



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA DE CERÂMICAS À BASE
DE CARBETO DE SILÍCIO COM ADITIVOS ÓXIDOS
UTILIZANDO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS**

JULIANA MARCHI

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

**Orientadora:
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani**

**São Paulo
2003**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA DE CERÂMICAS
À BASE DE CARBETO DE SILÍCIO COM ADITIVOS ÓXIDOS
UTILIZANDO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS**

JULIANA MARCHI



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

Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

SÃO PAULO

2003

À memória de meu pai, Álvaro,
que soube ser,
na vida cotidiana e profissional,
um grande estatístico

A minha mãe, Flávia,
pelo apoio, carinho e dedicação

Ao Clei,
meu companheiro de jornada,
eterno namorado, pelo incentivo.

A meus irmãos, Álvaro Luis e Sérgio,
que sempre torceram por mim

A minha avó, Dinorá, pelos valiosos ensinamentos
que me fizeram entender melhor os mistérios dessa vida

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, que orientou o presente trabalho, incentivando-me a aprofundar as reflexões e mantendo-me atenta e perseverante em meu papel de pesquisadora.

Ao IPEN, pela oportunidade do aprendizado. Ao Dr. José Carlos Bressiani, por ter tornado possível a viabilidade deste projeto.

Ao Laboratório de Materiais Vítreos do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, pela obtenção dos vidros aluminossilicatos de terras raras.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, pela utilização do forno de resistência de grafite em alguns experimentos.

Ao Laboratório de Materiais Particulados e Sólidos não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela realização de grande parte das análises de difração de raios X. Ao Laboratório de Difração de raios X do IPEN, pela realização de parte das análises e discussões durante todo o trabalho.

Ao Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela realização dos ensaios de dureza Vickers. Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro Tecnológico da Marinha, SP, pela realização de parte dos ensaios de dureza Vickers.

Ao Laboratório de Microscopia do IPEN, pela disponibilidade dos equipamentos.

Ao Prof. Roy E. Bruns, por todos os ensinamentos relativos à metodologia de planejamento de experimentos.

Aos colegas Celso e Rene, pelo auxílio e ensinamentos durante as análises por microscopia eletrônica de varredura. A Nildemar, pelas análises por microscopia eletrônica de transmissão e a Glauson, pelo suporte multifacetado durante todas as etapas deste trabalho.

A todos os colegas da Divisão de Materiais Cerâmicos do IPEN, pelas inúmeras discussões e sugestões feitas no decorrer deste trabalho. A minhas amigas de sala, Sandra Mello, Christiane e Ana Carolina. A Rosa e Valter, pela amizade e companhia, sobretudo nos horários extras. A Sandra Tadokoro e Renata, pelas discussões sobre planejamento de experimentos. A Daniel, Vanderlei e Luis Gênova, pelas discussões/ sugestões.

Aos bolsistas de iniciação científica: Fernanda, pela ajuda na parte experimental das amostras com disprósia, e Cláudio, que neste final do trabalho, muito me auxiliou na diagramação.

Ao pessoal do Laboratório de Insumos do IPEN: Dolores, Chieko, Walter Kenji, Sandra Cunha, pela companhia.

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

Ao CNPq, pela bolsa de estudos. Ao PRONEX e FAPESP, pelo suporte financeiro.

**SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA DE CERÂMICAS
À BASE DE CARBETO DE SILÍCIO COM ADITIVOS ÓXIDOS
UTILIZANDO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS**

Juliana Marchi

RESUMO

Carbeto de silício é considerado um dos materiais cerâmicos estruturais mais importantes, devido a sua utilização em várias aplicações, tais como abrasivos, refratários, componentes de motores automotivos, ferramentas de corte, entre muitas outras. A sinterização de cerâmicas à base de carbeto de silício pode ocorrer, tanto no estado sólido – com a utilização de carbono, boro e/ou alumínio como aditivos – ou via fase líquida, esta com aditivos, geralmente óxidos, formadores de fase líquida na temperatura de sinterização. Neste trabalho, alguns aspectos relacionados com a sinterização via fase líquida de carbeto de silício foram estudados, com 10% em mol de aditivos do sistema ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$). Planejamento de experimentos, um método estatístico promissor para a otimização das propriedades desejadas do carbeto de silício de acordo com a sua aplicação, foi utilizado em todas as etapas do procedimento experimental, desde a escolha das composições estudadas até a obtenção de superfícies de resposta das variáveis quantitativas, passando por obtenção dos dados em duplicata e análise de variância. Testes de interação entre vidros aluminossilicatos de terras raras e substrato de carbeto de silício foram realizados, com o objetivo de determinar os óxidos de terras raras mais apropriados para utilização como aditivos de sinterização. Estudos dilatométricos realizados a 1950°C/1h permitiram definir a melhor atmosfera de sinterização e foram úteis para a compreensão dos processos envolvidos na sinterização de cerâmicas à base de carbeto de silício. As fases cristalinas secundárias transientes foram identificadas, por difratometria de raios X, nas amostras tratadas termicamente em várias temperaturas, desde 1500°C/1h até 1950°C/1h com diferentes condições de patamar intermediário, permitindo a estimativa da temperatura na qual elas se formam e/ou se solubilizam, e conseqüente interferência no processo de densificação. As fases secundárias presentes no material variam de acordo com a composição utilizada, e têm uma influência significativa na densidade, perda de massa, alterando microestrutura e propriedades mecânicas do material sinterizado.

LIQUID PHASE SINTERING OF SILICON CARBIDE BASED CERAMICS WITH OXIDE ADDITIVES USING EXPERIMENTAL DESIGN

Juliana Marchi

ABSTRACT

Silicon carbide is one of the most important structural ceramic materials, which can be applied in abrasives, refractories, automotive engine components, cutting tools and many other applications. Sintering of silicon carbide based ceramics can occur by solid state mechanisms (using carbon and boron as additives) or through liquid phase, with oxide additives that form liquid phase at sintering temperature. In this work, some aspects related to liquid phase sintering of silicon carbide based ceramics were investigated. 10 mol % of additives, based on the ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$) system were used. Experimental design, which is considered a promising statistical method in order to optimize the expected properties of silicon carbide that are related to the final application, was applied in all stages of the experimental procedure. These stages include the choice of studied compositions, determination of data in duplicate form, analysis of variance and obtention of quantitative variable response surfaces. Interaction tests between rare earth aluminosilicate glasses and silicon carbide substrates were done in order to establish the most suitable rare earth oxides as sintering additives. Dilatometric experiments at $1950^\circ\text{C}/1\text{h}$ were useful not only to define the best sintering atmosphere, but to understand the liquid phase sintering process of silicon carbide. Crystalline secondary transient phases were identified by X ray diffraction, in several thermal treated samples, from $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ up to $1950^\circ\text{C}/1\text{h}$ with different conditions of intermediate dwell temperature. These results can estimate the temperature in which these phases are formed or dissolved, interfering in the densification process. These secondary phases varied with compositions, and have a significant influence on density and weight loss, changing the microstructure and mechanical properties of the sintered material.

“Uma boa hipótese é aquela cujas variáveis estão presentes na situação em estudo, ou, se for isto o que se busca, variam o suficiente para que a influência dos valores diferentes que elas podem assumir seja suficiente para demonstrar um efeito”

Howard S. Becker *in* Métodos de Pesquisa em Ciências Sociais

“Chamar o especialista em estatística depois que o experimento foi realizado pode ser o mesmo que pedir a ele para fazer um exame *post-mortem*. Talvez ele consiga dizer de que foi que o experimento morreu”

R. A. Fisher

SUMÁRIO

1. Introdução	5
2. Revisão Bibliográfica de carbetos de silício	10
2.1 Histórico e produção	11
2.2 Propriedades	12
2.3 Aplicações	13
2.4 Estrutura cristalina	14
2.5 Sinterização de cerâmicas à base de carbetos de silício	19
Aditivos de sinterização via fase líquida	25
2.6 Microestrutura do material sinterizado	36
2.7 Propriedades mecânicas	40

	2
3. Objetivo	42
4. Metodologia Experimental	44
4.1 Planejamento de experimentos	45
4.1.1 Considerações gerais	45
4.1.2 Planejamento de misturas	47
4.2 Procedimento experimental realizado	55
4.2.1 Obtenção dos vidros aluminossilicato de terras raras e estudo da interação entre os vidros obtidos e o substrato de carbeto de silício	57
4.2.2 Caracterização das matérias primas e composições estudadas	58
4.2.3 Processamento do material	61
4.2.4 Caracterização do material sinterizado	62
4.2.4.1 Densidade e perda de massa	62
4.2.4.2 Fases cristalinas	62
4.2.4.3 microestrutura	63
4.2.4.4. Propriedades mecânicas	64
4.2.4.5 análise estatística dos dados quantitativos	65

5. Resultados obtidos e Discussão	66
5.1 Caracterização das matérias primas e misturas	67
5.2 Testes de interação entre os vidros aluminossilicatos de terras raras e o substrato de carbetto de silício	72
5.3 Estudos Dilatométricos	79
5.3.1 Determinação da atmosfera de sinterização	79
5.3.2 Estudo da cinética de sinterização	80
5.4 Caracterização de fases secundárias	90
5.4.1 Difração de raios x	91
5.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão	110
5.5 Densidade e perda de massa das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite	116
5.5.1 Amostras sinterizadas com ítria	117
5.5.2 Amostras sinterizadas com disprósia	124
5.5.3 Discussão geral	131
5.6 Microestrutura	132
5.6.1 Observações em microscópio eletrônico de varredura	132
5.6.2 Observações em microscópio eletrônico de transmissão	147
5.7 Transformação de fase β-α carbetto de silício	147
5.7.1 Difração de raios X	148
5.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão	155

5.8	Determinação das Propriedades Mecânicas	160
5.8.1	Verificação da carga crítica	160
5.8.2	Ensaios de Dureza Vickers e Tenacidade à Fratura	161
5.8.3	Discussão dos resultados	178
5.8.4	Mecanismos de tenacificação	178
6.	Conclusões	181
7.	Sugestões para Trabalhos Futuros	186
8.	Apêndices	187
9.	Referências Bibliográficas	239
10.	Trabalhos Publicados	256

Neste capítulo, o estado da arte envolvendo materiais cerâmicos avançados para fins estruturais é apresentado, com destaque para cerâmicas à base de carbetos de silício

1. Introdução

Materiais cerâmicos avançados são considerados aqueles cuja estrutura é criada especificamente para aplicações em indústrias de alta tecnologia, tais como eletrônica, biotecnologia, automotiva, aeroespacial, entre outras. A utilização destes materiais é possível devido ao desenvolvimento cada vez maior de novas tecnologias, que buscam materiais aptos a aplicações específicas em função de suas propriedades otimizadas. Isto é conseguido pela maior (e melhor) compreensão da ciência dos materiais enquanto um conjunto de conhecimentos que explicam alguns aspectos de nossa realidade.

Neste sentido, são inúmeros os esforços para entender e aplicar as relações existentes entre processamento, microestrutura e propriedades de um determinado material visando sua aplicação e desempenho.

O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos para aplicações de alto desempenho ocorre predominantemente a partir de materiais e compostos já conhecidos. O enfoque maior é no sentido de revelar novas propriedades, com melhorias no processo de fabricação ou utilizando novas tecnologias.

Os primeiros materiais cerâmicos para utilização em engenharia envolviam aplicações em ambiente de altas temperaturas como isoladores térmicos ou elétricos e boa resistência mecânica durante o tratamento térmico. Desde então, o uso de cerâmicas em altas temperaturas vem sendo estudado, com o objetivo de melhorar seu desempenho.

Entre as aplicações de cerâmicas avançadas, principalmente nitretos e carbetos, destaca-se a de ferramentas de corte, cujas propriedades singulares do material são dominadas pelo componente majoritário, mas sofrem alterações significativas, por exemplo, na presença de fases secundárias nos contornos de grãos e devido a variações microestruturais.

A Figura 1 apresenta uma comparação de propriedades entre metal duro à base de carbetos de tungstênio (usualmente empregado em ferramentas de corte) e cerâmicas em geral ¹, indicando as superiores resistências à abrasão, estabilidade química e dureza das cerâmicas. Vários estudos são realizados para aumentar a tenacidade à fratura e a resistência ao choque térmico desses materiais durante a operação em ferramentas de corte.

Na área automotiva, o uso de materiais cerâmicos em componentes do motor elimina a necessidade de um sistema de refrigeração e reduz significativamente o peso dos automóveis.

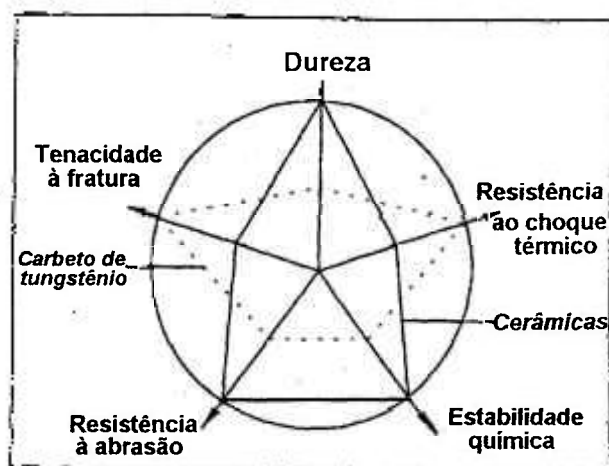


Figura 1: Comparação das propriedades de carbetos de tungstênio e materiais cerâmicos em geral utilizados em ferramentas de corte ¹.

A evolução do mercado norte-americano (em milhões de dólares) de cerâmicas avançadas, de acordo com a área de aplicação, pode ser acompanhada na Figura 2. Durante o período entre 1985 e 1995, as chamadas cerâmicas estruturais ocupam uma área relativamente pequena do mercado, estando em estágio embrionário de desenvolvimento quando comparadas às cerâmicas eletrônicas, Figura 3. Porém, atualmente, apresentam uma altíssima taxa de crescimento.

A Figura 4 a) apresenta dados mundiais de vendas industriais de materiais cerâmicos, de acordo com o tipo de cerâmica ². A distribuição mundial das vendas, de acordo com as diversas aplicações dos materiais cerâmicos, pode ser visualizada na Figura 4b ². O carbeto de silício é um material que se caracteriza por ser cerâmica do tipo avançada ou refratária, com aplicações nas mais diversas áreas, sendo seu estudo de grande interesse.

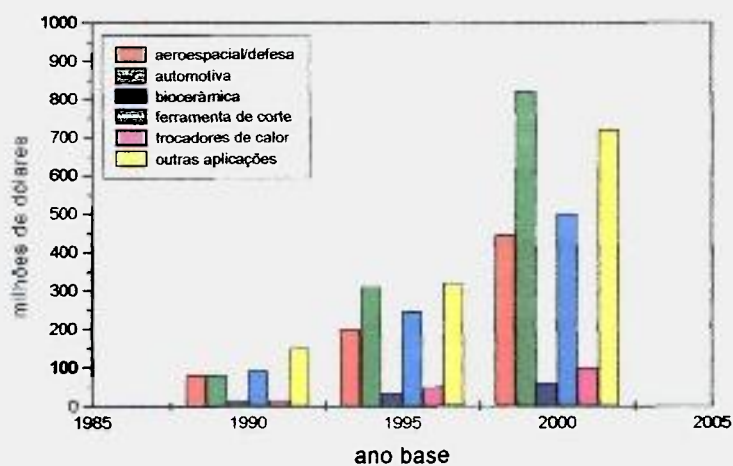


Figura 2: Evolução do mercado norte-americano (em milhões de dólares) de cerâmicas avançadas, de acordo com a área de aplicação

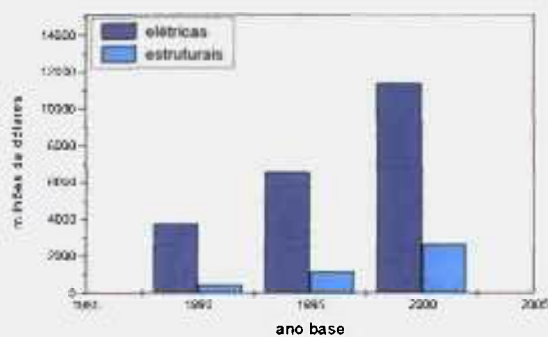


Figura 3: Mercado comparativo (em milhões de dólares): cerâmicas estruturais e elétricas

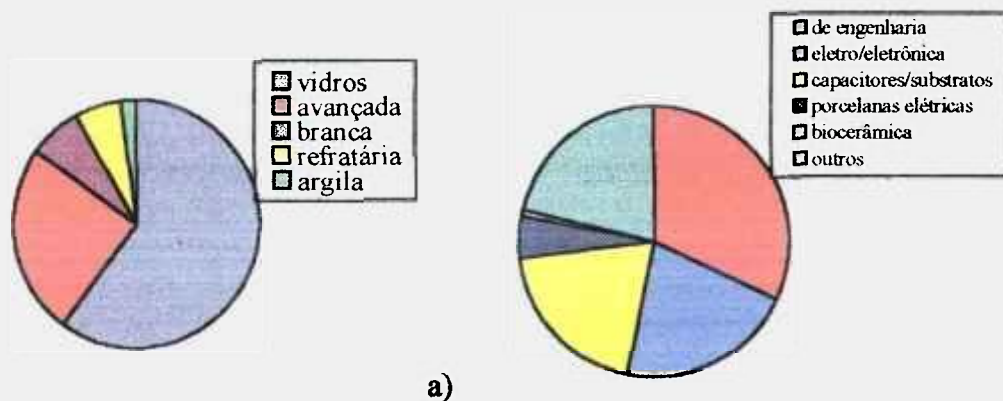


Figura 4: Vendas industriais no ano de 1995 ² a) de acordo com o tipo de cerâmica; b) de acordo com a aplicação da cerâmica

O carbetto de silício possui uma grande importância como cerâmica estrutural devido à combinação de suas características singulares, tais como excelente resistência à oxidação, manutenção de alta resistência mecânica mesmo em temperaturas elevadas, alta resistência ao desgaste. Vem sendo utilizado desde a sua descoberta, no final do século XIX, em várias aplicações, tais como abrasivos, refratários e componentes de indústria eletro/eletrônica.

Este material só atinge altas densidades durante a sinterização com a utilização de aditivos, devido ao alto teor de suas ligações covalentes. Os aditivos para a densificação no estado sólido são à base de carbono, alumínio e boro, em temperaturas superiores a 2000°C. Recentemente, tem sido estudada a sinterização via fase líquida do carbetto de silício, em geral com adição de óxidos. A motivação e o objetivo do trabalho são detalhados após a revisão bibliográfica do material em estudo.

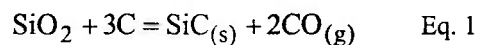
Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica abordando os principais tópicos referentes ao carbeto de silício: histórico, mercado, propriedades, principais aplicações, estrutura cristalina, aspectos envolvendo sinterização (no estado sólido ou via fase líquida), aditivos de sinterização via fase líquida, especialmente do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE= óxidos de terras raras), microestrutura e propriedades mecânicas do material sinterizado.

2. Revisão Bibliográfica de carbeto de silício

2.1 Histórico e produção

O carbeto de silício (SiC) foi inicialmente observado em 1824 por Jons Berzelius³, e a síntese desse material foi proposta por Eugene Acheson em torno de 1885, método utilizado industrialmente até os dias de hoje⁴. Esse método (conhecido como processo Acheson) envolve uma mistura de sílica e carbono e sua reação, que ocorre a temperaturas acima de 2400°C, produz carbeto de silício de granulometria grosseira, altamente cristalino.

A equação 1 corresponde à reação global de formação do carbeto de silício, resultado de várias reações entre os compostos, cuja mudança da energia livre padrão (ΔG° , kJ/mol) é expressa pela Eq. 2.



$$\Delta G^\circ = 609.023 - 0.351T \quad \text{Eq. 2}$$

A reação dada pela equação 1 é altamente endotérmica até 1500°C e, a menos que o gás produzido seja removido, temperaturas elevadas são necessárias para atingir uma alta taxa de produção (superiores a 2000°C).

A utilização de carbeto de silício como semicondutor foi descoberta em 1955 por Jan Antony Lely⁵, que propôs um novo modelo para o crescimento de cristais de alta qualidade. A partir de então, tem crescido o interesse em estudar o carbeto de silício com função eletrônica.

Durante as décadas de 60 e 70, o carbeto de silício foi mais estudado na União Soviética. Atualmente, as pesquisas com carbeto de silício envolvem as mais diversas áreas de aplicação, tentando correlacionar suas propriedades, método de obtenção e características do material obtido. Nos últimos anos, os maiores produtores de carbeto de silício foram China, Canadá, Brasil e Rússia⁶. Em 2000, foram comercializados internacionalmente US\$ 86 milhões, e, em 2005, a previsão é de ultrapassar 200 milhões⁷.

A produção de pós finos e adequados à sinterização, a partir do processo Acheson, requer uma série de operações envolvendo desaglomeração e moagem, seguidas de um processo de limpeza com óxidos para a remoção de contaminantes metálicos. Krstic desenvolveu um processo de síntese de carbetos de silício por redução carbotérmica direta da sílica, em temperaturas entre 1400°C e 2000°C, aumentando a taxa de reação e levando a formação de pós de beta-carbeto de silício de alta pureza em grandes quantidades.

Pós nanométricos de carbetos de silício podem ser obtidos por alguns processos que envolvem tecnologias avançadas⁸⁻²⁵, tais como conversão a partir da palha de arroz, deposição química de vapor (processo CVD), processo sol-gel, processo de evaporação a laser e a partir de precursores poliméricos.

2.2 Propriedades

Como propriedades mais importantes das cerâmicas à base de carbetos de silício, destacam-se²⁶:

- ✓ baixa densidade
- ✓ alta resistência mecânica, principalmente a temperaturas superiores a 1100°C
- ✓ alta dureza (somente inferior à do diamante, carbetos de boro e nitreto de boro)
- ✓ altas resistências térmica e mecânica
- ✓ alta resistência a choque térmico, resultado de uma combinação de baixa expansão térmica e moderada condutividade térmica
- ✓ altas resistências à abrasão, à oxidação e à corrosão
- ✓ alto grau de estabilidade volumétrica mantida em uma larga faixa de temperatura

O controle das propriedades é de extrema importância para que o material seja utilizado na sua devida aplicação. A Tabela I apresenta uma relação das propriedades mais importantes do carbetos de silício para fins estruturais, quando comparado com outras cerâmicas avançadas.

Tabela I: Propriedades do SiC e de outras cerâmicas avançadas ²⁷

Propriedade	SiC	Si ₃ N ₄	ZrO ₂ ²⁸	Al ₂ O ₃	AlN
Densidade (g/cm ³)	3,20	3,18	5,5 - 6,1	3,98	3,25
Dureza Vickers (GPa)	20 - 30	8 - 19	10 - 15	18 - 23	8 - 13
Tenacidade a fratura (M Pa.m ^{1/2})	5 - 8	3,4 - 8,2	6 - 12	2,7 - 4,2	2 - 3,5
Módulo de Elasticidade (GPa)	455	310	170	393	330
Condutividade Térmica (W/mk) ²⁹	155	30	20	39	100
Coefficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ /°C)	5,2	3,3	10	8,4	5
Taxa de Poisson	0,14	0,27	0,20	0,22	0,25
Resistência a Flexão (MPa)	655	640	550	689	428
Temperatura de Fusão/decomposição (°C)	2700	1900	2715	2072	2100

Dependendo das impurezas presentes no carbetto de silício, o material tem uma cor característica. O amarelo, por exemplo, é o material mais puro. Pequenas quantidades de nitrogênio tornam o carbetto de silício laranja, levemente marrom, verde ou, até mesmo, roxo, quando em maiores teores. O alumínio é responsável pela coloração azul ou roxa, e o ferro pela cor preta.

2.3 Aplicações

Cerâmicas à base de carbetto de silício têm um ramo enorme de aplicações ³⁰⁻³⁵, devido à combinação de algumas de suas propriedades singulares, já citadas anteriormente. Entre as aplicações mais importantes, destacam-se:

- ✓ **abrasivos:** ³⁶⁻⁴¹ rebolos; pós abrasivos de diferentes granulometrias para desbaste e polimento de metais, ligas, cerâmicas, vidros, granitos, mármore e pedras preciosas; meios de moagem; acabamentos em escovas e cilindros metálicos;
- ✓ **refratários:** ⁴²⁻⁴⁵ mobílias refratárias sinterizadas, cimentos e misturas, enchimentos em revestimentos resistentes ao desgaste, fogões comerciais, incineradores de lixo, filtros e sistemas de catalisadores;
- ✓ **indústria automobilística:** ⁴⁶ material de revestimento para câmara de combustão, velas de ignição em motores a diesel refrigerados a água, aletas de turbinas do turboalimentador, extremidades dos pistões, mancais de rolamento, coxim de freio;

- ✓ **indústria aeronáutica:** ⁴⁷⁻⁵¹ selos mecânicos, trocadores de calor, pás da hélice de avião, alinhadores para fluxo de gás, bocais de foguete;
- ✓ **indústria bélica:** armaduras pessoais (que são cerca de 50% mais leves do que as convencionais fabricadas de aço) e tanques de guerra;
- ✓ **indústria ferroviária:** peças de freio de trens, revestimentos cerâmicos, componentes de amortecimento, elementos aquecedores;
- ✓ **elétricas/eletrônicas:** ⁵²⁻⁶⁸ o material mais comum desenvolvido à base de carbeto de silício é o diodo de baixa emissão (LED). Com as novas tecnologias existentes, estão sendo desenvolvidos componentes puros de carbeto de silício ou compósitos à base de SiC para uso em sensores para automóveis, sistemas de ignição de máquinas a jato, termistores, varistores e atenuadores, aplicações em abastecimento de energia de alta frequência, estação de base de telefone celular, sistemas de radares, transmissores de microondas, sensores de imagem ⁶⁹.
- ✓ **materiais destinados a aplicações médicas:** ⁷⁰⁻⁷⁴ implantes dentais e ortopédicos em regiões de alta tensão/atrito; dosímetros e detectores de radiação.

2.4 Estrutura cristalina

O carbeto de silício apresenta vários politipos ⁷⁵⁻⁷⁶, que são alterações na seqüência de empilhamento de planos cristalinos sem provocar variação de estequiometria. A unidade estrutural fundamental de todos os politipos de carbeto de silício (Figura 5) é um tetraedro de SiC_4 (ou CSi_4), com um átomo de silício no centro de massa da estrutura tetragonal e quatro átomos de carbono nos vértices (ou um átomo de carbono no centro e quatro átomos de silício nos vértices) tal que a distância entre os átomos de silício e carbono seja constante. Os tetraedros são ligados pelos vértices, para satisfazer um número de coordenação quatro em qualquer ponto da estrutura. A Tabela II apresenta as notações correspondentes aos politipos mais freqüentes de carbeto de silício ⁷⁷, indicando também os valores dos parâmetros de rede de cada politipo. As Figuras 6 e 7 representam esquematicamente a seqüência de empilhamento dos politipos mais freqüentes de carbeto de silício ⁷⁷⁻⁷⁸. Considerando-se a seqüência de empilhamento no plano $[1\ 1\ -2\ 0]_{\text{hexagonal}}$ dos vários politipos de SiC Figura 8 ⁷⁸, um padrão em zig-zag é revelado.

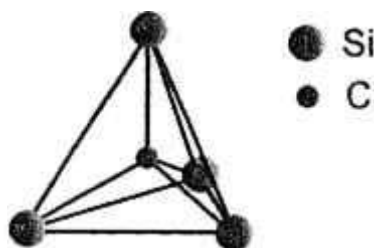


Figura 5: Representação da unidade básica de carbeto de silício

Tabela II: Notações dos politipos de carbeto de silício ⁷⁷

Ramsdell	ABC	Zhadov	PWJ	Número de camadas	a (nm)	c (nm)
3C	ABC.....	infinito	kkk	3	0,43593	-
2H	AB...	11	h2	2	0,3081	0,5031
4H	ABCB...	22	(hk)2	4	0,3081	1,008
6H	ABCACB...	33	(hkk)2	6	0,30817	1,51183
8H	ABCABACB.	44	(hkkk)2	8	0,3079	2,0147
15R	ABCBACAB ACBCACB...	(23)3	(hkhkk)3	15	0,3079	3,778

A notação de Ramsdell ⁷⁷ especifica o tipo de rede de Bravais da estrutura resultante: cúbica (C) hexagonal (H) ou romboédrica (R), e o número de camadas que se repetem ao longo das direções de empilhamento: $\{111\}$ no caso da estrutura cúbica e $[0001]$ para as outras redes. Como exemplo, o politipo 3C possui rede de Bravais cúbica com 3 camadas ao longo da direção $[111]$. A notação proposta por Zhadanov ⁷⁷ é composta pelo número de transições nas direções obversa e reversa, tendo-se que a soma corresponde ao número de camadas presentes na célula unitária. Como exemplo, o politipo 6H na nomenclatura Ramsdell corresponde a 33 na de Zhadanov. A notação de PWJ ⁷⁷ é atribuída a seus criadores (Pauling, Wyckoff e Jagodzinski) referindo-se à seqüência de planos de empilhamento (hkl) na estrutura cristalina. Neste trabalho optou-se pela notação de Ramsdell para a identificação dos diferentes politipos.

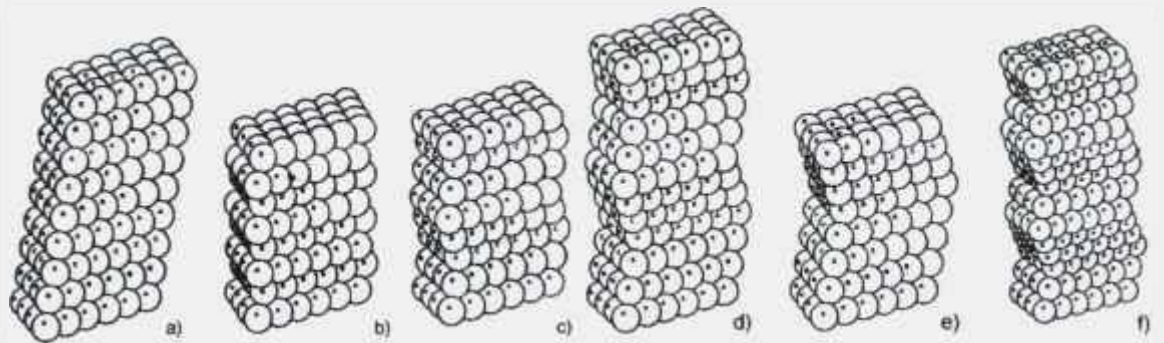


Figura 6: Sequência de empilhamento dos polítipos mais importantes de carbeto de silício
(a): 3C; (b): 2H; (c): 4H; (d): 6H; (e): 8H; (f): 15R ⁷⁷

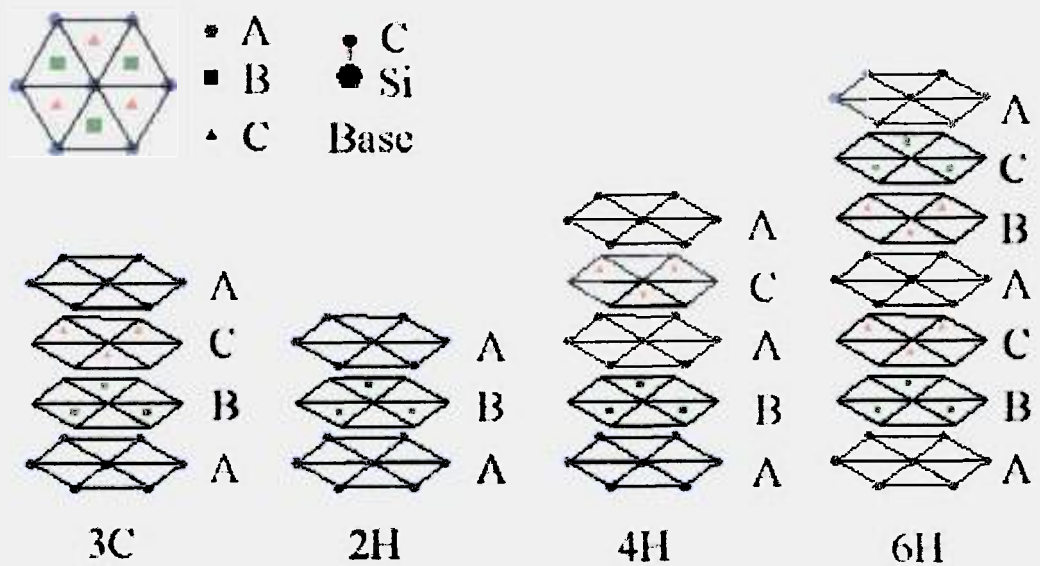


Figura 7: Sequência de empilhamento dos quatro polítipos mais importantes de carbeto de silício ⁷⁸

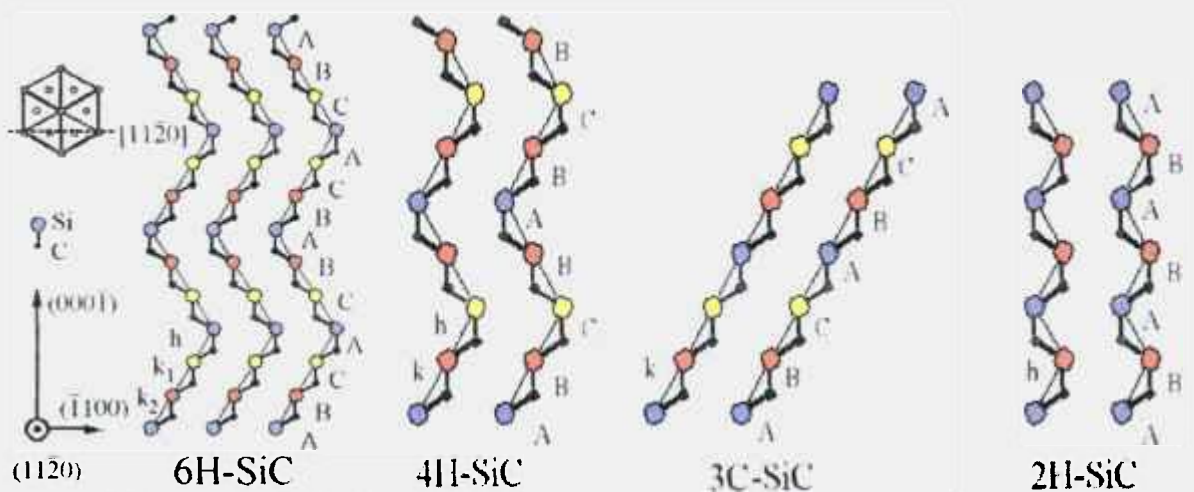


Figura 8: Representação do plano [1 1 -2 0] dos polítipos de carbeto de silício ⁷⁸

Embora haja um número infinito de variações possíveis na seqüência de empilhamento, os polítipos de estruturas mais longas podem ser considerados como seqüências de mais de uma unidade menor. Como regra geral, refere-se ao polítipo 3C como beta-SiC e a todos os outros polítipos não cúbicos como alfa-SiC. A Figura 9 representa esquematicamente as estruturas cúbica 3C (a) e hexagonal 2H (b) do carbeto de silício ⁷⁹. Quando os vários polítipos são descritos em termos de comparação com a célula unitária hexagonal, apresentam parâmetros de rede $a = 0,3081$ e $c = 0,252 \times n$, onde n é o número de unidades de SiC por célula unitária, mantendo-se constante a relação $c/na = 0,816$ ⁷⁶.

A formação de um determinado polítipo de carbeto de silício está associada a sua região de estabilidade ⁷⁵, dependendo da taxa de crescimento do cristal e da temperatura, como esquematizado na Figura 10 ⁷⁵. Tanto o diagrama de estabilidade proposto por Knippenberg (a), como o proposto por Inomata e colaboradores (b), surgiram após a observação de que, em alta supersaturação (região de não equilíbrio), o polítipo cúbico era inicialmente formado em uma larga faixa de temperatura, podendo desaparecer por um processo de transformação e recristalização, o que favoreceria a formação de polítipos não cúbicos (fase alfa). Porém, nas mesmas condições de temperatura e pureza, mas com supersaturação mais baixa, outros polítipos de carbeto de silício podem ser formados.

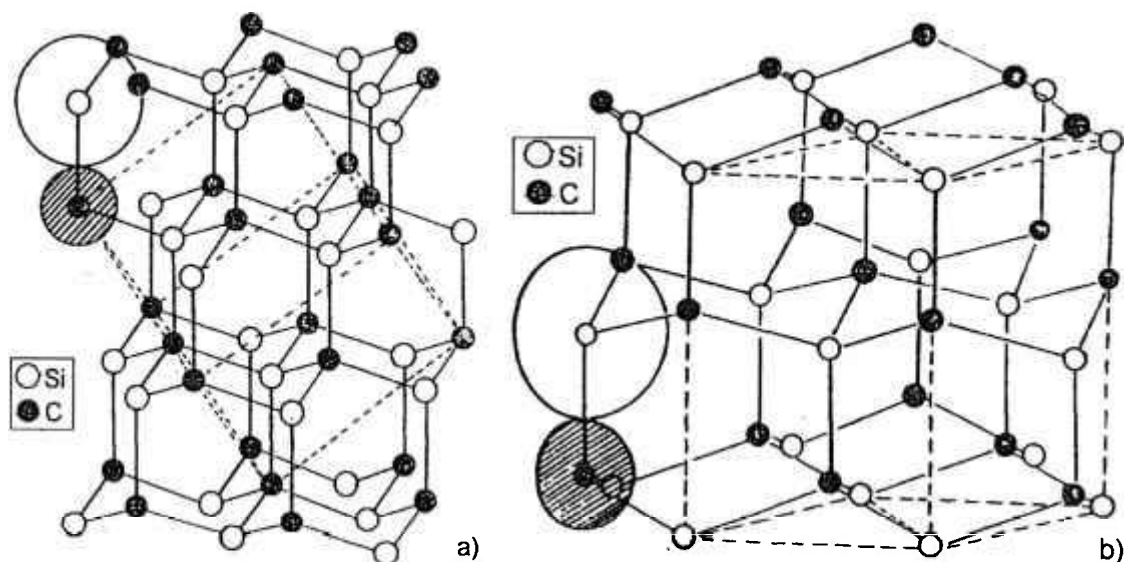


Figura 9: Representação esquemática da estrutura cristalina do carbeto de silício ⁷⁹

(a): cúbica (3C); (b): hexagonal (2H)

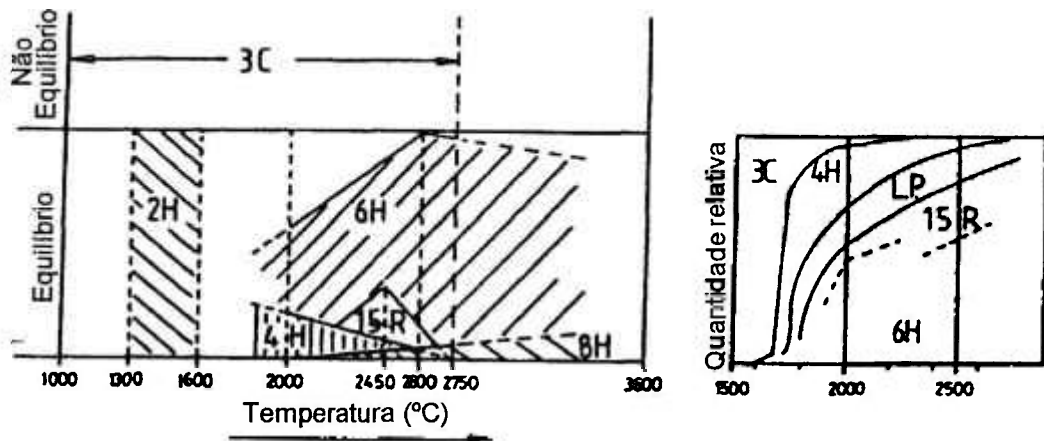


Figura 10: Diagramas de estabilidade sugeridos para os diversos politipos de SiC ⁷⁵

(a): Knippenberg; (b): Inomata e colaboradores (LP: politipos de longos períodos)

Na literatura são encontradas algumas teorias para explicar a existência de diversos politipos ⁷⁵. Mesmo com muitos estudos envolvendo as relações estruturais e as transformações dos politipos ⁸⁰, a questão de quais fatores controlam a formação ou a estabilidade de um determinado politipo, tais como estequiometria, impurezas, pressão ou temperatura, ainda permanece obscura.

A teoria proposta por Frank é baseada em considerações cinéticas e de crescimento, propondo que o crescimento de espiral ao redor de uma discordância em hélice gera um defeito de empilhamento, e, portanto, um novo politipo. Essa teoria ainda tem um caráter especulativo, pois não explica completamente a estrutura observada. A teoria proposta por Jagodzinski tem bases termodinâmicas, propondo que a estrutura cúbica é a mais estável, e as outras resultam de uma ordenação de falhas de empilhamento dentro da estrutura, ou seja, pressupõe que a transformação ocorre após o crescimento. Outra teoria, proposta por Lundquist, leva em conta a quantidade de impurezas e a não estequiometria, que são fatores importantes na estabilização dos diversos politipos. Como exemplo de impurezas, tem-se que elementos tais como alumínio e boro estabilizam o politipo 4H (favorecem a transformação $6H \rightarrow 4H$) e o nitrogênio e o fósforo estabilizam a estrutura cúbica (favorecem a transformação $6H \rightarrow 3C$). Já a presença de boro juntamente com nitrogênio favorece a transformação $4H \rightarrow 6H$. Porém, nenhuma dessas teorias explica satisfatoriamente o fenômeno do politipismo presente no carbeto de silício.

A transformação de fase β - α SiC (cúbica para hexagonal/romboédrica) é, em geral, acompanhada por um crescimento preferencial dos grãos, ao longo das direções: [0001] da estrutura hexagonal ou {111} da estrutura cúbica⁸¹. A diferença entre as diversas estruturas cristalinas é o empacotamento das camadas (111) da estrutura cúbica. A transformação de fase ocorre via formação de maclas na estrutura cúbica, estabelecendo uma certa periodicidade e dando origem a grande quantidade de politipos existentes, podendo coexistir diferentes politipos em um mesmo grão⁷⁹. Os aditivos utilizados e as condições de sinterização influem na formação de politipos, mas não há unanimidade sobre quais as estruturas mais prováveis a serem formadas, e sobre como os aditivos influenciam a formação dos politipos⁸².

O processo de crescimento dos grãos de cerâmicas à base de carbeto de silício pode ser controlado para provocar modificações na microestrutura, com aumento na tenacidade do material⁸³⁻⁸⁵. No entanto, o crescimento preferencial dos grãos durante o processo de sinterização tem que ser bem controlado, pois pode provocar o bloqueio de mecanismos de densificação. Para identificar as estruturas dos diferentes politipos e detalhes de sua transformação microestrutural, recorre-se a técnicas tais como difração de área selecionada e microscopia eletrônica de alta resolução⁸⁶⁻⁸⁷.

