comparação com a composição SiC Microservice + 10% de YAG.

Nas Figuras 62 e 63, estão apresentadas as imagens referentes a face polida e quimicamente atacada de uma peça sinterizada de SiC Microservice + 10 % YAG.

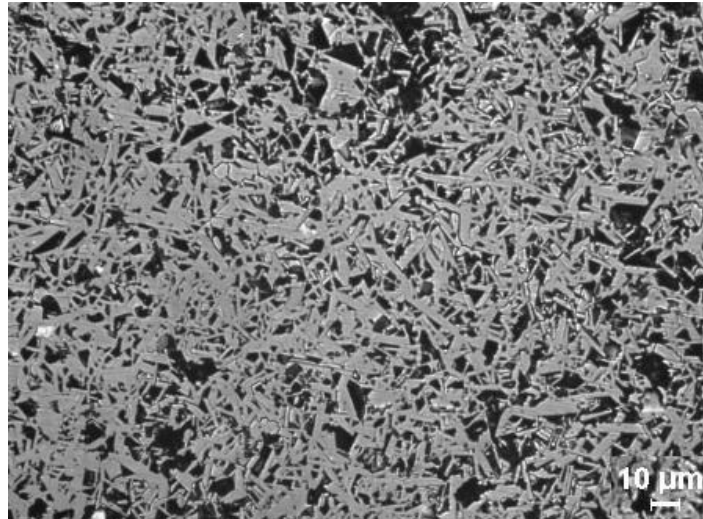


Figura 62 – Microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 10 % YAG – ampliação 200 X.

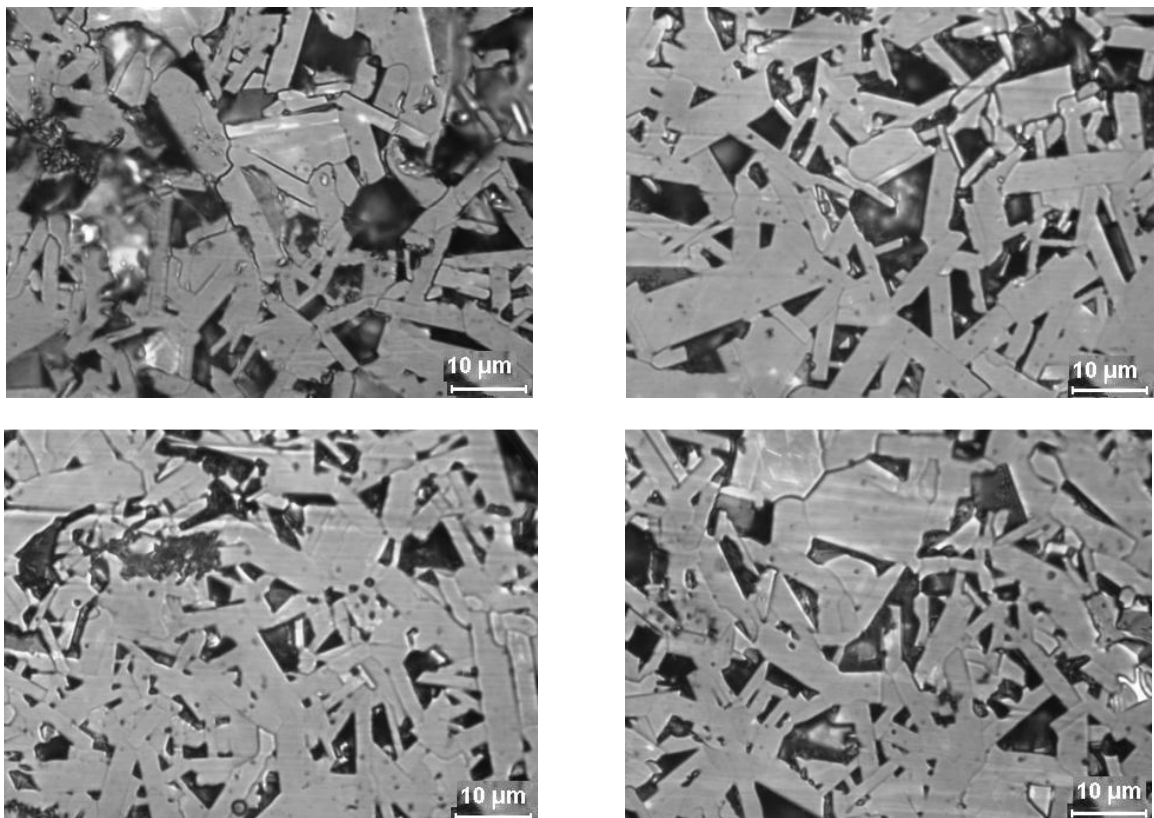


Figura 63 - Imagens de microscopia óptica, cerâmica de SiC Microservice + 10 % YAG ampliação 1000 X.

Finalmente, percebe-se que a nessa composição a porosidade é bem menor que as outras composições com SiC Microservice, bem como observa-se também que a morfologia dos grãos nessa composição é bem definida apresentando grãos bem alongados demonstrando eficiência na sinterização.

Na Figura 64 apresenta-se a comparação entre as microscopias, onde pode-se perceber claramente que dentre as peças obtidas com matéria prima nacional a microestrutura que mais se aproximou da cerâmica obtida com material importado, foi a composição com 10% de aditivo, apresentando, mesmo que ainda porosa, grãos finos e bem alongados, caracterizando que houve mudança de fase para SiC α .