2.5 Sinterização de cerâmicas à base de carbeto de silício

A sinterização de cerâmicas à base de carbeto de silício pode ocorrer no estado sólido ou via fase líquida⁸⁸⁻⁸⁹. Devido às fortes ligações covalentes do carbeto de silício, para que ocorra uma alta densificação do material, deve-se utilizar aditivos e tratamentos térmicos adequados. A eficiência de um aditivo pode ser discutida em termos da reatividade do SiC com os aditivos de sinterização, considerando-se a energia livre de reação. Durante o processo de sinterização, o SiC não pode ser decomposto pelos aditivos utilizados⁹⁰.

Na sinterização no estado sólido, em geral, ocorre o crescimento do pescoço de duas partículas inicialmente em contato. A força motriz para o fluxo de átomos na direção do pescoço é a diminuição na energia total superficial do sistema, e, desta forma, um aumento da temperatura e a presença de partículas pequenas são fatores responsáveis pelo transporte mais rápido de matéria. Os mecanismos de transporte de matéria (superficiais ou volumétricos) determinam a ação do fluxo de massa durante a sinterização (Figura 11⁹¹).

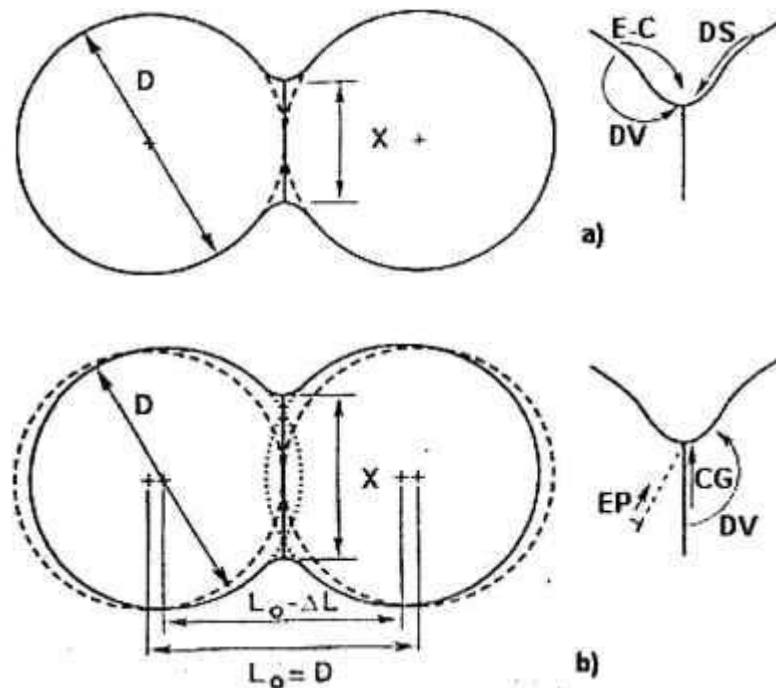


Figura 11: Mecanismos de transporte de matéria aplicados ao modelo de sinterização com 2 partículas esféricas (a): superficiais: evaporação-condensação (EC); difusão superficial (DS); difusão volumétrica (DV); (b): volumétricos: difusão volumétrica; por contornos de grão (CG); por escoamento plástico (EP)⁹¹

Os principais aditivos para a densificação de carbetos de silício no estado sólido⁹²⁻¹⁰⁵ são à base de carbono e boro. O uso de carbono em excesso é importante para reduzir a fina camada de SiO_2 presente na superfície das partículas de SiC, pois a densificação do SiC ocorre por difusão dos seus elementos constituintes (carbono e silício). A difusão mais lenta é a do silício, responsável por controlar a taxa de densificação. A presença de carbono em excesso faz com que ocorra uma difusão nos grãos de SiC, criando vacâncias de silício e aumentando sua taxa de difusão. Esses fatores aceleram a taxa geral de sinterização do carbetos de silício.

Acredita-se que reações de sinterização sem a presença de carbono requerem uma grande quantidade de transporte de fase líquida durante a densificação. Desta forma, o modelo de sinterização via fase líquida pode ser considerado o mais indicado para explicar a densificação do material¹⁰⁶. As vantagens da sinterização via fase líquida do carbetos de silício, em relação à sinterização no estado sólido, são, entre outras, diminuição do tempo e temperatura de sinterização, aumento da resistência mecânica (mais de duas vezes superior) e aumento da tenacidade à fratura do material obtido, decorrente de mudança na microestrutura.

A sinterização via fase líquida possui três estágios bem definidos: rearranjo das partículas, solução-reprecipitação e coalescência.(Figura 12).

O rearranjo das partículas ⁹¹ ocorre por forças capilares que promovem a densificação, pois as partículas se reempacotam com um número de coordenação maior. A taxa de retração linear é dada pela equação 3.

No estágio de solução-reprecipitação, ocorre uma dissolução da parte sólida no líquido (solução), supersaturando e precipitando a fase sólida (reprecipitação), onde a taxa de densificação depende da transferência de massa através do líquido. A acomodação dos grãos leva à eliminação dos poros, como esquematizado na Figura 13 ⁹¹, e pode ser acompanhada de densificação por três modos diferentes ⁹¹, como esquematizado na Figura 14.

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} = \frac{\Delta P w}{D \eta} \quad \text{Eq. 3}$$

ΔP = pressão capilar; D = diâmetro da partícula sólida
 w = espessura do líquido; η = viscosidade do líquido

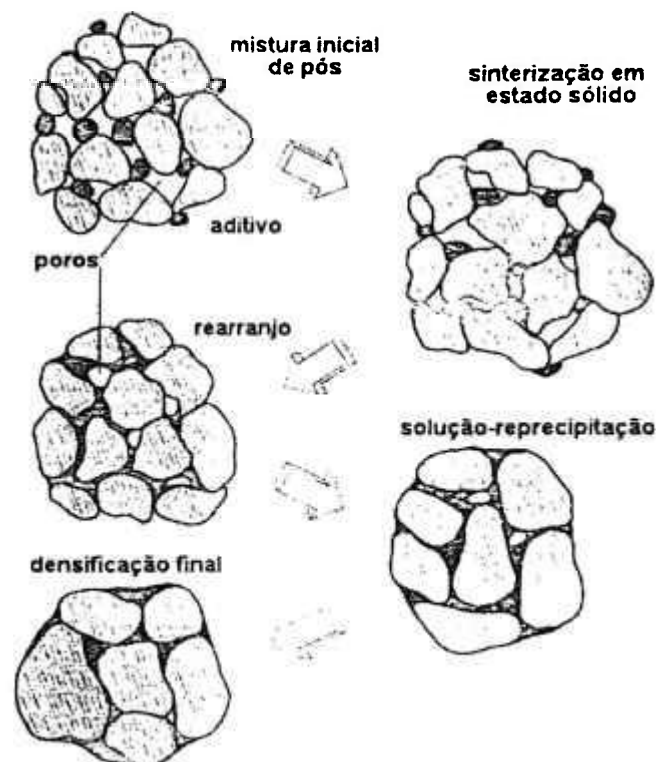


Figura 12: Esquema dos estágios de sinterização via fase líquida ⁹¹

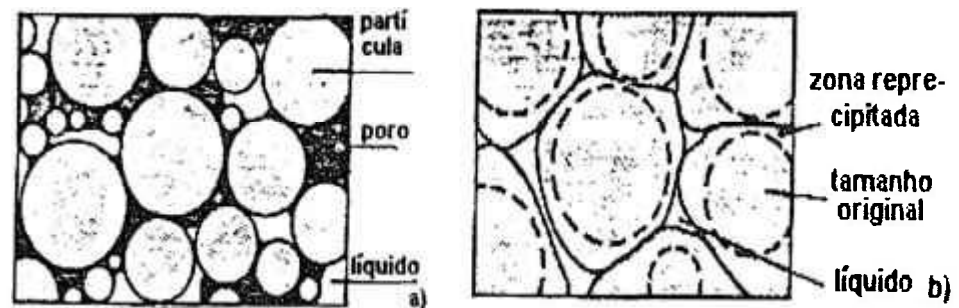


Figura 13: Representação esquemática da eliminação de poros via acomodação dos grãos: a) condição inicial; b) estrutura densificada ⁹¹

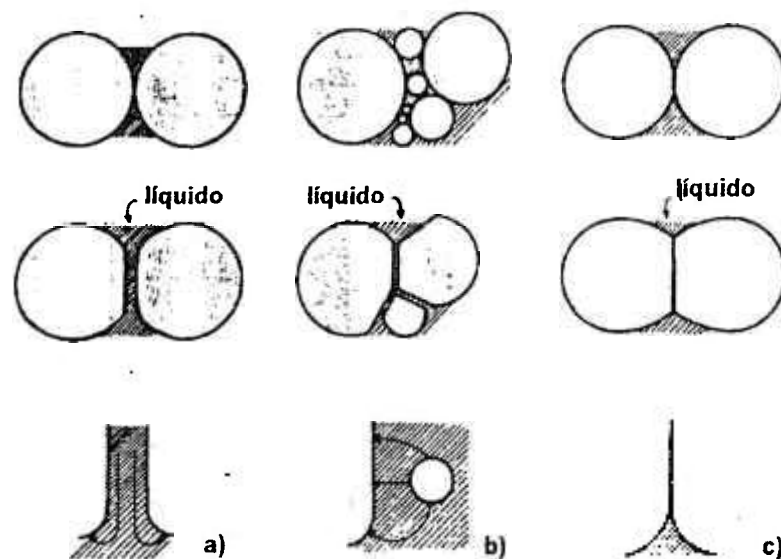


Figura 14: Representação dos mecanismos de acomodação dos grãos durante o processo de solução-reprecipitação ⁹¹: a) achatamento do contato; b) dissolução dos grãos; c) difusão no estado sólido

O primeiro mecanismo de densificação ocorre pelo achatamento do contato (Figura 14a). Neste caso, há tensões nos pontos de contato intergranular devido às forças capilares do líquido, o que causa uma dissolução preferencial do sólido nos pontos de contato, com a reprecipitação fora dos contatos entre os grãos. A densificação ocorre pelo movimento de aproximação entre os centros de grãos vizinhos.

Os grãos também podem se acomodar pelo mecanismo de dissolução de grãos pequenos e reprecipitação nos grandes (Figura 14b). O reempacotamento resultante permite um preenchimento mais eficiente dos espaços vazios, por onde o líquido pode preencher os poros restantes. Um outro mecanismo é o de crescimento do pescoço por difusão no estado sólido (Figura 14c), ocorrendo uma alteração na forma dos grãos com a aproximação dos mesmos. A diferença entre esses mecanismos de densificação reside na fonte do material e

no modo pelo qual a densificação ocorre, porém todos eles contribuem para o melhor empacotamento e densidades finais mais elevadas. A Tabela III apresenta as diferenças entre os mecanismos de densificação.

Tabela III: Características dos diferentes mecanismos de densificação do material ⁹¹

	achatamento do contato	dissolução de grãos	difusão no estado sólido
Fonte de material	zona de contato	pequenos grãos	contornos de grão
Caminho de transporte	Líquido	Líquido	Sólido
Taxa de transporte	Rápida	Rápida	Lenta
Coalescimento de grão	Não ocorre	Ocorre	Não ocorre
Acomodação das partículas	Ocorre	Ocorre	Não ocorre
Solubilidade no líquido	Necessária	Necessária	Não necessária

Quando o líquido molha a superfície com energia suficiente para formar um menisco, porém não penetra completamente os contornos de grão (Figura 15), a cinética de retração durante o estágio de solução-reprecipitação é dada pela equação 4 ⁸⁸.

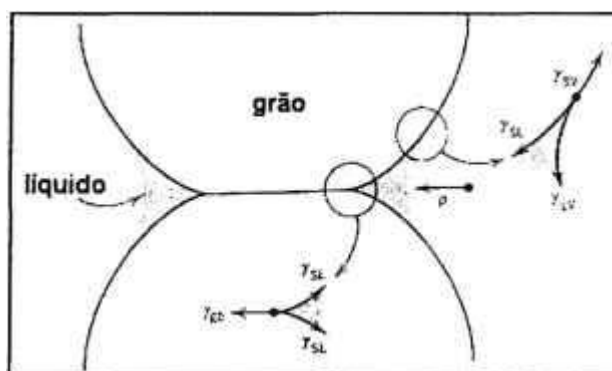


Figura 15: Configuração de sinterização (solução-reprecipitação) com fase líquida não penetrante

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{12\delta D_{cg} C_0 \gamma_{lv} V_m}{RT} \right)^{1/3} \left(\frac{t^{1/3}}{r^{4/3}} \right) \quad \text{Eq.4}$$

δ = espessura do filme líquido; C_0 = solubilidade do sólido no líquido;

V_m = volume molar; R = constante dos gases; r = raio da partícula; T = temperatura t = tempo; D_{cg} = coeficiente de difusão ao longo do contorno de grão; γ_{lv} = energia da interface líquido-vapor

O estágio final de densificação, ou mecanismo de coalescência ¹⁰⁷, é caracterizado pela união de grãos de diferentes tamanhos e regido pela migração dos contornos devida à curvatura. Os grãos em contato podem coalescer através de migração dos contornos de grão por difusão no estado sólido ou difusão através de uma fina camada intermediária de líquido; rotação de grão para eliminar os contornos de grão; solução-reprecipitação dos grãos. Este estágio é favorecido por grandes diferenças de tamanho de grão (pois não há uma barreira de energia impedindo o movimento dos contornos) e alta taxa de solução-reprecipitação.

Uma ilustração esquemática do modelo de coalescimento dos grãos para cerâmicas de carbeto de silício sinterizado via fase líquida, considerando-se pós de α e β -SiC, pode ser vista na Figura 16 ¹⁰⁸. Os grãos “originais” de carbeto de silício são representados por linhas pontilhadas. Para a sinterização do pó de α -SiC (Figura 16a), não ocorre transformação β - α -SiC, e os grãos grandes crescem em detrimento dos menores. A razão de aspecto dos grãos é ditada pela anisotropia da energia de interface, de acordo com a equação 5.

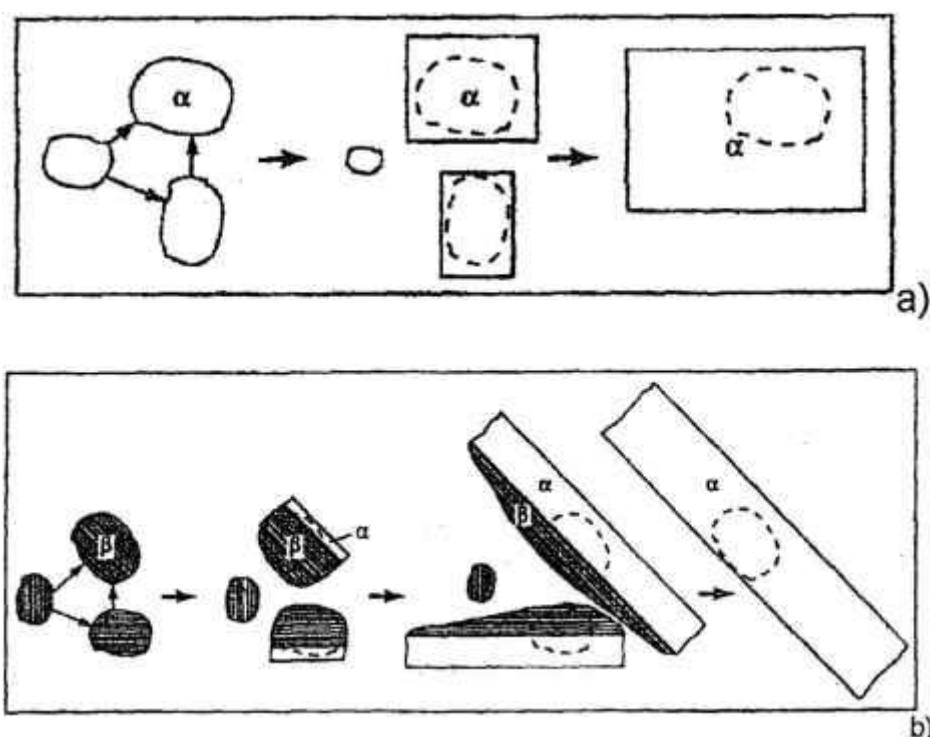


Figura 16 ¹⁰⁸. Representação esquemática do modelo de coalescimento de sinterização via fase líquida do carbeto de silício: a) pó inicial de α -SiC; b) pó inicial de β -SiC

$$\frac{L}{D} = \frac{2\gamma_p}{(3\gamma_b)^{1/2}} \quad \text{Eq. 5, onde}$$

L/2: comprimento do lado hexagonal do grão; D: espessura do grão alongado
 γ_p : energia interfacial do plano prismático (1 1 -2 0); γ_b : energia interfacial do plano basal (0001)

Para a sinterização com pó de β -SiC¹⁰⁸, o modelo de crescimento é dado pela Figura 16b. No estágio inicial, os grãos de α -SiC nucleiam dentro das partículas iniciais de β -SiC e crescem. Essa nucleação ocorre heterogeneamente como contornos maclados coerentes, falhas de empilhamento e/ou micromaclas dentro dos grãos de β -SiC. Esses defeitos planares assemelham-se às regiões locais de α -SiC, facilitando a nucleação. Isto resulta em compósitos $\alpha+\beta$ -SiC. Com o progresso do coalescimento, os grãos pequenos, tanto os β -SiC quanto os $\alpha+\beta$ -SiC, dissolvem-se no líquido e reprecipitam-se nos planos basais dos grãos maiores de $\alpha+\beta$ -SiC. Esses grãos têm, ao final do processo, maior razão de aspecto do que os grãos de α -SiC.

Aditivos de sinterização via fase líquida

Em geral, a cinética de sinterização via fase líquida do carbetto de silício pode ser influenciada por alguns fatores, tais como¹⁰⁹⁻¹¹⁰: área de superfície específica do pó de SiC; atmosfera de sinterização; temperatura e tempo de sinterização; métodos de obtenção do pó e características da fase líquida.

As características da fase líquida, incluindo a quantidade e composição, são fundamentais para que se tenha um líquido com viscosidade adequada para o transporte de material, com conseqüente densificação. Para que esse processo ocorra, é necessário haver solubilidade do sólido no líquido e molhabilidade do líquido nos grãos sólidos.

Quando o primeiro líquido é formado pelos aditivos de sinterização, o compacto consiste de três fases: sólido, líquido e vapor. O grau de molhabilidade é caracterizado pelo ângulo de contato θ , relacionado com as energias de superfície sólido-vapor (γ_{SV}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-vapor (γ_{LV}) de acordo com a equação 6.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos \theta \quad \text{Eq. 6}$$

A Figura 17 representa as condições de equilíbrio de fases para as situações de molhamento ou não molhamento, em função do ângulo de contato θ . O molhamento ocorre para ângulos de contato inferiores a 90 graus. Um baixo ângulo de contato, considerando-se um certo volume de líquido, leva à atração entre duas partículas sólidas causando o molhamento (Figura 18a). Durante o estágio inicial da sinterização via fase líquida, esta força de atração é a responsável pelo rearranjo das partículas. Um alto ângulo de contato leva à repulsão entre duas partículas, caracterizando uma condição de não molhamento (Figura 18b).

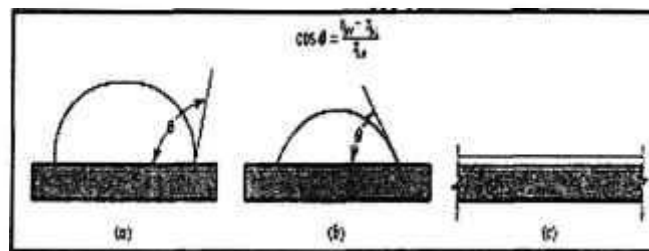


Figura 17: representação geométrica das condições de equilíbrio sólido-líquido-vapor:
a) não ocorre molhamento do líquido; b) ocorre molhamento do líquido; c) ocorre espalhamento do líquido

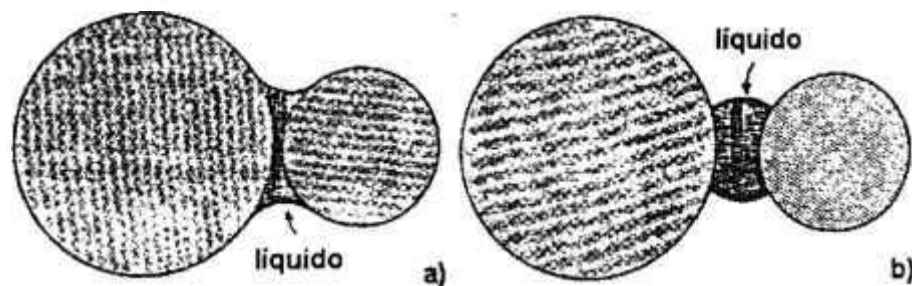


Figura 18: Esquema do efeito do ângulo de contato entre duas partículas sólidas:
a) baixo ângulo de contato, causando atração entre duas partículas e molhamento; b) alto ângulo de contato, causando a separação entre duas partículas e não molhamento

Aditivos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$

Vários artigos em literatura ¹¹¹⁻¹²² utilizam aditivos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, em diferentes proporções, para densificar cerâmicas à base de carbetto de silício. O óxido de silício, SiO_2 , pode ser adicionado no sistema ou estar presente somente enquanto material depositado na superfície das partículas do pó de carbetto de silício.

Os diagramas de equilíbrio do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, binários e ternário, são fundamentais no estudo de sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbetto

de silício. É necessário verificar quais são as fases sólidas previstas em cada composição, de acordo com a temperatura, uma vez que elas podem alterar a cinética de sinterização do material em estudo, influenciando tanto no processo de sinterização do material quanto nas propriedades do material sinterizado. Considerando-se que nem sempre a composição dos aditivos utilizada se encontra em equilíbrio, um exame detalhado dos diagramas em conjunto se faz necessário para a avaliação de todas as fases cristalinas previstas na faixa de temperatura estudada. Em alguns casos, de acordo com a viscosidade da fase líquida, pode ocorrer um aumento da temperatura em relação à prevista pelos diagramas de equilíbrio para que haja a formação de líquido suficiente para a densificação do material.

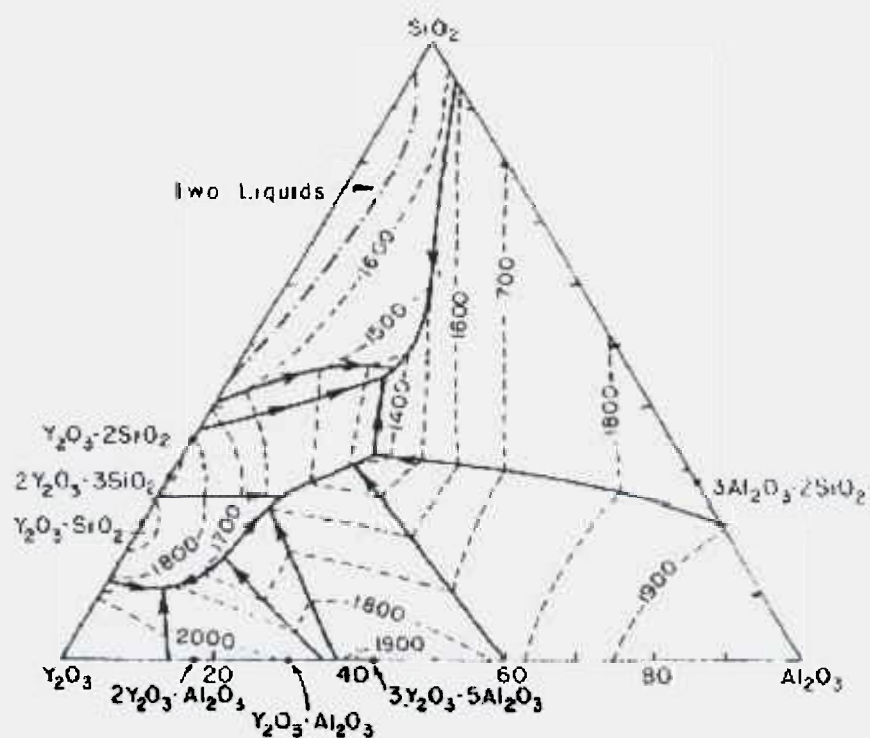
A Figura 19 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ¹²³, bem como o campo de precipitação primária de cada um dos componentes. Devido às semelhanças entre o ítrio e alguns elementos de terras raras (e, portanto, entre o óxido de ítrio e alguns óxidos de terras raras), será considerado que o diagrama de equilíbrio ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE = La, Nd, Dy, Yb) tem o mesmo comportamento do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, com a conseqüente substituição das fases com Y pelas fases com RE, porém com temperaturas eutéticas diferentes.

A Tabela IV apresenta as temperaturas eutéticas referentes ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE = Y, La, Nd, Dy, Yb)¹²⁴ determinadas por ensaios de calorimetria diferencial exploratória a altas temperaturas (DSC).

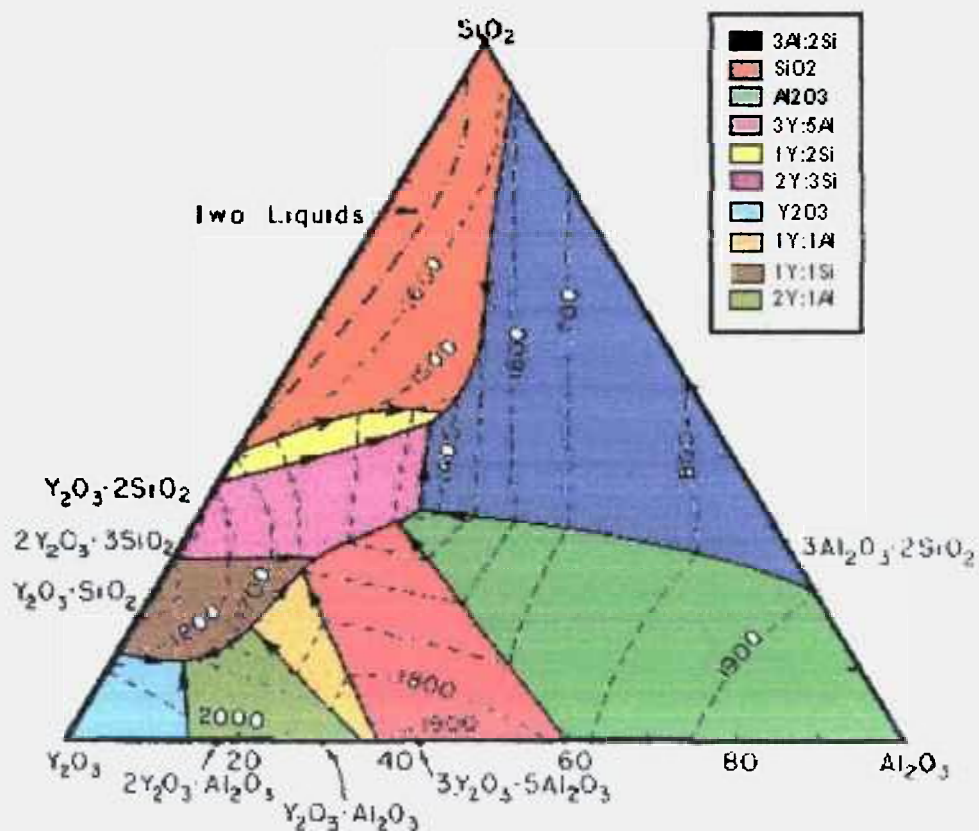
A Figura 20 apresenta o diagrama de equilíbrio binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ ¹²⁵. Nesse sistema, somente a fase mulita é estável, com eutético em 1595°C, com aproximadamente 7,5% peso de Al_2O_3 e 92,5% peso de SiO_2 . A Figura 21 apresenta o diagrama de equilíbrio binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:RE}_2\text{O}_3$ ¹²⁶⁻¹²⁷. Pode-se observar algumas semelhanças entre as fases estáveis apresentadas no diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ (Figura 21a) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Yb}_2\text{O}_3$ (Figura 21b), indicando comportamento similar em altas temperaturas para os óxidos de terras raras com configuração eletrônica intermediária.

Tabela IV: Temperaturas eutéticas das composições de aluminossilicatos de terras raras¹²⁴

Terra Rara	Y	La	Nd	Dy	Yb
Temperatura (°C)	1320 – 1371	1200 - 1380	1336 - 1368	1389	1435 - 1500



a)



b)

Figura 19: (a) Diagrama de equilíbrio (porcentagem em peso) do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ¹²³ com a indicação dos campos de precipitação primária (b) de cada um dos componentes

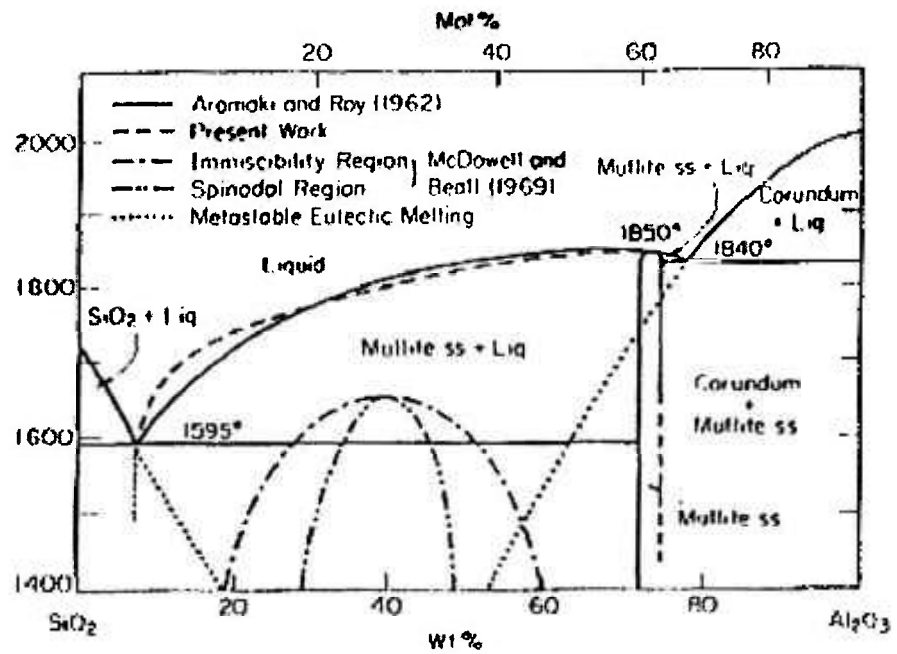


Figura 20: Diagrama de equilíbrio binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ¹²⁵

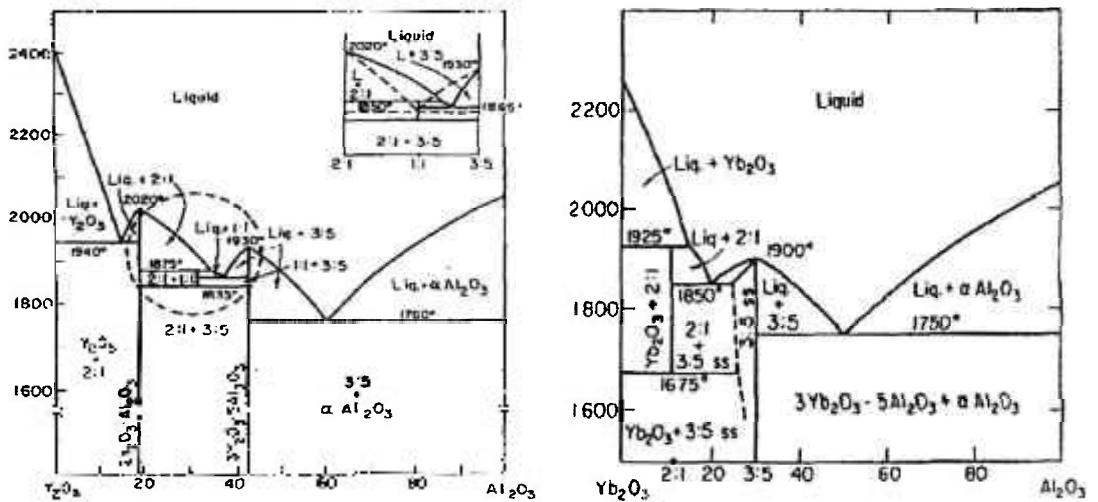


Figura 21: Diagrama de equilíbrio (porcentagem em peso) binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{REO}_2$ (RE = Y, Yb) ¹²⁶⁻¹²⁷

No sistema $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$ ¹²⁶, as fases estáveis são $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e YAlO_3 , sendo esta última termodinamicamente estável somente entre 1835°C e 1875°C. As composições contendo até aproximadamente 18,5% peso de Al_2O_3 possuem a fase $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ juntamente com Y_2O_3 , estável até 1940°C. As composições contendo entre aproximadamente 18,5% e 42% peso de Al_2O_3 possuem as fases $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ estáveis até 1835°C. Composições contendo Al_2O_3 em maiores quantidades têm a fase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ estável até 1760°C. Esse sistema apresenta eutético de menor temperatura em 1760°C, contendo 62,5% peso de Al_2O_3 e 37,5% peso de Y_2O_3 .

No sistema $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3$ ¹²⁷, abaixo de 1675°C, as composições contendo até 30% em peso de Al_2O_3 apresentam a fase $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (solução sólida) estável. As composições contendo maiores quantidades de Al_2O_3 apresentam a fase $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ estável até 1900°C, dependendo da razão em peso entre os óxidos. A fase $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ só é estável em temperaturas entre 1675°C e 1925°C, com quantidades de Al_2O_3 até 10% peso e entre 1675°C e 1850°C (juntamente com a fase $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), em composições entre 10 e 30% peso de Al_2O_3 . Esse sistema apresenta um eutético na temperatura de 1750°C, contendo 50,5% peso de Al_2O_3 e 49,5% peso de Yb_2O_3 .

As Figuras 22 e 23 apresentam os diagramas de equilíbrio binário dos sistemas $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (RE = Y, Dy, Yb) ¹²⁸⁻¹³⁰. Nesses sistemas, três silicatos são encontrados: RE_2SiO_5 , $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\text{RE}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. As fases formadas nos três sistemas apresentados são semelhantes, indicando comportamento próximo para os óxidos de terras raras com configuração eletrônica intermediária. A Tabela V apresenta as temperaturas e as respectivas composições dos eutéticos para os diagramas de equilíbrio do sistema $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$.

Tabela V: Temperaturas e composições dos eutéticos para os diagramas de equilíbrio do sistema $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (RE = Y, Dy, Yb)

	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	$\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	$\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$
Eutético 1	1800°C; 35,5 % SiO_2	1790°C; 35,75 % SiO_2	1850°C; 38 % SiO_2
Eutético 2	1900°C; 56 % SiO_2	1880°C; 56,75 % SiO_2	1880°C; 57 % SiO_2
Eutético 3	1660°C; 71,75 % SiO_2	1640°C; 77 % SiO_2	1650°C; 72 % SiO_2

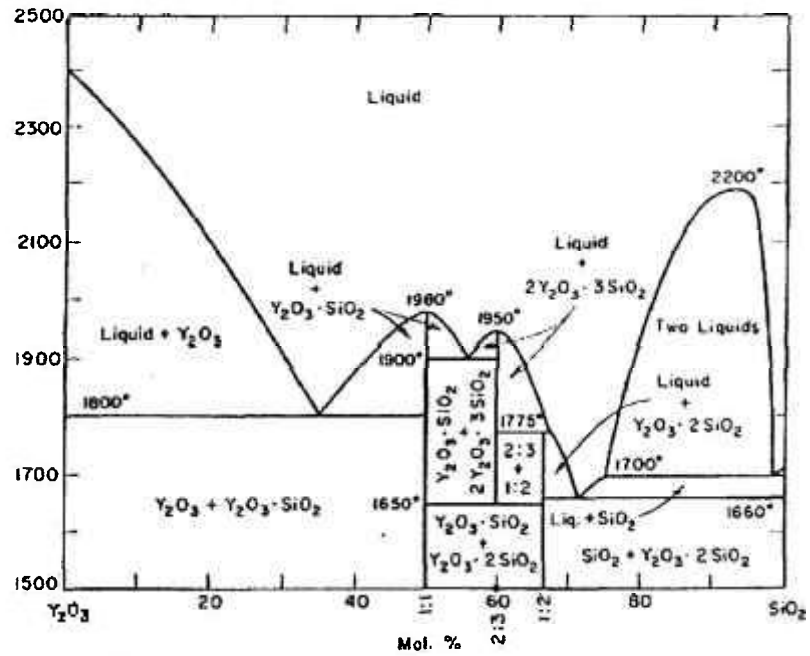


Figura 22: Diagrama de equilíbrio binário (porcentagem em mol) do sistema $Y_2O_3:SiO_2$ ¹²⁸

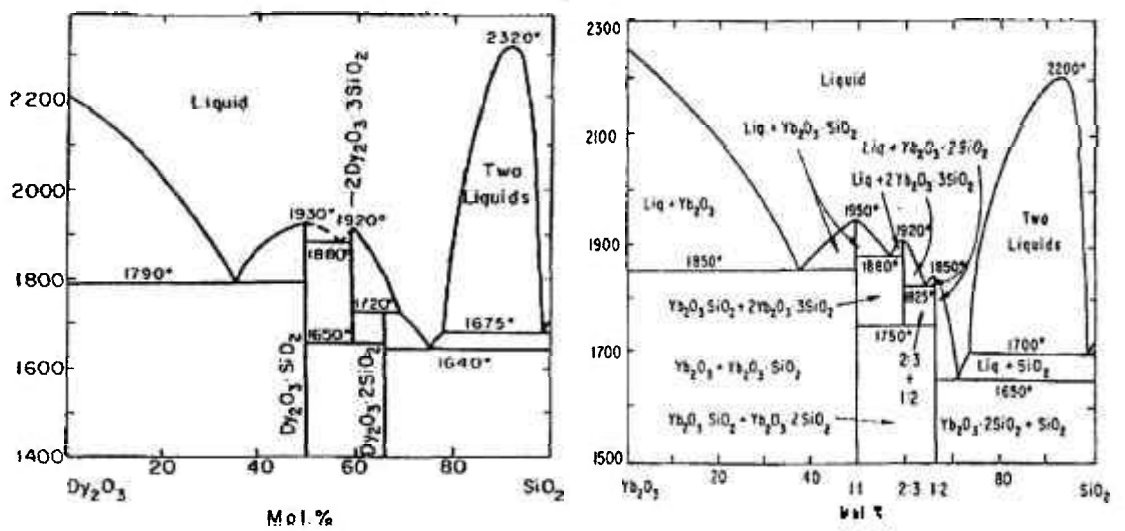


Figura 23: Diagrama de equilíbrio binário (porcentagem em mol) do sistema $RE_2O_3:SiO_2$ (RE = Dy, Yb) ¹²⁹⁻¹³⁰

Os materiais formados a partir desse sistema, em geral, não cristalizam facilmente, tendendo a formar vidros em uma extensa região correspondente no diagrama de fase.

A Figura 24a apresenta as regiões de formação de vidro para aluminossilicatos de terras raras (Y, Sm, Dy, Ho) ¹³¹ estabelecidas para os materiais fundidos a temperatura de 1600°C (Y, Sm, Dy) ou 1650°C (Ho), por 6 a 12 horas. As composições fora das regiões mostradas na Figura 24a não fundiram completamente ou formaram duas fases líquidas imiscíveis. A região de formação de vidro, bem como fases separadas ou fases cristalinas/não fundidas, para composições de aluminossilicatos de ítrio fundidos a temperatura de 1700°C ¹³² é apresentada na Figura 24b.

Para composições de aluminossilicatos de ítria contendo entre 25 e 55% peso de sílica, fundidas entre 1500°C e 1600°C, tem-se composições amorfas, separação de fase ou parcialmente cristalinas, como mostrado na Figura 25 ¹³³.

As regiões de formação de vidro do sistema RE₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ situam-se tipicamente na região rica em sílica do diagrama de equilíbrio ternário desse sistema. As condições de resfriamento do vidro em estudo, tais como taxa de resfriamento e atmosfera, devem ser levadas em consideração para o estabelecimento dessas regiões.

Um estudo ¹³⁴ com várias composições do sistema 60SiO₂-20Al₂O₃-20RE₂O₃ (em % mol), fundidas entre 1600°C e 1700°C por 15 minutos, localizadas no centro da região formadora de vidros, concluiu que o vidro de itérbia é o único com pequenos cristais na superfície, sugerindo que está no limite da região de formação de vidros para este sistema. Todos os íons estudados são muito grandes para ocupar as posições tetraédricas na estrutura do vidro, ocupando, portanto, as posições octaédricas. Como resultado desta ocupação, as ligações entre os íons de terras raras e o oxigênio são as ligações mais fracas na estrutura do vidro. Os altos valores de temperatura de transformação vítrea indicam que essas ligações não são necessariamente fracas, mas são mais fracas que as ligações entre alumínio e oxigênio ou silício e oxigênio. Espera-se temperatura de transição vítrea mais elevada quanto mais forte for esta ligação entre os íons de terras raras e o oxigênio, o que indica que os íons de terras raras agem de forma semelhante à dos íons alumínio na estrutura do vidro.