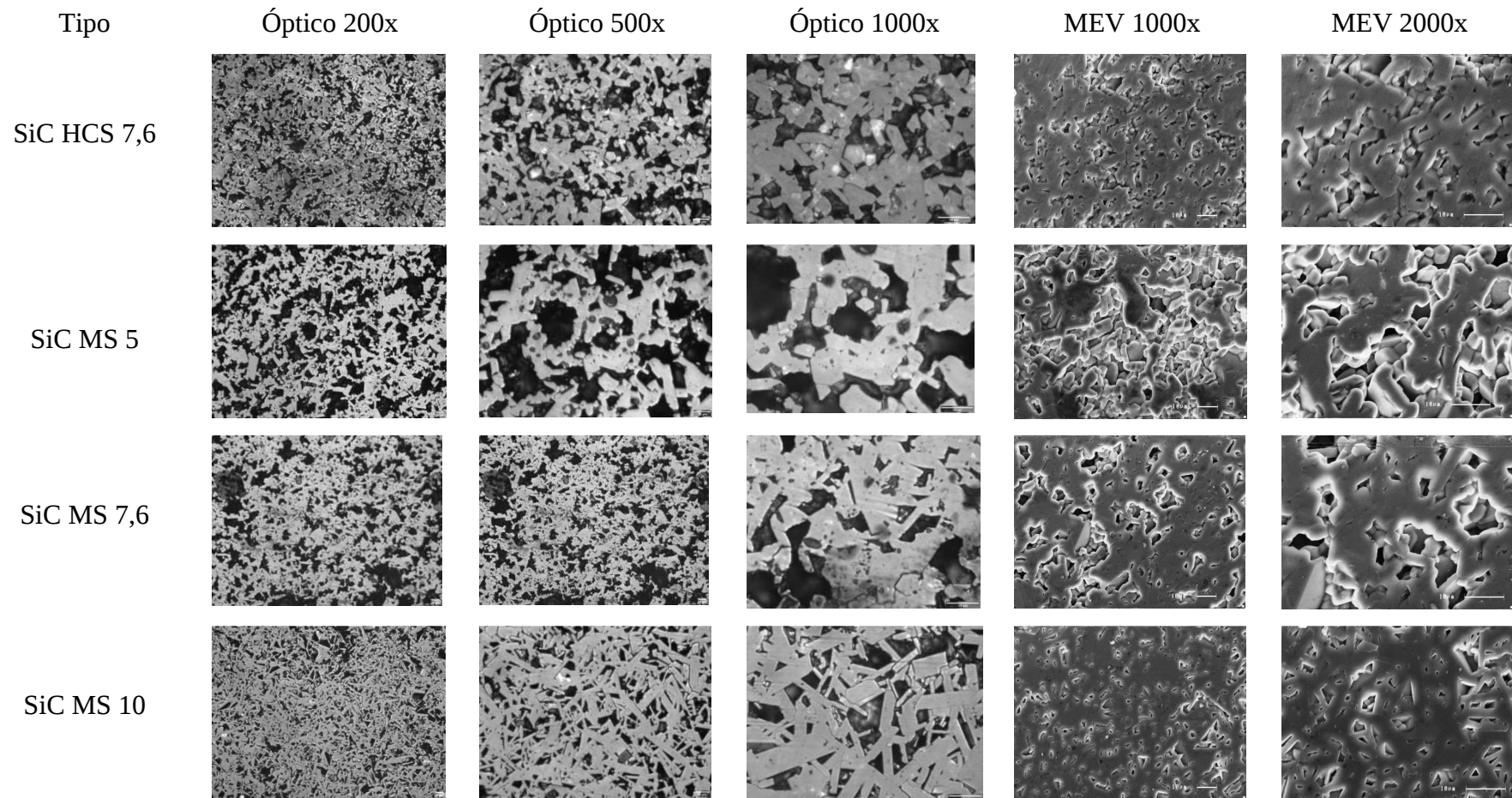


Figura 64 – Comparação entre as microscopias das composições usadas.

5 CONCLUSÕES

O objetivo central deste trabalho de pesquisa foi o de mostrar a viabilidade de utilização de um carbetto de silício, desenvolvido no Brasil (Microservice), na confecção de cerâmicas destinadas a blindagem balística. E para comprovar que as cerâmicas obtidas com a matéria-prima nacional atenderiam as exigências da aplicação prevista, foram realizadas comparações com as cerâmicas obtidas com um carbetto de silício importado da Alemanha (H. C. Starck).

Portanto, as conclusões descritas neste trabalho baseiam-se na comparação contínua dos dois materiais.

Com relação às matérias primas, o SiC fornecido pela Microservice, ainda apresenta um tamanho de partículas maior e uma distribuição granulométrica mais dispersa, que o SiC da H. C. Starck. Além disso, apresenta menor área específica e na análise de difratometria de raios X apresentou um pico indicando a presença de SiO_2 na amostra. Esses são os primeiros indicativos que as cerâmicas confeccionadas com o SiC nacional não poderiam atingir os mesmos resultados que as processadas com o SiC importado, afinal, menor tamanho de partículas, maior área específica e pureza do material precursor, no processo de sinterização via fase líquida, são parâmetros fundamentais para garantir uma densificação eficiente e conseqüentemente uma maior resistência mecânica.

Quanto a comparação das cerâmicas sinterizadas vários resultados chamam a atenção, o primeiro ponto foi o alto valor de perda de massa das cerâmicas confeccionadas com SiC nacional, este fenômeno contribui negativamente na densificação da cerâmica. Observando-se os resultados obtidos na medida da perda de massa, é possível notar que todas as composições elaboradas com o SiC Microservice, apresentam um valor maior que o correspondente às confeccionadas com o SiC H. C. Starck, o que indica uma maior volatilização dos componentes presentes nas composições com material nacional.

Os resultados dos ensaios de densidade aparente e de flexão por quatro pontos mostraram que, as cerâmicas obtidas com o H. C. Starck são mais densas e têm maior

resistência mecânica, chegando respectivamente a 92,37 % da densidade teórica e 265,69 MPa de resistência característica.

Das cerâmicas desenvolvidas com o SiC Microservice, os melhores resultados foram obtidos com a adição de 10% de YAG, chegando a 88,46 % da densidade teórica e uma resistência mecânica de 205,63 MPa e apresentando a maior homogeneidade ($m = 13,22$) de todas as composições estudadas neste trabalho.