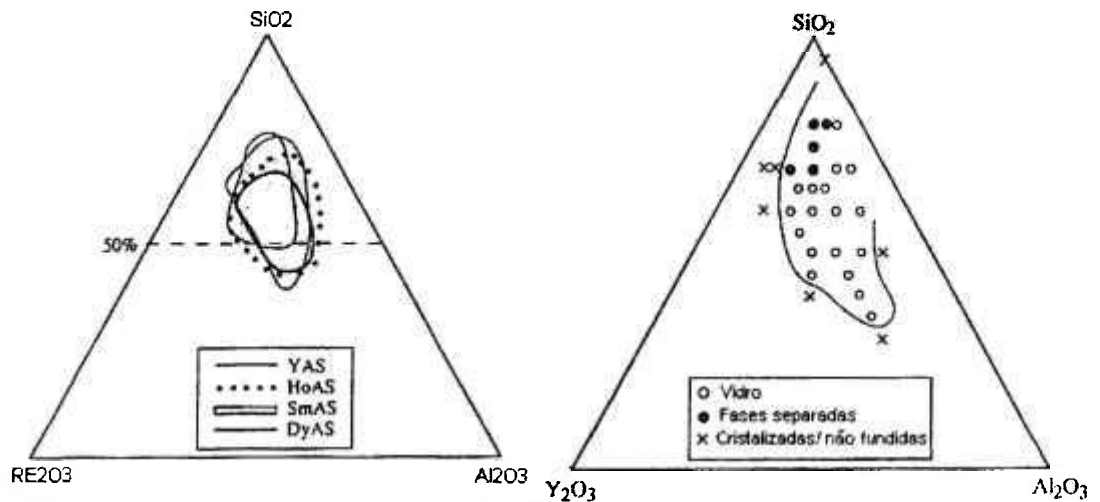


Figura 24: Regiões de formação de vidro: a) aluminossilicato de terras raras (Y, Sm, Dy, Ho) fundidos a 1600°C (Y, Sm, Dy) ou a 1650°C (Ho)¹³¹; b) aluminossilicato de Y fundidos a 1700°C¹³²

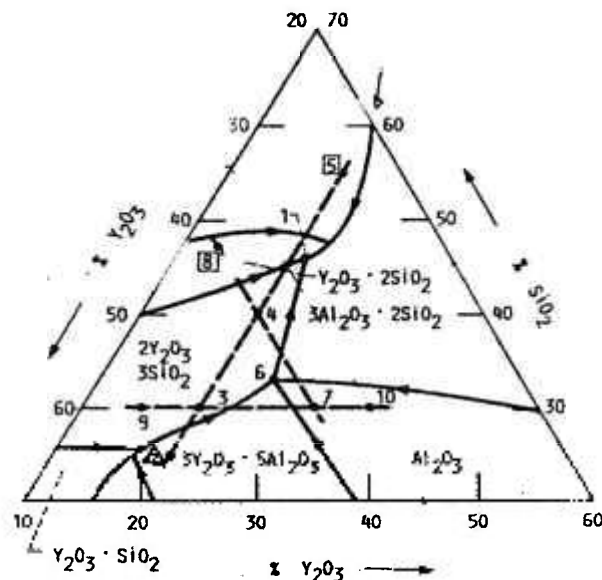


Figura 25: Parte do diagrama ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, com as composições estudadas por Hyatt e Day¹³³ indicando as composições parcialmente cristalinas (2), com separação de fase (5) e (8) e amorfás (todas as outras)

Os vidros aluminossilicatos de terras raras têm, em geral, altas temperaturas de transição vítrea. O efeito da terra rara do vidro nas temperaturas de transição vítrea e de amolecimento dos vidros, de acordo com o raio iônico correspondente, pode ser observado na Figura 26¹³⁴. Comparando-se as características dos óxidos de terras raras em aluminossilicatos de terras raras, tem-se que, em uma mesma temperatura, quanto maior for o raio iônico do elemento de terra rara, menos viscoso é o líquido formado (conseqüentemente, sua cristalização é menos favorecida)¹³⁵. O óxido de lantânio tende a

apresentar maior região de formação de vidros no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, quando comparado com os outros óxidos de terras raras escolhidos. Em geral, a temperatura de fusão dos vidros aluminossilicatos de terras raras aumenta com a diminuição do raio iônico da terra rara analisada.

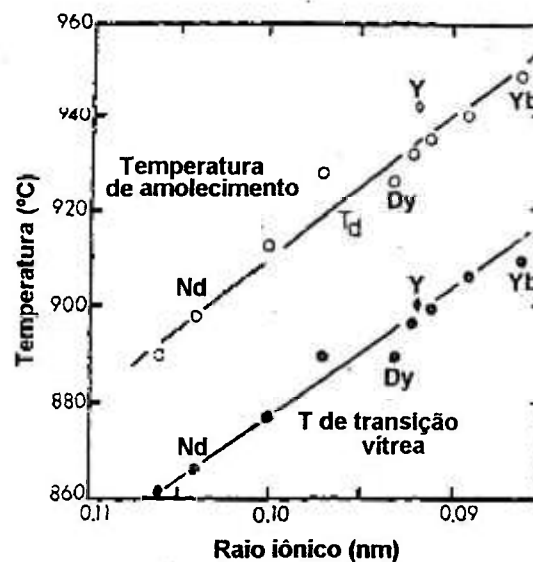


Figura 26: Efeito do íon de terra rara nas temperaturas de transformação vítrea e de amolecimento dos vidros aluminossilicatos de terras raras ¹³⁴

Quando aditivos do sistema $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ são utilizados para a sinterização de carbetos de silício, o efeito dos íons de terras raras deve ser de natureza semelhante ao causado no sistema RE-Si-Al-O-C , tornando as considerações a respeito das composições aluminossilicatos de terras raras de fundamental importância para o entendimento do comportamento desses aditivos durante a sinterização. Comparando-se materiais à base de carbetos de silício com altas densidades após a sinterização e microestruturas semelhantes, observou-se que uma diminuição do raio catiônico do óxido de terra rara utilizado como aditivo de sinterização altera a estrutura da fase secundária, e causa um aumento nos valores de módulo de elasticidade, dureza e resistência à flexão do material, embora acompanhado de uma diminuição da tenacidade à fratura ¹¹³. A diferença nas propriedades mecânicas é, portanto, atribuída à química das fases intergranulares presentes no material, ou seja, às composições do sistema RE-Si-Al-O-C .

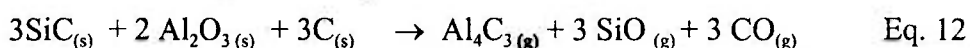
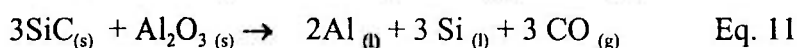
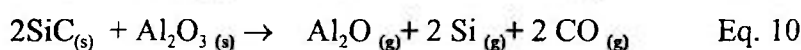
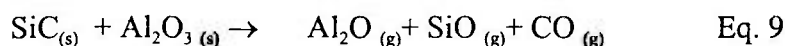
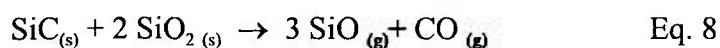
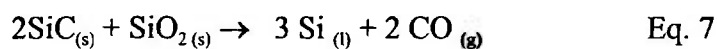
A Tabela VI apresenta algumas propriedades de determinados elementos de terras raras utilizados como aditivos de sinterização de cerâmicas à base de carbetto de silício.

Tabela VI: Propriedades dos elementos de terras raras que podem ser utilizados como aditivos de sinterização de cerâmicas à base de carbetto de silício²⁷.

Elemento	Número atômico Z (u.m.a)	Peso Atômico A (u.m.a)	Raio atômico (A)	Raio iônico RE ⁺³ (A)	Peso Molecular RE ₂ O ₃	Densidade RE ₂ O ₃ (g/cm ³)	Configuração eletrônica
Y	39	88,9	1,78	0,88	225,8	5,01	[Kr]4d ¹ 5s ²
La	57	139,9	1,88	1,040	325,8	6,51	[Xe]5d ¹ 6s ²
Nd	60	144,2	1,82	0,995	336,5	7,24	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Dy	66	162,5	1,77	0,908	373,0	7,81	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Yb	70	173	1,74	0,858	394,0	9,17	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²

Durante a sinterização via fase líquida do carbetto de silício, há a reação deste com os aditivos de sinterização do sistema SiO₂-Al₂O₃-RE₂O₃. Em geral os aditivos óxidos reagem com a sílica formando um líquido e promovendo a densificação. Os óxidos interagem com o carbetto de silício, cuja evaporação dos aditivos pode ser evitada se a sinterização for realizada envolvendo as amostras em uma cama protetora¹³⁶, em geral de mesma composição da amostra em estudo, que equilibra a pressão parcial.

As equações 7 a 12 expressam as reações mais frequentes entre o carbetto de silício e os aditivos do sistema RE₂O₃-SiO₂-Al₂O₃. Se a atmosfera de sinterização for adequadamente escolhida, os óxidos de terras raras não apresentam reações de decomposição com o carbetto de silício⁹⁰, porém, se apenas um óxido for adicionado, não há a formação de uma quantidade de fase líquida suficiente para que ocorra a densificação do material.



2.6 Microestrutura do material sinterizado

Após o resfriamento, a microestrutura do material sinterizado via fase líquida é composta, geralmente, por grãos alongados de carbeto de silício. Os aditivos constituem as fases secundárias do material, distribuídas por toda a amostra (Tabela VII) de acordo com os valores do ângulo diedro (θ), definido pela equação 13. A Figura 27 representa esquematicamente a distribuição geral da fase secundária, de acordo com o ângulo diedro. Estas fases podem existir simultaneamente, amorfas ou cristalinas.

$$\cos(\theta/2) = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}} \quad \text{Eq. 13}$$

onde γ_{ss} = energia da interface sólido-sólido

γ_{sl} = energia da interface sólido-líquido

Tabela VII: Distribuição da fase secundária de acordo com o ângulo diedro θ

Razão γ_{ss}/γ_{sl}	Ângulo diedro θ	Distribuição da fase secundária
$2 \leq r \leq 3^{1/2}$	$0 \leq \theta \leq 60$	Esqueleto contínuo ao longo dos grãos formando prismas aproximadamente triangular na intersecção de 3 grãos
$3^{1/2} \leq r \leq 1$	$60 \leq \theta \leq 120$	Penetração parcial nos pontos triplos sem rede contínua
$r \leq 1$	$\theta \geq 120$	Isolados, tendendo a esferas

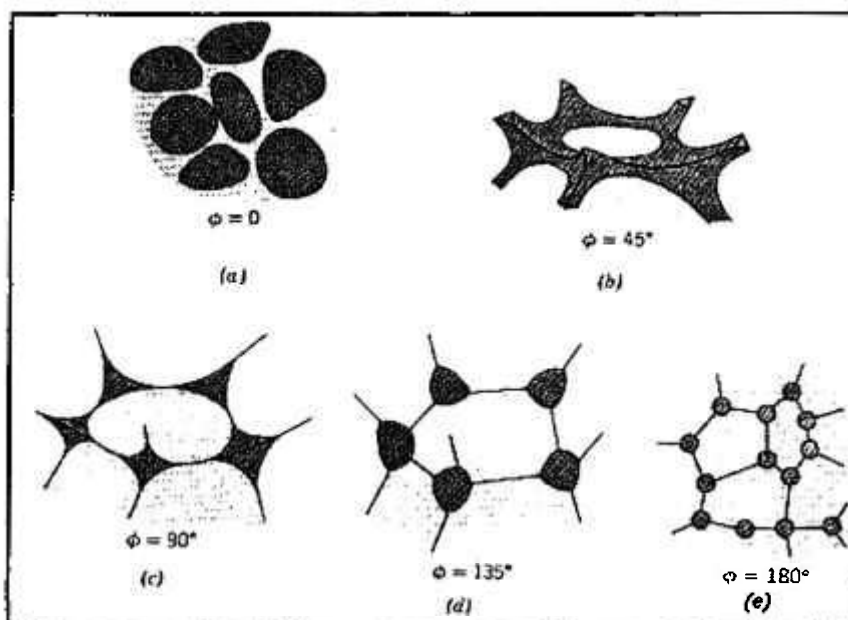


Figura 27: Distribuição esquemática de fase secundária para diferentes valores de ângulo diedro

A microestrutura dos grãos de carbetos de silício é do tipo “*core-rim*” (Figura 28), onde as regiões do interior do grão (*core*) são mais escuras do que as regiões periféricas (*rim*). Essa microestrutura é um indicativo do mecanismo de solução-reprecipitação durante a sinterização via fase líquida do carbetos de silício.

Alguns autores afirmam que nessa estrutura, embora as partículas de carbetos de silício sejam constituídas sem diferenças entre as regiões *core* e *rim* quanto à presença de discordâncias ou tensões nos contornos, essas regiões apresentam variações na composição, detectadas por espectroscopia de energia dispersiva ¹³⁷. As regiões *core* não dissolvidas contém menos átomos dopantes e ausência de oxigênio, fatores estes responsáveis pela maior taxa de ataque por plasma do que as regiões *rim*, constituídas de α -SiC reprecipitadas contendo uma pequena quantidade de oxigênio. Em geral, a região *rim* não é uniformemente distribuída ao redor da região *core* ¹³⁷, devido à precipitação em orientação preferencial. Esta observação leva à conclusão de que o coalescimento ocorre primariamente pela solução-reprecipitação, onde a região *core* representa o crescimento de grão original e a região *rim* representa o material novo depositado.

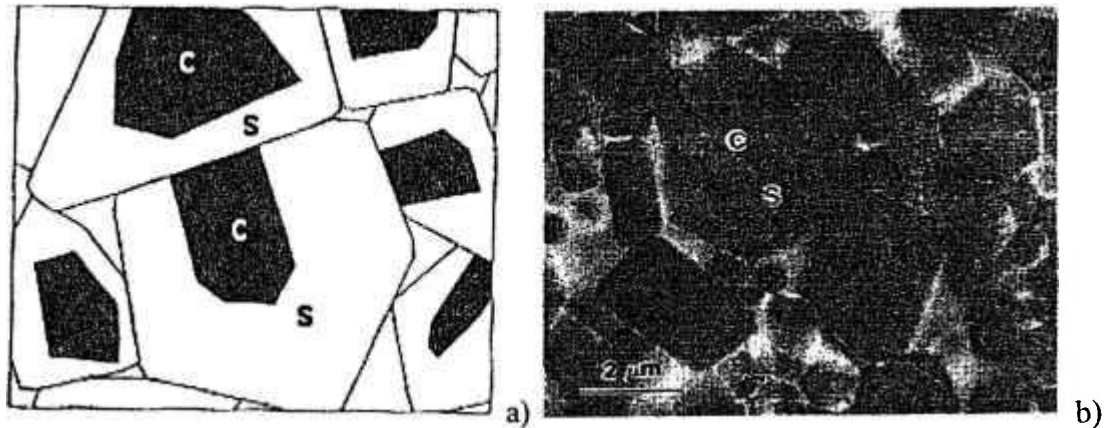


Figura 28: a) Ilustração esquemática ¹³⁷ da estrutura *core-rim* em amostras de carбето de silício sinterizadas via fase líquida com aditivos óxidos; b) micrografia eletrônica de varredura de cerâmicas à base de carбето de silício sinterizado com pó de α -SiC à 1950°C/1h e atacado por plasma representativa da estrutura *core-rim* ¹²² C: Core; S: Rim.

As características do pó inicial (quantidade de fases α e β , distribuição de tamanho de partículas, teor de impurezas), o método de obtenção (CVD, redução carbotérmica da sílica e carbonização direta do silício) ¹³⁸ e os parâmetros de sinterização (aplicação ou não de pressão externa, tipo de atmosfera utilizada, tempo e temperatura de sinterização, patamar intermediário) influenciam a microestrutura do material sinterizado via fase líquida com a utilização de aditivos óxido, bem como a cinética de transformação de fase β - α -SiC.

O uso de pó inicial de α carбето de silício resulta em material sinterizado com microestrutura mais equiaxial, com baixa razão de aspecto, enquanto que a utilização de β -SiC como material de partida gera uma microestrutura de grãos com alta razão de aspecto, cujo crescimento de grão anisotrópico adicional é induzido pela transformação β - α -SiC ¹²². Uma diminuição da densidade de defeitos planares do pó de β -SiC inicial, provocada por tratamento térmico, não influencia os mecanismos de nucleação, mas retarda a taxa de transformação β - α -SiC, reduzindo a razão de aspecto média dos grãos ¹³⁹.

A Tabela VIII apresenta as principais diferenças observadas em amostras sinterizadas sob diferentes atmosferas ¹⁴⁰.

Tabela VIII: Comparação da atmosfera de sinterização em alguns parâmetros microestruturais ¹⁴⁰

	Morfologia dos grãos de SiC	Coalescimento	Transformação β - α -SiC	Razão de aspecto dos grãos fç do tempo de sinterização
Nitrogênio	Equiaxiais	Não ocorre	Não ocorre	Independente
Argônio	Alongados	Ocorre	ocorre	Dependente

Pode-se controlar a transformação de fase β - α -SiC utilizando tratamentos térmicos que retardam a transformação de fase e inibem o crescimento de grão ¹⁴¹. A aplicação de pressão externa durante o tratamento térmico também pode retardar a transformação de fase e o crescimento de grão ¹⁴².

Também pode ocorrer variação microestrutural entre a superfície e o interior das amostras de carbetos de silício sinterizados via fase líquida ¹⁴³⁻¹⁴⁴, identificada pelo menor crescimento de grão, grãos equiaxiais e menor taxa de transformação β - α na superfície do material, cuja camada é estimada em aproximadamente 250 μ m. Essa diferença é provocada pela concentração maior de fase líquida na superfície do material.

A microestrutura de cerâmicas à base de carbetos de silício pode ser observada por microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão. Por microscopia eletrônica de varredura, pode-se caracterizar a morfologia e distribuição de tamanho de grãos de carbetos de silício, bem como as regiões onde estão presentes as fases secundárias. Por espectroscopia de energia dispersiva associada a essa técnica, pode-se determinar os elementos presentes em uma determinada região, estimando-se a distribuição composicional correspondente.

Por microscopia eletrônica de transmissão é possível a identificação das fases secundárias amorfas ou cristalinas, relacionando-as com a sua geometria e localização na matriz de carbetos de silício. Os detalhes da estrutura cristalina podem ser identificados quase em nível atômico. Algumas técnicas associadas à microscopia eletrônica de transmissão permitem detectar e caracterizar falhas de empilhamento dos grãos de carbetos de silício, observar a presença de discordâncias, identificar alguns polítipos de longos períodos, estudar detalhadamente a seqüência de empilhamento em cristais, sejam estes perfeitos ou com defeitos estruturais, além de identificar e caracterizar a transformação de fase β - α -SiC.

A identificação dos vários politipos por microscopia eletrônica de transmissão pode ser realizada pela caracterização da seqüência de empilhamento, analisando-se os padrões de difração eletrônica de área selecionada. Essa técnica requer análises utilizando orientações particulares dos cristais individuais, tais como as direções [111] para o politipo cúbico e [0001] para politipos hexagonais.

2.7 Propriedades mecânicas

O controle das propriedades mecânicas é fundamental para que possam ser desenvolvidas as diversas aplicações estruturais dos materiais sinterizados. A tenacidade à fratura de materiais frágeis, por exemplo, pode ser determinada através de ensaios de dureza Vickers, nos quais uma carga aplicada é capaz de gerar trincas nas extremidades da impressão ¹⁴⁵. O material apresenta uma resposta à aplicação da carga, que envolve deformação elástica, recuperação elástica e deformação plástica, e pode incluir início e propagação de diferentes sistemas de trincas (Figura 29) ¹⁴⁶⁻¹⁴⁹.

Os mecanismos de tenacificação dominantes ¹⁵⁰ para cerâmicas à base de carbeto de silício sinterizado via fase líquida (Figura 30) são deflexão de trinca, ponteamento de trinca (*crack bridging*) e descolamento/destacamento dos grãos (*pull-out*). A tenacificação por transformação de fase é específica de alguns materiais, como por exemplo, zircônia.

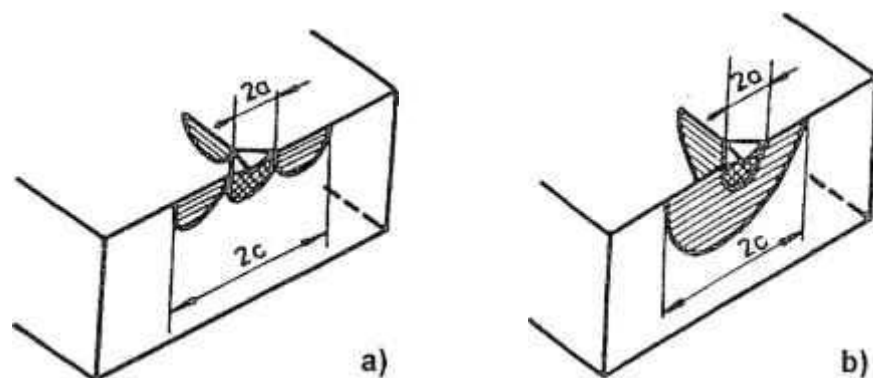


Figura 29: Sistemas de trincas (a): Palmquist; (b): half-penny ¹⁵¹

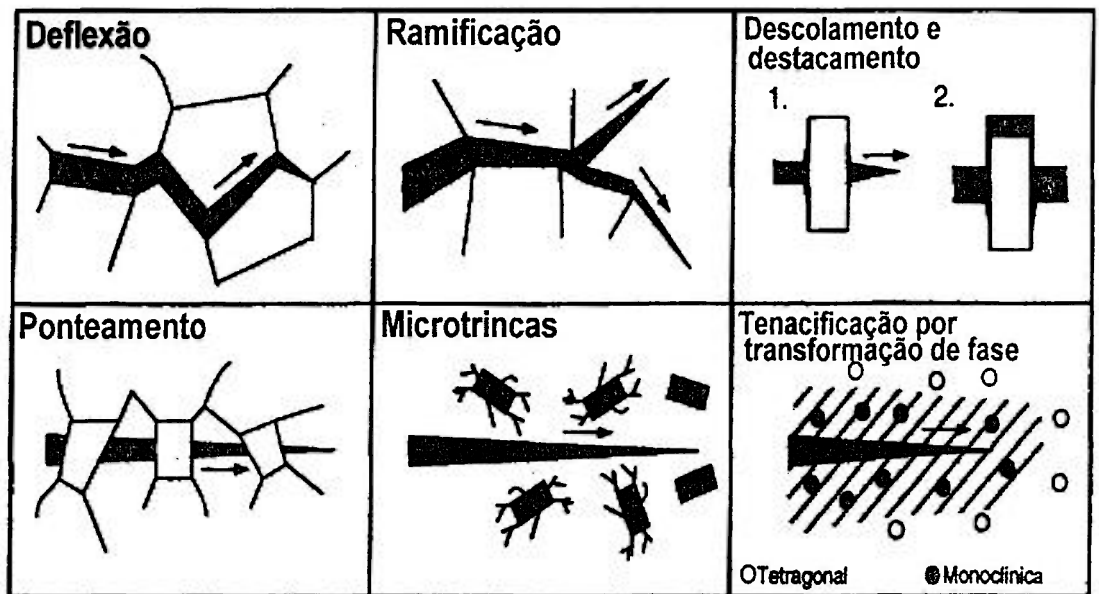


Figura 30: Representação esquemática dos principais mecanismos de tenacificação em cerâmicas estruturais ¹⁵⁰

O material sinterizado que apresenta microestrutura com grãos alongados têm, em geral, um aumento da resistência ao crescimento e propagação de trincas. Este aumento é causado pela deflexão da trinca fora do plano original ou pelo ponteamento da trinca pelos grãos alongados. Um método de se obter materiais com alta tenacidade à fratura consiste em controlar os parâmetros de sinterização com o objetivo de provocar um crescimento preferencial dos grãos alongados de carbeto de silício durante o processo.

A deflexão de trinca ocorre nas interfaces de menor resistência da estrutura, em geral caracterizada por uma fase frágil intergranular. Os modelos de mecânica da fratura predizem que a tenacificação associada à deflexão de trinca deve ser independente do tamanho de grão da matriz, mas fortemente dependente da morfologia e da fração volumétrica da fase intergranular.

Para otimizar as propriedades a altas temperaturas do carbeto de silício, são adotados alguns procedimentos ¹⁵², tais como induzir a formação de uma fase líquida transiente que pode cristalizar durante a sinterização ou em tratamento térmico pós sinterização ¹⁵³⁻¹⁵⁴; diminuir a quantidade de aditivos; utilizar aditivos refratários; usar um sistema de aditivos que podem formar solução sólida com o carbeto de silício.

Neste capítulo, o objetivo deste trabalho é apresentado

3. Objetivo

As publicações existentes apresentam estudos não sistemáticos envolvendo sinterização de carbeto de silício via fase líquida. Há vários trabalhos realizados para elucidar a problemática de sinterização via fase líquida utilizando aditivos nas mais diversas proporções, especificamente em relação ao diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém nada se conclui a respeito de uma tendência de resultados que englobem uma grande variação na proporção desses aditivos.

O objetivo deste trabalho é o de estudar, de forma sistemática, a densificação de cerâmicas à base de carbeto de silício, com o uso de óxidos de terras raras, alumina e sílica como formadores de fase líquida na temperatura de sinterização; avaliar o efeito destes aditivos na densificação, transformação de fase $\beta - \alpha$ SiC, e, conseqüentemente, na microestrutura e nas propriedades mecânicas desses materiais.

Este trabalho foi desenvolvido com base na ferramenta estatística conhecida como planejamento de experimentos, que permite esboçar um comportamento esperado das respostas obtidas (densidade, perda de massa, dureza Vickers, etc) em função da composição dos aditivos utilizados como agentes densificantes do carbeto de silício. Para tal desenvolvimento, foram escolhidas algumas composições dos aditivos de acordo com o diagrama composicional do sistema $\text{SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (RE = Y, Dy). Com a utilização do planejamento, as propriedades do SiC obtido por sinterização via fase líquida devem ser otimizadas.

A metodologia experimental apresentada neste capítulo envolve aspectos teóricos relacionados ao planejamento de experimentos (em geral) e planejamento de misturas (em particular), bem como todas as etapas do procedimento experimental realizado. O procedimento experimental envolve as etapas de obtenção dos vidros aluminossilicatos de terras raras (RE=Y, La, Nd, Dy, Yb) e estudo da interação entre os vidros obtidos e substrato de carvão de silício; escolha das composições de aditivos do sistema ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$), determinadas à partir do planejamento de misturas, para a sinterização de cerâmicas de carvão de silício; caracterização das matérias primas e misturas obtidas; processamento do material; sinterização em dilatômetro e em forno de resistência de grafite; caracterização do material sinterizado, por avaliação da densidade e perda de massa durante a sinterização, fases cristalinas, microestrutura (análise por microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão) e determinação da dureza Vickers e tenacidade à fratura do material obtido. A análise estatística foi realizada para obter curvas de nível e superfícies de resposta para os dados quantitativos obtidos.

4. Metodologia Experimental

4.1 Planejamento de experimentos

4.1.1 Considerações gerais

Planejamento de experimentos ¹⁵⁵ é uma ferramenta estatística que permite extrair o máximo de informações úteis com o mínimo de experimentos realizados, visando a otimização do sistema em estudo. É utilizado na seleção de variáveis de processo que influenciam o sistema em estudo, com a conseqüente avaliação quantitativa desta influência (planejamentos fatoriais) ou na criação de um modelo para descrever, na região experimental de interesse, como as propriedades variam em função da composição da mistura (planejamento de mistura).

Uma das etapas mais importantes de um planejamento (fatorial ou de mistura) é a avaliação numérica da qualidade do ajuste de um modelo baseado em análise de variância (ANOVA), verificando sua adequação em relação ao sistema estudado. É necessário, ao final do processo, saber quais os fatores importantes e como estes influenciam a resposta. O progresso da pesquisa, em qualquer área de aplicação, é acelerado quando as questões envolvendo o planejamento de experimentos são estudadas antes do início do experimento.

Alguns conceitos, como estimativa da variância conjunta e aspectos relacionados com a análise de variância, são abordados a seguir.

✓ Estimativa da variância conjunta

A variância conjunta pode ser calculada de acordo com a equação 14, utilizando-se as variâncias de todos os ensaios realizados

$$S_p^2 = \sum v_i s_i^2 / \sum v_i \quad \text{Eq. 14}$$

onde v_i corresponde ao número de graus de liberdade de cada ensaio

✓ **Análise de variância**

A análise de variância é um método amplamente utilizado para avaliação numérica da qualidade do ajuste de um modelo, cujos resultados literais são expressos na Tabela IX. Com estes valores, é possível determinar, primeiramente, se há falta de ajuste do modelo, e se a regressão é significativa.

Há falta de ajuste quando MQ_{fa}/MQ_{ep} for maior que o valor tabelado da distribuição de Fisher, considerando-se um determinado nível de significância, geralmente inferior a 10%, e os graus de liberdade relativos à falta de ajuste e erro puro, respectivamente.

Deve-se começar a análise em relação ao modelo mais simples, e, se houver falta de ajuste, este modelo é substituído por outro de maior complexidade, até que a falta de ajuste seja suprimida.

Tabela IX: Tabela de análise da variância para o ajuste de um modelo linear, pelo método dos mínimos quadrados

Fonte de Variação	Soma quadrática (SQ)	Número de graus de liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$	p-1	$MQ_R = SQ_R / p - 1$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (Y_{ij} - \hat{Y}_i)^2$	n-p	$MQ_r = SQ_r / n - p$
Falta de ajuste	$SQ_{fa} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{Y}_i - \bar{Y}_i)^2$	m-p	$MQ_{fa} = SQ_{fa} / m - p$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / n - m$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (Y_{ij} - \bar{Y})^2$	n-1	
	% de variação explicada	$R^2 = SQ_R / SQ_T$	
	% de variação explicável	$SQ_T - SQ_{ep} / SQ_T$	

n_i : número de repetições no nível i; m: número de níveis distintos da variável independente; n: número total de observações; p: número de parâmetros do modelo

Quando não houver mais falta de ajuste, deve-se verificar se a regressão é significativa. Isto ocorre se MQ_R/MQ_r for maior que o valor da distribuição de Fisher tabelado, obedecendo as mesmas condições descritas para a avaliação da falta de ajuste de um modelo.

Para a escolha do modelo matemático mais representativo, além da análise de variância deve-se levar em conta o gráfico dos resíduos, que devem se distribuir de forma aleatória. Deve-se também calcular o coeficiente de regressão linear (R^2), que determina a porcentagem da variação total em torno da média que pode ser explicada pela regressão.

4.1.2 Planejamento de misturas

Em um planejamento de misturas ¹⁵⁶⁻¹⁵⁷, as variáveis estudadas são os seus componentes, e a resposta medida é função da proporção entre eles. O planejamento de misturas gera uma superfície de resposta, de maneira que previsões possam ser realizadas empiricamente.

A metodologia de superfície de resposta gerada a partir de um planejamento de mistura consiste em: determinar a hipótese a ser testada; seleção das variáveis importantes para o sistema; coleta e análise de dados (definindo as condições experimentais); análise de variância, ajuste dos modelos matemáticos em função dos dados coletados; cálculo e análise dos intervalos de confiança; determinação do coeficiente de correlação linear; determinação dos erros-padrão dos parâmetros dos modelos matemáticos; análise dos gráficos de resíduos; otimização do sistema em estudo.

Sendo uma mistura de i componentes, o planejamento obedece à restrição imposta pela equação 15, e este fato faz com que o espaço experimental seja limitado quando comparado com o espaço experimental utilizado em um planejamento de experimentos do tipo fatorial.

$$\sum X_i = 1 \quad \text{Eq. 15}$$

onde X_i é a proporção de cada componente na mistura.

A Figura 31 representa o espaço experimental para sistemas fatoriais de 2 e 3 variáveis, definidos pelos pontos no interior do quadrado e cubo, respectivamente. O espaço experimental para sistemas de misturas com 2 componentes é limitado pelos pontos

da reta (Figura 31a) e, com 3 componentes, limitado pelos pontos que pertencem ao triângulo equilátero inscrito no cubo (Figura 31b). Desta forma, tem-se que, no caso de misturas com 3 componentes, os vértices correspondem aos componentes puros, onde $(x_1, x_2, x_3) = (100); (010); (001)$; as arestas, às misturas binárias e os pontos internos, às misturas de 3 componentes. A Figura 32 ilustra alguns tipos de planejamento de misturas, com 3 ou 4 componentes, para determinar as superfícies de resposta correspondentes.

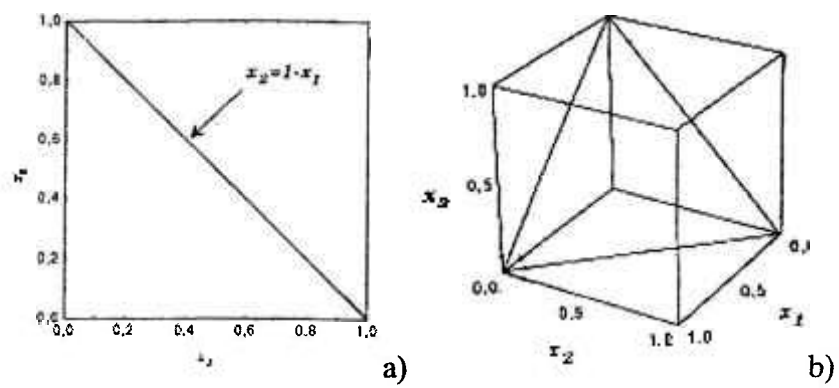


Figura 31: Espaço experimental dos sistemas: a) 2 variáveis; b) 3 variáveis

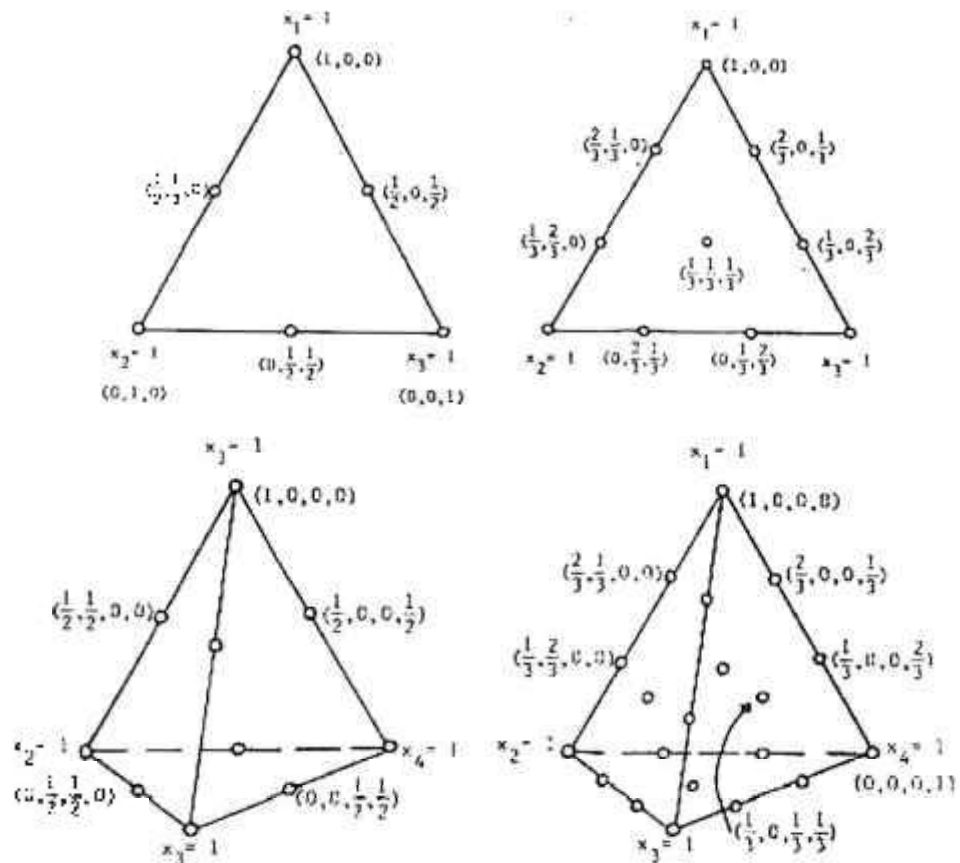


Figura 32: Alguns tipos de planejamento¹ {q,m}, com os respectivos valores de coordenadas a): {3,2}; b): {3,3}; c): {4,2}; d) {4,3}

Os modelos matemáticos propostos descrevem a forma da superfície de mistura nos pontos determinados pelo planejamento. Uma técnica utilizada para ajudar a visualização de uma superfície de resposta tridimensional é plotar os contornos da superfície de resposta, onde cada contorno representa um valor específico para a altura da superfície acima do plano definido pela combinação dos níveis dos fatores. A Figura 33a representa um plano formado por projeções no plano X_1X_2 de uma secção de superfície de resposta. A partir deste plano, obtêm-se cortes, como o esquematizado na Figura 33b, gerando, ao final, curvas de nível (Figura 33c).

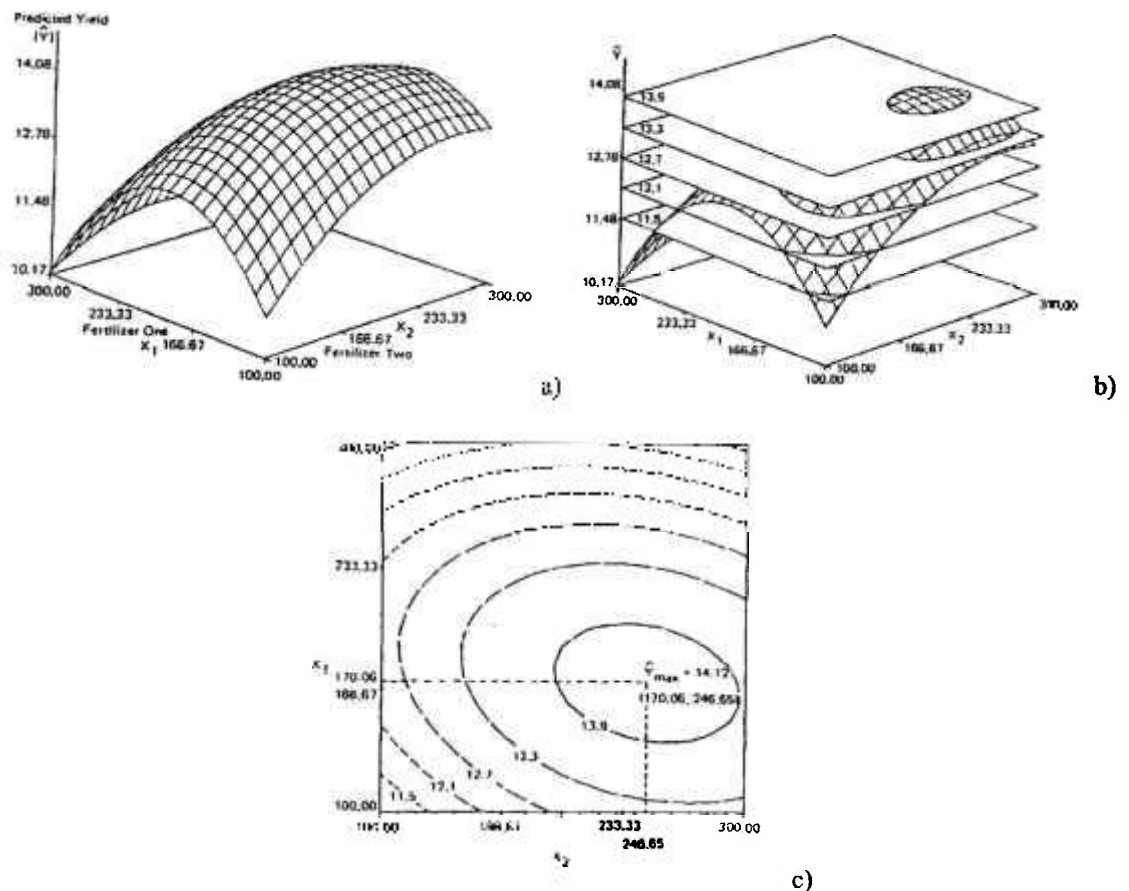


Figura 33: a): Superfície de resposta; b) cortes planares; c) curva de nível gerada

A Figura 34 apresenta alguns exemplos de superfícies de resposta geradas a partir de duas variáveis, considerando-se quatro condições para um ajuste (hipotético) de equações de segundo grau¹⁵⁸. Pode-se obter um ponto de máximo (Figura 34a), um ponto de mínimo (Figura 34b), uma região estável de máximo (Figura 34c) ou uma região

decrecente de máximo (Figura 34d). A Figura 35¹⁵⁸ apresenta as curvas de nível correspondentes às quatro condições, respectivamente.