Ou seja, para o carvão de silício nacional foi necessário a utilização de mais YAG do que no importado (que tem como melhor parâmetro o valor de 7,6% de YAG para esse fim), certamente devido à distribuição granulométrica mais larga e menor área específica do pó nacional, o que exige uma maior quantidade de aditivos durante a sinterização com fase líquida.

Os resultados dos ensaios de dureza se mostraram extremamente promissores, indicando que esta linha de pesquisa na busca por um material nacional para o uso em blindagem atingiu o seu objetivo principal. Pois apesar do valor médio de microdureza Vickers das cerâmicas de SiC H. C. Starck ser um pouco maior, 1789 kgf/mm² contra 1632 kgf/mm² das cerâmicas de SiC Microservice com 10% de YAG algumas amostras das cerâmicas dessa composição apresentaram valores superiores ao das cerâmicas obtidas com o SiC importado.

A análise microestrutural, com microscopia óptica e eletrônica de varredura, revelou uma diferença substancial na morfologia dos grãos das cerâmicas de SiC Microservice com 10% de YAG, das outras confeccionadas com matéria prima nacional, com grande destaque para os grãos alongados e bem definidos evidenciando ter sido eficiente a sinterização com fase líquida, caracterizando que houve mudança de fase para o SiC- α .

E nas medidas da fração porosa (medida de área) pode-se também observar a eficiência da densificação das cerâmicas de SiC Microservice com 10% YAG em relação às demais.

Em suma, esta pesquisa demonstrou que é plenamente possível o uso do material nacional em blindagem, o que era o objetivo principal deste trabalho.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados que demonstraram que é plenamente possível obter-se uma cerâmica de SiC, utilizando um pó desenvolvido no país, com características suficientes para ser utilizada em blindagem balística. Abaixo apresenta-se uma relação de sugestões de trabalhos futuros visando a melhoria da qualidade das cerâmicas obtidas, de maneira a permitir que essas venham ser utilizadas em grande escala:

1- A perda de massa foi substancial na sinterização via fase líquida do Carbetto de Silício de procedência nacional, o que poderá ser reduzido com a utilização de um leito de pó, para reduzir a volatilização dos componentes da matriz cerâmica e dos aditivos, durante a sinterização.

2- A utilização da técnica de secagem por “spray dryer” que certamente irá melhorar a homogeneidade da mistura e evitar a aglomeração, dispensando a fase de peneiramento.

3- Para aumentar a densificação, pode-se optar pela técnica de prensagem a quente, que certamente irá melhorar os índices alcançados.

4- No início deste trabalho de pesquisa adotou-se três índices específicos para a adição de YAG, tomando como referência o valor utilizado com o SiC importado. O que ficou evidente é que o melhor resultado foi com a adição de 10% de YAG. Porém, com o contínuo aperfeiçoamento na qualidade do pó nacional, será necessário continuar esse estudo visando buscar resultados ainda melhores de resistência mecânica.

5- Uma análise quantitativa mais detalhada, com ênfase em microscopia óptica que, com custo inferior, neste trabalho mostrou ser bem eficiente para a visualização da microestrutura das cerâmicas de SiC.

6- Finalmente, para verificar a eficiência das cerâmicas em blindagem balística, deverá ser realizado o teste em túnel balístico nas reais condições de trabalho a que as placas serão expostas.

REFERÊNCIAS

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water., v. 15.01, C20-87, 1987.

ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2002. Anual.p 26-27

BACKHAUS-RICOULT, M.; MOZDZIERZ, N. AND EVENO, P. Impurities in silicon carbide ceramics and their role during high temperature creep. **J. Physique III**, v. 3, p. 2189-2210, 1993.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of cerâmics**. New York: The Mc Graw-Hill Companies, Inc. 1997, p. 2.

BAUD, S.; THÉVENOT, F.; PISCH, A. AND CHATILLON, C. High temperature sintering of SiC with oxide additives: I. Analysis in the SiC -Al₂O₃ and SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ systems. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 1-8, 2003.