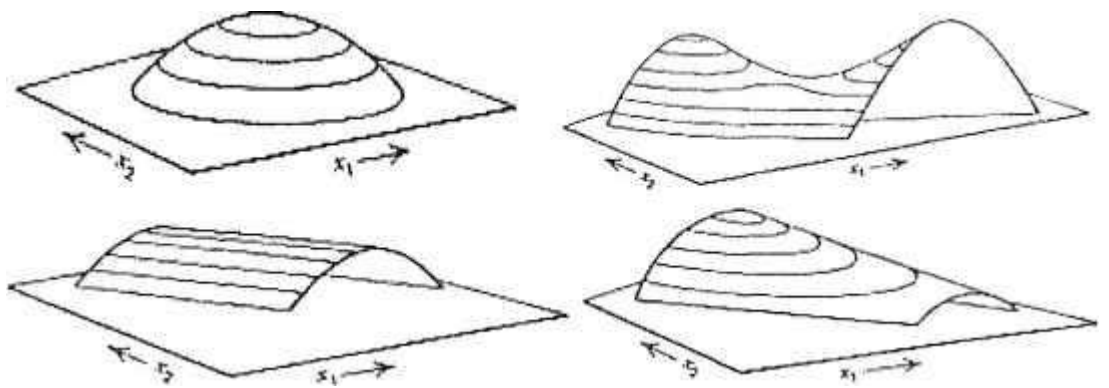


Figura 34: superfícies de resposta para as condições: a) ponto de máximo; b) ponto de mínimo; c) região estável de máximo; d) região decrescente de máximo¹⁵⁸

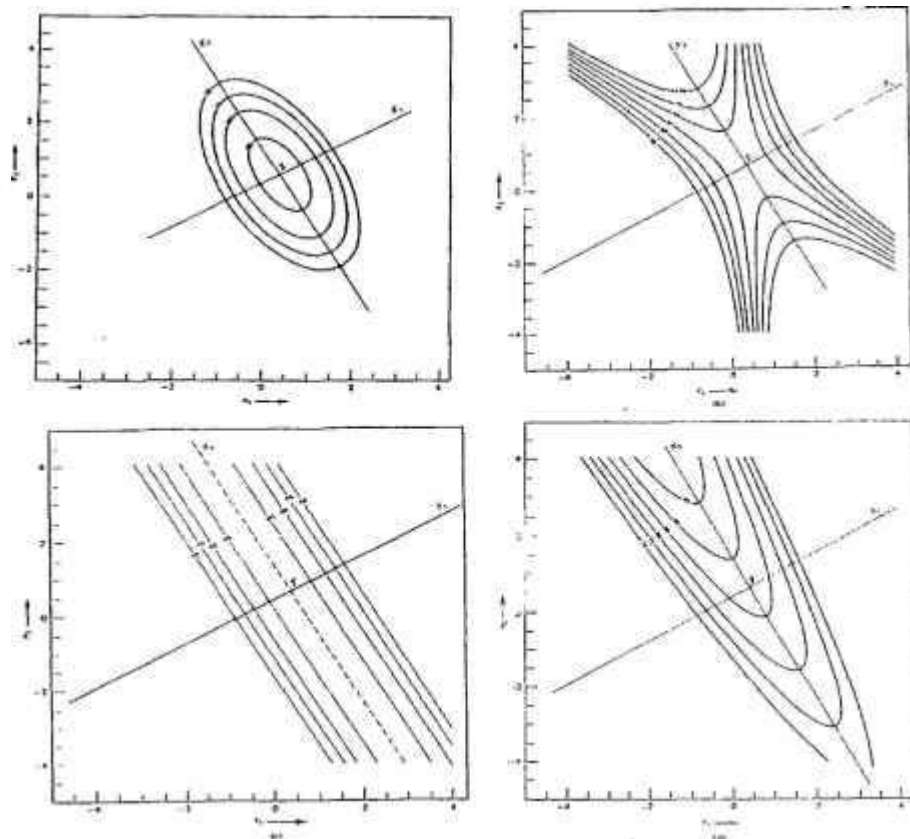


Figura 35: curvas de nível para as condições: a) ponto de máximo; b) ponto de mínimo; c) região estável de máximo; d) região decrescente de máximo¹⁵⁸

✓ **Mistura de 2 componentes**

Os modelos matemáticos (equações 16 e 17) permitem a estimativa da resposta () em uma determinada composição da mistura.

$$\text{Modelo linear: } = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 \quad \text{Eq. 16}$$

$$\text{Modelo quadrático: } = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_{12}^* x_{12} \quad \text{Eq. 17}$$

Os coeficientes dos modelos (b_i^* , equações 18 e 19) são os estimadores dos parâmetros populacionais dos modelos estabelecidos a partir dos planejamentos de mistura do tipo *simple lattice* ou *centroide simplex*. Y corresponde ao valor da resposta observada para o componente i e Y_{12} , ao valor observado para a mistura de 2 componentes. Se os ensaios forem realizados em replicatas, os coeficientes b_i^* e b_{12}^* podem ser calculados considerando-se a resposta média obtida para cada composição, e não as respostas individuais.

$$b_i^* = Y_i \quad \text{Eq. 18}$$

$$b_{12}^* = 4 Y_{12} - 2 (Y_1 + Y_2) \quad \text{Eq. 19}$$

✓ **Misturas de 3 componentes**

Os modelos matemáticos para misturas de 3 componentes são definidos pelas equações 20 a 22.

$$\text{Modelo linear: } = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 \quad \text{Eq. 20}$$

$$\text{Modelo quadrático: } = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_{12} + b_{13}^* x_{13} + b_{23}^* x_{23} \quad \text{Eq. 21}$$

$$\text{Modelo cúbico especial: } = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_{12} + b_{13}^* x_{13} + b_{23}^* x_{23} + b_{123}^* x_{123} \quad \text{Eq. 22}$$

Os coeficientes dos modelos, estabelecidos a partir dos planejamentos de mistura do tipo *simple lattice* ou *centroide simplex*, podem ser calculados de acordo com as equações 23 a 27.

$$b_i^* = Y_i \quad \text{Eq. 23}$$

$$b_{12}^* = 4 Y_{12} - 2 (Y_1 + Y_2) \quad \text{Eq. 24}$$

$$b_{13}^* = 4 Y_{13} - 2 (Y_1 + Y_3) \quad \text{Eq. 25}$$

$$b_{23}^* = 4 Y_{23} - 2 (Y_2 + Y_3) \quad \text{Eq. 26}$$

$$b_{123}^* = 27 Y_{123} - 12 (Y_{12} + Y_{13} + Y_{23}) + 3(Y_1 + Y_2 + Y_3) \quad \text{Eq. 27}$$

✓ mistura para 4 componentes

Os modelos matemáticos para misturas de 4 componentes são apresentados nas equações 28 a 30.

$$\text{Modelo linear: } = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_4^* x_4 \quad \text{Eq. 28}$$

$$\text{Modelo quadrático: } = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_4^* x_4 + b_{12}^* x_{12} + b_{13}^* x_{13} + \dots + b_{23}^* x_{23} \dots \quad \text{Eq. 29}$$

$$\text{Modelo cúbico especial: } = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_4^* x_4 + b_{12}^* x_{12} + b_{13}^* x_{13} + \dots + b_{23}^* x_{23} + b_{123}^* x_{123} + \dots + b_{1234}^* x_{1234} \quad \text{Eq. 30}$$

A Tabela X apresenta o número mínimo de termos das equações de previsão de uma dada resposta em função do número de componentes do planejamento e do tipo do modelo estudado.

Tabela X: Número mínimo de termos das equações em função do número de componentes do planejamento e do tipo do modelo estudado

Modelo	2 componentes	3 componentes	4 componentes
Linear	2	3	4
Quadrático	3	6	10
Cúbico Especial	-	7	15

✓ Variância e erros padrão dos coeficientes dos modelos

As variâncias dos valores dos coeficientes dos modelos, estabelecidos a partir dos planejamentos de mistura do tipo *simple lattice* ou *centroide simplex*, independentemente do número de componentes da mistura, podem ser estabelecidas de acordo com as equações 31 a 33, a partir das quais se determinam os erros padrão associados.

$$\text{Para termos individuais: } V(b_i^*) = \frac{Sp^2}{n_i} \quad \text{Eq. 31}$$

$$\text{Para termos binários: } V(b_{ij}^*) = \frac{16Sp^2}{n_i} + 2\frac{4Sp^2}{n_i} \quad \text{Eq. 32}$$

$$\text{Para termos ternários: } V(b_{ijk}^*) = \frac{729Sp^2}{n_i} + 3\frac{144Sp^2}{n_i} + 3\frac{9Sp^2}{n_i} \quad \text{Eq. 33}$$

onde Sp^2 é a estimativa conjunta da variância (calculada utilizando-se a equação 14) e n_i é o número de observações realizadas para cada ensaio (replicatas).

✓ Pseudocomponentes

Em alguns experimentos de misturas, não é possível a aplicação da faixa total ($0 \leq x_i \leq 1$) para todos os componentes. Nesses casos, são utilizados pseudocomponentes, x_i' definidos pelas equações 34 e 35. Essa transformação é bastante útil em cerâmicas à base de carbetto de silício, cuja sinterização via fase líquida não ocorre, se apenas um aditivo for utilizado.

$$0 \leq L_i \leq x_i \quad \text{Eq. 34}$$

$$x_i' = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad \text{Eq. 35}$$

$$\text{onde } L = \sum_{i=1}^q L_i, L < 1 \text{ e } x_1' + x_2' + x_3' + \dots + x_q' = 1$$

A Figura 36 representa as coordenadas dos vértices que definem uma região delimitada pelos pseudocomponentes.

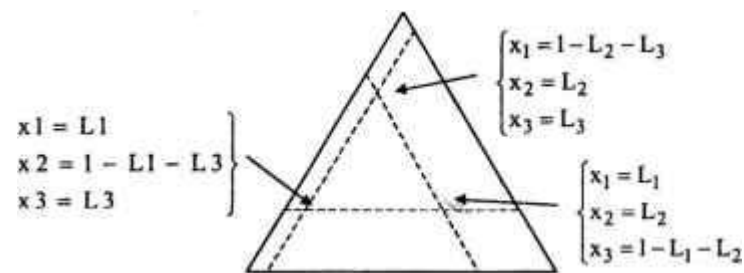


Figura 36: Coordenadas dos vértices da sub-região expressa em termos de pseudocomponentes (x_i') e em termos dos componentes originais (x_i)

No sistema original de componentes, as coordenadas do pseudo-componente $x_i' = 1, x_j' = 0$ ($j \neq i$) correspondem às coordenadas $x_i = L_i + 1 - L$ e $x_j = L_j$. Uma vez o planejamento realizado em termos de x_i' , as suas coordenadas são transformadas segundo a equação 36, e, assim, os dados são coletados no sistema de pseudocomponentes. Nota-se que, agora, os vértices da região do experimento $(x_1', x_2', x_3') = (1,0,0); (0,1,0); (0,0,1)$ não correspondem mais a componentes puros, sendo uma mistura de componentes.

$$x_i = L_i + (1 - L)x_i' \quad \text{Eq. 36}$$

4.2 Procedimento experimental realizado

As matérias primas utilizadas neste trabalho são:

- ✓ Carbetto de silício (SiC): grau BF 17, H. C. Starck, contendo 91,1% de β -SiC e 1,45% de oxigênio.
- ✓ Óxido de alumínio (Al_2O_3): A-16 SG Alcoa, grau de pureza 99,8%.
- ✓ Óxidos de terras raras: Y_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , Sigma Aldrich
- ✓ Óxido de silício (SiO_2): Fluka

As principais etapas do procedimento experimental adotado estão representadas no fluxograma da Figura 37. Utilizou-se a metodologia de planejamento de experimentos para análise estatística dos dados e para a obtenção de superfícies de resposta e curvas de níveis com os dados quantitativos obtidos durante as diferentes etapas do procedimento experimental.

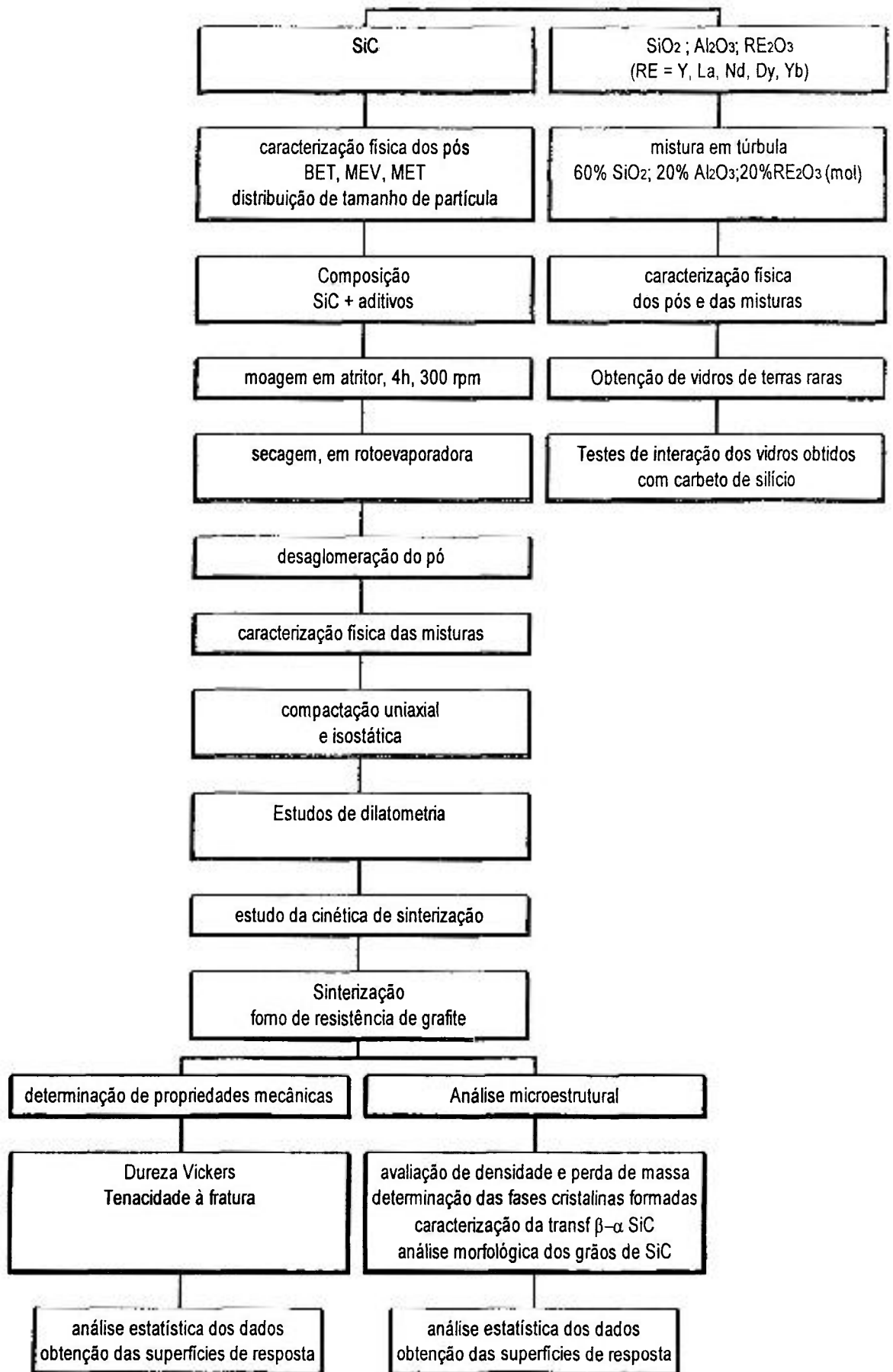


Figura 37: Fluxograma geral do procedimento experimental adotado

4.2.1 Obtenção dos vidros aluminossilicato de terras raras e estudo da interação entre os vidros obtidos e o substrato de carbeto de silício

Foram preparadas quatro composições contendo 60% mol SiO_2 , 20% mol Al_2O_3 e 20% mol de RE_2O_3 (RE=Y, La, Nd, Dy, Yb). A caracterização das misturas foi realizada pelas técnicas de análise de distribuição granulométrica (Cilás, modelo 1064, nº 104), microscopia eletrônica de varredura (Philips XL 30) e difração de raios X (Rigaku, modelo Dmax 2000).

A fusão das composições foi realizada a $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ no Laboratório de Materiais Vítreos do Departamento de Materiais da UFSCar. Devido a alta viscosidade do vidro contendo óxido de itérbio, não foi possível obter o vidro dessa terra rara nessas condições experimentais, sendo, portanto, descartados os ensaios com vidros de composição do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$.

Os substratos de carbeto de silício foram obtidos por prensagem isostática a frio do pó de beta-carbeto de silício, tendo densidade de aproximadamente 55% dt.

Uma amostra de cada um dos quatro vidros obtidos foi colocada sobre o substrato de SiC, para observação da interação vidro/SiC durante tratamento térmico. Os pares de substratos de carbeto de silício/aluminossilicato de terras raras (Figura 38) foram tratados termicamente a $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ em forno de resistência de grafite (Astro 1000, 4560, FP 20, Thermal Technology Inc.), em atmosfera de argônio.

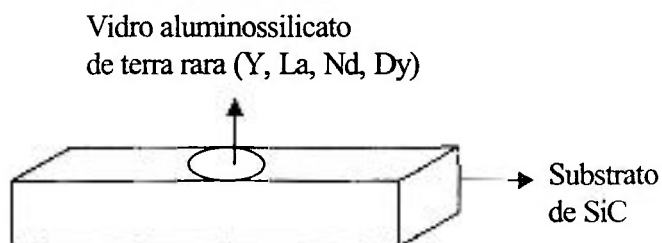


Figura 38: Esquema simplificado dos pares SiC/aluminossilicatos de terras raras

Após o tratamento térmico, os pares foram cortados longitudinalmente e a zona de contato foi observada por microscopia eletrônica de varredura. O perfil de concentração dos elementos de terras raras “penetrado” no substrato de carbeto de silício foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, Philips XL 30), para estimar a profundidade de infiltração do vidro. Estas análises foram realizadas em áreas

selecionadas, medindo-se as coordenadas do centro de cada área. A concentração relativa destes elementos foi calculada considerando os cátions presentes (Si, Al e RE).

4.2.2 Caracterização das matérias primas e composições estudadas

O planejamento de misturas do tipo centróide simplex foi utilizado para definir as composições dos aditivos a serem estudadas, com pseudocomponentes ($X_1=SiO_2$; $X_2=Y_2O_3$ ou Dy_2O_3 e $X_3=Al_2O_3$), contendo de 20 a 60 % mol de cada aditivo utilizado. As composições utilizadas contendo ítria ou disprósia (Tabelas XI e XII) estão representadas no diagrama composicional (em porcentagem molar) referente ao sistema $SiO_2-Al_2O_3-RE_2O_3$ (Figura 39). A Figura 40 indica as composições utilizadas (expressas em porcentagem em peso) de acordo com o diagrama de fase do sistema $SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$, para composições contendo ítria (Figura 40a) e disprósia (Figura 40b). Para as amostras contendo disprósia, esse diagrama de fase foi utilizado por não haver o correspondente diagrama de fase ternário do sistema $SiO_2-Al_2O_3-Dy_2O_3$. As composições 1-7 referem-se às utilizadas no planejamento, enquanto as composições 8-10 foram utilizadas para algumas caracterizações.

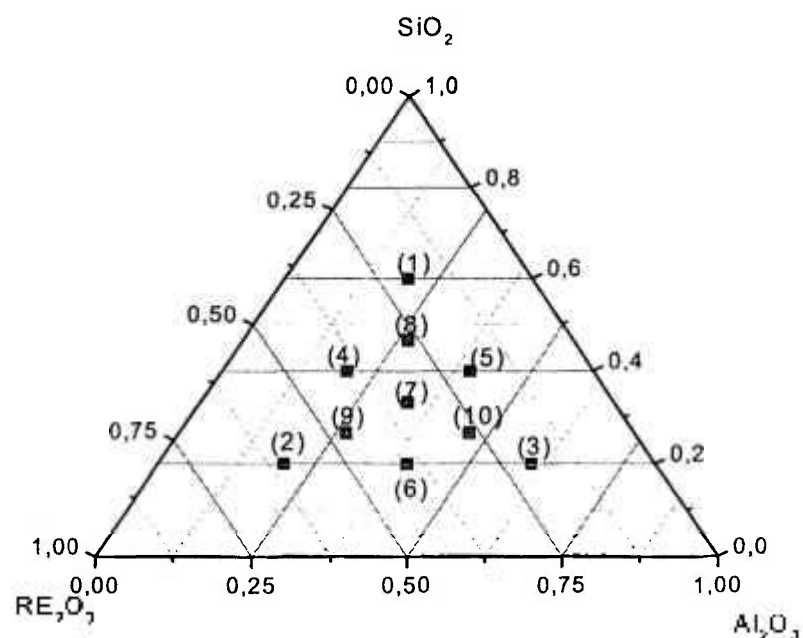


Figura 39: Composições (em mol %) do sistema $SiO_2-Al_2O_3-RE_2O_3$ (vide Tabelas XI e XII)

Tabela XI: Composição das misturas e densidade teórica para as composições contendo Y_2O_3

Composição	Número ensaio ^(a)	% mol			Razão Y/Al	% peso		Densidade teórica	
		SiO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		SiC	aditivos	aditivo	mistura
60-20Y	1	60	20	20	1:1	88,68	11,32	3,6630	3,2463
20-60Y	2	20	60	20	3:1	84,69	15,31	5,2079	3,4008
20-20Y	3	20	20	60	1:3	87,56	12,44	4,0925	3,2892
40-40Y	4	40	40	20	2:1	87,32	12,68	4,1819	3,2982
40-20Y	5	40	20	40	1:2	88,27	11,73	3,8259	3,2626
20-40Y	6	20	40	40	1:1	85,09	14,91	4,3621	3,3162
33-33Y	7	33,33	33,33	33,33	1:1	87,39	12,61	4,1542	3,2954
46-26Y	8 ^(b)	46,67	26,67	26,67	1:1	87,86	12,14	3,9787	3,2779
26-46Y	9 ^(b)	26,67	46,67	26,67	7:4	86,67	13,33	4,4293	3,3229
26-26Y	10 ^(b)	26,67	26,67	46,67	4:7	87,35	12,65	4,1692	3,2969

(a): Este número corresponde ao número da composição indicado no diagrama composicional, Figura 39

(b): composições utilizadas para verificação dos resultados obtidos experimentalmente comparando com os previstos após realização do planejamento.

Tabela XII: Composição das misturas e densidade teórica para as composições contendo Dy_2O_3

Composição	Número ensaio ^(a)	% mol			Razão Y/Al	% peso		Densidade teórica	
		SiO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		SiC	aditivos	aditivo	mistura
60-20Dy	1	60	20	20	1:1	86,14	13,86	4,6338	3,3434
20-60 Dy	2	20	60	20	3:1	81,16	18,84	6,6871	3,5487
20-20 Dy	3	20	20	60	1:3	85,16	14,84	5,0171	3,3817
40-40 Dy	4	40	40	20	2:1	83,20	16,80	5,8151	3,4615
40-20 Dy	5	40	20	40	1:2	85,64	14,36	4,8294	3,3629
20-40 Dy	6	20	40	40	1:1	82,85	17,15	5,9612	3,4761
33-33 Dy	7	33,33	33,33	33,33	1:1	83,79	16,21	5,5704	3,4370
46-26Dy	8 ^(b)	46,67	26,67	26,67	1:1	84,88	15,12	5,1316	3,3932
26-46Dy	9 ^(b)	26,67	46,67	26,67	7:4	82,34	17,66	6,1782	3,4978
26-26Dy	10 ^(b)	26,67	26,67	46,67	4:7	84,44	15,56	5,3056	3,4106

(a): Este número corresponde ao número da composição indicado no diagrama composicional, Figura 39 (b): composições utilizadas para verificação dos resultados obtidos experimentalmente comparando com os previstos após realização do planejamento.

Os aditivos foram homogeneizados em túrbula, por 4 horas. Um total de 10% mol de aditivos (em diversas proporções de cada um dos componentes) foi adicionada ao SiC, e as misturas foram moídas em atritor por 4 horas (Szegevari Attritor System, Union Process). Foram utilizados jarro e haste de polipropileno, e esferas de carbeto de silício de diâmetro médio 3 milímetros, com velocidade de rotação da haste de 300 rpm. As misturas foram secas em rotoevaporador (Heidolph, WB 2000).

A caracterização física dos óxidos puros e das misturas foi realizada utilizando-se as técnicas de análise de determinação de área de superfície específica (Quantachrome Nova 1200 BET Surface Area Analyser, versão 3.11), distribuição granulométrica por espalhamento de laser (Cilás, modelo 1064, nº 104) e observação da morfologia das partículas em microscópio eletrônico de varredura.

4.2.3 Processamento do material

As diversas misturas foram prensadas uniaxialmente em matrizes metálicas de 7 ou 10 mm de diâmetro, a uma pressão de 20 MPa (Prensa Schulz), e, isostaticamente, a frio, a uma pressão de 200 MPa (Prensa National Forge).

Foram realizados experimentos dilatométricos (DIL, 402 E/7 Netzsch Thermal Analysis) a partir dos quais pode-se estudar a cinética de sinterização do SiC com aditivos óxidos formadores de fase líquida. Utilizou-se atmosfera dinâmica de nitrogênio ou argônio e taxa de aquecimento de 15°C/min. Manteve-se a temperatura de patamar a 1950°C/ 1 hora. A densidade final e a perda de massa das amostras foram determinadas. Em alguns estudos, acrescentou-se patamar intermediário, de 1500°C/30 minutos ou 1600°C/30 minutos.

A sinterização das amostras com maior diâmetro foi realizada em forno de resistência de grafite (Astro 1000, 4560, FP 20, Thermal Technology Inc.). Foram utilizados os mesmos parâmetros da sinterização em dilatômetro, e cama protetora com composição da mistura 60-20RE (90% de carbeto de silício). Foram sinterizadas amostras em duplicata de todas as composições, nas três condições de patamar intermediário (sem patamar, 1500°C/30 minutos e 1600°C/30 minutos).

Para a análise da formação e evolução das fases secundárias, as amostras prensadas também foram tratadas termicamente a 1500°C/1h, 1600°C/1h, 1700°C/1h e 1800°C/1h, em forno de resistência de grafite e atmosfera de argônio.

4.2.4 Caracterização do material sinterizado

4.2.4.1 Densidade e perda de massa

As densidades das amostras sinterizadas foram avaliadas geometricamente e pelo método de Arquimedes. A perda de massa durante a sinterização pôde ser obtida.

4.2.4.2 Fases cristalinas

As análises por difração de raios X (Rigaku, modelo Dmax 2000 ou Philips X'Pert MD 40, Cu K) foram realizadas nas amostras com diferentes composições contendo ítria ou disprósia, em todas as condições de processamento, isto é, 1500°C/1h; 1600°C/1h; 1700°C/1h; 1800°C/1h; 1950°C/1h com três condições de patamar intermediário. As amostras foram cortadas longitudinalmente e a face cortada foi analisada, sendo a região representativa dos fenômenos difusionais que ocorrem.

A identificação dos politipos de carbetos de silício é bastante complexa, sobretudo devido à sobreposição dos picos de difração. Utilizando-se as equações propostas por Ruska¹⁵⁹ (Tabela XIII) e utilizadas por Ortiz *et. al.* em trabalho recente¹⁶⁰, é possível estimar a quantidade dos principais politipos, considerando-se as intensidades obtidas nos ensaios de difração para cada amostra. O software *MatLab* foi utilizado para a resolução das equações.

Tabela XIII: Sistema de equações propostas por Ruska ¹⁵⁹

Politipos de carbeto de silício				Intensidade do pico (%)	Distância interplanar (nm)
15R	6H	4H	3C		
3,2a		9,9c		A	0,266
11,2a	19,4b			B	0,263
26,0a		38,9c		C	0,257
31,1a	59,2b	25,1c	100,0d	D	0,251
	18,1b	34,1c		E	0,235
2,4a	6,5b		13,1d	F	0,217

4.2.4.3 Microestrutura

A microestrutura do material foi observada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV, Philips XL 30) após polimento e após polimento/ataque por plasma das amostras das composições sinterizadas a 1950°C/1h nas três condições de temperatura de patamar intermediário.

As amostras foram cortadas longitudinalmente (ISOMET 2000, Buehler) embutidas em baquelite, desbastadas com carbeto de silício 400, 600 e 1000 mesh (lapidadora de carbeto de silício, Buehler) e polidas com pastas de diamante de granulometria 30, 15, 6 e 1 µm (Motopol 2000, Buehler).

Para o ataque por plasma (Polaron, PT, 7160), as amostras polidas foram submetidas à ação dos gases CF₄ e O₂, por tempos variados entre 15 e 20 minutos dependendo da composição de aditivos utilizada. Após observações da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura, o analisador de imagem *Quantikov*, executado em Windows, foi utilizado para estimar a distribuição de tamanho de grãos e os parâmetros superficiais e volumétricos para cada amostra sinterizada, polida e atacada por plasma.

Algumas amostras contendo ítria foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão (Jeol, JEM, 200C) com o objetivo de caracterizar as fases secundárias presentes.

As amostras foram cortadas (cortadora abrasiva, South Bay Technoloy Inc. modelo 360) com diâmetro de aproximadamente três milímetros e espessura de aproximadamente 200 µm. Elas foram desbastadas com pasta de diamante, em dimpler

(Dimpler South Bay Technology Inc., modelo 515 e Dimpler Grinder, Gatan, modelo 656). As amostras têm, ao final do processo, aproximadamente 80 micrometros de espessura nas bordas e aproximadamente 15 micrometros no centro, de acordo com a Figura 41. As amostras foram desbastadas com feixe de íons (Ion Beam Thinning, Edwards, IBT 200) até formar um pequeno orifício na região central, cuja borda tivesse uma espessura transparente ao feixe de elétrons (aproximadamente três mil angstroms). As amostras foram recobertas com carbono e observadas em microscópio eletrônico de transmissão.



Figura 41: Representação esquemática das espessuras (em micrometros) de uma amostra para ser observada em microscópio eletrônico de transmissão

A identificação dos politipos de carbeto de silício foi realizada pela análise dos diagramas de difração de elétrons de área selecionada, a partir de várias regiões dos grãos, identificando-se a transformação β - α -SiC. A identificação das fases secundárias cristalinas também foi realizada a partir de diagramas de difração eletrônica obtidos, utilizando-se o software *Difpat*. Este software utiliza informações fornecidas da estrutura cristalina do material (parâmetros de rede e tipo da estrutura) comparando com os dados experimentais (distâncias entre os pontos difratados e ângulos entre as direções) para determinar a orientação cristalográfica da fase analisada.

4.2.4.4. Propriedades Mecânicas

Para a avaliação da dureza Vickers do material, diversas cargas foram aplicadas perpendicularmente à secção transversal polida de uma amostra sinterizada (durômetro Zwick & Co., KG). Cada carga provoca uma impressão, e, com os dados relativos às diagonais das impressões, pode-se calcular a dureza Vickers do material (equação 37).

Com os dados de dureza e comprimento das trincas, (medidas realizadas no equipamento Quantimet 600 HR, Leica) foi possível estimar a tenacidade à fratura do material (K_{Ic} , equação 38). Os cálculos foram realizados independentemente do sistema de desenvolvimento de trincas (Half penny ou Palmqvist) governadas pelo campo de tensão elasto-plástico produzido pela aplicação de uma carga.

$$H_v = \frac{0,4635 \times P}{a^2} \text{ (GPa)} \quad \text{Eq. 37}$$

$$K_{Ic} = \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,51} \left(\frac{E\phi}{H_v}\right)^{\frac{2}{5}} \alpha \left(\frac{Ha^{0,5}}{\phi}\right) \quad \text{onde } \alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,05}{1 + \nu}\right)^4\right] \quad \text{Eq. 38}$$

K_{Ic} = tenacidade à fratura do material (MPa.m^{1/2}); H_v = dureza Vickers do material (GPa); P = carga aplicada (N); E = módulo de elasticidade do material (GPa); ν = razão de Poisson; ϕ = fator de constrictão; a = semidiagonal da impressão Vickers (m); l = comprimento da trinca (m); $c = l + a$ (m).

4.2.4.5 Análise estatística dos dados quantitativos

O software *design expert* foi utilizado para obter os dados de análise de variância (ANOVA), o gráfico de resíduos e para gerar as superfícies de resposta e curvas de níveis à partir dos dados quantitativos obtidos (densidade, perda de massa, quantidade de β -SiC, tamanho médio de grão, dureza, tenacidade à fratura).

Neste tópico, os resultados obtidos são apresentados e discutidos, correlacionando as diversas técnicas de caracterização. As discussões envolvem:

- ✓ caracterização física das matérias primas e misturas, pelas técnicas de microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, análise da distribuição de tamanho de partículas e determinação da área de superfície específica;
- ✓ testes de interação entre os vidros aluminossilicatos de terras raras e o substrato de carbetto de silício, fundamentais para a escolha dos óxidos de terras raras utilizados como aditivos de sinterização;
- ✓ estudos dilatométricos, para determinação da cinética de sinterização e da melhor atmosfera de sinterização;
- ✓ caracterização de fases secundárias, realizadas pelas técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura;
- ✓ análise dos resultados obtidos de densidade e perda de massa das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite, com as respectivas otimizações
- ✓ análise da microestrutura do material sinterizado, pelas técnicas de microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, e caracterização da transformação de fase β - α carbetto de silício por microscopias eletrônicas de transmissão e difração de raios X;
- ✓ determinação das propriedades mecânicas do material, com ensaios de dureza Vickers e determinação da tenacidade à fratura, com a conseqüente otimização em relação às variáveis estudadas, bem como observação dos mecanismos de tenacificação envolvidos.

5. Resultados obtidos e Discussão

5.1 Caracterização das matérias primas e misturas

A morfologia das partículas dos aditivos utilizados no processamento do material (alumina, sílica e óxidos de terras raras) foi observada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 42). Pode-se observar que todos os pós são finos, com tendência a formação de aglomerados, apesar da dispersão realizada em ultrassom durante a preparação das amostras.

O pó de alumina (Figura 42a) apresenta pequeno desvio em relação à esfericidade, sendo o mais esférico de todos os pós utilizados. A natureza altamente higroscópica da sílica (Figura 42b) compromete a observação da morfologia das partículas. Analisando-se os óxidos de terras raras, observa-se que o pó de ítrio (Figura 42c) é fino e sua morfologia e distribuição de tamanho de partículas é bastante homogênea. O pó de lantânia (Figura 42d) apresenta aglomerados maiores, formando blocos, enquanto que o pó de neodímia (Figura 42e) apresenta partículas com superfície de característica rugosa, e morfologia fibrosa. O óxido de disprósio (Figura 42f) apresenta características morfológicas intermediárias entre os óxidos de lantânio e neodímio, tendo superfície fragmentada e morfologia irregular, na forma de lascas. O pó de itérbia (Figura 42g) apresenta partículas maiores, com a presença de cantos vivos, caracterizando sua cristalinidade cúbica bem definida.

A morfologia das partículas de β -SiC pode ser observada na Figura 43a, cuja distribuição de tamanho de partículas é relativamente uniforme. Quando uma típica mistura final, contendo 90% em volume de carбето de silício e 10% de aditivos (Figura 43b), é analisada, observa-se que a presença dos aditivos provoca uma alteração na morfologia dos pós, cuja distribuição de tamanho de partículas é diferente da observada para o pó de carбето de silício puro, resultado da moagem em atritor.

O pó de β -SiC utilizado também foi observado em microscópio eletrônico de transmissão (Figura 44), para que detalhes microestruturais presentes nas partículas individuais pudessem ser observados. Devido à melhor dispersão das partículas durante o preparo da amostra, as partículas se apresentam mais finas e separadas, o que facilita a observação.

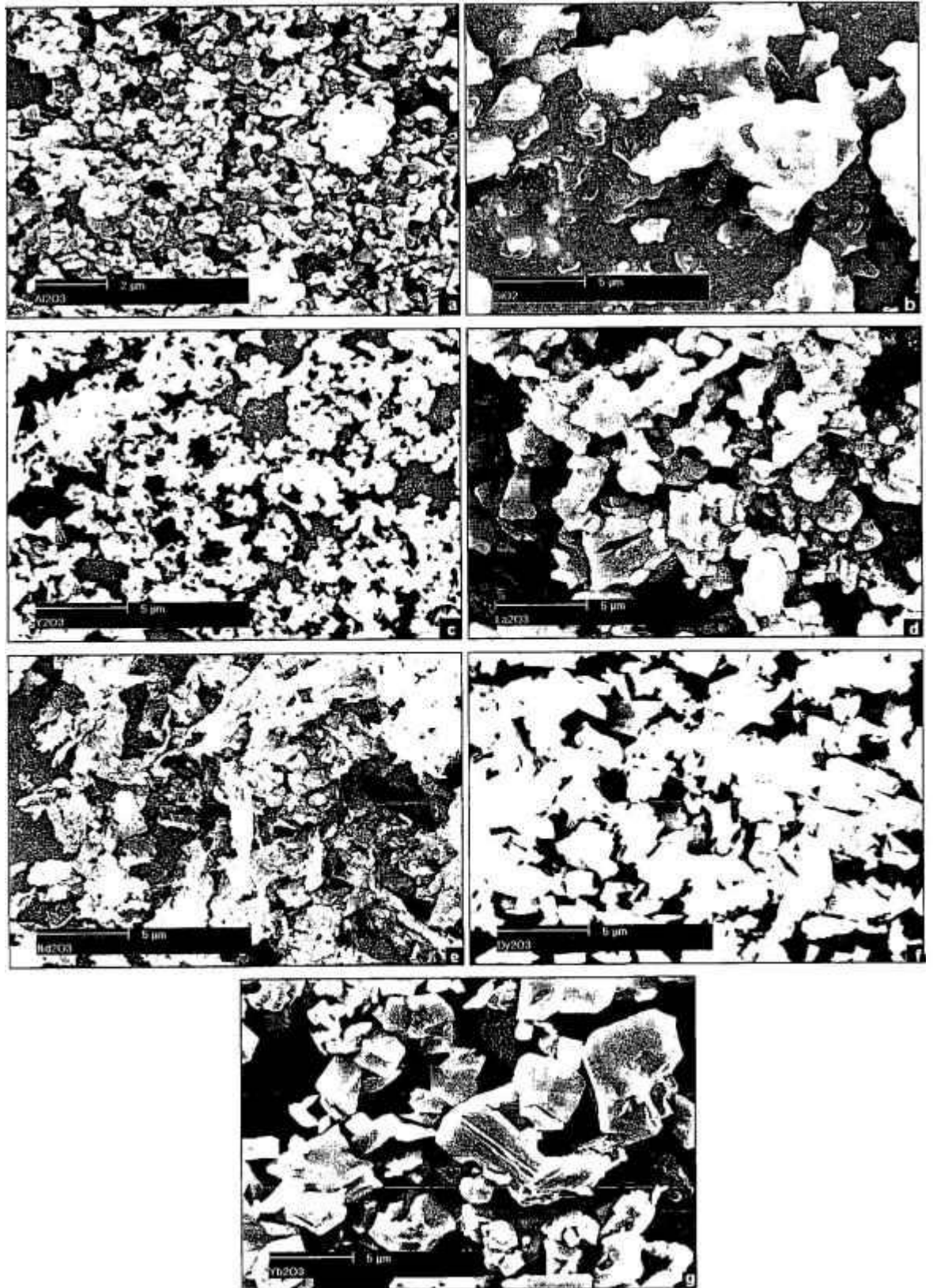


Figura 42: Micrografias eletrônicas de varredura das matérias primas utilizadas (a): Al₂O₃; (b): SiO₂; (c): Y₂O₃; (d): La₂O₃; (e): Nd₂O₃; (f): Dy₂O₃; (g): Yb₂O₃

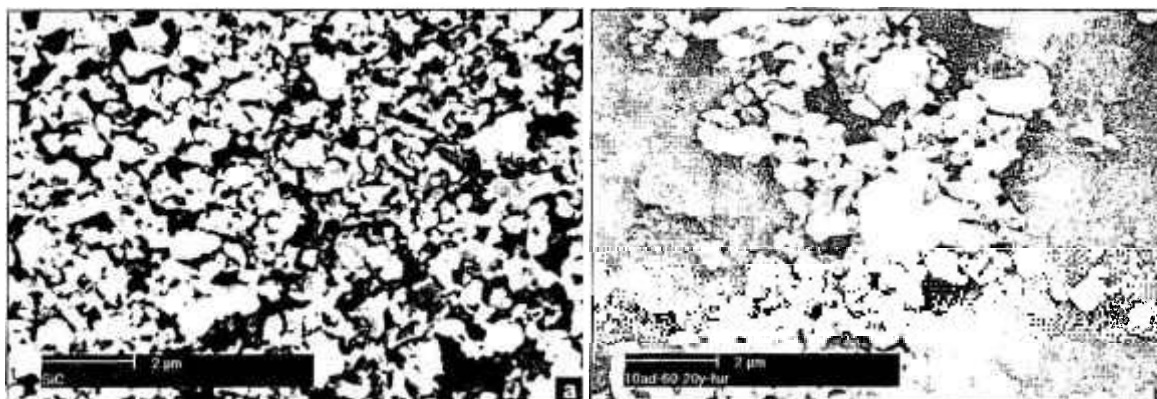


Figura 43: Micrografias eletrônicas de varredura: (a): β -SiC; (b): mistura típica final contendo 90% SiC e 10% aditivos do sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 (60-20-20, em mol %)

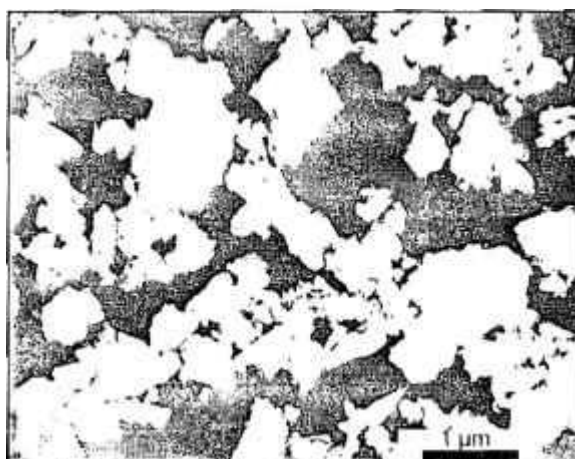


Figura 44: Micrografia eletrônica de transmissão do pó de β -SiC

A Figura 45 apresenta os resultados obtidos das distribuições granulométricas das matérias primas estudadas, a partir dos quais é possível determinar o diâmetro médio das partículas/aglomerados correspondentes (Tabela XIV).

Tabela XIV: Área de superfície específica e diâmetro médio das partículas/aglomerados das matérias primas utilizadas

Óxido	S (m^2/g)	ϕ_m (μm)
Y_2O_3	17,0	2,4
La_2O_3	17,8	1,4
Nd_2O_3	25,3	0,7
Dy_2O_3	11,3	1,8
Yb_2O_3	6,0	2,8
SiC	16,7	0,8
SiO_2	0,8	11,4
Al_2O_3	9,0	0,4

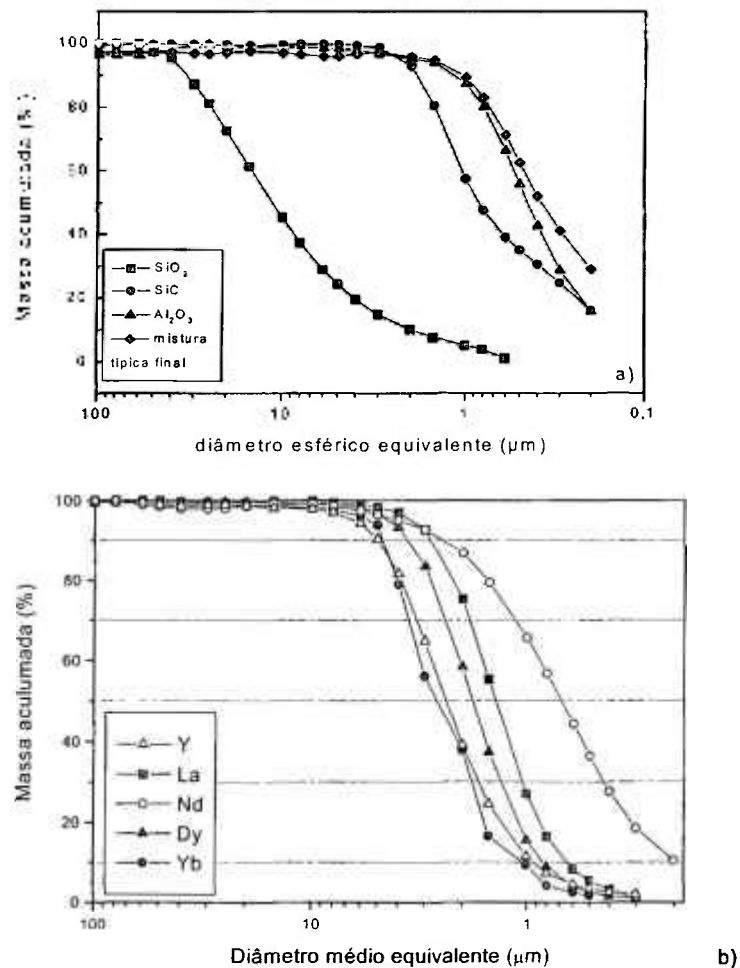


Figura 45: Distribuição do tamanho de partículas/aglomerados: a) SiC, SiO₂, Al₂O₃ e uma mistura típica (90% SiC + 10% aditivos contendo 60%SiO₂-20%Al₂O₃-20% Y₂O₃); b) óxidos de terras raras

Os óxidos de terras raras têm distribuição de tamanho de partículas semelhantes (Figura 45b), com exceção do óxido de neodímio, que apresenta uma distribuição de partículas mais larga, com diâmetro médio de partículas menor do que os outros óxidos. Apesar de os óxidos de ítrio e itérbio apresentarem morfologias de partículas diferentes, ambos têm semelhante distribuição de tamanho de partícula.

A natureza higroscópica da sílica pode ser comprovada pela distribuição de tamanho de partículas/aglomerados mais larga (Figura 45a). Já a observação de partículas uniformemente distribuídas e com tendência à esfericidade da alumina (Figura 42a) concorda com a distribuição mais estreita de tamanho de partículas/aglomerados apresentada na Figura 45a. Comparando-se as distribuições de tamanho de partícula para o

carbeto de silício puro e com aditivos, pode-se observar que a mistura final apresenta, como era de se esperar após a homogeneização em turbula, uma distribuição mais estreita de tamanho de partículas, com menor diâmetro médio. Todas as misturas finais de carbeto de silício com aditivos (com diferentes óxidos de terras raras e/ou com diferentes proporções entre os aditivos contendo o mesmo óxido de terra rara) apresentam distribuições de tamanho de partícula bem similares. Devido a essa constatação, a curva de distribuição de tamanho de partícula de carbeto de silício com aditivos (Figura 45a) é representativa de todas as misturas analisadas.

Os valores de área de superfície específica S foram obtidos pela técnica de adsorção gasosa, método BET, para os diversos óxidos de terras raras estudados (Tabela XIV). A superfície mais reativa deve ser a do óxido de neodímio, que apresenta um menor diâmetro médio de partículas e área de superfície específica mais elevada.

Os dados apresentados na Tabela XIV, tanto de área de superfície específica quanto de diâmetro médio de partículas/ aglomerados, estão de acordo com as observações da morfologia das matérias primas correspondentes. O pó de ítria (Figura 42c) deve ter aglomerados fortes, devido ao alto valor de diâmetro médio de aglomerados. O pó de neodímia (Figura 42e) é o mais fino de todos eles, contendo aglomerados fracos. A sua correspondente distribuição de tamanho de partículas é referente, provavelmente, às partículas de óxido de neodímio.

Todos os pós de partida utilizados são altamente cristalinos, caracterizados por picos de difração estreitos (Figura 46). Somente as fases correspondentes aos óxidos puros foram identificadas, em todos os picos de difração. Todas as misturas têm comportamento semelhante à da mistura típica apresentada (90% de carbeto de silício e 10% de aditivos de composição 60% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% Y_2O_3), com a presença de picos referentes ao carbeto de silício e aos óxidos utilizados.

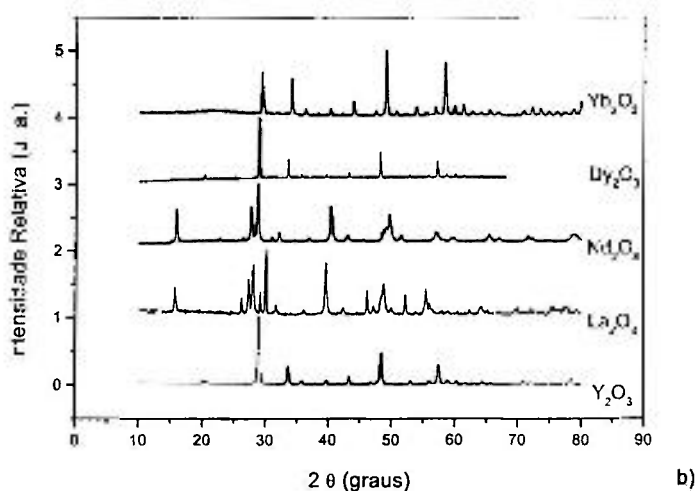
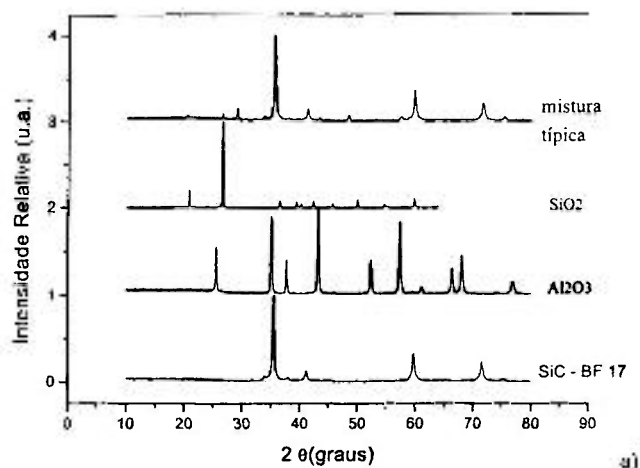


Figura 46: Difratogramas de raios X dos pós de partida: a) SiC, SiO₂, Al₂O₃ e uma mistura típica (90% SiC + 10% aditivos contendo 60%SiO₂-20%Al₂O₃-20% Y₂O₃); b) óxidos de terras raras

5.2 Testes de interação entre os vidros aluminossilicatos de terras raras e o substrato de carbetto de silício

Antes da obtenção dos vidros aluminossilicatos de terras raras, as misturas estudadas (60% mol SiO₂-20% mol Al₂O₃- 20% mol RE₂O₃, RE = Y, La, Nd, Dy, Yb) foram caracterizadas por análise de distribuição de tamanho de partícula, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

As distribuições de tamanho de partículas/aglomerados das misturas (Figura 47) utilizadas para a obtenção dos vidros aluminossilicatos de terras raras são semelhantes,

mesmo com a utilização de diferentes terras raras. A distribuição de tamanho de partículas da itérbia é mais larga, apresentando um diâmetro médio maior, tal como esperado.

Pela técnica de difração de raios X, observa-se a presença de fases cristalinas em todas as misturas estudadas, tal como esperado. Somente as fases SiO_2 , Al_2O_3 e RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) são observadas.

Por microscopia eletrônica de varredura (Figura 48), observa-se a morfologia das partículas das misturas estudadas, com diâmetros inferiores a 5 micrometros e a presença de aglomerados, indicados também pela distribuição larga de tamanho de partículas (Figura 47). A morfologia na forma de lascas ou fibrosa, respectivamente para os pós de disprósia e neodímia (Figura 42) interfere na morfologia da mistura de aditivos correspondentes, porém de forma menos acentuada.

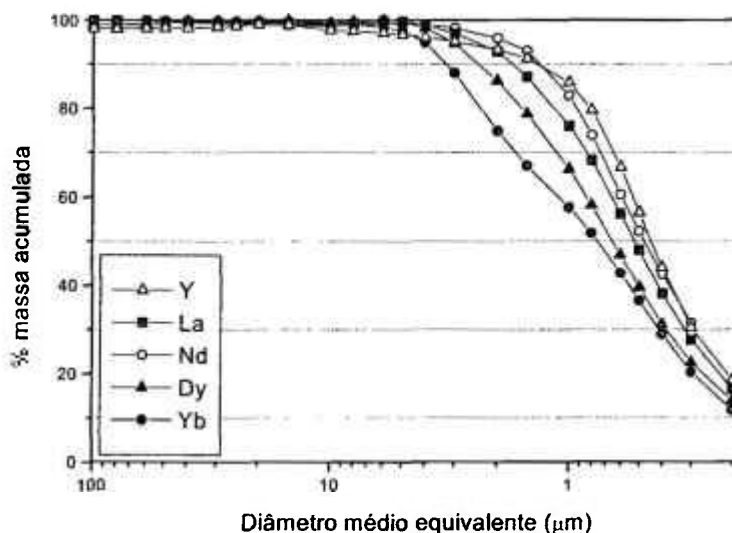


Figura 47: Distribuição do tamanho de partículas/aglomerados de misturas contendo 60% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$)

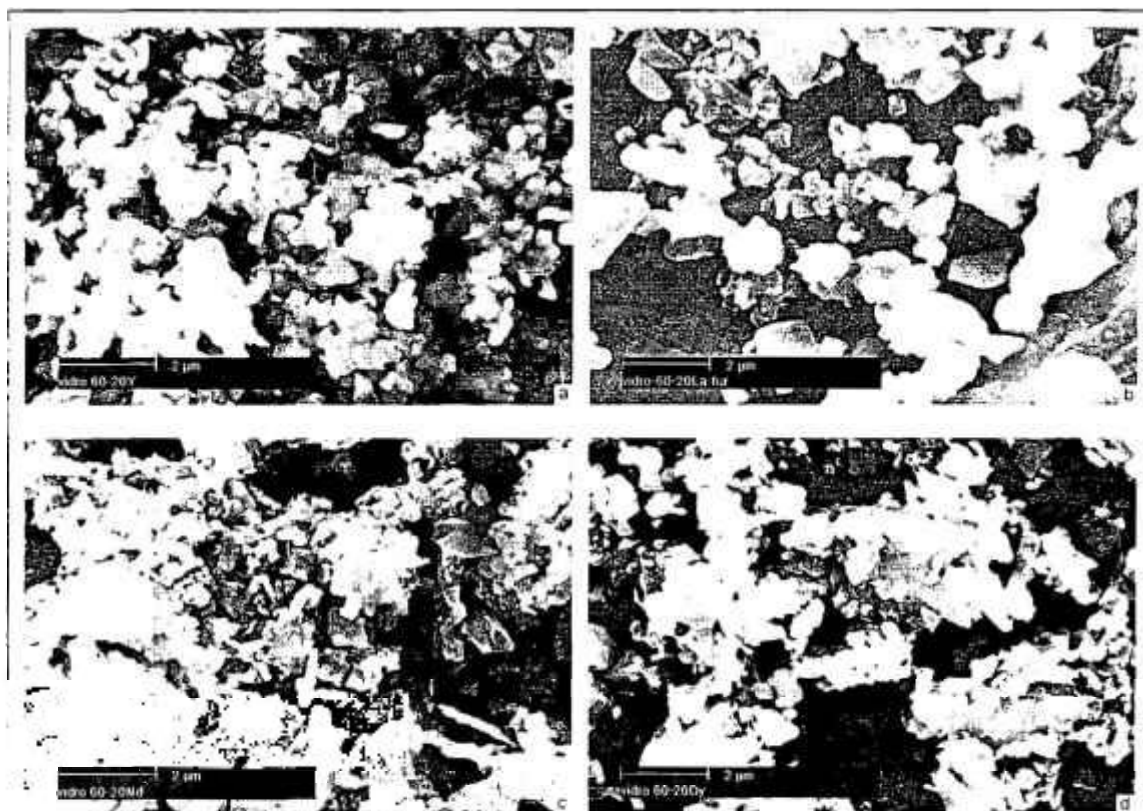


Figura 48: Micrografias eletrônicas de varredura das misturas $60\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{RE}_2\text{O}_3$ (mol%):
a) Y; b) La; c) Nd; d) Dy

Após a fusão, as amostras apresentam difratogramas de raios X com um padrão basicamente amorfo (Figura 49), indicando que as condições de tempo e temperatura utilizadas para a fusão foram suficientes para produzir os vidros aluminossilicato de terras raras. Uma pequena fração da fase cristalina La_2O_3 foi observada no vidro de lantânio, porém como para estudo da interação com o carbeto de silício, é feito um tratamento térmico a $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$, deve ter sido dissolvida. Devido à alta viscosidade do vidro de óxido de itérbio, não foi possível obter um vidro contendo essa terra rara, sendo, portanto, descartados os ensaios com vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Shelby *et al.*¹³⁴, indicando que o vidro aluminossilicato do sistema $60\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Yb}_2\text{O}_3$ está no limite da região de formação de vidros, cristalizando muito facilmente.

As densidades dos vidros obtidos, medidas pelo método de Arquimedes, são de 3,48; 3,84; 3,89 e 4,19 g/cm^3 para os óxidos de ítrio, lantânio, neodímio e disprósio, respectivamente. Observa-se, como observado na literatura^{134, 161}, que a densidade do vidro aumenta conforme diminui o raio iônico do elemento de terra rara e aumento do peso atômico da terra rara.

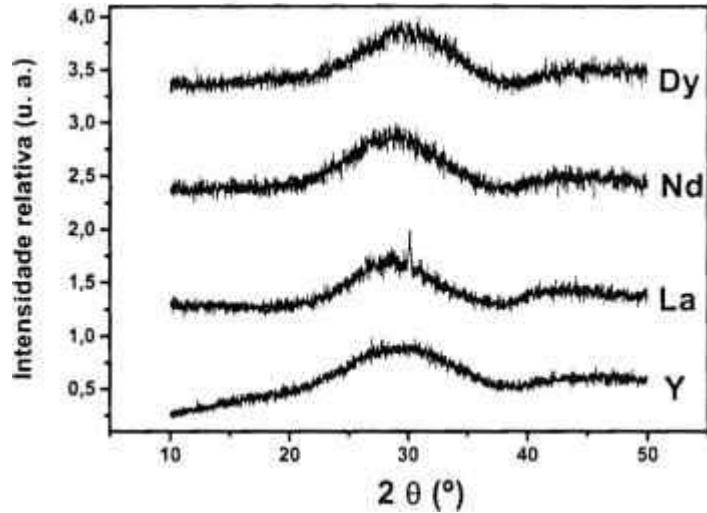


Figura 49: Difratogramas de raios X dos vidros de aluminossilicato de terras raras obtidos

O tratamento térmico para a interação dos pares vidro/SiC foi realizado a 1500°C/1h, após o qual a zona de interação foi caracterizada. Os vidros penetraram nas amostras a verde de carbetto de silício e as interfaces possuem um formato convexo em forma de gota para todas as terras raras estudadas. A densificação do substrato de carbetto de silício não foi observada, pois a temperatura de 1500°C utilizada para o tratamento térmico é muito inferior à temperatura necessária para que ocorram mecanismos de transporte de matéria e densificação desse material (aproximadamente 1950°C). Não foram utilizados aditivos de sinterização no preparo do substrato, o que dificultou ainda mais o processo de densificação. Porém, a zona de interação tem uma maior resistência ao manuseio do que o substrato.

Na zona de interação entre os vidros e o substrato de carbetto de silício (Figura 50), a distribuição das terras raras é homogênea para os vidros de ítrio e disprósio, e, descontínua para os vidros de lantânio e neodímio. Este comportamento pode ser melhor explicado pelo perfil de concentração da terra rara em função da distância de penetração da mesma no substrato de carbetto de silício (Figura 51). A zona de interação entre o vidro de lantânio e o substrato de carbetto de silício apresentou alta concentração de terra rara ao final da gota, indicando “escorrimento” do material provocado pela baixa viscosidade do vidro de lantânio. De todas as terras raras estudadas, lantânio foi a que apresentou maior grau de infiltração. No caso do vidro aluminossilicato de neodímio, o perfil de concentração é afetado pela alta viscosidade.

Estes resultados mostram que, apesar de as composições do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ apresentarem temperatura eutética semelhante, a interação entre os materiais com o carvão de silício depende da terra rara utilizada. Os vidros de ítrio e disprósio apresentaram melhor infiltração no carvão de silício, sendo, provavelmente, os mais adequados aditivos de sinterização.

Assim, ítria e disprósia foram utilizados como óxidos de terras raras para a sinterização de carvão de silício, juntamente com sílica e alumina. Foram realizados experimentos em diferentes temperaturas de patamar intermediário para avaliar o efeito dessas condições de sinterização na densificação e propriedades mecânicas do material sinterizado. Utilizando-se estes resultados, pretende-se estudar o efeito da terra rara utilizada ($\text{RE} = \text{Y, Dy}$) na densificação do carvão de silício, com aditivos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$.

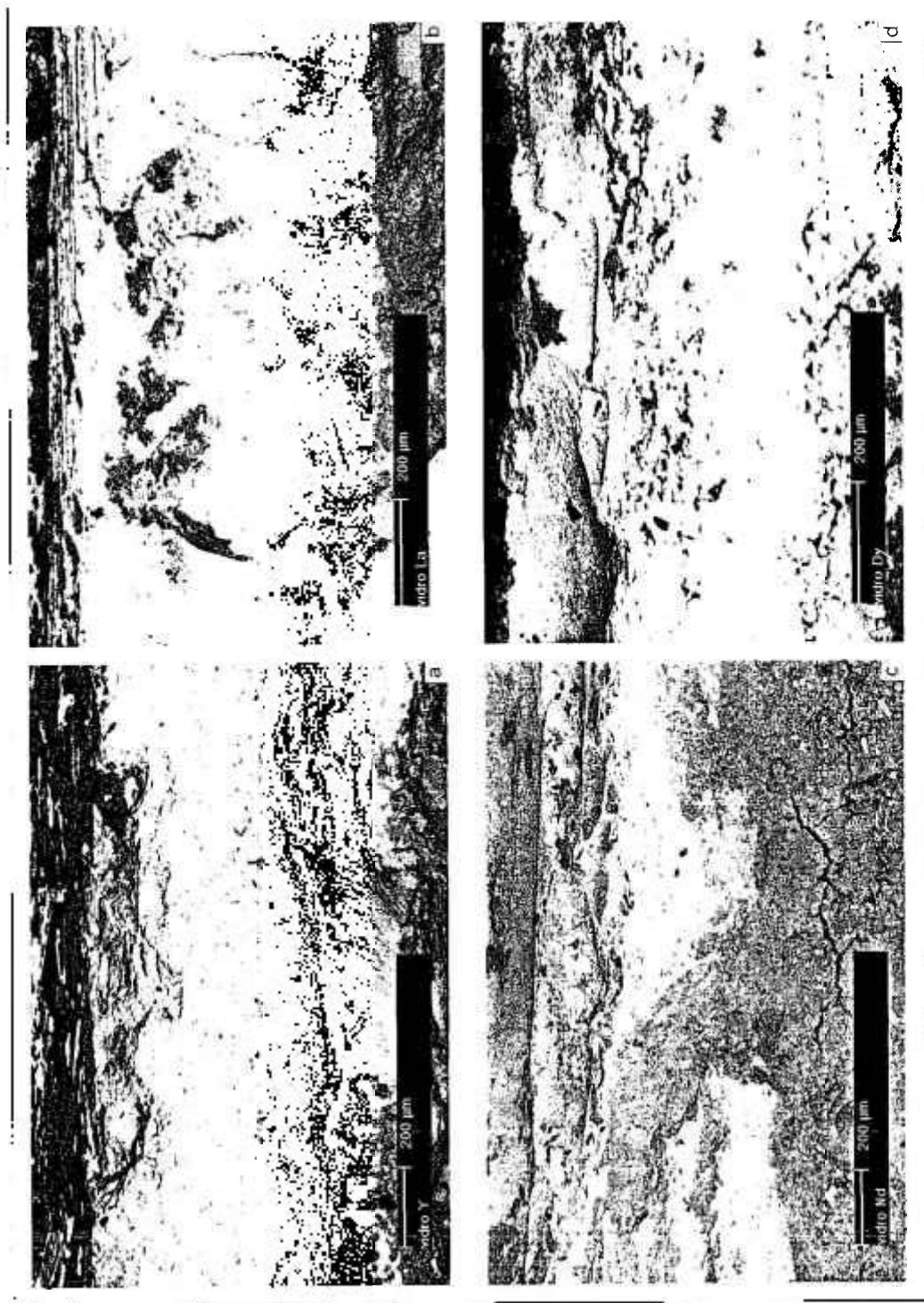


Figura 50: Micrografias eletrônicas de varredura da zona de contato entre os vidros de terras raras e substrato de SiC: a) Y; b) La; c) Nd; d) Dy

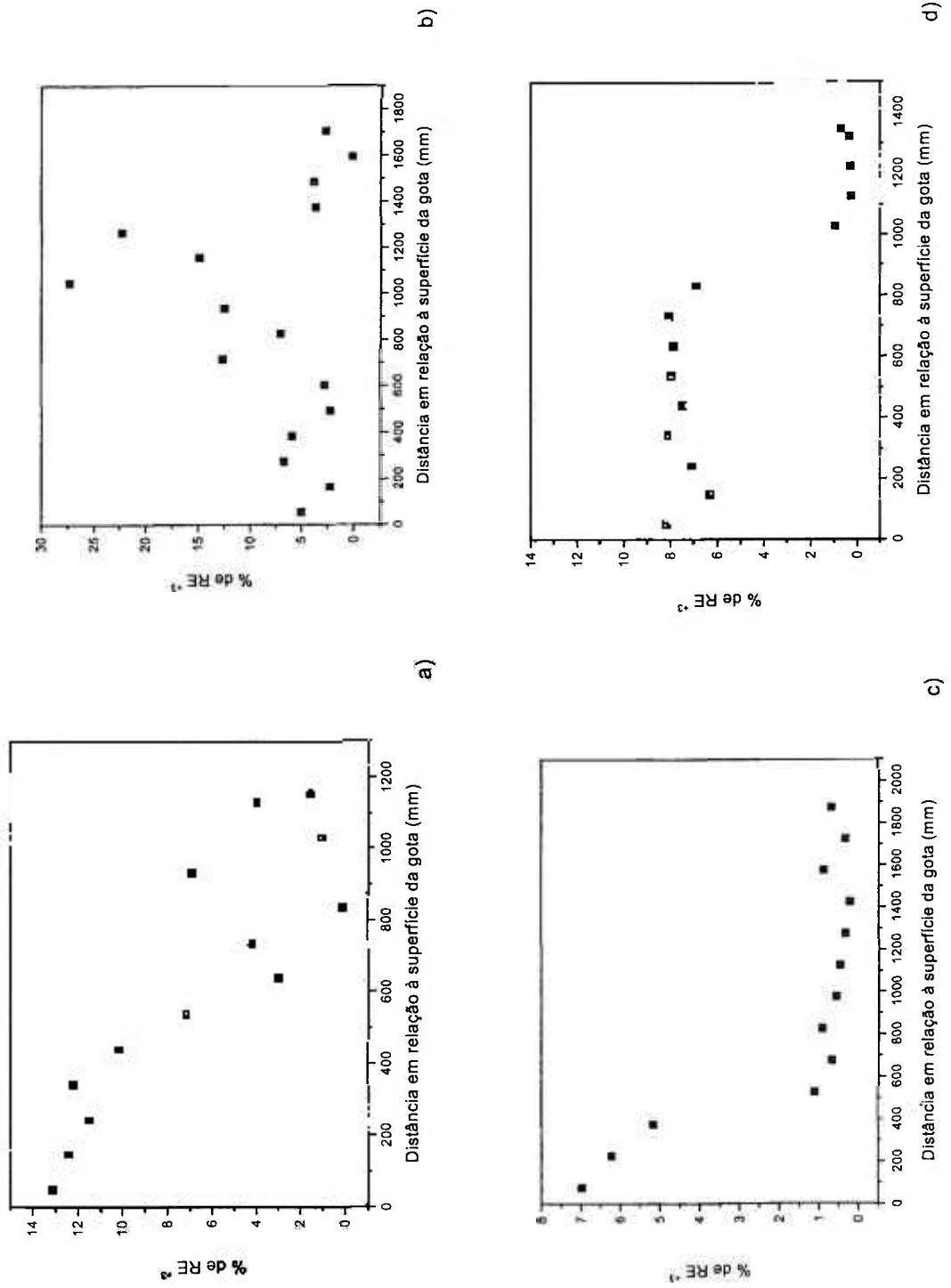


Figura 51: Perfil de concentração dos cátions de terras raras em função da penetração no substrato de carreto de silício: a) Y; b) La; c) Nd; d) Dy

5.3 Estudos Dilatométricos

5.3.1 Determinação da atmosfera de sinterização

Para a determinação da atmosfera mais apropriada para a sinterização de cerâmicas à base de carbetos de silício, a amostra 60-20Y foi sinterizada em dilatômetro utilizando duas atmosferas: argônio e nitrogênio. Comparando os resultados obtidos de sinterização (Tabela XV) e a curva dilatométrica de retração em função da temperatura (Figura 52), pode-se observar que a amostra sinterizada em atmosfera de nitrogênio apresenta menor densificação.

Isto ocorre porque a presença do nitrogênio na fase secundária torna-a mais viscosa a uma dada temperatura, provavelmente devido à incorporação do nitrogênio da atmosfera na estrutura da fase líquida na temperatura de sinterização. Este fator retarda as reações de interface e a difusão, influenciando no processo de solução-reprecipitação e fazendo com que a taxa de retração linear seja menor. Por esta razão, todas as outras sinterizações foram feitas em atmosfera de argônio. Esses resultados estão de acordo com a literatura ¹⁴⁰, indicando melhores resultados de densificação das amostras sinterizadas com aditivos óxidos em atmosfera de argônio do que em nitrogênio.

Tabela XV: Densidades e perda de massa da amostra 60-20Y sinterizada em dilatômetro com diferentes atmosferas

Atmosfera	À verde (% dt)	Sinterizada (%dt)		Perda de massa (%)
		Hidrostática	Geométrica	
nitrogênio	54,7	64,3	63,3	10,2
argônio	54,8	78,7	76,8	13,1

Figura 52: Retração em função da temperatura da amostra 60-20Y em diferentes atmosferas de sinterização

5.3.2 Estudo da cinética de sinterização

As curvas de retração linear em função da temperatura para as amostras contendo ítria ou disprósia, sinterizadas a 1950°C/1hora sem patamar intermediário, são apresentadas na Figura 53. Em geral, a taxa de retração presente na temperatura de sinterização é baixa, não ocorrendo densificação das amostras durante o patamar, exceto para a amostra de composição 20-60Y (Ensaio 2, Figura 53b).

As amostras apresentam alterações nos mecanismos de sinterização, que podem ser observadas pela presença de pontos de inflexões nas curvas de retração linear. As diferentes composições favorecem o aparecimento de diferentes fases secundárias, o que pode justificar o comportamento observado. Para uma análise mais profunda da cinética de sinterização, faz-se necessário o estudo da derivada dessas curvas, gerando as correspondentes taxas de retração linear (Figura 54).

Em geral, as amostras apresentam três picos de máxima taxa de retração (picos T1, T2 e T4) e uma região de baixa taxa de retração, localizada entre os dois picos de máximo a altas temperaturas (ponto T3). A Tabela XVI apresenta as temperaturas de máxima taxa de retração (T1, T2, T4) e região de baixa taxa de retração (T3) para as amostras sinterizadas a 1950°C/1h sem patamar intermediário.

O pico T1 ocorre em temperaturas baixas e corresponde ao início de formação de líquido e rearranjo de partículas. O pico T2 é relativo ao processo de solução-reprecipitação dos grãos de carbeto de silício, como ocorre em cerâmicas à base de nitreto de silício^{162, 163}. Para algumas composições, esse processo é desacelerado provavelmente pela formação de uma fase cristalina secundária, com a formação de uma região de mínimo na taxa de retração (T3). Essa faixa de temperatura situa-se entre 1700°C e 1775°C para as amostras com ítria, e, entre 1560°C e 1725°C, para as amostras com disprósia.

Quando a temperatura é aumentada, energia suficiente é fornecida para que ocorra a fusão da fase secundária cristalina formada e, com o desaparecimento desta, o processo de solução-reprecipitação dos grãos volta a ocorrer predominantemente, sendo pico (T4) característico da temperatura de máxima taxa de retração.

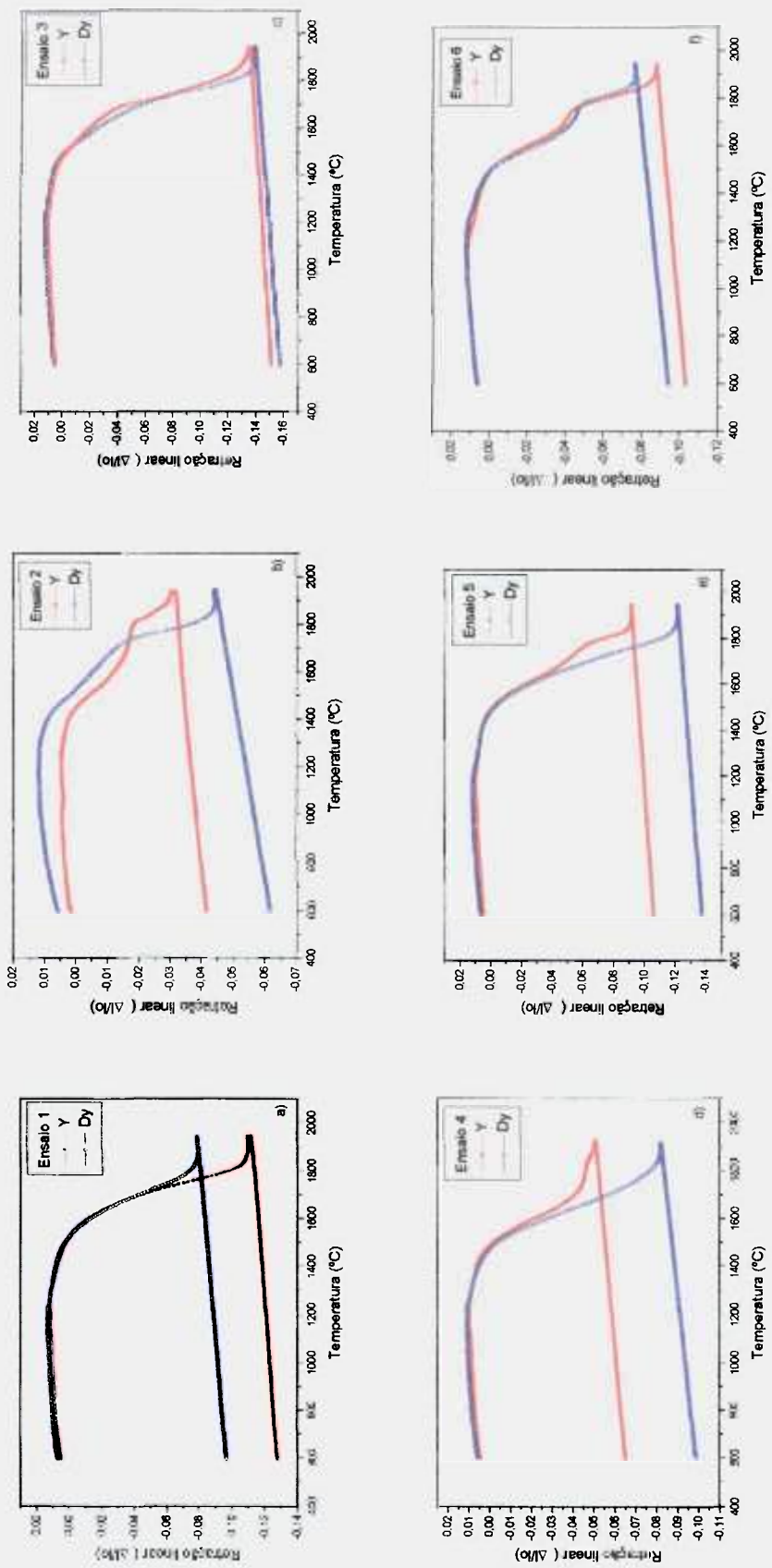


Figura 53: Curvas dilatométricas de retração linear em função da temperatura para amostras sinterizadas com ítria ou disprósia a 1950°C/1h : a) 60-20RE; b) 20-60RE; c) 20-20RE; d) 40-40RE; e) 40-20RE; f) 20-40RE (RE = Y, Dy).

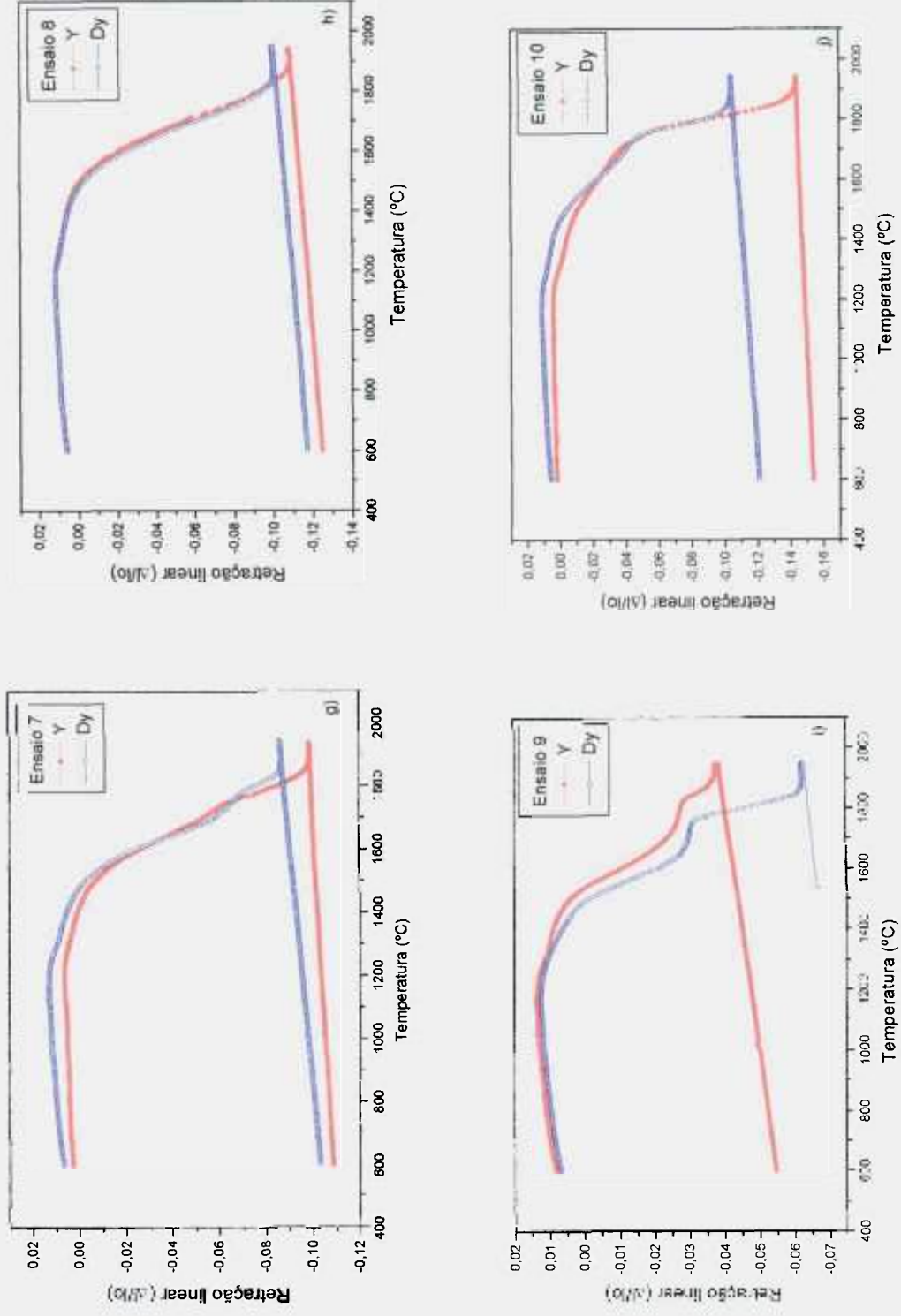


Figura 53 (Continuação): Curvas dilatométricas de retração linear em função da temperatura para amostras sinterizadas com ítria ou disprósia a 1950 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.
g) 33-33RE; h) 46-26RE; i) 26-26RE; j) 26-26RE (RE = Y, Dy).

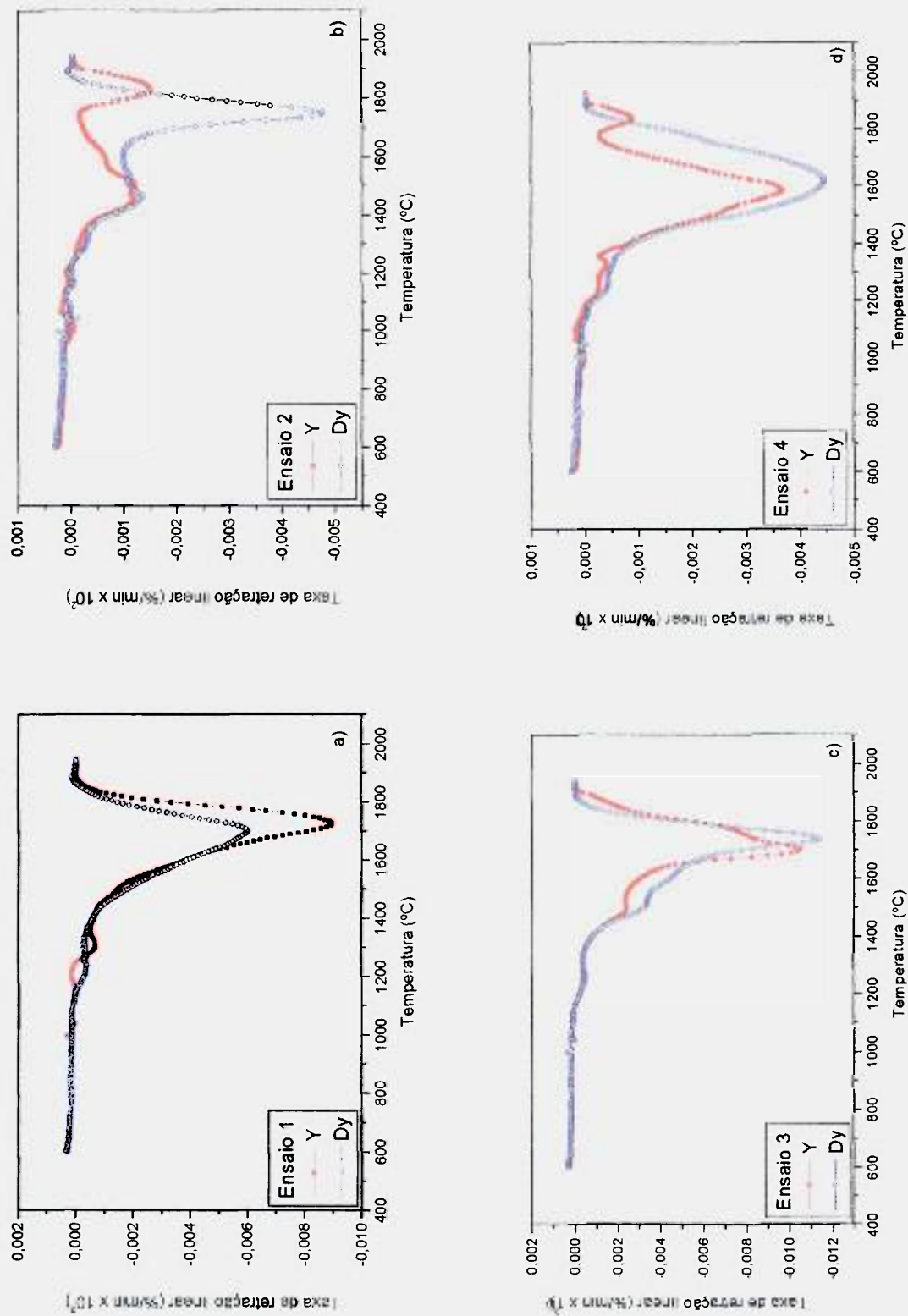


Figura 54: Curvas de taxa de retração linear em função da temperatura para as amostras sintetizadas a 1950 $^{\circ}C$ /1hora com diferentes composições: a) 60-20RE; b) 20-20RE; c) 20-20RE; d) 40-40RE (RE = Y, Dy).

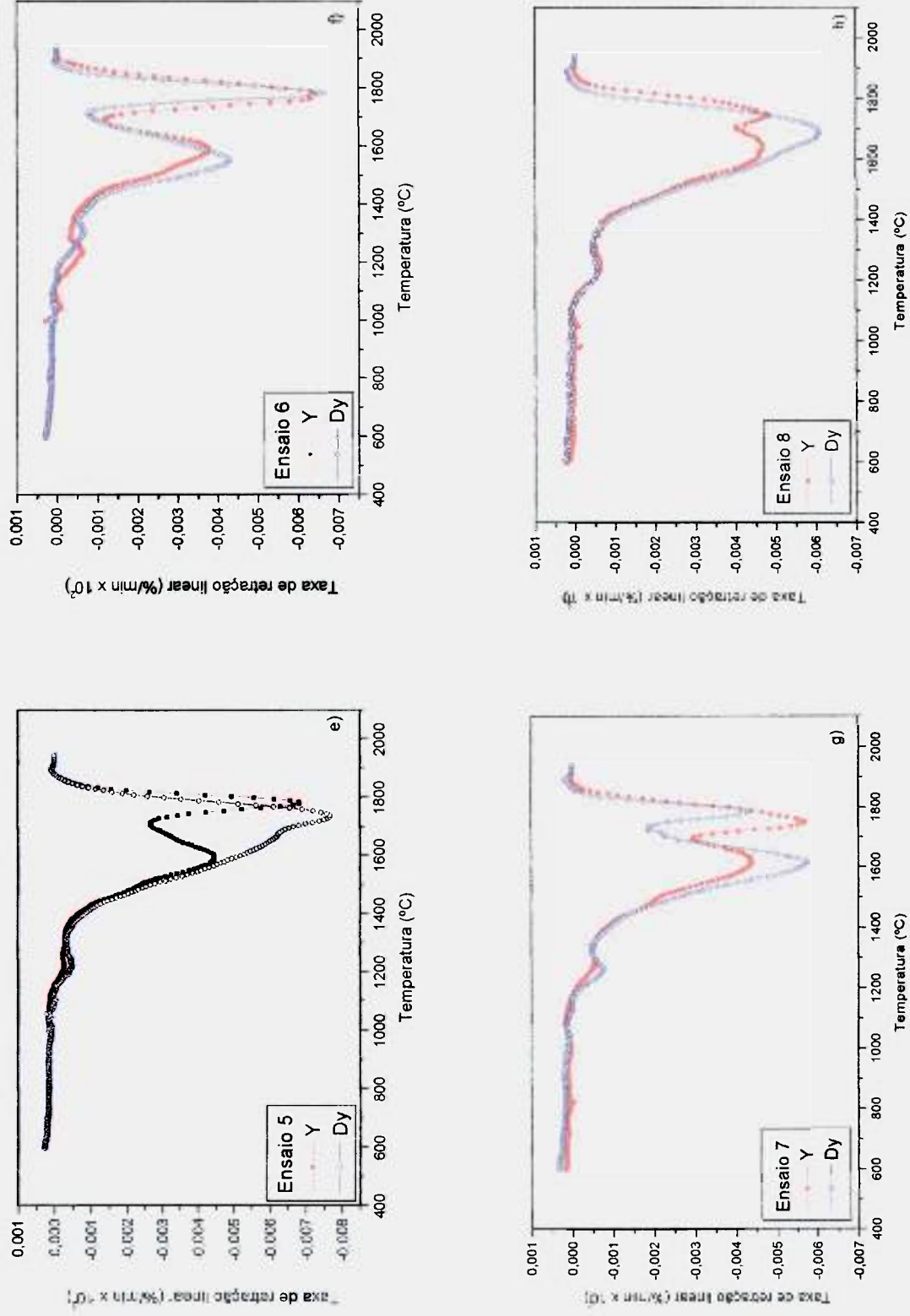


Figura 54 (Continuação): Curvas de taxa de retração linear em função da temperatura para as amostras sinterizadas a 1950°C/1hora com diferentes composições: e) 40-20RE; f) 20-40RE; g) 33-33RE; h) 46-26RE (RE = Y, Dy).