BEREZOWSKI, L. R.; NETO, C. M.; MELO, F. C. L. Avaliação da resistência mecânica de cerâmicas à base de carbetto de silício. Disponível em: <[HTTP:www.bibl.it.br/viiiencita/indice-artigo.htm](http://www.bibl.it.br/viiiencita/indice-artigo.htm)> Acesso em: 17/05/2008.

BLOOR, D. et al. **The Encyclopedia of Advanced Materials**, v4, 1994. p2455-2461

BONDIOLI, M. J.; SANTOS, C.; STRECKER, K. **Estudo da oxidação de cerâmicas à base de carbetto de silício sinterizado via fase líquida utilizando nitreto de alumínio e óxido de ítrio como aditivos**. Cerâmica, v.54, n.330, p.198-202, 2008.

BONDIOLI, M. J. **Resistência à oxidação de cerâmicas de Sic sinterizados via fase líquida utilizando AlN/Y₂O₃ como sistema de aditivos**. 2006. 133 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

BÜRGER, D.; MOTA, J. M.; GONÇALVES, D. P.; REGIANI, I.; MELO, F. C. L. Avaliação da microdureza do sic nacional. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu, **ANAIS** Foz do Iguaçu, 2006,

CALLISTER JÚNIOR, W. D. Structures and properties of cerâmics. IN: _____. **Materials science and engeneering an introduction**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999. p. 408-410.

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

CAMPOS, E.; LUCENA, E. F. ; MELO, F. C. L. ; HEIN, L. R. O. . **A method for the digital image analysis of ceramic grains based on shape factor segmentation.** Materials Science Forum, Suíça, v. 416-18, p. 725-730, 2003.

CHEN, D.; SIXTA, M. E.; ZHANG, X. F.; DE JONGHE, L. C.; RITCHIE, R. O. Role of the grain-boundary phase on the elevated-temperature strength, toughness, fatigue and creep resistance of silicon carbide sintered with Al, B and **Acta Mater.**, v. 48, p. 4599-4608, 2000.

CHIANG, Y. M., BIRNIE III, D. P., KINGERY, W. D. **Physical ceramics:** Principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley & Sons, 1997. 543p.

COSTA, V. A., TOLEDO, A. P. de; CAMPOS, E., LUCENA; Emerson F. de; SANTOS, F. de P. Characterization of the TiO₂ Ceramic Surface With Additon of MgO by Depth From Focus In: XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2003, Caxambu. **Proceedings of the Congress of the Brazilian Society of Microscopy and Microanalysis.** Caxambu: SBMM, 2003.

Cruz, T. G. da. **Monitoramento por Microscopia Óptica e Processamento Digital de Imagens do Processo de Conformação Cerâmica por Consolidação com Amidos Comerciais.** 2007. Tese (Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Cruz, T. G. da.. **Técnicas de Microscopia Óptica e Processamento Digital de Imagens na Caracterização Microestrutural de Cerâmicas Porosas Conformadas por Consolidação com Amido.** 2003. Dissertação (Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice.** New York, NY: John Wiley & Sons, 1996. p. 227-312.

GODOY, A. L. E. **Estudo da influência da adição de polímeros precursores cerâmicos na sinterização de SiC e Al₂O₃.** São Paulo (SP). 138p. Tese (Doutorado em Ciências) - IPEN/USP, 2005.

GOLDSTEIN, J.I. et al; **Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis.** 2 ed. New York: Plenum Press, 1992. p. 69-79.

GONÇALVES, D. P.; MELO, F. C. L. Bindagem para aeronaves. In: Encontro Técnico de Materiais e Química – ETMQ, 3, 1999, Rio de Janeiro, **ANAIS** Rio de Janeiro, 1999.

GONÇALVES, P. D.. **Análise e investigação de impactos em blindagem composta cerâmica/metal.** 2000. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica-Aeronáutica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2000.

GRAHL, C. **Saving Lives With Ceramic Armor.** 2003. Disponível em: <http://www.ceramicindustry.com/CDA/Archives/63fe89b404ac7010VgnVCM100000f932a8c0_____>. Acesso em: 16 06 2008.