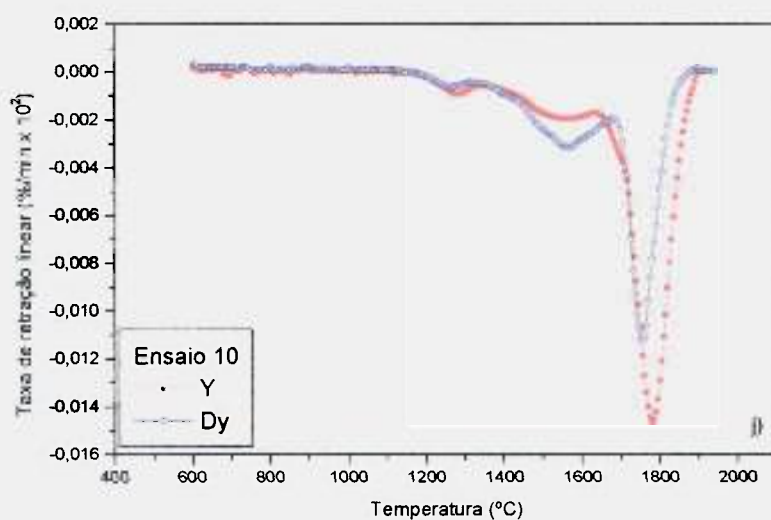
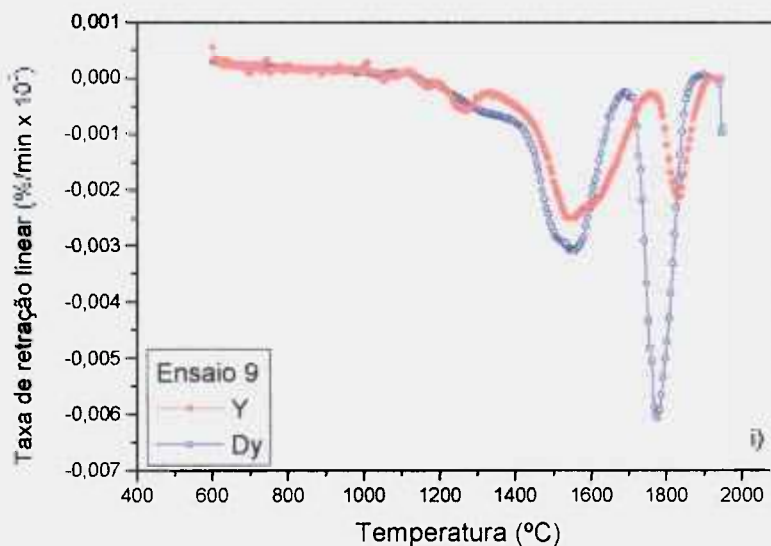


Figura 54 (Continuação): Curvas de taxa de retração linear em função da temperatura para as amostras sinterizadas a 1950°C/1hora com diferentes composições: i) 26-46RE; j) 26-26RE (RE = Y, Dy).

Tabela XVI: Temperaturas de máxima (ou mínima) taxa de retração para as amostras sinterizadas a 1950°C/lb sem patamar intermediário contendo ítria ou disprósia

Número do ensaio	Dados com ítria				Dados com disprósia			
	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
1	1310	-	-	1725	1235	-	-	1700
2	1265	1505	1740	1825	1285	1470	1610	1750
3	1245	1505	1525/1729	1705/1780	1265	1510	1560	1740
4	1315	1575	1775	1840	1255	-	-	1610
5	1230	1590	1710	1780	1225	-	-	1735
6	1240	1595	1695	1790	1305	1555	1715	1790
7	1295	1595	1700	1800	1265	1615	1725	1785
8	1260	1645	1705	1750	1250	-	-	1690
9	1270	1540	1760	1830	1260	1555	1690	1775
10	1275	1550	1635	1780	1260	1570	1675	1755

A localização da composição dos aditivos no diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, considerando a tendência de formação de vidro ou fases secundárias cristalinas, determina a existência, ou não, de picos de mínima taxa de solução-reprecipitação (T3). As amostras de composição 60-20RE (RE=Y, Dy), 40-40Dy, 40-20Dy (Ensaio 1, 4 e 5 respectivamente) apresentam somente um pico de máxima taxa de solução-reprecipitação (T4). Este fato deve estar relacionado com a localização dessas composições na região de formação de vidros, e, conseqüentemente, com a ausência de fases cristalinas secundárias, consideradas como barreiras no processo de solução-reprecipitação.

A Figura 55 é uma representação da região de formação de vidros encontrada para o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE= Y, Dy), a partir dos resultados obtidos para as dez composições de aditivos (RE=Y, Dy) estudadas neste trabalho. Para o sistema contendo ítria, somente a composição 60-20Y, ensaio 1, situa-se na região de formação de vidros (Figura 55 a). No sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$, a região de formação de vidros (Figura 55b) é mais abrangente, contendo composições com menores quantidades de sílica. As composições contendo 40-20Dy e 46-26Dy (Ensaio 5 e 8, respectivamente) estão nos limites da região, e apresentam curvas dilatométricas de taxa de retração linear contendo uma leve inflexão na temperatura de formação de vidro (aproximadamente 1650°C e 1600°C para os ensaios 5 e 8, respectivamente). As amostras de composição 60-20Dy e 40-40Dy (Ensaio 1 e 4, respectivamente) situam-se claramente na região de formação de vidros para este sistema, apresentando-se somente os picos T1 e T4 correspondentes as máximas taxas de retração linear.

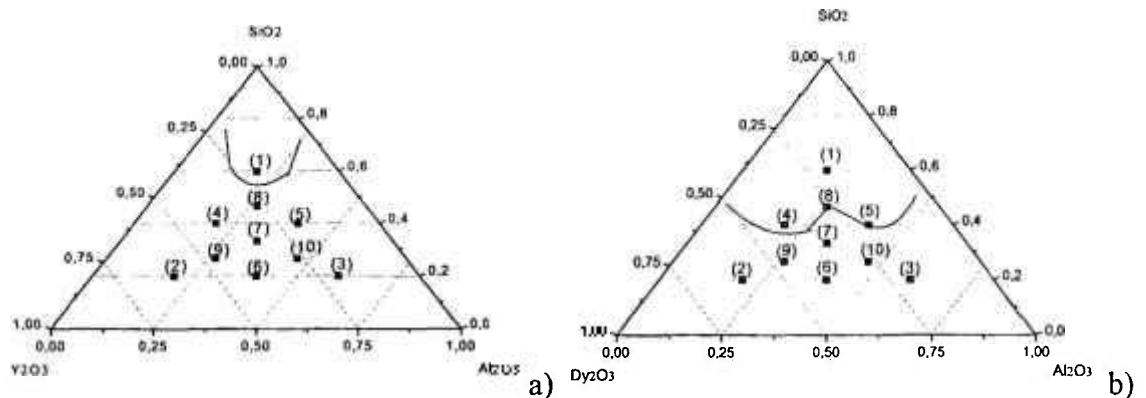


Figura 55: Região de formação de vidros para as composições estudadas: a) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (vide Tabela XI); b) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (vide Tabela XII)

As regiões de formação de vidros para os sistemas estudados são ligeiramente diferentes das apresentadas por Shelby¹³² e Hyatt¹³³ (e discutidas na revisão bibliográfica deste trabalho) devido às condições de processamento do material e obtenção do vidro aluminossilicato de terras raras.

A cinética de sinterização para amostras de carreto de silício com aditivos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ poderá ser melhor entendida após a análise, por difração de raios X, das fases secundárias cristalinas formadas durante o aquecimento do material, relacionando-as com as temperaturas de máximas e mínima taxas de retração linear.

As composições situadas na região de formação de vidros apresentam temperatura de máxima taxa de solução-reprecipitação (T4) inferior à das amostras cujas composições dos aditivos situam-se fora dessa região. Estas últimas devem vencer barreiras cinéticas causadas pela formação de fases secundárias cristalinas, sendo necessária uma maior temperatura para que o processo de solução-reprecipitação ocorra com taxas elevadas. A temperatura de máxima taxa de solução-reprecipitação para as amostras contendo ítria é maior do que aquela observada para as amostras contendo disprósia, devido, provavelmente, à menor viscosidade do vidro de ítria em relação ao vidro de disprósia. Tais resultados estão de acordo com estudos realizados para estes sistemas^{132-134, 161}.

As curvas de retração linear em função da temperatura para as amostras de composição 33-33RE (ensaio 7) sinterizadas a 1950°C/1hora com diferentes condições de patamar intermediário são apresentadas na Figura 56.

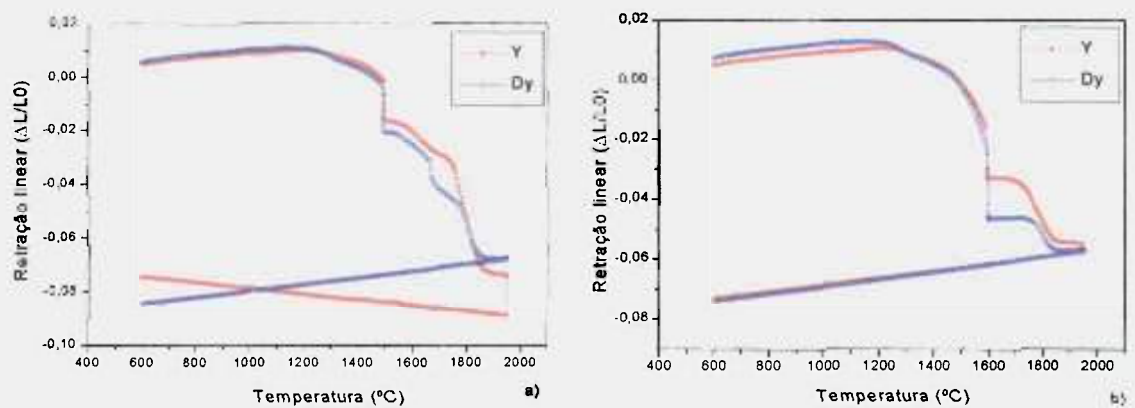


Figura 56: Curvas dilatométricas de retração linear em função da temperatura para amostras de composição 33-33RE (Ensaio 7) sinterizadas a 1950°C/1h com diferentes patamares intermediário: a) 1500°C/30 minutos; b) 1600°C/30 minutos

A retração observada durante o patamar final de 1950°C/1h, observada nas amostras sinterizadas com ítria e mais pronunciada na sinterização com temperatura de patamar intermediário de 1500°C/30 minutos, indica que a utilização desses patamares intermediários retarda a densificação do material. Para as amostras sinterizadas com disprósia, a retração ocorre até temperaturas mais elevadas do que as sinterizadas sem patamar intermediário (Figura 54), porém não foi observada retração durante o patamar final. Para a discussão dos fenômenos cinéticos envolvidos, faz-se necessário o estudo da derivada da curva de retração linear, tanto em função do tempo (Figura 57) quanto em função da temperatura (Figura 58).

Observando-se as curvas de taxa de retração em função do tempo para as amostras sinterizadas com patamar intermediário (Figura 57), verifica-se que as amostras sinterizadas com patamar de 1500°C/30 minutos apresentam o maior pico de máxima taxa de solução-reprecipitação depois do patamar intermediário. A utilização do patamar intermediário de 1600°C/30 minutos faz com que o processo de densificação seja minimizado aproximadamente nessa temperatura.

Analisando-se as curvas de taxa de retração linear em função da temperatura para essas amostras (Figura 58), observa-se que, em temperaturas superiores a 1500°C, a amostra sinterizada com disprósia tem temperaturas de inflexão maiores do que a amostra sinterizada com ítria.

Com a introdução do patamar intermediário de 1500°C/30 minutos, foi observada uma diminuição da temperatura na qual ocorre a máxima taxa de solução reprecipitação nas amostras sinterizadas com ítria, quando comparadas com a mesma

amostra sinterizada sem patamar intermediário (Figura 54g), indicando estabilização do sistema em uma temperatura mais baixa e a possível presença de mais fases secundárias e menor quantidade de líquido envolvido no processo. Para as amostras sinterizadas com disprósia, observa-se comportamento contrário: maior temperatura de máxima solução-reprecipitação ocorre para sinterização realizada com patamar intermediário.

Quando a sinterização foi realizada com temperatura de patamar intermediário mais elevada (1600°C/30 minutos), observou-se que a amostra sinterizada com ítria apresentou duas inflexões a altas temperaturas correspondentes provavelmente à cristalização de uma fase secundária. Esses picos não estão presentes na amostra sinterizada com disprósia. A presença destes dois picos aumenta a temperatura de máxima taxa de solução-reprecipitação para a amostra sinterizada com ítria.

As amostras de diferentes composições não apresentam uma tendência de comportamento similar, uma vez que podem cristalizar fases secundárias cristalinas de diferentes estequiometrias. Desta forma, a análise de fases cristalinas por difração de raios X, em várias temperaturas de tratamento térmico / sinterização, é fundamental para que se compreendam os fenômenos cinéticos envolvidos no processo de densificação de cerâmicas à base de carbeto de silício.

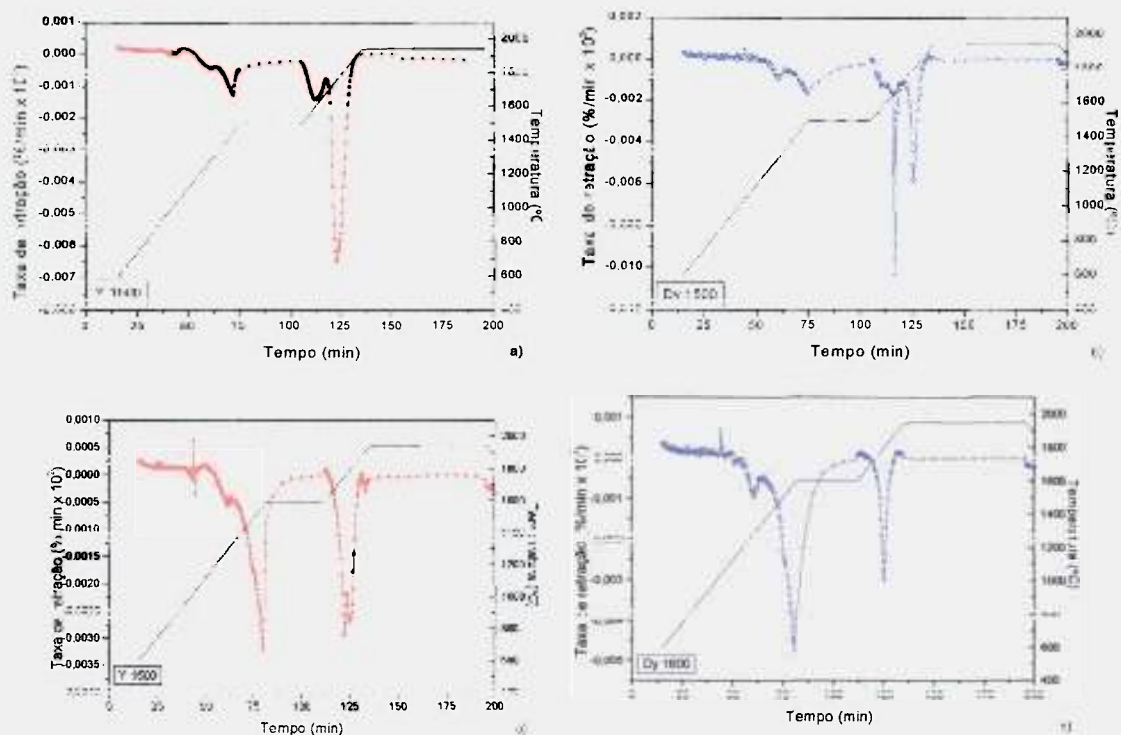


Figura 57: Curvas dilatométricas de taxa de retração linear em função do tempo para amostras de composição 33-33RE (Ensaio 7) sinterizadas a 1950°C/1h com diferentes óxidos de terras raras e patamares intermediário: a) Y_2O_3 , 1500°C/30 minutos; b) Dy_2O_3 , 1500°C/30 minutos; c) Y_2O_3 , 1600°C/30 minutos; d) Dy_2O_3 , 1600°C/30 minutos

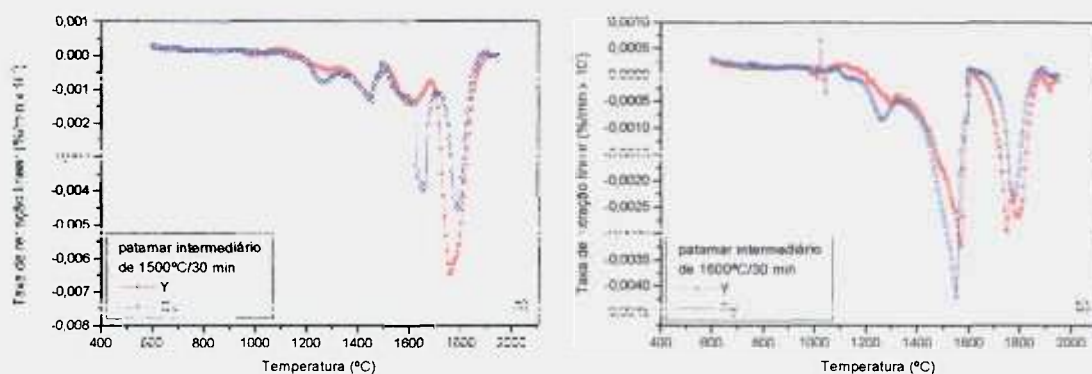


Figura 58: Curvas típicas de taxa de retração linear em função da temperatura para as amostras de composição 33-33RE (RE=Y, Dy) sinterizadas a 1950°C/1hora com diferentes temperaturas de patamar intermediário: a) 1500°C/30 minutos; b) 1600°C/30 minutos.

5.4 Caracterização de fases secundárias

A caracterização de fases secundárias presentes nas amostras após tratamento térmico ou sinterização, em várias temperaturas, foi realizada por duas técnicas diferentes: difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

As fases secundárias cristalinas foram analisadas por ensaios de difração de raios X. Os diagramas de equilíbrio ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ e os binários dos sistemas $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ são instrumentos fundamentais para a compreensão das fases cristalinas secundárias presentes, de acordo com a composição estudada e a temperatura de tratamento térmico. Cabe ressaltar que as transformações de fase previstas para as amostras do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ foram estabelecidas considerando-se os diagramas de equilíbrio do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (com a substituição de Y por Dy), por razões já discutidas durante a revisão bibliográfica.

As fases $\beta\text{-SiC}$ e $\alpha\text{-SiC}$ foram identificadas como majoritárias em todas as amostras de carbetos de silício. A quantificação dos polítipos de carbetos de silício será apresentada no capítulo referente à transformação de fase.

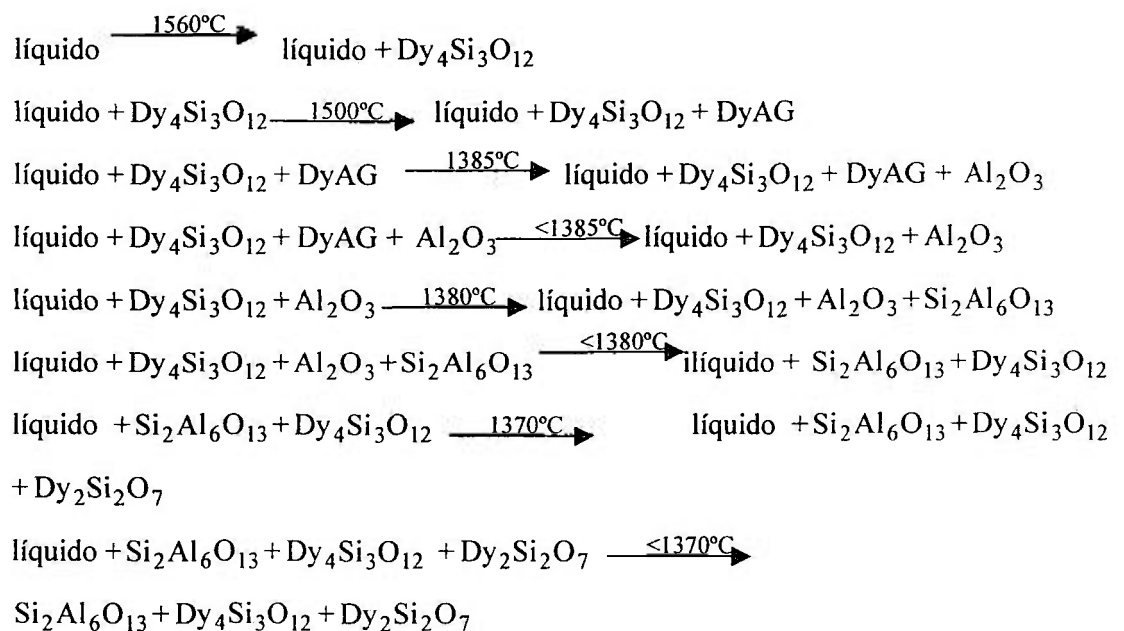
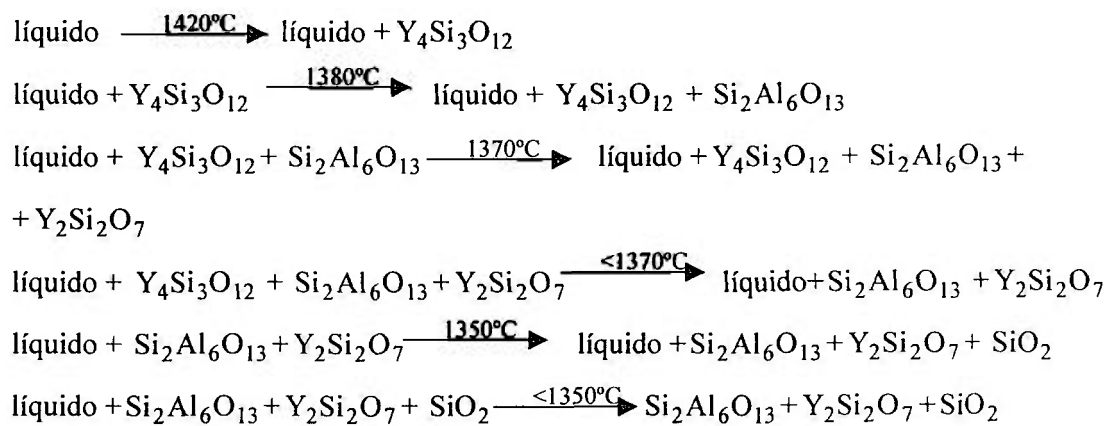
5.4.1 Difração de raios x

Os resultados a seguir são apresentados e discutidos em termos de cada composição estudada, considerando-se todas as temperaturas de tratamento térmico ou sinterização. Para cada composição, primeiramente são discutidas as fases secundárias previstas pelos diagramas de fase ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ e binários ($\text{SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), partindo do material completamente líquido. Posteriormente, são discutidos os resultados obtidos por difração de raios X. Os óxidos puros não foram detectados em nenhuma amostra, nas várias temperaturas de tratamento térmico ou sinterização.

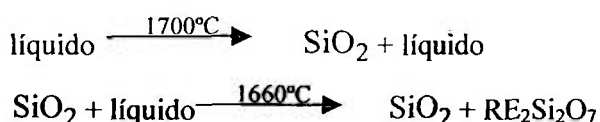
Os difratogramas de raios X das amostras são apresentados no Apêndice A, assim como os padrões JCPDS dos polítipos de carbetos de silício e das fases cristalinas secundárias, contendo ítria ou disprósia, identificadas nas amostras.

Composição 1: 60% mol SiO₂ – 20% mol Y₂O₃ – 20% mol Al₂O₃

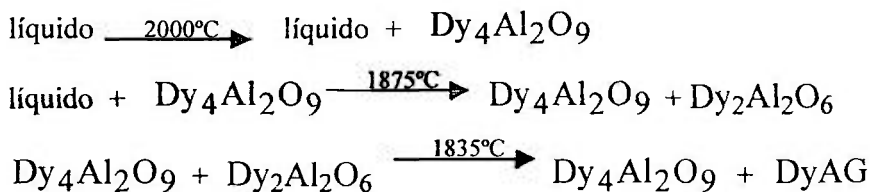
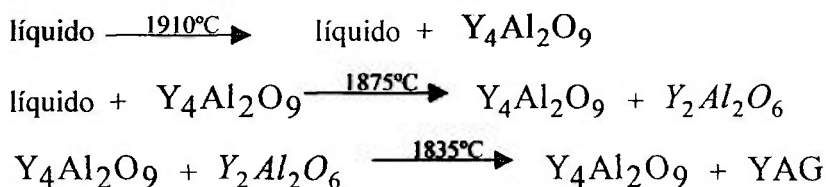
Considerando-se o diagrama de equilíbrio ternário do sistema SiO₂-Y₂O₃-Al₂O₃, a composição 1 apresenta as transformações de fase expressas pelas equações abaixo:



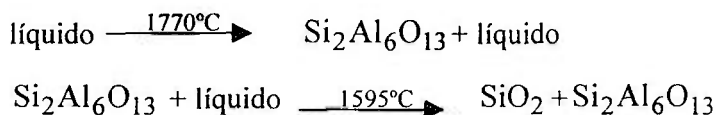
Considerando-se o diagrama binário do sistema $\text{SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE = Y, Dy), a composição 1 tem proporção (em mol%) de $3\text{SiO}_2:1\text{Y}_2\text{O}_3$, cujas transformações de fase são indicadas pelas reações abaixo.



Considerando-se o diagrama binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, a composição 1 tem proporção (em mol%) de $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{RE}_2\text{O}_3$, cuja porcentagem em peso é de 31,11% Al_2O_3 ; 68,89% Y_2O_3 e de 21,47% Al_2O_3 ; 78,53% Dy_2O_3 . As transformações de fase são dadas pelas equações abaixo, respectivamente para Y e Dy.



Considerando-se o diagrama de fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, a composição 1 tem relação molar $1\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{SiO}_2$, cuja proporção em peso é de 36,13% Al_2O_3 ; 63,87% SiO_2 , sendo possíveis, no equilíbrio, as reações de acordo com as seguintes equações:



A Tabela XVII apresenta um resumo das fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras tratadas termicamente/sinterizadas em diferentes temperaturas.

Tabela XVII: Fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras de composição 1 sinterizadas em diferentes temperaturas

	Amostras contendo ítria	Amostras contendo disprósia
1500°/1h		
1600°/1h		
1700°/1h		
1800°/1h	YAG	Dy ₂ Al ₂ O ₆
1950°/1h sem patamar	Y ₄ Al ₂ O ₉	Dy ₄ Al ₂ O ₉ + Dy ₂ Al ₂ O ₆
1950°/1h com 1500°/30 min	Y ₄ Al ₂ O ₉ + Si ₂ Al ₆ O ₁₃	Dy ₄ Al ₂ O ₉
1950°/1h com 1600°/30 min	Y ₄ Al ₂ O ₉	Dy ₄ Al ₂ O ₉

As amostras contendo ítria ou disprósia, tratadas termicamente até 1700°C/1h não apresentam fases cristalinas secundárias. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos de dilatométrica apresentados anteriormente, pois as amostras desta composição estão localizadas na região de formação de vidros, e, portanto, são de difícil cristalização.

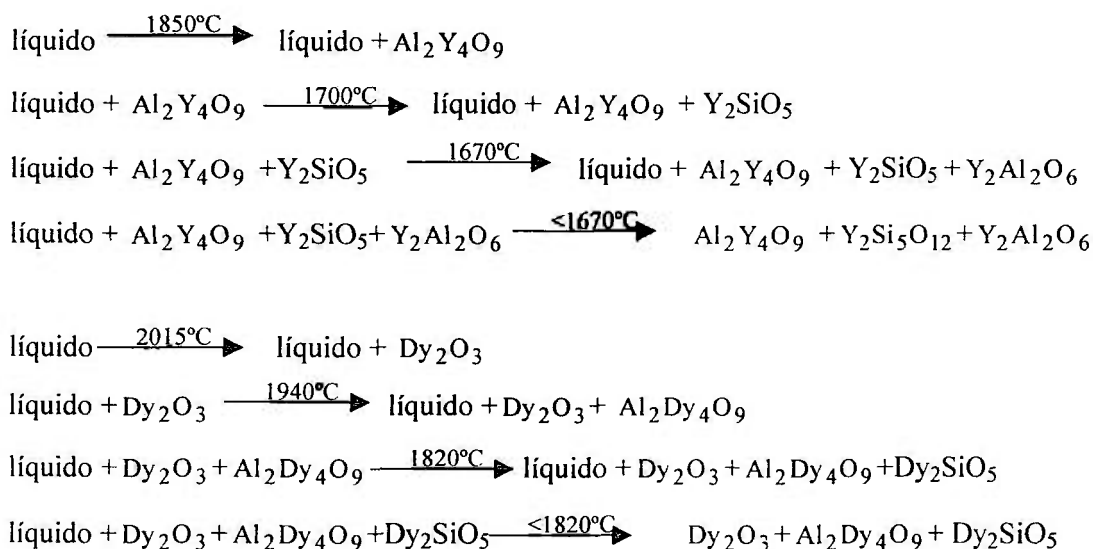
Em temperatura mais elevada de tratamento térmico (1800°C/1h), a amostra com ítria apresenta a fase YAG, como previsto pelo diagrama de fase binário Al₂O₃-Y₂O₃. A 1950°C/1h, há a formação da fase Y₄Al₂O₉ independente da temperatura de patamar intermediário utilizada, também conforme o diagrama de fase binário. Quando o patamar 1500°C/30 minutos foi utilizado, também a fase Si₂Al₆O₁₃ foi identificada. Esta fase é prevista pelo diagrama binário Al₂O₃-SiO₂ até 1770°C e pelo diagrama ternário até aproximadamente 1380°C. O patamar de 30 minutos a 1500°C permite a cristalização da fase Si₂Al₆O₁₃, que provavelmente não se dissolve, mesmo quando a temperatura de sinterização é elevada até 1950°C. Em todas as outras temperaturas de tratamento térmico / sinterização, a cinética não é propícia para que esta fase se forme.

As amostras sinterizadas com disprósia apresentam a fase Dy₂Al₂O₆ a 1800°C e 1950°C sem patamar intermediário. Este fato sugere que a cristalização desta fase concorre com a da fase DyAG, porém, como se forma a altas temperaturas, é cristalizada quando a

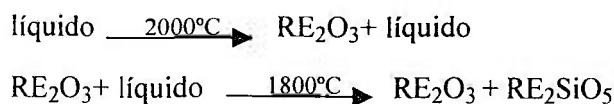
sinterização ocorre em altas temperaturas sem patamares intermediários. A fase cristalina $Dy_4Al_2O_9$ está presente a $1950^\circ C$ em todas as condições de patamar intermediário. A utilização destes patamares não foi suficiente para promover a cristalização da fase $Si_2Al_6O_{13}$.

Composição 2: 20% mol SiO_2 – 60% mol Y_2O_3 – 20% mol Al_2O_3

As equações abaixo referem-se às transformações de fase que ocorrem segundo o diagrama ternário para esta composição.

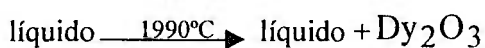
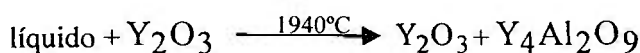


Considerando-se o diagrama binário SiO_2 - RE_2O_3 ($RE = Y, Dy$), são previstas as transformações de fase segundo as seguintes equações:

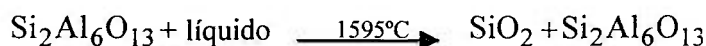


A composição 2 tem relação molar Al_2O_3 - RE_2O_3 de 1: 3, o que equivale a relação em peso de $13,05 Al_2O_3 : 86,95 Y_2O_3$ e $8,35 Al_2O_3 : 91;65 Dy_2O_3$.

As transformações de fase para esta composição, de acordo com o diagrama binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, são dadas pelas equações abaixo, referentes aos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$, respectivamente.



As equações abaixo correspondem às transformações de fase para esta composição, de acordo com o diagrama de fase binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, cuja porcentagem em peso é de 52,82 Al_2O_3 : 37,18 SiO_2 .



A Tabela XVIII apresenta um resumo das fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras tratadas termicamente/sinterizadas em diferentes temperaturas.

Tabela XVIII: Fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras de composição 2 sinterizadas em diferentes temperaturas

Condição de sinterização	Amostras contendo ítria	Amostras contendo disprósia
1500°/1h	YAG + $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
1600°/1h	YAG + $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ + $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
1700°/1h	$\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	DyAG + $\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
1800°/1h	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6$
1950°/1h sem patamar	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ + $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
1950°/1h com 1500°/30 min	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
1950°/1h com 1600°/30 min	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$

A composição 2 situa-se mais próxima do óxido de terra rara puro. Portanto, espera-se que as transformações de fase previstas pelos diagramas de equilíbrio binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ são as mais prováveis.

Considerando-se as amostras sinterizadas com ítria, verifica-se a presença das fases $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ em temperaturas até 1600°C , de acordo com o previsto com os diagramas binários $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, respectivamente. Nas temperaturas de 1600°C e 1700°C , fase $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, de estequiometria semelhante à da fase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ foi identificada.

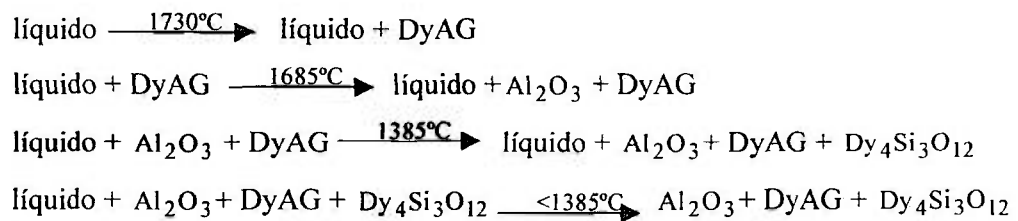
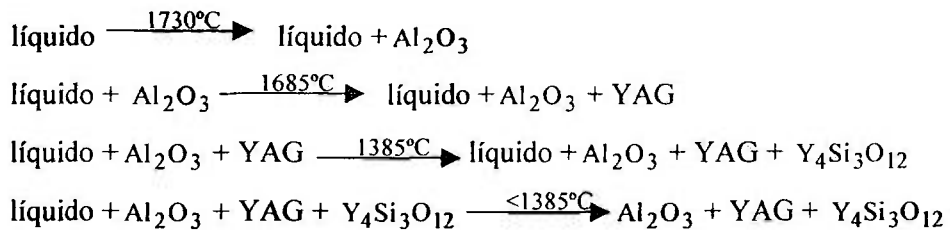
A fase YAG foi identificada em temperaturas até 1600°C , mesmo não estando prevista sua formação nos diagramas de equilíbrio. Isto se deve à facilidade de formação do YAG, sobretudo a baixas temperaturas. A 1800°C , foram identificadas as fases $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6$. A 1950°C , a fase $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ foi identificada, independente da temperatura de patamar intermediário utilizada.

A curva de taxa de retração linear da amostra 2 contendo ítria possui diversos pontos de inflexão, na faixa de temperatura entre 1450°C e 1750°C , o que pode ser explicado pelo grande número de fases cristalinas formadas. A presença dessas fases deve alterar a cinética de sinterização, seja pela ocorrência de barreiras para a difusão ou pela diminuição da fase líquida, essencial para o processo de solução-reprecipitação.

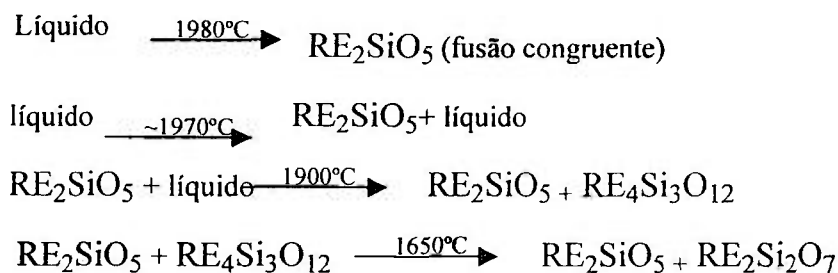
As amostras sinterizadas com disprósia contêm as fases cristalinas secundárias $\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ até 1700°C , $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ em 1600°C e DyAG a 1700°C . Em temperaturas mais elevadas, verifica-se a presença das fases $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ e $\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6$. A curva de taxa de retração em função da temperatura para a amostra contendo disprósia possui menos pontos de inflexão, o que está de acordo com o menor número de fases secundárias formadas.

Composição 3: 20% mol SiO₂ – 20% mol Y₂O₃ – 60% mol Al₂O₃

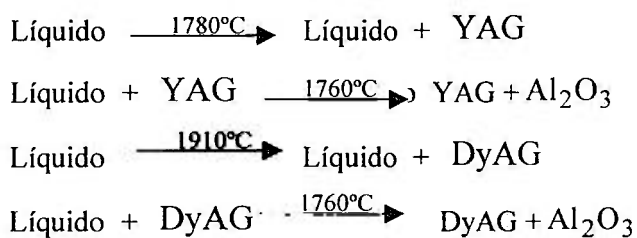
A composição 3 apresenta as transformações de fase, no equilíbrio, de acordo com as equações abaixo.



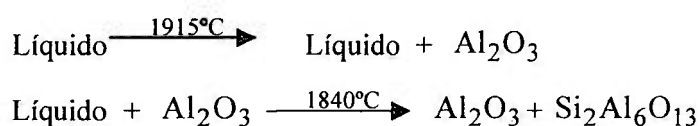
No diagrama de equilíbrio binário do sistema SiO₂-Y₂O₃, a composição 3 (relação molar 1Y₂O₃:1SiO₂) apresenta, no equilíbrio, uma fusão congruente. No cálculo das composições não foi levada em conta a quantidade de sílica presente na superfície das partículas do pó de carbetto de silício (correspondente a 1,45% de oxigênio), devendo-se levar em consideração que a porcentagem em mol de sílica da composição real é levemente deslocada para a direita no diagrama de equilíbrio. Neste caso, no equilíbrio, ocorrem as transformações indicadas pelas seguintes equações .



No diagrama de fase binário do sistema Al₂O₃-RE₂O₃, a relação molar 3:1 da composição 3 resulta em uma proporção em peso de 57,53% Al₂O₃: 42,47% Y₂O₃ e 45,06% Al₂O₃: 54,94% Dy₂O₃. As equações abaixo correspondem às transformações de fase que ocorrem no equilíbrio, respectivamente para Y e Dy.



As seguintes equações são relativas às transformações de fase no diagrama de fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, cuja proporção em peso é de 83,58 Al_2O_3 : 16,42 SiO_2 .



A Tabela XIX apresenta um resumo das fases cristalinas identificadas, por difração de raios X, nas amostras sinterizadas, nas diferentes temperaturas.

Tabela XIX: Fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras de composição 3 sinterizadas em diferentes temperaturas

Condição de sinterização	Amostras contendo ítria	Amostras contendo disprósia
1500°/1h		DyAG
1600°/1h	YAG	DyAG + Dy ₄ Al ₂ O ₉
1700°/1h		Dy ₂ Al ₂ O ₆ + DyAG
1800°/1h	YAG	Dy ₂ Al ₂ O ₆ + Dy ₄ Al ₂ O ₉
1950°/1h sem patamar	YAG + Si ₂ Al ₆ O ₁₃	Dy ₂ Al ₂ O ₆
1950°/1h com 1500°/30 min	YAG + Si ₂ Al ₆ O ₁₃	Dy₂Al₂O₆
1950°/1h com 1600°/30 min	YAG + Si ₂ Al ₆ O ₁₃	DyAG + Dy ₂ Al ₂ O ₆

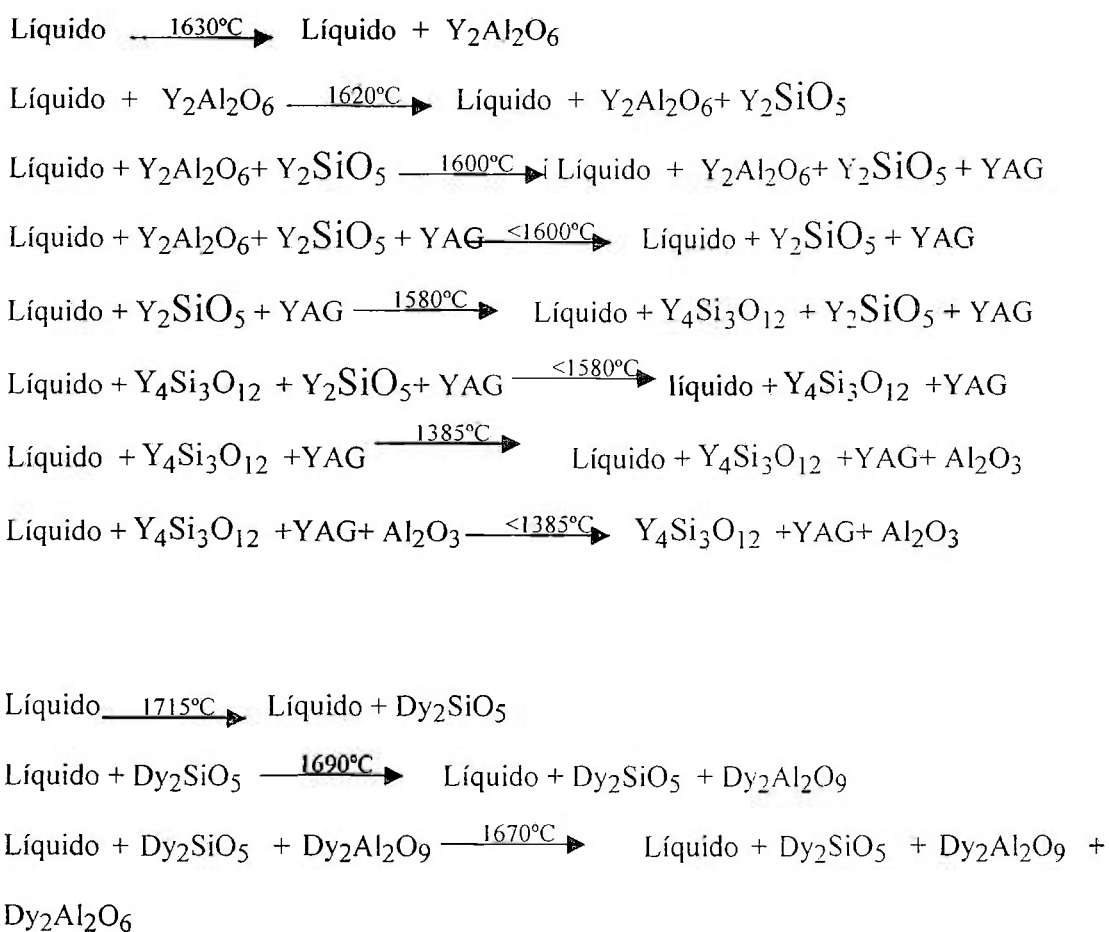
As amostras da composição 3 sinterizadas com ítria apresentam a fase YAG estável a partir de 1600°C, também presente a 1700°C, porém em quantidade inferior ao limite detectável pela técnica de difração de raios X. Os diagramas de equilíbrio indicam a existência da fase YAG até 1780°C, pelo diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ e até 1685°C, pelo

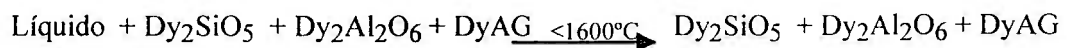
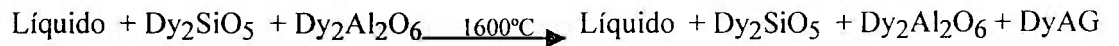
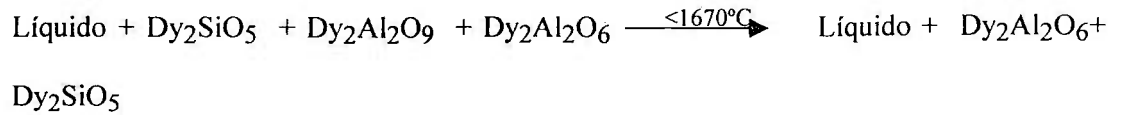
diagrama ternário. Assim, essa fase pode ser formada durante o aquecimento, ou no resfriamento. A fase $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ foi identificada nas amostras sinterizadas a 1950°C , independente da temperatura de patamar utilizada, como previsto pelo diagrama de equilíbrio binário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, e seria formada no resfriamento.