GRANDE, T.; SOMMERSET, H.; HAGEN, E.; WIIK, K.; EINARSRUD, M. A. Effect of weight loss on liquid-phase-sintered silicon carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 4, n. 80, p. 1047-1052, 1997.

GUIMARÃES, V. A. **Controle: dimensional e geométrico** – Uma introdução à metrologia industrial. Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, 1999. p. 85-93.

HARRIS, G. L. **Properties of Silicon Carbide**. London: INSPEC, 1995. p. 3-9.

Hwang, M. K. **Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras** 2006. Cap. 2, f 38. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) INPE, São José dos Campos

Imagem obtida em: < <http://backwars.blogspot.com/2005/07/as-origens-da-blitzkrieg.html> > Acesso em: 09/09/2008

Imagem obtida em: < <http://grupovilabol.uol.com.br> > Acesso em: 07/09/2008

Imagem obtida em: < http://liberatorcrew.com/15_Gunnery/06_waist.htm > Acesso em: 07/09/2008

Imagem obtida em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Armor>> Acesso em: 25/08/2008

Imagem obtida em: <<http://marius.blogs.sapo.pt/arquivo/820952.html>> Acesso em: 25/08/2008

Imagem obtida em:
<<http://students.kennesaw.edu/~jsm0163/Segmented%20Armor%20Subpage.html>>
Acesso em: 25/08/2008

Imagem obtida em: <<http://tieba.baidu.com/f?kz=342994998>> Acesso em: 25/08/2008

Imagem obtida em: <<http://www.cbswords.com/images/zinc.jpg>> Acesso em: 25/08/2008

Imagem obtida em: <<http://www.rakuten.co.jp/yoroi/117803/117915/>> Acesso em: 25/08/2008

Imagem obtida em: <<http://www.udri.udayton.edu>> Acesso em: 25/08/2008

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

IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Liquid phase sintered SiC ceramics from starting materials of different grade. **Cerâmica**, v. 50, p. 261-267, 2004.

IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring. **Mat. Res.**, São Carlos, v. 3,n. 4, 2000.

KELLY, C. A.; RIBEIRO S.; STRECKER, K. Sinterização do carbetto de silício aditivado com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$. In CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 2001. P. 901-913.

KIM, J. Y.; KIM, Y. W.; LEE, J. G.; CHO K. S. Effect of annealing on mechanical properties of self-reinforced alpha-silicon carbide. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 2325-2330, 1999.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 1032p.

KINOSHITA, T.; MUNEKAWA, S. Effect of grain boundary segregation on thermal conductivity of hot-pressed silicon carbide. **Acta Mater.**, v. 5, n. 45, p. 2001-2012, 1997.

KWON, OH-HUN, Liquid-Phase Sintering. In: **Engineered Materials Handbook Vol. 4, Ceramics and Glasses**, ed. by S. J. Schneider, S. J. Jr., ASM International, The Materials Information Society, 1991, pp. 285-290

LEE J. K; TANAKA, H;KIM, H. Movement of liquid phase and the formation of surface reaction layer on the sintering of β -SiC with an additive of yttrium aluminium garnet. **Journal of Materials Science Letters**, Netherlands, 15, 5, 1573-4811, jan. 1996.

LIMA, E. S.; LOURO, L. H. L. COSTA, C. R. C.; COSTA C. A.; DE CAMPOS, J. B.; MELO F. C. L. Sinterização do carbetto de silício com adições de Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 - Y_2O_3 . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51, 2007, Salvador, **ANAIS**. Salvador. ABCERAN, 2007.

LUCENA, E. F. de; MARINS, E. M.; SANTOS, F. de P.; CAMPOS, E., HONDA, R. Y.; MOTA, R. P.; HEIN, L. R. de O. Elaboração do Mapa de Elevação, Através de Reconstrução Confocal de Superfícies de Cerâmicas de TiO_2 , Al_2O_3 e SiC Conformadas com Amido e Prensagem Uniaxial In: XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2003, Caxambu. **Anais do XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. Caxambu: SBF, 2003. p.283 –

MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI A. H. Estudo da Transformação β - α Carbetto de Silício Utilizando-se planejamento de misturas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47, 2003, João Pessoa, **ANAIS** .João Pessoa. ABCERAN, 2003,1537-1548.

MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI A. H. Efect of SiO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 addition on densification of silicon carbide ceramics. In: THIRD INTERNATIONAL

LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWER TECHNOLOGY, 2001, Florianópolis, **ANAIS** .Florianópolis. PTECH, 2001.

MARINS, E. M. **Desenvolvimento e estudo da viabilidade da utilização de cerâmicas de sic, conformadas com amido, em propulsores de satélites**. 2003. 113f. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

MELO, F. C. L.; MINEIRO, S. L.; MOREIRA, S. P.; HWANG, M. K. Sinterização via fase líquida de SiC aditivado com Aln/TiO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2002, Natal, **ANAIS** .Natal. CBECIMAT, 2002.

MITUTOYO, Suftest 301: **Rugosidade superficial: uma abordagem prática. Manual Rugosímetro**. 1994. p. 6-31.

MULLA, M. A.; KRSTIC, V. D. Pressureless sintering of SiC with Al₂O₃ additions. **J. Mater. Sci.**, n. 29, p. 934-938, 1994.

NAGANO, T.; KANEKO, K.; ZHAN, G. D.; MITOMO, M. Effect of atmosphere on weight loss in sintered silicon carbide during heat treatment. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, n. 11, p. 2781-2787, 2000.

NORTON, F. H. **Cerâmica fina: tecnologia y aplicaciones**. Barcelona: Ediciones Omega S. A., 1975. p. 1-18.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. p. 1-21, 85-101.

OLIVEIRA, E. E. M. O. **Estudo de sinterização e análise microestrutural de alumina-carbeto de boro (Al₂O₃ – B₄C)**. 1995. Cap 4, f.21-31. Dissertação (Mestrado na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PANDOLFELLI, V. C. et. al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicação em processamento cerâmico**. São Paulo. Fazendo Arte Editorial, 2000. 195p.

PIORINO, F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 1990. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

PROCHAZKA, S. Pore-free silicon carbide ceramics. In:Wachtman, J. B. **Ceramic Innovations in the 20th century**. Westerville, OH: The American Ceramic Society, 1999. p. 66-67.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**, , New York John Wiley & Sons, 1995. 609p

RUSS, J. C. Surface image measurements. In: ____ **Computer – Assisted Microscopy**. New York: Plenum, 1992. p.343-346.

SANTANA, J. G. A., **Estudo e Desenvolvimento de Cerâmicas Porosas de Dióxido de Titânio Aditivadas com Proteínas de Soja**. 2005. Dissertação (Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

SANTANA, J. G. A.; LUCENA, E. F. de; CAMPOS, E. Propriedades das Cerâmicas de Dióxido de Titânio Consolidadas com Polissacarídeos e Proteínas In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. **Anais**. São Paulo: ABCeram, 2008.

SANTANA, J. G. A.; MINATTI, J. L.; CAMPOS, E.; MELO, F. C. L., KAJITA, T. Effect of Different Solid Amounts in the Physical and Microscopical Properties of SiC Porous Ceramics In: Sixth International Latin-American Conference on Power Technology, 2007, Búzios. **Anais**. São Paulo: Metallum, 2007.

SCHNEIDER JÚNIOR, S. J. et al. **Ceramics and glasses. Engineered Materials Handbook. United States of America**: ASM International, 1991. v. 4, p. 260-269, 1007-1009.

SCITI, D.; BELLOSI, A. Effect of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide. **J. Mater. Sci.**, v. 35, p. 3849- 3855, 2000.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. 3 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1992. p. 389-394.