Nas amostras sinterizadas com disprósia, verifica-se a fase DyAG estável até 1700°C . A partir desta temperatura, foi detectada a presença da fase $\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6$, formada provavelmente a partir do DyAG. Nas temperaturas de 1600°C e 1800°C , foi identificada também a fase $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. A fase DyAG também foi identificada na amostra sinterizada a 1950°C com patamar intermediário de $1600^\circ\text{C}/30$ minutos.

Composição 4: 40% mol SiO_2 – 40% mol Y_2O_3 – 20% mol Al_2O_3

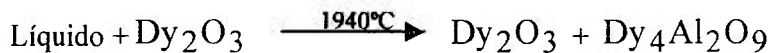
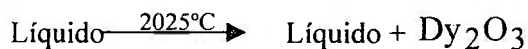
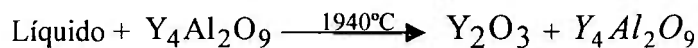
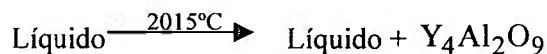
A composição 4 apresenta as transformações de fase indicadas pelas equações abaixo, de acordo com o sistema ternário.



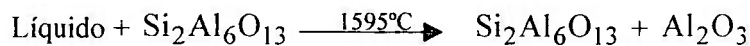
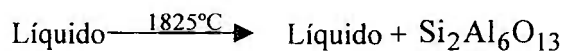


A composição 4 apresenta a relação molar 1SiO₂:1RE₂O₃, e, portanto, as mesmas equações apresentadas para a composição 3 do sistema SiO₂-RE₂O₃.

Considerando-se o diagrama binário do sistema Al₂O₃-RE₂O₃, tem-se que composição 4 tem relação molar 1Al₂O₃:2RE₂O₃, o que equivale a uma relação em peso de 18,42%Al₂O₃: 81,58%Y₂O₃ e 12,02%Al₂O₃: 87,98%Dy₂O₃. As equações abaixo correspondem às transformações de fase no equilíbrio, respectivamente para Y e Dy.



As seguintes equações correspondem às transformações ocorridas de acordo com o diagrama binário Al₂O₃-SiO₂, cuja porcentagem em peso é de 45,90Al₂O₃: 54,1SiO₂



A Tabela XX apresenta um resumo das fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras em diferentes temperaturas.

Tabela XX: Fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras de composição 4 sinterizadas em diferentes temperaturas

Condição de sinterização	Amostras contendo ítria	Amostras contendo disprósia
1500°/1h	YAG + $Y_2Si_2O_7$	
1600°/1h	YAG + $Y_2Si_2O_7$	
1700°/1h	$Y_2Si_2O_7$	
1800°/1h	$Y_2Al_2O_6$ + $Y_4Al_2O_9$ + YAG	$Dy_2Al_2O_6$ + $Dy_4Al_2O_9$
1950°/1h sem patamar	$Y_2Al_2O_6$ + $Y_4Al_2O_9$	$Dy_2Al_2O_6$ + $Dy_4Al_2O_9$
1950°/1h com 1500°/30 min	$Y_2Al_2O_6$ + $Y_4Al_2O_9$	$Dy_2Al_2O_6$ + $Dy_4Al_2O_9$
1950°/1h com 1600°/30 min	$Y_2Al_2O_6$ + $Y_4Al_2O_9$	$Dy_2Al_2O_6$ + $Dy_4Al_2O_9$

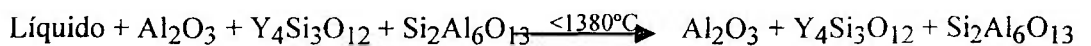
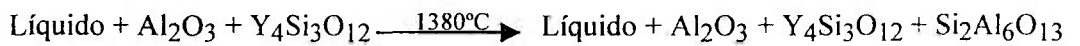
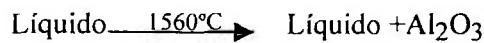
Os resultados apresentados de dilatometria referentes à taxa de retração linear da amostra de composição 4 sinterizada com disprósia indicam que há somente um pico de máxima taxa de retração devido ao processo de solução-reprecipitação e que este processo não é interrompido. Um único pico ocorre provavelmente porque esta composição não apresenta formação de fases cristalinas secundárias, situando-se na região de formação de vidros. Os resultados de difração de raios X obtidos para esta composição comprovam tal suposição, uma vez que nenhuma fase cristalina secundária foi identificada até 1700°C nas amostras sinterizadas com disprósia.

A temperaturas mais elevadas, observa-se a presença das fases $Dy_2Al_2O_6$ e $Dy_4Al_2O_9$, previstas pelo diagrama ternário até 1670°C e binário do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 até 1940°C.

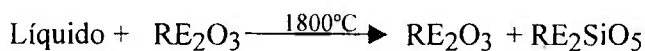
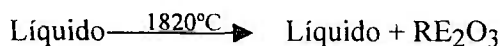
Os resultados das amostras sinterizadas com ítria indicam as fases $Y_2Si_2O_7$, estável até 1700°C e YAG, estável até 1800°C. A partir de 1800°C, as fases $Y_2Al_2O_6$ e $Y_4Al_2O_9$ foram identificadas. A fase $Y_2Si_2O_7$ é prevista segundo o diagrama binário SiO_2 - Y_2O_3 (considerando-se a estequiometria semelhante a da fase Y_2SiO_5) até 1800°C, e a fase YAG é prevista até temperaturas de 1600°C, de acordo com o diagrama ternário.

Composição 5: 40% mol SiO₂ – 20% mol Y₂O₃ – 40% mol Al₂O₃

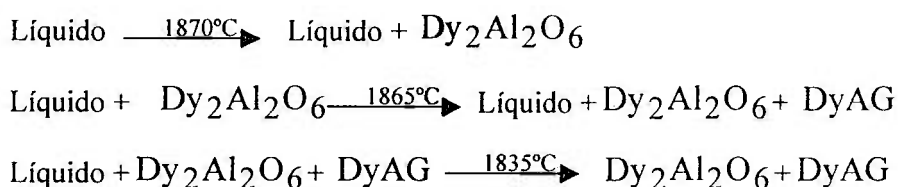
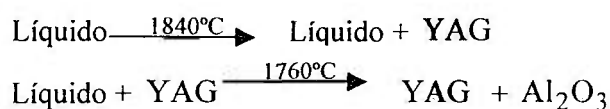
As equações abaixo correspondem às transformações de fase que ocorrem de acordo com o diagrama ternário do sistema SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃.



Considerando-se o diagrama binário do sistema SiO₂-RE₂O₃ (RE = Y, Dy), a composição 5 apresenta as transformações de fases previstas segundo as seguintes equações.



As equações abaixo correspondem às transformações de fases de acordo com o diagrama binário do sistema Al₂O₃-RE₂O₃, considerando-se as proporções em peso desta composição, para o sistema Al₂O₃-Y₂O₃ de 47,45%Al₂O₃: 52,55%Y₂O₃ e para o sistema Al₂O₃-Dy₂O₃ 35,35%Al₂O₃: 64,65%Dy₂O₃.



Considerando-se o diagrama binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, as transformações de fase são as mesmas apresentadas para a composição 2 para este sistema

A Tabela XXI apresenta um resumo das fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras tratadas termicamente/sinterizadas em diferentes temperaturas.

Tabela XXI: Fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras de composição 5 sinterizadas em diferentes temperaturas

	Amostras contendo ítria	Amostras contendo disprósia
1500°/1h		—
1600°/1h	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	
1700°/1h		—
1800°/1h	$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6$
1950°/1h sem patamar	$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6$
1950°/1h com 1500°/30 min	$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ + YAG	$\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9 +$ $\text{DyAG} + \text{Dy}_4\text{Si}_2\text{O}_7$
1950°/1h com 1600°/30 min	$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6 +$ $\text{DyAG} + \text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6$

As amostras de composição 5 sinterizadas com disprósia não apresentaram fases cristalinas secundárias até 1700°C. As amostras sinterizadas com ítria apresentaram, somente a 1600°C, pequenas quantidades da fase $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Estes resultados também estão de acordo com os resultados de dilatométrica apresentados anteriormente, prevendo a

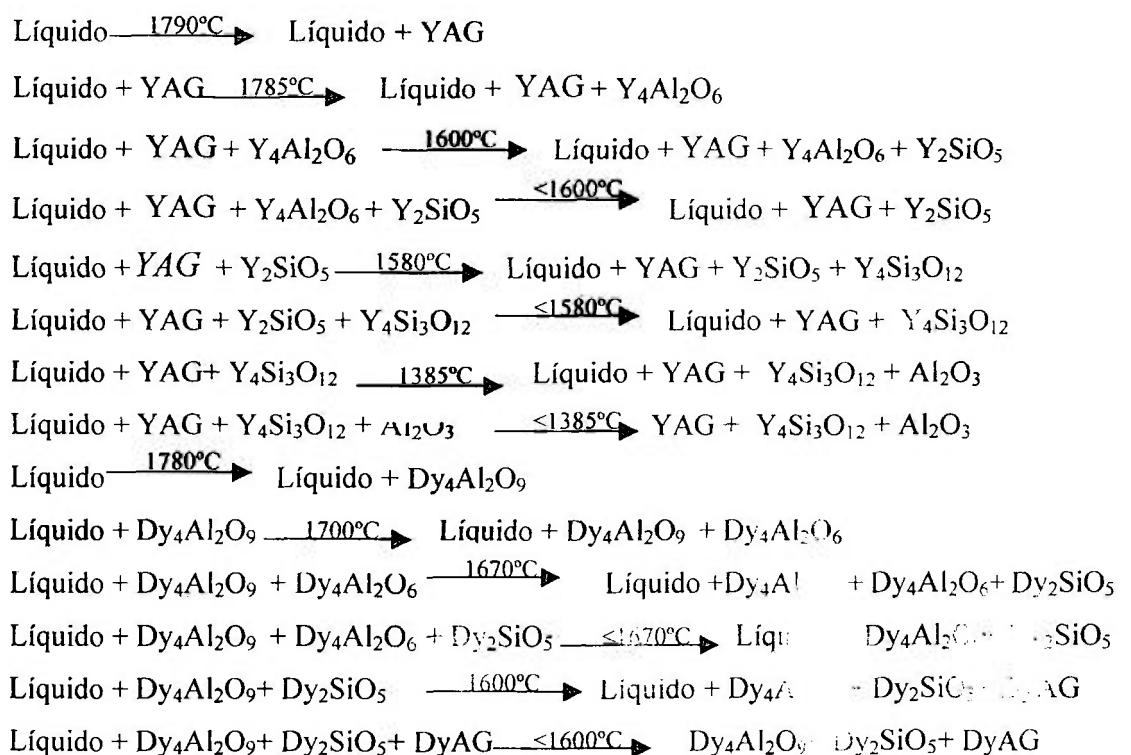
localização da composição 5 sinterizada com disprósia no limite da região de formação de vidros.

Em temperaturas mais elevadas, superiores a 1700°C, as amostras apresentaram as fases RE₂Al₂O₆ e RE₄Al₂O₉. Além destas, nas amostras sinterizadas com disprósia, as fases DyAG e Dy₂Si₂O₇ foram identificadas quando a sinterização foi realizada com patamar intermediário. As fases DyAG e Dy₂Si₂O₇ são previstas abaixo de 1865°C pelo diagrama binário Dy₂O₃-Al₂O₃ e abaixo de 1800°C pelo diagrama binário Dy₂O₃-SiO₂, respectivamente.

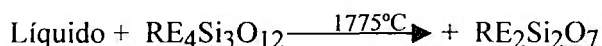
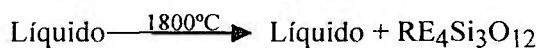
Nas amostras sinterizadas com ítria, foram identificadas as fases YAG e Y_{4,67}(SiO₄)₃O quando a sinterização foi realizada a temperatura de patamar intermediária de 1500°C/30 minutos. As fases YAG e Y₄Si₃O₁₂ são previstas até 1840°C e 1385°C, respectivamente.

Composição 6: 20% mol SiO₂ – 40% mol Y₂O₃ – 40% mol Al₂O₃

A composição 6 apresenta as transformações de fase, considerando-se o diagrama de equilíbrio ternário, de acordo com as equações abaixo.

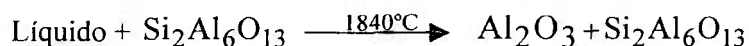


As seguintes equações referem-se às transformações de fase previstas pelo sistema $\text{SiO}_2\text{:RE}_2\text{O}_3$.



No diagrama de fase binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:RE}_2\text{O}_3$, a composição 6 tem relação molar $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{:1Y}_2\text{O}_3$, o que faz com que as transformações de fase previstas sejam as mesmas apresentadas para a composição 1, tanto com Y quanto com Dy.

As equações abaixo apresentam as transformações de acordo com o sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.



A Tabela XXII apresenta um resumo das fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras tratadas termicamente/sinterizadas em diferentes temperaturas.

Tabela XXII: Fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras de composição 6 sinterizadas em diferentes temperaturas

Condição de sinterização	Amostras contendo ítria	Amostras contendo disprósia
1500°/1h	YAG	DyAG + Dy ₂ Si ₂ O ₇
1600°/1h	YAG + Y ₂ Si ₂ O ₇	DyAG
1700°/1h	YAG	DyAG
1800°/1h	YAG	DyAG + Dy ₂ Al ₂ O ₆
1950°/1h sem patamar	YAG + Y ₄ Al ₂ O ₉	Dy ₄ Al ₂ O ₉ + Dy ₂ Al ₂ O ₆
1950°/1h com 1500°/30 min	Y ₄ Al ₂ O ₉ + Y ₂ Al ₂ O ₆	Dy ₄ Al ₂ O ₉ + Dy ₂ Al ₂ O ₆
1950°/1h com 1600°/30 min	Y ₄ Al ₂ O ₉ + Y ₂ Al ₂ O ₆	Dy ₄ Al ₂ O ₉ + Dy ₂ Al ₂ O ₆

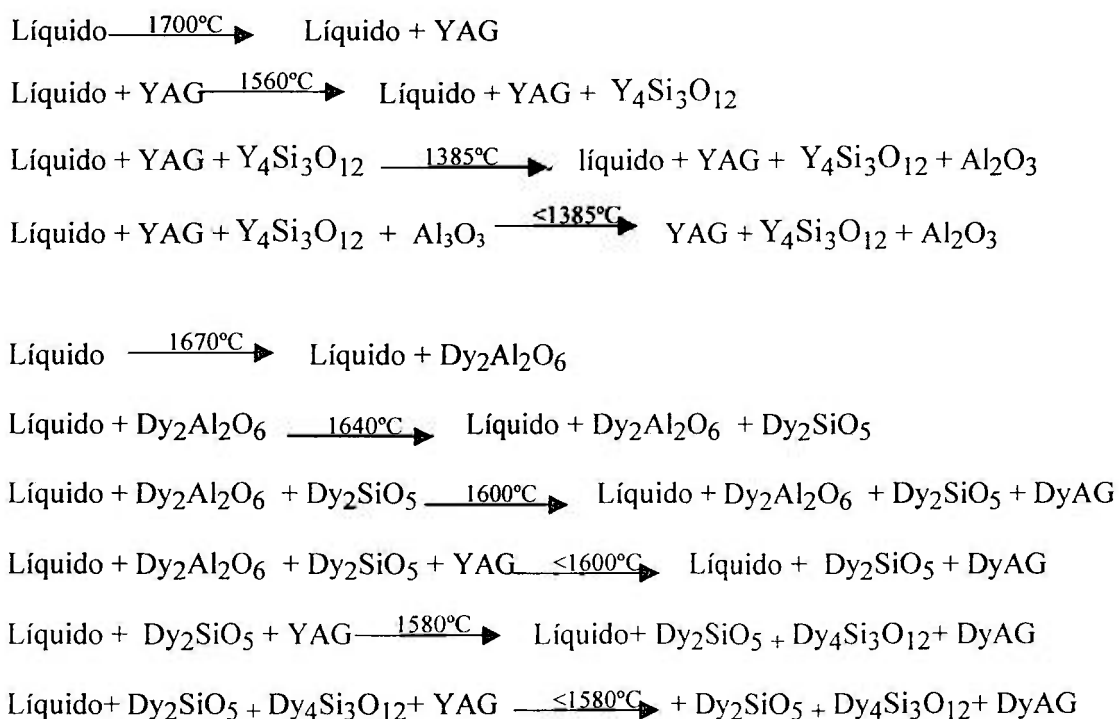
As composições contendo óxidos de terras raras apresentam a fase REAG estáveis até 1950°C e 1800°C, respectivamente, para ítria e disprósia. Nessas temperaturas, há a formação das fases Dy₂Al₂O₆ e Y₄Al₂O₉. A fase RE₂Si₂O₇ é identificada a 1600°C e 1500°C nas amostras contendo ítria e disprósia, respectivamente.

Observa-se a mesma tendência de formação de fases cristalinas secundárias para as amostras sinterizadas com diferentes óxidos de terras raras, porém, as fases cristalinas secundárias das amostras contendo disprósia cristalizam-se a temperaturas mais baixas do que as amostras que contém ítria. Este comportamento também está de acordo com os picos de retração linear para as amostras desta composição sinterizadas em dilatômetro: os picos de máxima taxa de retração para as amostras sinterizadas com ítria ocorrem em temperaturas superiores às observadas quando as amostras foram sinterizadas com disprósia.

Considerando-se os diagramas de equilíbrio binários dos sistemas Al_2O_3 - RE_2O_3 e SiO_2 - RE_2O_3 , tem-se que a fase REAG é estável até 1835°C e a fase $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ até 1775°C , respectivamente.

Composição 7: 33,3% mol SiO_2 – 33,3% mol Y_2O_3 – 33,3% mol Al_2O_3

No diagrama de equilíbrio ternário, a composição 7 apresenta as transformações de fase segundo as equações abaixo.



Considerando-se os diagramas binários, a relação molar dos aditivos da composição 7 é de $1\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{Y}_2\text{O}_3$. Portanto, as transformações de fase previstas nos sistemas $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ são as mesmas apresentadas para as composições 3, 1 e 2, respectivamente.

A Tabela XXIII apresenta um resumo das fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras tratadas termicamente/sinterizadas em diferentes temperaturas.

Tabela XXIII: Fases cristalinas secundárias identificadas nas amostras de composição 7 sinterizadas em diferentes temperaturas

Condição de sinterização	Amostras contendo ítria	Amostras contendo disprósia
1500°/1h	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{YAG} +$ $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	DyAG
1600°/1h	$\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	DyAG
1700°/1h	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	
1800°/1h	$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6$
1950°/1h sem patamar	$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
1950°/1h com 1500°/30 min	$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{YAG}$	$\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
1950°/1h com 1600°/30 min	$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 +$ $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	$\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$

As amostras de composição 7 sinterizadas com disprósia apresentam a fase DyAG até 1600°C. As amostras sinterizadas com ítria têm, até 1700°C, as fases $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ e $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, que variam em função da temperatura. Este comportamento é semelhante ao observado para as amostras de composição 2. As amostras destas duas composições analisadas apresentam, várias fases cristalinas secundárias quando foram sinterizadas com ítria a 1500°C e apenas uma fase quando foram sinterizadas

com disprósia nesta mesma temperatura. Nota-se que o comportamento dilatométrico das amostras destas duas composições é semelhante, tendo as amostras sinterizadas com ítria, em baixas temperaturas, mais picos de retração do que as sinterizadas com disprósia.

Quando o tratamento térmico foi realizado em temperaturas mais elevadas, observa-se que as amostras de composição 7 apresentam as fases $\text{RE}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ e $\text{RE}_2\text{Al}_4\text{O}_9$. A fase $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ permanece cristalizada, quando um patamar de $1600^\circ\text{C}/30$ minutos é utilizado na sinterização. As fases formadas a 1500°C ou a 1600°C permaneceram quando as amostras foram sinterizadas a 1950°C com a utilização de patamares intermediários nessas temperaturas.

Discussão geral dos resultados

As fases cristalinas secundárias identificadas por difração de raios X estão de acordo com as fases previstas em equilíbrio pelos diagramas ternário e binários, sendo estes uma ferramenta importante no estudo de formação de fases secundárias de cerâmicas à base de carbetos de silício sinterizadas com aditivos formadores de fase líquida.

A partir dos resultados de difração de raios X, pode-se concluir que a composição e a temperatura de sinterização utilizadas são fatores que afetam a viscosidade da fase líquida formada, sendo a fase secundária amorfa ou cristalina de diferentes estequiometrias.

As análises de difração de raios X estão de acordo com os resultados dilatométricos obtidos. Para uma mesma composição estudada, verifica-se que as temperaturas de formação de fases secundárias identificadas por difração de raios X coincidem com as temperaturas de inflexão nas curvas de taxa de retração linear (Tabela XVI). Observou-se que a formação de algumas fases cristalinas secundárias dificulta o processo de solução-reprecipitação dos grãos de carbetos de silício.

Os resultados de difração de raios X obtidos também estão de acordo com as regiões de formação de vidros propostas para os aditivos estudados, estabelecidas após estudos dilatométricos (Figura 55). Nas amostras cuja composição é prevista dentro desta região, não se identificou nenhuma fase cristalina secundária formada até 1700°C .

Foi possível, portanto, relacionar a temperatura de tratamento térmico com a presença de fases secundárias cristalinas diferentes, sobretudo a baixas temperaturas (abaixo de 1950°C), indicando que, nestas faixas de temperaturas, ocorre, na maioria dos casos, cristalização da fase secundária. Este resultado está de acordo com a literatura

relacionada aos vidros aluminossilicatos de terras raras, onde há a presença de diferentes fases secundárias cristalinas de acordo com essas variáveis ¹⁶¹.

Observou-se que há uma tendência de estabilidade das fases cristalinas $RE_2Al_2O_6$ e $RE_4Al_2O_9$ em temperaturas superiores a $1800^\circ C$. A fase REAG, de estequiometria $RE_2Al_5O_{12}$, necessita de pouca energia, cristalizando-se facilmente em baixas temperaturas, em geral abaixo de $1700^\circ C$. Quando é fornecida maior energia, esta fase se solubiliza no líquido formado e se cristaliza nas estequiometrias das fases $RE_2Al_2O_6$ e $RE_4Al_2O_9$.

As amostras referentes aos ensaios 3, 4 e 6 (de composições 20-20RE, 40-40Y e 20-40RE, respectivamente) apresentam, em temperaturas acima de $1800^\circ C$, a fase cristalina REAG. Estas composições estão localizadas mais próximas da alumina no diagrama de equilíbrio ternário $SiO_2-Al_2O_3-RE_2O_3$, como pode ser observado na Figura 19.

A fase cristalina secundária $RE_2Si_2O_7$ foi identificada nas amostras referentes ao ensaio 2, de composição 20-60RE, até $1800^\circ C$ nas amostras sinterizadas com ítria e até $1700^\circ C$ nas amostras sinterizadas com disprósia. Juntamente com esta fase, foi observada, nestas temperaturas, a presença da fase $RE_4Al_2O_9$. Esta composição situa-se mais próxima do óxido de terra rara no diagrama de equilíbrio ternário do sistema Si-Al-RE e, conseqüentemente, há óxido de terra rara suficiente para formar a fase $RE_4Al_2O_9$ mesmo em baixas temperaturas. Ainda assim, observa-se a presença do óxido suficiente para cristalizar a fase $RE_2Si_2O_7$, e, no caso das amostras sinterizadas com ítria, a fase $Y_{4,65}(SiO_4)_3O$.

5.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A amostra de composição referente ao ensaio 4, cuja composição de aditivos é de 40-40Y, sinterizada com ítria a $1950^\circ C$ por 1 hora sem patamar intermediário, foi escolhida para ser observada em microscópio eletrônico de transmissão, por apresentar várias fases cristalinas secundárias determinadas por difração de raios X.

A amostra tem pequenas dimensões e área fina bastante restrita, o que a torna não totalmente representativa. Por este mesmo motivo, é possível que outras fases cristalinas secundárias que não foram identificadas por difração de raios X também estejam presentes na amostra. As fases cristalinas secundárias identificadas por microscopia

eletrônica de transmissão nessa amostra foram: $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$; Y_2SiO_5 ; $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. As fases Y_2SiO_5 e $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presentes na amostra devem estar em quantidade inferior ao limite detectável pela técnica de difração de raios X, já que não foram observadas por esta técnica. A fase $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ não foi identificada por microscopia eletrônica de transmissão, provavelmente devido à dificuldade de se obter um padrão de difração de elétrons de área selecionada relativo a somente esta fase.

A fase $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ monoclinica (JCPDS 34-0368) foi identificada em várias regiões da amostra. As micrografias eletrônicas de transmissão correspondentes são apresentadas na Figura 59 (campo claro e campo escuro). Nesta Figura também são apresentados o diagrama de difração eletrônica de área selecionada e o padrão de difração obtido pelo software *Difpat* correspondentes.

A Figura 60 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão (campos claro e escuro) correspondentes à fase ortorrômbica $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ (JCPDS 14-0475), cujo vetor B é igual a [3 -2 6], com os correspondentes diagramas de difração eletrônica de área selecionada e os padrões de difração obtidos pelo software *Difpat*.

As micrografias eletrônicas de transmissão (campos claro, escuro, diagramas de difração eletrônica de área selecionada e padrões de difração) correspondentes às fases Y_2SiO_5 e $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, respectivamente, são apresentadas nas Figura 61 e 62.

Analisando-se as micrografias eletrônicas obtidas, verifica-se que as fases $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ e Y_2SiO_5 possuem boa molhabilidade, uma vez que estão localizadas em regiões de grande extensão entre os grãos de carbetos de silício. Provavelmente, estas fases ajudam na densificação do carbetos de silício. Já a fase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ apresenta-se isolada em uma região da amostra (Figura 62). Este é um indício de que esta fase tem uma viscosidade insuficiente para molhar os grãos de carbetos de silício, sendo provavelmente um empecilho a sua densificação.

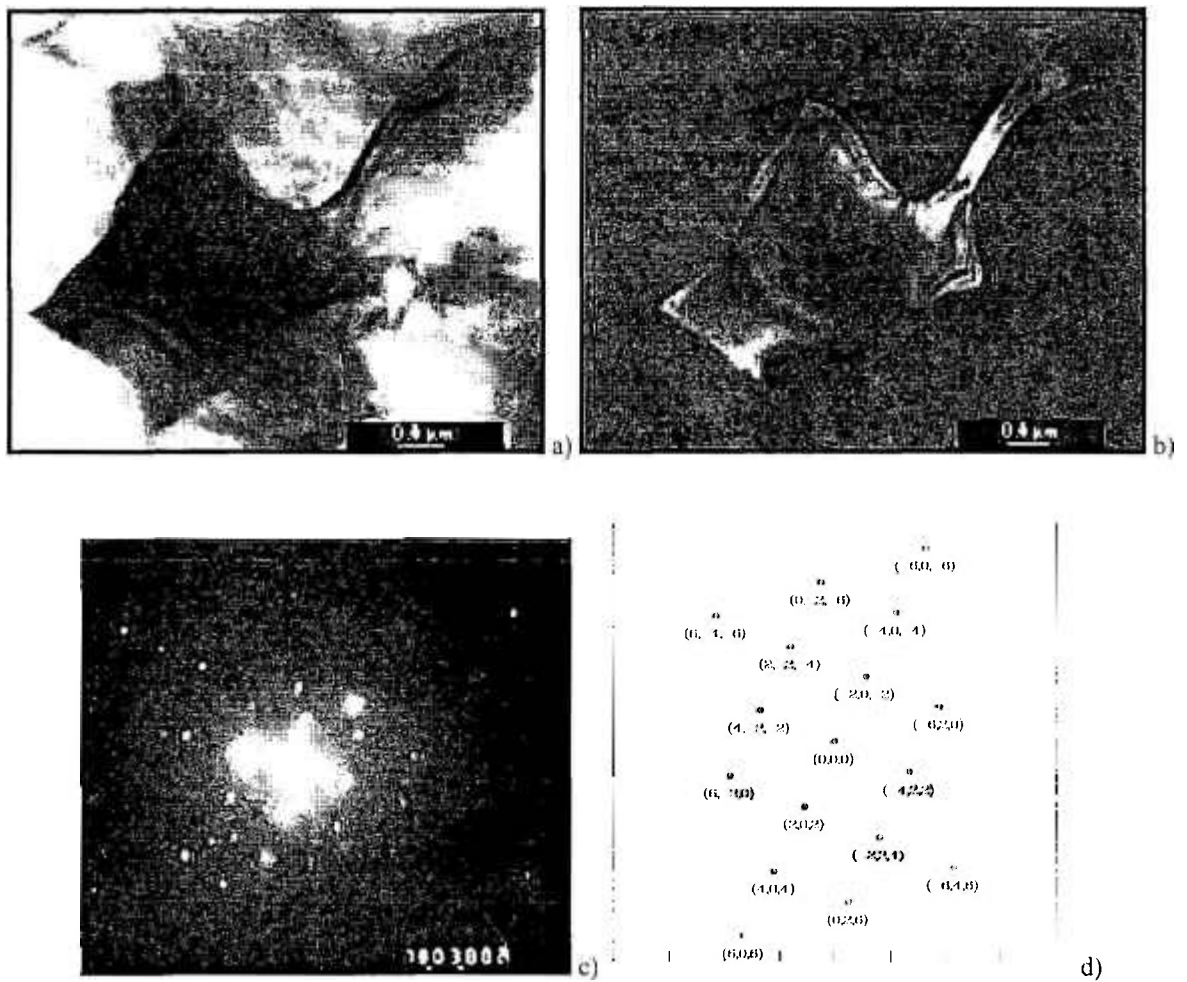


Figura 59: Micrografias eletrônicas de transmissão de amostra de carbeto de silício contendo a fase cristalina secundária $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ monoclinica (JCPDS 34-0368): a) campo claro; b) campo escuro; c) padrão de difração eletrônica de área selecionada; d) padrão de difração correspondente indexado pelo software Difpat, com $B=[-1 \ -3 \ 1]$

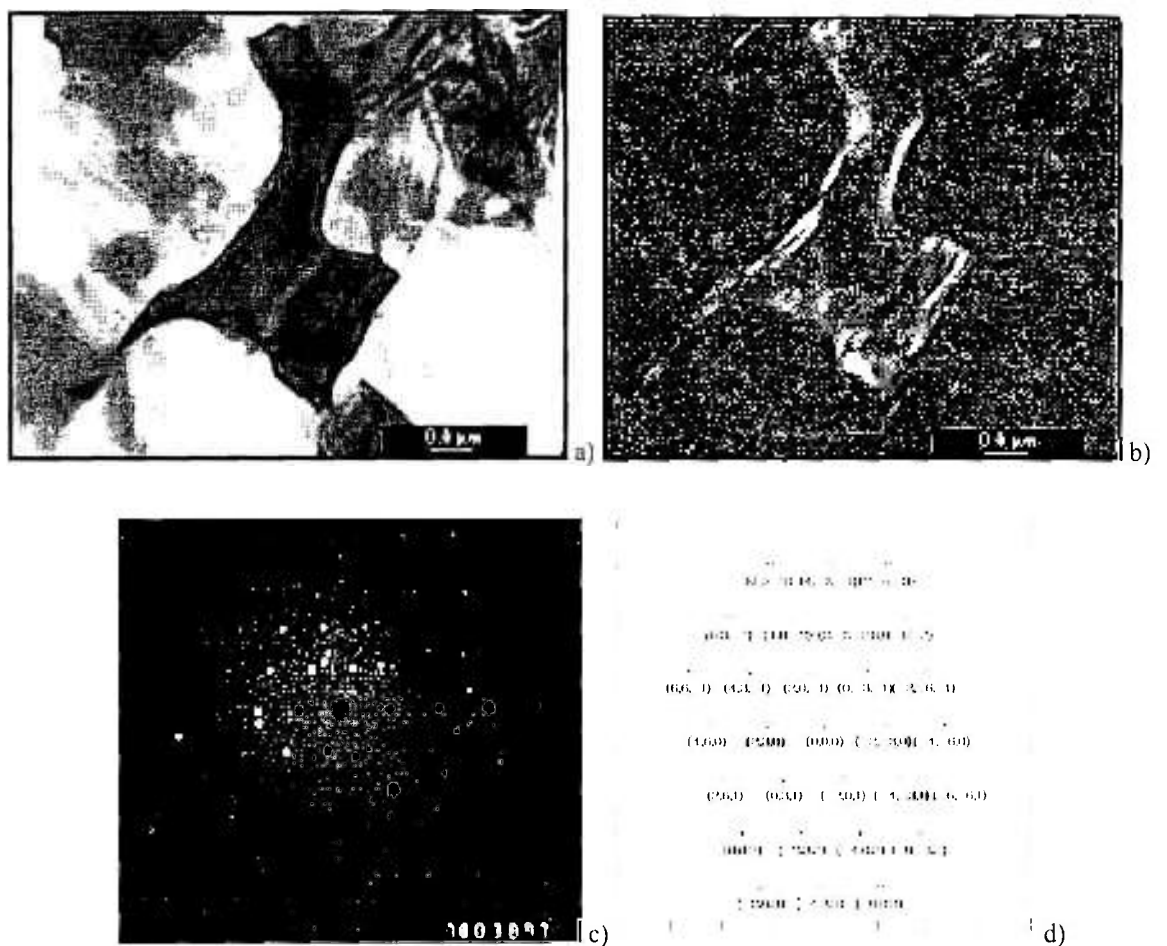


Figura 60: Micrografias eletrônicas de transmissão de amostra de carbeta de silício contendo a fase cristalina secundária $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$, ortorrômbica (JCPDS 14-0475): a) campo claro; b) campo escuro; c) padrão de difração eletrônica de área selecionada; d) padrão de difração correspondente indexado pelo software Difpat, com $B = [3 \ -2 \ 6]$

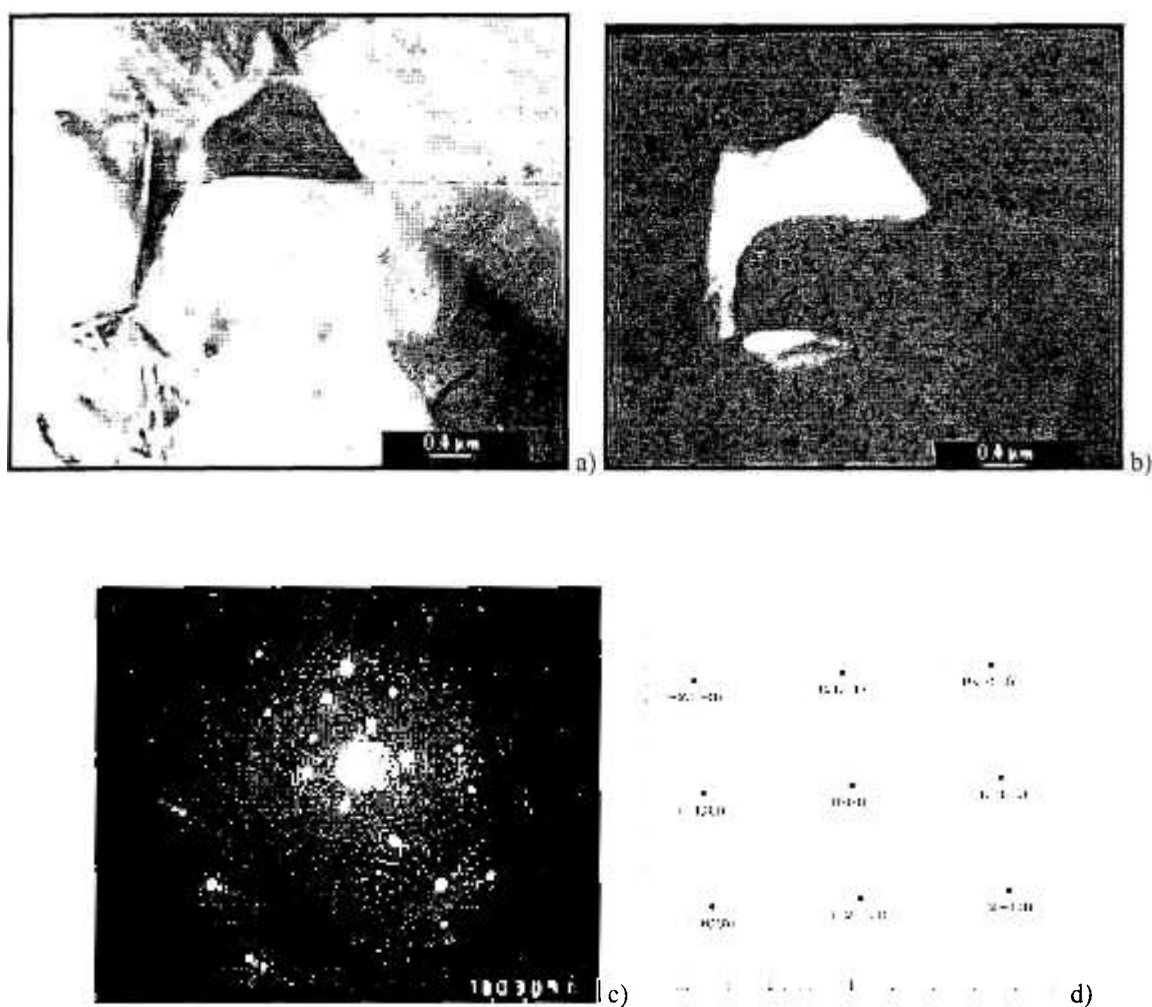


Figura 61: Micrografias eletrônicas de transmissão de amostra de carbeto de silício contendo a fase cristalina secundária Y_2SiO_5 (JCPDS 36-1476): a) campo claro; b) campo escuro; c) padrão de difração eletrônica de área selecionada; d) padrão de difração correspondente indexado pelo software Difpat $B=[13, 14, 10]$

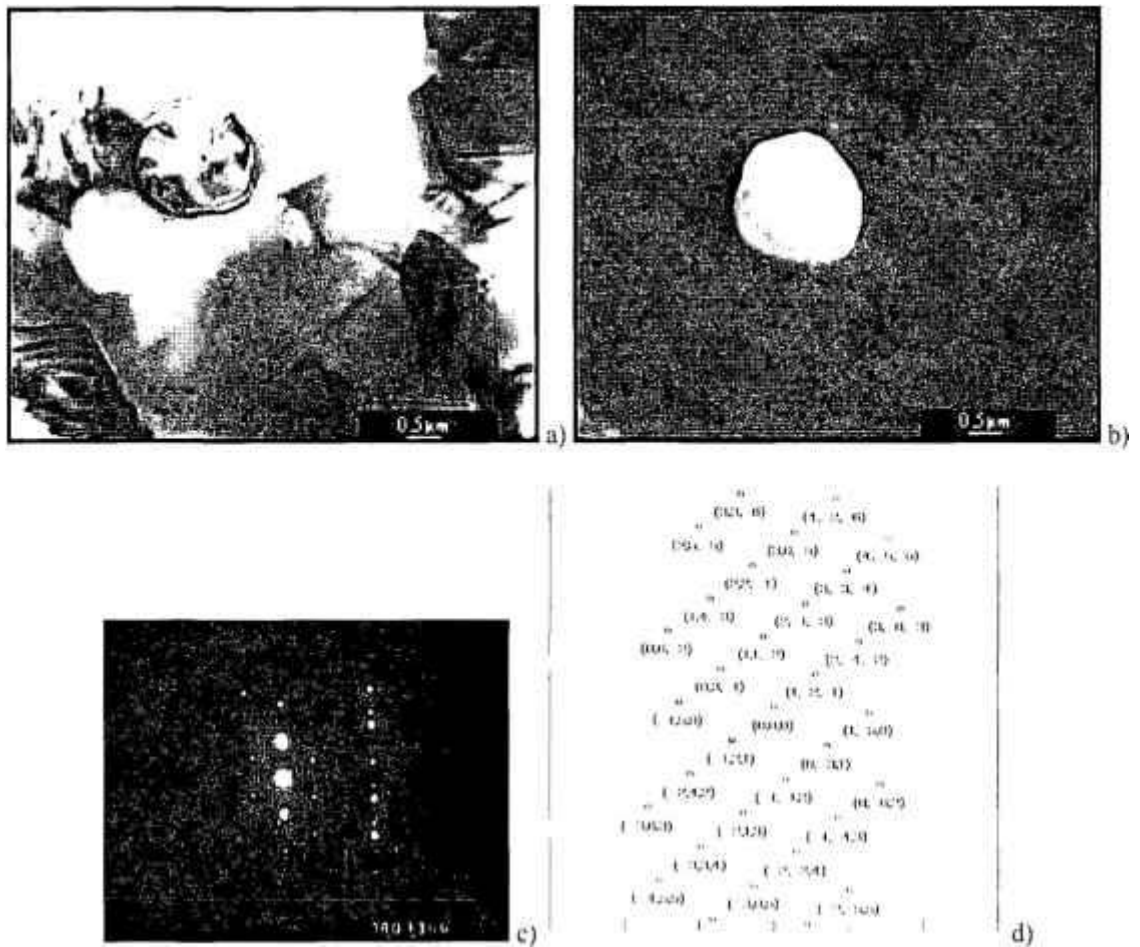


Figura 62: Micrografias eletrônicas de transmissão de amostra de carbeto de silício contendo a fase cristalina secundária $Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 38-0440): a) campo claro; b) campo escuro; c) padrão de difração eletrônica de área selecionada; d) padrão de difração correspondente indexado pelo software Difpat $B = [5, 1, 3]$

As principais características das estruturas cristalinas das fases observadas por microscopia eletrônica de transmissão podem ser conferidas na Tabela XXIV.