SILVA, O. M. M.; BÜRGER, D.; MOTA, J. M.; GONÇALVES, D. P.; MELO, F. C. L. PREPARAÇÃO DO SiC PARA ENSAIOS CERAMOGRAFÍCOS. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu, **ANAIS** Foz do Iguaçu, 2006,

STRECKER, K.; RIBEIRO, S.; CAMARGO, D.; SILVA, R.; VIEIRA, J.; OLIVEIRA, F. Liquid phase sintering of silicon carbide with AlN/Y₂O₃, Al₂O₃/Y₂O₃ and SiO₂/Y₂O₃ additions. **Materials Research**, v. 2, n. 4, p. 249-254, 1999.

SUZUKI, K. Pressureless-Sintered Silicon Carbide with addition of Aluminum Oxide. In: Sômia, S.; INOMATA, Y.(Ed) **Silicon Carbide Ceramics – 2**, Gas Phase Reactions, Fibers and Wisker, Joining. London: Elsevier Science Publishers LTD, 1991. P. 163-182

TAGUCHI, S. P.; RIBEIRO S. Avaliação do comportamento do sistema SiC+Al₂O₃/Y₂O₃ com a temperatura. In CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47, João Pessoa. **Anais...**João Pessoa: ABCERAM, 2003. P. 1559-1570.

THÜMMLER, F; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. The Institute of Materials, 1993.

TOLEDO, A. P. de; COSTA, V. A.; SOUZA, J. V. C. de; CAMPOS, E.; LUCENA, E. F. de. Lateral Resolution Importance in the Roughness Measure of Si₃N₄ Dense Ceramic In: XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2003, Caxambu. **Proceedings of the Congress of the Brazilian Society of Microscopy and Microanalysis**. Caxambu: SBMM, 2003.

TOLEDO, A. P. de; ZACHARIAS, C. R.; SANTANA, J. G. A.; CAMPOS, E.; SANTOS, F. de P.; FARIA, T. T. A. Mechanical Characterization of TiO₂ Ceramics Containing Al₂O₃ and SiO₂ In: 18th International Congress of Mechanical Engineering, 2005, Ouro Preto. **Anais**. Ouro Preto: COBEM 2005, 2005.

TORRES, M. F. de C. **Simulação do desempenho balístico de blindagem mista cerâmica/compósito**. 2005, 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, São Paulo. 2005.

VAN DIJEN, F. K.; MAYER, E. Liquid phase sintering of silicon carbide. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 16, p. 413-420, 1996. SHE, J. H.; UENO, K. Effect of additive on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics. **Mater. Res. Bull.**, v. 34, n. 10/11, p. 1629-1636, 2000.

VIECHNICKI, Dennis J. ; SLAVIN, Michael j.; KLIMAN, Morton I. Development and current status of armor ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 70, n.6, p. 1035-1039, jun.1991.

VIEIRA, J. M. **Sinterização e microestrutura (apostila de curso)**. Universidade de Aveiro, Portugal, fev. 1983.

XU, H.; BHATIA, T.; DESHPANDE, S. A. AND PADTURE, N. P. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: part I, effect of starting powder. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 7, n. 84, p. 1578-1584, 2001.

YAMADA, K.; MOHRI, M. Properties and applications of silicon carbide ceramics. In: Somiya, S.; Inomata, Y. **Silicon carbide I: Fundamental and solid reaction**. London: Elsevier, 1991. v. 1, Cap. 2, p. 13-44.

YAN, M. F. Solid-state sintering. **Ceramic Powder Science**, New York, v.21. p.635-669, 1987.

ZAVAGLIA, C. A. **Introdução à tecnologia de materiais cerâmicos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas. 1991. p. 54-76

ZHAN, G. D.; IKUHARA, Y.; MITOMO, M.; XIE, R. J.; SAKUMA, T.; MUKHERJEE, A. K. Microstructural analysis of liquid-phase-sintered -silicon carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 2, n. 85, p. 430-436, 2002.

ZHOU, Y.; HIRAO, K.; TORYAMA, M.; YAMAUCHI, Y. AND KANZAKI, S. Effects of intergranular phase chemistry on the microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics densified with rare-earth oxide and alumina additions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 7, n. 84, p. 1642-1644, 2001.