Tabela XXIV: Características das estruturas das fases cristalinas observadas por MET

Fase	JCPDS	Parâmetro de rede			Sistema cristalino	Ângulos interaxiais
		a	b	c		
$Al_2Y_4O_9$	14-0475	10,46	10,546	3,684	ortorrômbico	$\alpha=\beta=\gamma=90$
$Al_2Y_4O_9$	34-0368	11,1156	10,4689	7,3791	monoclínico	$\alpha=\gamma=90$ $\beta=108,61$
Y_2SiO_5	36-1476	12,5013	6,7282	10,4217	monoclínico	$\alpha=\gamma=90$ $\beta=102,682$
$Y_2Si_2O_7$	38-0440	6,875	8,970	4,721	monoclínico	$\alpha=\gamma=90$ $\beta=101,74$

5.5 Densidade e perda de massa das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite

Neste tópico são apresentados os resultados de acordo com o óxido de terra rara utilizado. Primeiramente, são discutidos os resultados obtidos para as amostras sinterizadas com ítria, em relação às três condições de temperatura de patamar intermediário. Os resultados de densidade e perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia são discutidos a seguir.

Para cada condição de sinterização são apresentados os valores obtidos em duplicata (valores nominais), bem como sua média e desvio padrão considerando-se a variável estudada (densidade e perda de massa). Os ensaios foram realizados em duplicata, para que seja testada a possível falta de ajuste do modelo matemático escolhido.

Os resultados da análise de variância para as variáveis densidade e perda de massa das amostras sinterizadas, com ítria ou com disprósia, nas três condições de patamar intermediário, são apresentados no Apêndice B. Para cada condição de sinterização, o ajuste foi realizado considerando os três modelos matemáticos. De acordo com esses valores, pôde-se prever equações, também apresentadas no Apêndice B, que representam o comportamento da variável estudada, de acordo com o modelo escolhido. Como foram estudadas sete composições básicas (ensaios de 1 a 7, determinadas à partir do planejamento de misturas do tipo centróide simplex), o ajuste em relação ao modelo linear possui quatro graus de liberdade associados ao resíduo, e o modelo quadrático, apenas um. Considerando-se o modelo matemático cúbico especial, não há nenhum grau de liberdade associado ao resíduo, uma vez que o número de composições realizadas é igual ao número de parâmetros do modelo. Por esta razão, em todas as análises de variância apresentadas, a média quadrática do erro puro é igual à média quadrática do resíduo, quando se considera o modelo cúbico especial, não sendo possível verificar se há falta de ajuste em relação a esse modelo.

A densidade do material foi calculada levando-se em conta a porcentagem da densidade teórica, determinada pela regra das misturas. Neste cálculo, somente as densidades do carbetto de silício e dos óxidos puros de silício, alumínio e terras raras (ítrio ou disprósio) foram consideradas.

A análise das fases cristalinas secundárias por difração de raios X indicou que há a formação de várias fases de acordo com a composição estudada e com a temperatura

de sinterização, e, também, a presença de outras fases, identificadas por microscopia eletrônica de transmissão. Essas fases deveriam ser levadas em consideração nos cálculos, porém, a difícil quantificação de cada uma delas, em cada condição de sinterização, de acordo com a composição estudada, justifica a aproximação realizada.

5.5.1 Amostras sinterizadas com ítria

5.5.1.1 Resultados obtidos

Os valores obtidos de densidade e perda de massa das amostras sinterizadas com ítria nas três condições de patamar intermediário (em duplicata), relacionadas em termos de pseudocomponentes, são apresentados nas Tabelas XXV e XXVI, respectivamente.

Em geral, as amostras sinterizadas com ítria apresentam densidades médias superiores a 94% da densidade teórica do material. Exceções a este comportamento são obtidas para as amostras referentes aos ensaios 1 e 4 (de composições de aditivos 60-20Y e 40-40Y, respectivamente) em todas as condições de patamar intermediário e referentes ao ensaio 2 (composição de aditivos 20-60Y) sinterizadas a 1950°C/1h com patamares intermediários de 1500°C/30 minutos ou 1600°C/30 minutos. Como foram sinterizadas amostras de várias composições, é difícil discutir o efeito do patamar intermediário na densificação do material, pois não há uma tendência única. A introdução do patamar intermediário pode ter um efeito tanto positivo quanto negativo sobre a densificação do material, em função da composição de aditivos.

Quando o patamar intermediário utilizado não coincide com picos bem definidos na taxa de retração, cuja presença indica formação de fases secundárias, não há alteração significativa nos valores de densidade quando comparados com os resultados da sinterização realizada a 1950°C/1h sem patamar intermediário. Quando a temperatura do patamar intermediário foi próxima de regiões de formação de fases secundárias, a utilização dessa condição causou, em geral, uma diminuição nos valores de densidade (% da densidade teórica) obtidos.

Considerando-se os valores de perda de massa, observa-se que todas as amostras têm perda de massa, durante a sinterização inferior a 10%. A introdução de patamar intermediário causa um aumento na perda de massa de todas as amostras,

Tabela XXV: Valores de densidade (%da densidade teórica) das amostras sintetizadas com ítria a 1950°C e três diferentes condições de patamar intermediário

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	Sem patamar intermediário			Com patamar intermediário de 1500°C/1h			Com patamar intermediário de 1600°C/1h					
				Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Valores nominais	média	Desvio padrão	Valores nominais	média	Desvio padrão		
1	1	0	0	89,8726	90,8765	90,37	0,710	89,0582	90,1953	89,63	0,804	88,4499	88,8431	88,65	0,278
2	0	1	0	94,8675	96,6749	95,77	1,278	80,2955	82,4435	81,37	1,519	93,4135	92,9978	93,21	0,294
3	0	0	1	94,8015	94,5585	94,68	0,172	97,6613	96,8413	97,25	0,580	95,7885	96,9529	96,37	0,823
4	1/2	1/2	0	92,2523	92,0386	92,15	0,151	88,3402	87,9623	88,15	0,267	92,1065	91,7021	91,90	0,286
5	1/2	0	1/2	94,1623	94,1119	94,14	0,036	96,5067	96,519	96,51	0,009	94,0036	94,2594	94,13	0,181
6	0	1/2	1/2	94,8109	95,4626	95,14	0,461	95,4751	95,7019	95,59	0,160	93,5916	94,7364	94,16	0,809
7	1/3	1/3	1/3	95,2047	95,6606	95,43	0,322	94,9964	95,3066	95,15	0,219	94,4418	93,4059	93,92	0,732

Tabela XXVI: Valores de perda de massa (%) das amostras sinterizadas com ítria a 1950°C e três diferentes condições de patamar intermediário

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	Sem patamar intermediário			Com patamar intermediário de 1500°C/1h			Com patamar intermediário de 1600°C/1h					
				Valores nominais	média	Desvio padrão	Valores nominais	média	Desvio padrão	Valores nominais	média	Desvio padrão			
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄											
1	1	0	0	7,7235	7,7866	7,76	0,047	8,7853	9,2206	9,00	0,308	8,6517	8,2136	8,43	0,310
2	0	1	0	3,1728	3,6454	3,41	0,334	4,4041	4,1394	4,27	0,187	5,6072	5,1473	5,38	0,325
3	0	0	1	7,9008	7,8855	7,89	0,011	9,8199	9,5375	9,68	0,199	9,4408	9,0729	9,26	0,260
4	1/2	1/2	0	5,6242	5,3348	5,48	0,205	5,9432	6,3043	6,12	0,255	5,9613	5,9756	5,97	0,010
5	1/2	0	1/2	9,2139	8,6163	8,92	0,423	9,2497	9,4797	9,36	0,163	9,8977	9,3514	9,62	0,386
6	0	1/2	1/2	4,7092	4,4978	4,60	0,149	6,2163	6,3820	6,30	0,117	6,0225	6,6917	6,36	0,473
7	1/3	1/3	1/3	6,5610	6,3458	6,45	0,152	7,5022	7,4672	7,48	0,025	6,9810	8,4497	7,72	1,039

independente da temperatura (1500°C ou 1600°C por 30 minutos). As amostras com menores densidades não são as que apresentaram maiores perdas de massa, indicando que a provável volatilização de material não é o único fator responsável pela não densificação. Da mesma forma, algumas amostras com altas densidades apresentaram também altas perdas de massa, por exemplo, as referentes ao ensaio 5.

5.5.1.2 Análise das superfícies de resposta

Considerando os resultados de análise de variância, os modelos matemáticos escolhidos para descrever o comportamento das variáveis densidade e perda de massa das amostras sinterizadas com ítria nas três condições de patamar intermediário são apresentados na Tabela XXVII. Porém, quando se analisa o erro padrão correspondente para cada modelo, conclui-se que o modelo matemático do tipo cúbico especial é o mais adequado para descrever as variáveis, independente das condições de sinterização utilizadas no processamento do material.

A otimização dos resultados de densidade e perda de massa é feita considerando-se as superfícies de resposta geradas, em termos de pseudocomponentes, para cada condição de sinterização.

Tabela XXVII: Modelos matemáticos que descrevem o comportamento das variáveis densidade e perda de massa das amostras sinterizadas com ítria em função da temperatura de patamar intermediário, estabelecidos a partir dos resultados de análise de variância

	Sem patamar intermediário	Patamar intermediário 1500°C/30 minutos	Patamar intermediário 1600°C/30 minutos
Densidade	Quadrático	Cúbico especial	Quadrático
Perda de massa	Cúbico especial	Quadrático	Quadrático

Sinterização sem patamar intermediário

Considerando-se a superfície de resposta da densidade (Figura 63a), verifica-se que há uma região que maximiza esta variável (valores superiores a 94,89% dt). A superfície de resposta da perda de massa (Figura 63b) apresenta uma região que minimiza a perda de massa (com valores previstos inferiores a 4,33%), tendendo para a composição 20-60Y (ensaio 2). Sobrepondo-se as superfícies de respostas das duas variáveis, verifica-se a existência de uma região que, simultaneamente, é capaz de maximizar a densidade e minimizar a perda de massa (Figura 63c), tendendo para a composição do ensaio 2 (20-60Y).

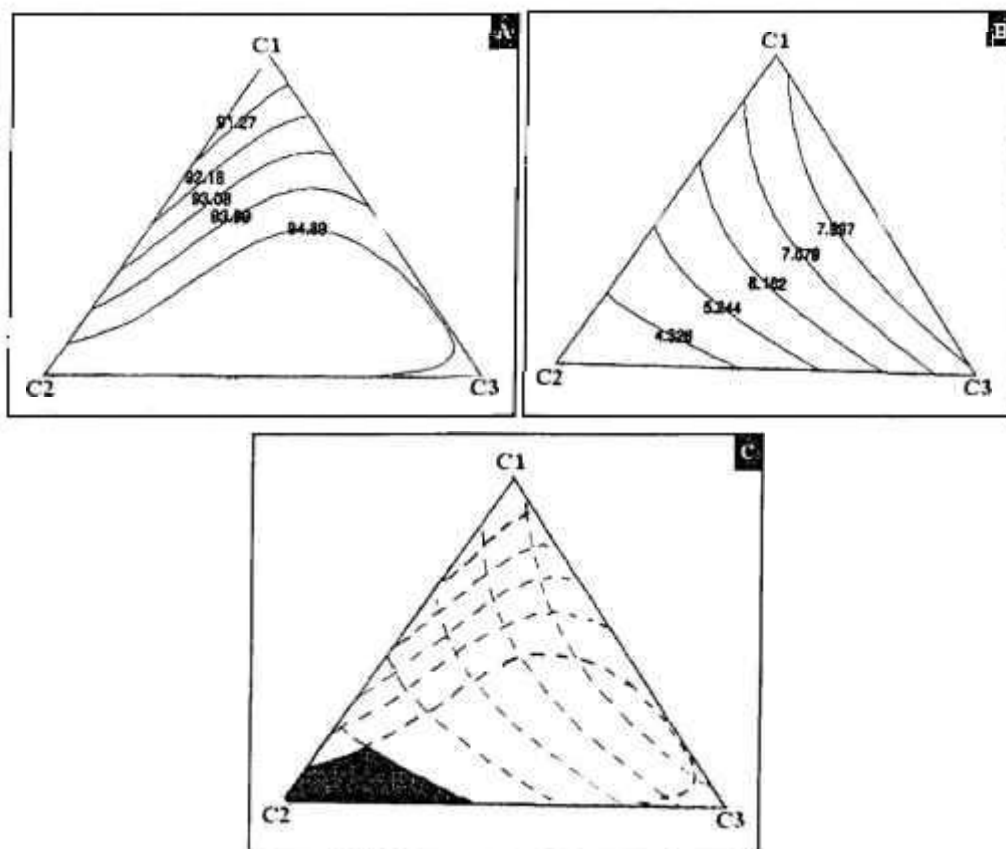


Figura 63: Superfícies de respostas em termos de pseudo-componentes, ajustadas segundo o modelo cúbico especial em relação às amostras sinterizadas com ítria sem patamar intermediário: a) densidade (% dt); b) perda de massa (%); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis estudadas. C1= ensaio 1 (60-20Y); C2 = ensaio 2 (20-60Y); C3 = ensaio 3 (20-20Y).

Patamar intermediário de 1500°C/30 minutos

A Figura 64 apresenta as superfícies de resposta para as amostras contendo ítria, sinterizadas com patamar intermediário de 1500°C/30 min. Densidades superiores a 95,34% dt tendem para a composição 20-20Y (Figura 64a) e perdas de massa inferiores a 5,172% tendem para a composição 20-60Y (Figura 64b). Com a sobreposição das superfícies de resposta das variáveis estudadas (Figura 64c), é possível observar a região otimizada, contendo densidades superiores a 95,34% da densidade teórica e perda de massa entre 6,074 e 6,975%.

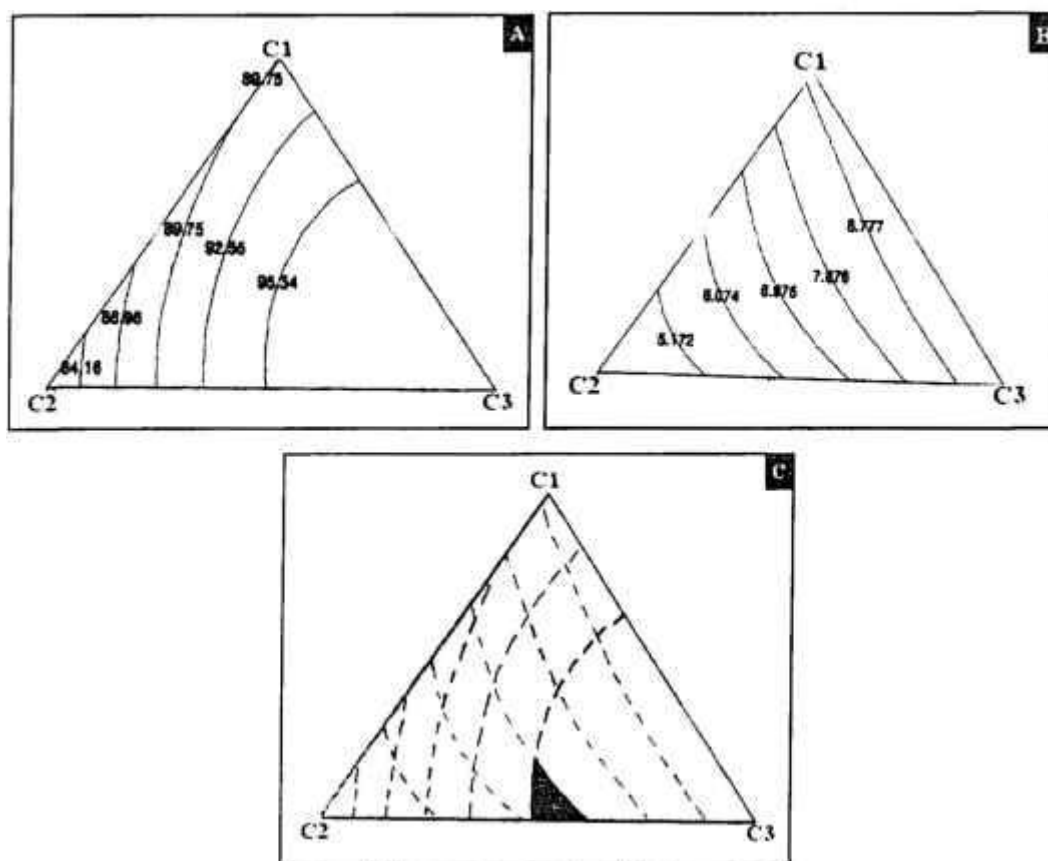


Figura 64: Superfícies de respostas em termos de pseudo-componentes, ajustadas segundo o modelo cúbico especial em relação às amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1500°C/30 min: a) densidade (% dt); b) perda de massa (%); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis estudadas. C1= ensaio 1 (60-20Y); C2 = ensaio 2 (20-60Y); C3 = ensaio 3 (20-20Y).

Patamar intermediário de 1600°C/30 minutos

A sinterização em temperatura de patamar intermediário mais elevada (1600°C/30 min) não altera o comportamento previsto (Figura 65 a e b), exceto pela menor densidade e maior perda de massa. Com a sobreposição das superfícies de resposta das variáveis estudadas (Figura 65c), é possível observar a região otimizada.

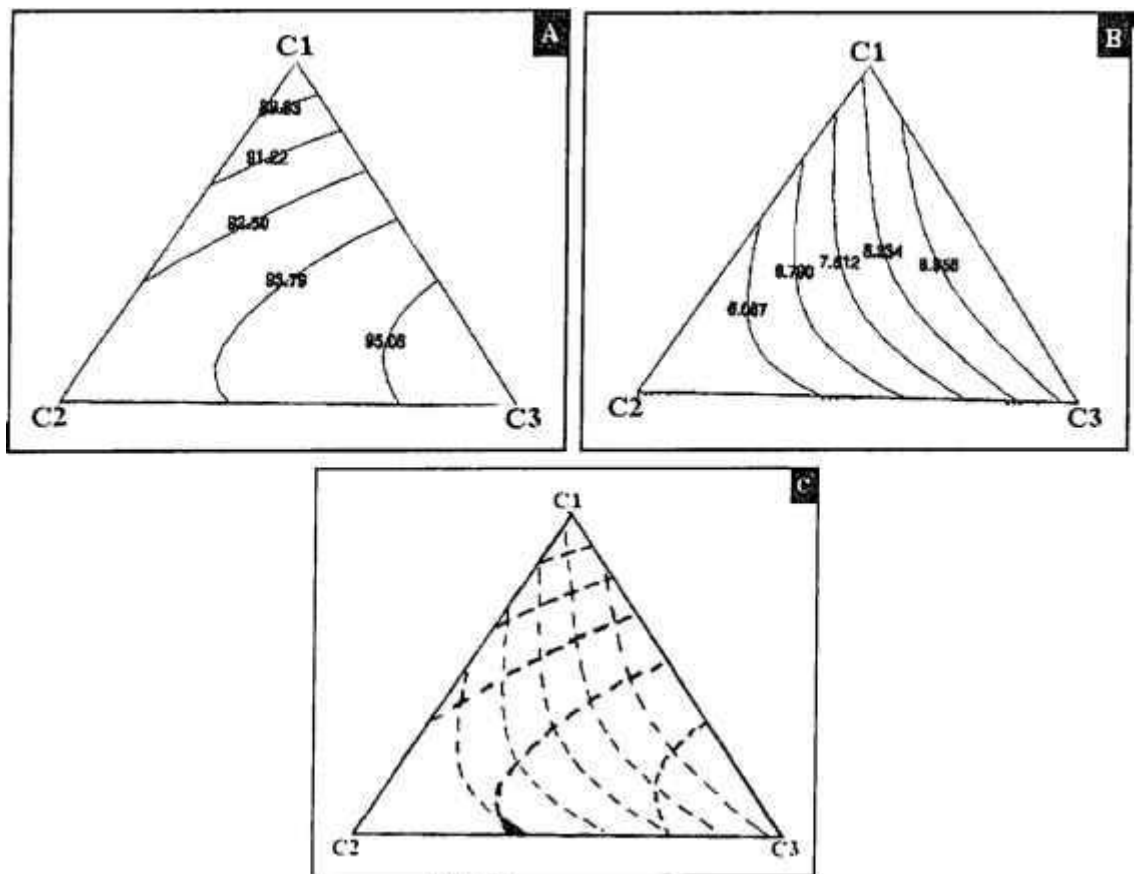


Figura 65: Superfícies de respostas em termos de pseudo-componentes, ajustadas segundo o modelo cúbico especial em relação às amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1600°C/30 min: a) densidade (% dt); b) perda de massa (%); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis estudadas. C1= ensaio 1 (60-20Y); C2 = ensaio 2 (20-60Y); C3 = ensaio 3 (20-20Y).

Comparando-se as superfícies de resposta obtidas para a variável densidade das amostras sinterizadas com ítria (Figuras 63 a 65), verifica-se que a utilização de patamar intermediário em duas temperaturas diferentes não provocou alterações significativas no comportamento da variável. Em todos os casos, a densidade tende a aumentar para a composição referente ao ensaio 3, cuja composição de aditivos é de 20-20Y.

Com relação as superfícies de resposta da variável perda de massa, verifica-se a mesma tendência de comportamento nas três condições de patamar intermediário, com

menores valores tendendo para a composição referente ao ensaio 2, cuja composição de aditivos é de 20-60Y. A região otimizada é deslocada para composições contendo uma maior razão entre os óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ quando um patamar intermediário de $1500^\circ\text{C}/30$ minutos é utilizado, situada na mesma razão de óxidos, quando a temperatura de patamar é elevada para 1600°C . As regiões otimizadas contém, em todas as condições de patamar intermediário, baixas quantidades de SiO_2 na composição dos aditivos, indicando que esse aditivo é prejudicial para a densificação do material em estudo.

5.5.2 Amostras sinterizadas com disprósia

5.5.2.1 Resultados obtidos

Os valores obtidos de densidade e perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia (em duplicata), relacionadas em termos de pseudocomponentes, são apresentados nas Tabelas XXVIII e XXIX, respectivamente.

As densidades das amostras com disprósia são comparativamente inferiores as das amostras sinterizadas com ítria, indicando que os aditivos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ são mais indicados do que os do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ quando utilizados em sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbeta de silício, nas condições experimentais estudadas. Em geral, as amostras sinterizadas com disprósia apresentam densidades superiores a 88,9% da densidade teórica do material, exceto em relação aos ensaios 1 e 4 nas três condições de patamar intermediário e do ensaio 2 com patamar intermediário de $1600^\circ\text{C}/30$ minutos. Espera-se comportamento similar ao obtido para a densidade das amostras sinterizadas com ítria, exceto pelos menores valores nominais. A introdução do patamar intermediário também não causa um efeito único nas densidades das amostras. Considerando-se a variável perda de massa, verifica-se que, em geral, a perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia são menores do que as observadas para as sinterizadas com ítria, exceto para aquelas referentes aos ensaios 4 e 5 (de composição de aditivos 40-40Dy e 40-20Dy) sem patamar intermediário e correspondentes ao ensaio 5 com patamar de $1500^\circ\text{C}/30$ minutos. A utilização de patamar intermediário em $1500^\circ\text{C}/30$ minutos diminui a perda de massa, que, em geral, aumenta com a temperatura de patamar de $1600^\circ\text{C}/30$ minutos. Com exceção da amostra do ensaio 5, todas as outras apresentaram perda de massa inferior a 7,6%.

Tabela XXVIII: Valores de densidade (%da densidade teórica) das amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C e três diferentes condições de patamar intermediário

Ensaio	Pseudocomponentes			Sem patamar intermediário			Com patamar intermediário de 1500°C/1h			Com patamar intermediário de 1600°C/1h					
	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Desvio padrão	Y ₃	Y ₄	Desvio padrão	Valores nominais	média	Desvio padrão	Valores nominais	média	Desvio padrão
1	1	0	0	81,5225	82,9229	82,22	0,990	84,6605	84,6921	84,68	0,022	84,0472	83,1613	83,60	0,626
2	0	1	0	87,5535	90,2354	88,89	1,896	89,2999	89,4372	89,37	0,097	82,6438	83,8303	83,24	0,839
3	0	0	1	92,9344	93,4033	93,17	0,331	90,7465	90,6118	90,68	0,095	94,5062	93,9316	94,22	0,406
4	1/2	1/2	0	80,5597	82,9229	81,74	1,671	80,3717	86,4738	83,42	4,315	82,0133	81,8015	81,91	0,149
5	1/2	0	1/2	90,9724	87,1681	89,07	2,690	90,3009	90,2816	90,29	0,014	91,5772	91,6238	91,60	0,033
6	0	1/2	1/2	90,9719	91,1940	91,08	0,157	92,1002	91,7778	91,94	0,228	90,5448	91,0449	90,79	0,354
7	1/3	1/3	1/3	90,3034	90,6671	90,49	0,257	90,3282	90,3377	90,33	0,007	90,1592	90,8305	90,49	0,475

5.5.2.2 Análise das superfícies de resposta

As análises de variância referentes às amostras sinterizadas com disprósia indicam que os modelos apresentados na Tabela XXX são os que melhor descrevem o comportamento da densidade e perda de massa para as amostras sinterizadas com disprósia nas três condições de patamar intermediário. Porém, quando se analisa o erro padrão correspondente para cada modelo, conclui-se que o modelo matemático do tipo cúbico especial é o mais adequado para descrever as variáveis, independente das condições de sinterização utilizadas no processamento do material.

A otimização dos resultados das amostras sinterizadas com disprósia também é apresentada para cada condição de sinterização.

Tabela XXX : Modelos matemáticos escolhidos para as variáveis densidade e perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia nas três condições de patamar intermediário, considerando os resultados de análise de variância

	Sem patamar intermediário	Patamar intermediário 1500°C/30 minutos	Patamar intermediário 1600°C/30 minutos
Densidade	Linear	Linear	Cúbico especial
Perda de massa	Cúbico especial	Cúbico especial	Cúbico especial

Sem patamar intermediário

A Figura 66 apresenta as superfícies de resposta das variáveis densidade e perda de massa, bem como a sobreposição das superfícies otimizando as duas variáveis. Os valores de densidade superiores a 91,26% dt tendem para a composição 20-20Dy (ensaio 3, Figura 66a). Menores perdas de massa, (inferiores a 3,574%) tendem para a composição 20-60Dy (ensaio 2, Figura 66b). A sobreposição das superfícies de resposta (Figura 66c) indica que a região otimizada tem densidades acima de 91,26 %dt e perdas de massa entre 3,574 e 5,589%, com baixos teores de sílica adicionada.

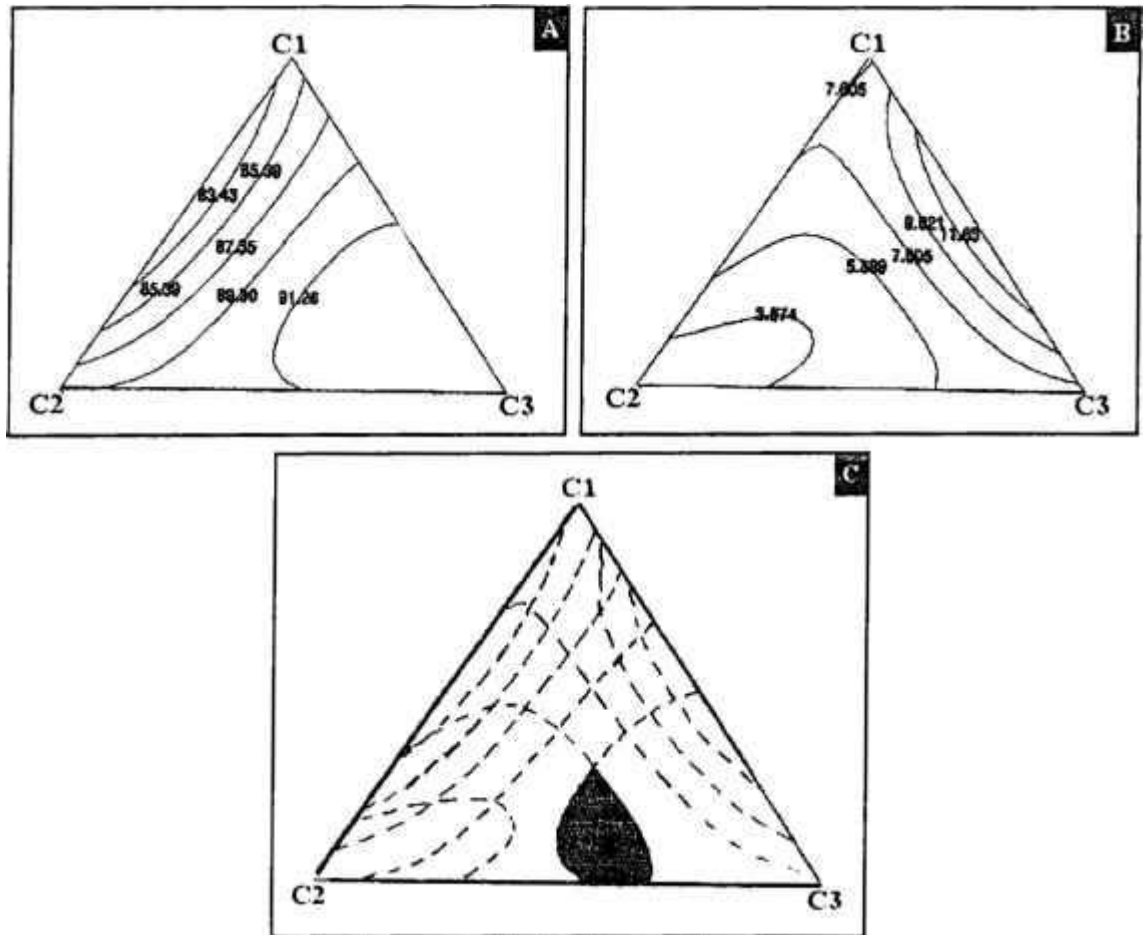


Figura 66: : Superfícies de respostas em termos de pseudo-componentes, ajustadas segundo o modelo cúbico especial em relação as amostras sinterizadas com disprósia sem patamar intermediário: a) densidade (% dt); b) perda de massa (%); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis estudadas. C1= ensaio 1 (60-20Dy); C2 = ensaio 2 (20-60Dy); C3 = ensaio 3 (20-20Dy).

Com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos

As superfícies de resposta para as amostras contendo disprósia sinterizadas com patamar intermediário de 1500°C/30 min, indicam que os maiores valores de densidades (acima de 90,57% dt) tendem para a composição 20-20Dy (Figura 67a) e menores perdas de massa (abaixo de 2,84%) tendem para a composição 20-60Dy (Figura 67b). Há uma região de composições (Figura 67c), onde se prevê a mínima perda de massa com máximos valores de densidade.

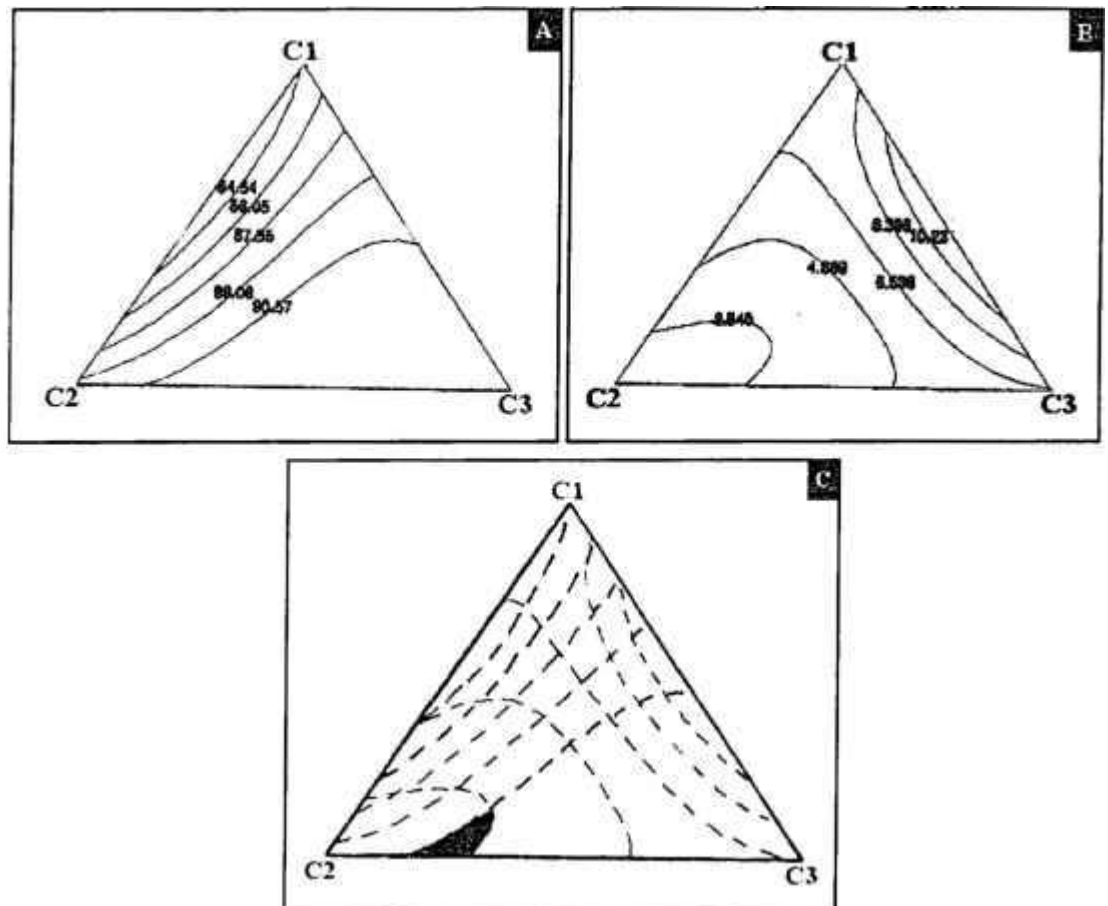


Figura 67: Superfícies de respostas em termos de pseudo-componentes, ajustadas segundo o modelo cúbico especial em relação às amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1500°C/30 min: a) densidade (% dt); b) perda de massa (%); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis estudadas. C1= ensaio 1 (60-20Dy); C2 = ensaio 2 (20-60Dy); C3 = ensaio 3 (20-20Dy).

Com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos

Para as amostras sinterizadas com temperatura intermediária mais elevada, as superfícies de resposta indicam regiões com valores acima de 92,16% da densidade teórica tendendo para a composição 20-60Dy (Figura 68a) e perdas de massa inferiores a 3,599% tendendo para a composição 20-20Dy (Figura 68b). É possível otimizar as composições obtendo-se máximas densidades, porém com um aumento da perda de massa (4,58 e 5,561%), como é mostrado na sobreposição das duas superfícies de resposta (Figura 68c).

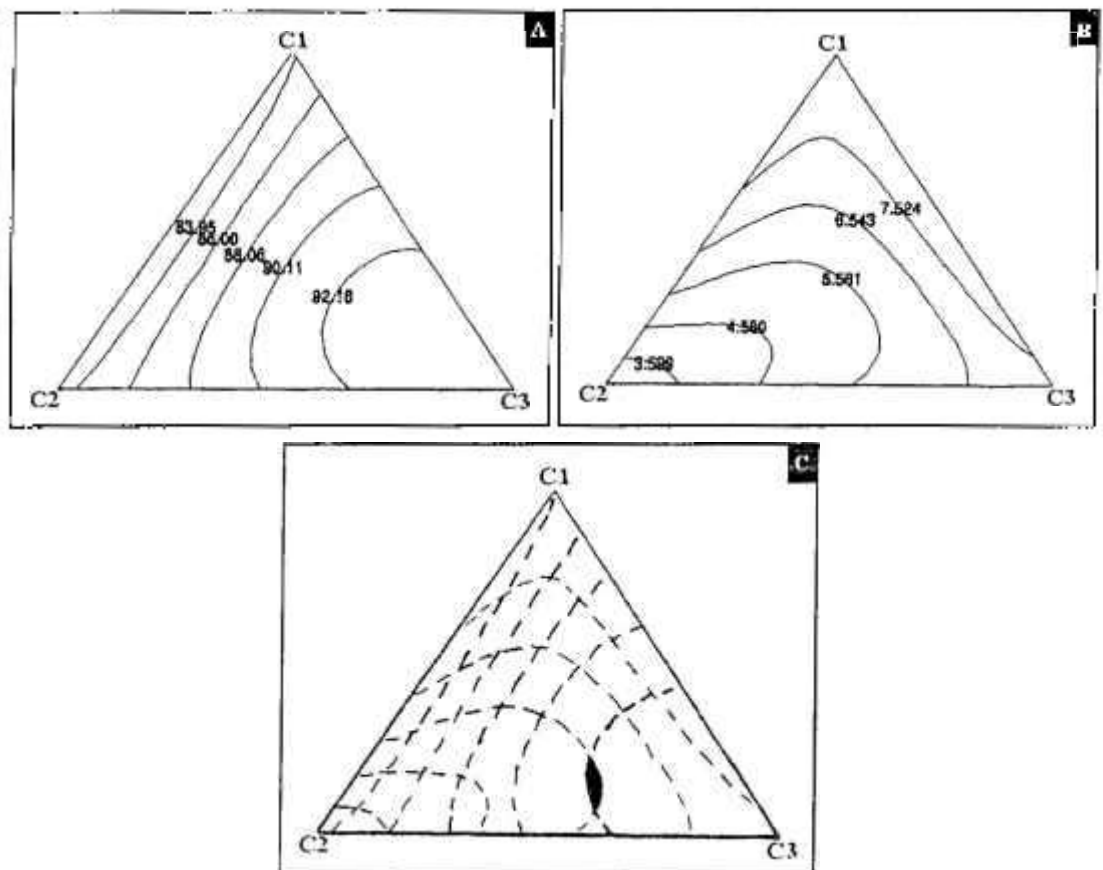


Figura 68: Superfícies de respostas em termos de pseudo-componentes, ajustadas segundo o modelo cúbico especial em relação às amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1600°C/30 min: a) densidade (% dt); b) perda de massa (%); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis estudadas. C1= ensaio 1 (60-20Dy); C2 = ensaio 2 (20-60Dy); C3 = ensaio 3 (20-20Dy).

Considerando-se as superfícies de resposta correspondentes às variáveis densidade e perda de massa, verifica-se a mesma tendência de comportamento observada para as amostras sinterizadas com ítria: maiores densidades tendendo para a composição referente ao ensaio 3 e menores perda de massa tendendo para a composição referente ao

ensaio 2. A região otimizada tem também baixa quantidade de sílica adicionada à composição dos aditivos de sinterização.

5.5.3 Discussão geral

Os resultados de densidade obtidos para as amostras sinterizadas com ítria ou disprósia nas várias condições de patamar intermediário podem ser explicados considerando-se a discussão realizada em relação à caracterização das fases secundárias. As amostras de composições 60-20RE, 40-40Dy e 40-20Dy (ensaios 1, 4 e 5, respectivamente), localizadas na região de formação de vidros, apresentam densidades (expressas em porcentagem da densidade teórica) inferiores quando comparadas com as outras amostras, indicando que a composição que permite a formação de algumas fases secundárias cristalinas, tais como $RE_4Al_2O_9$, favorecem a obtenção de material com altas densidades.

As amostras de composições 20-60RE, 40-40Y e 20-40Y (ensaios 2, 4 e 6 respectivamente) também apresentaram baixas densidades, provavelmente devido à cristalização de fases à base de silicato de terras raras. Este fato está de acordo com a caracterização das fases secundárias por microscopia eletrônica de transmissão, onde foi discutido que a fase $Y_2Si_2O_7$ dificulta a densificação de cerâmicas à base de carbetos de silício.

Utilizando-se as equações de transformação de fase de acordo com o diagrama de equilíbrio ternário (item 5.4.1), os silicatos estão previstos até 1700°C e 1820°C para as amostras de composição 20-60RE (RE = Y, Dy, respectivamente). Para as amostras de composições 40-40Y e 20-40Y, a existência de silicatos é prevista até 1620°C e 1600°C, respectivamente. Nestas composições, os silicatos são estáveis a altas temperaturas, já que em todas as outras composições estudadas, a existência de silicatos é restrita a temperaturas mais baixas. Provavelmente a composição 20-60Y tem uma maior quantidade de silicatos, o que justifica a densificação ocorrida durante o patamar final de 1950°C/1h (Figura 53b). Este fato indica que o líquido suficiente para a densificação do material só se forma em altas temperaturas.

Com a presença dos silicatos, a densidade teórica do material deve ser maior do que a utilizada, calculada pela regra das misturas (considerando-se apenas o carbetos de silício e a formação de óxidos puros). Isto faz com que a densidade relativa do material

seja mais baixa do que a calculada nesta região, fato este que desloca a região otimizada em direção à região do diagrama de equilíbrio, em termos de pseudo-componentes, mais rica em ítria, ou seja, onde estão presentes as composições relativas aos ensaios 2, 4 e 6. Esta observação altera os resultados finais, prevendo-se que as amostras correspondentes aos ensaios 3 e 7 (de composições 20-20RE e 33-33RE, respectivamente) apresentem as melhores densidades, uma vez que a influência das fases secundárias ricas em terras raras no cálculo da densidade teórica é menos acentuada.

5.6 Microestrutura

A microestrutura do material sinterizado foi observada em microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão. As observações em microscópio eletrônico de varredura foram feitas em amostras polidas e em amostras polidas e atacadas por plasma. O objetivo deste estudo é o de verificar a distribuição da fase secundária, bem como a morfologia e distribuição de tamanho dos grãos de carbetto de silício.

Uma amostra foi selecionada para ser analisada por microscopia eletrônica de transmissão, para que detalhes microestruturais pudessem ser observados. Estes detalhes envolvem a identificação das fases secundárias formadas, em termos de composição e de localização em relação aos grãos de carbetto de silício, identificação de diversos politipos de carbetto de silício e observação da transformação β - α -SiC dentro de um único grão de carbetto de silício.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão apresentados neste capítulo referem-se à microestrutura geral de cerâmicas à base de carbetto de silício.

5.6.1 Observações em microscópio eletrônico de varredura

A maior parte das amostras sinterizadas com ítria e com disprósia nas três condições de patamar intermediário foram observadas em microscópio eletrônico de varredura após polimento e após ataque por plasma. O objetivo destas observações é o de caracterizar a microestrutura de cerâmicas à base de carbetto de silício sinterizadas com aditivos óxidos formadores de fase líquida. Os resultados são discutidos de acordo com o óxido de terra rara utilizado como aditivo de sinterização.

5.6.1.1 Amostras sinterizadas com ítria

As Figuras 69 a 71 apresentam micrografias eletrônicas de varredura de secções longitudinais de amostras polidas sinterizadas com ítria a 1950°C/1h sem patamar intermediário, com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos e com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos, respectivamente.

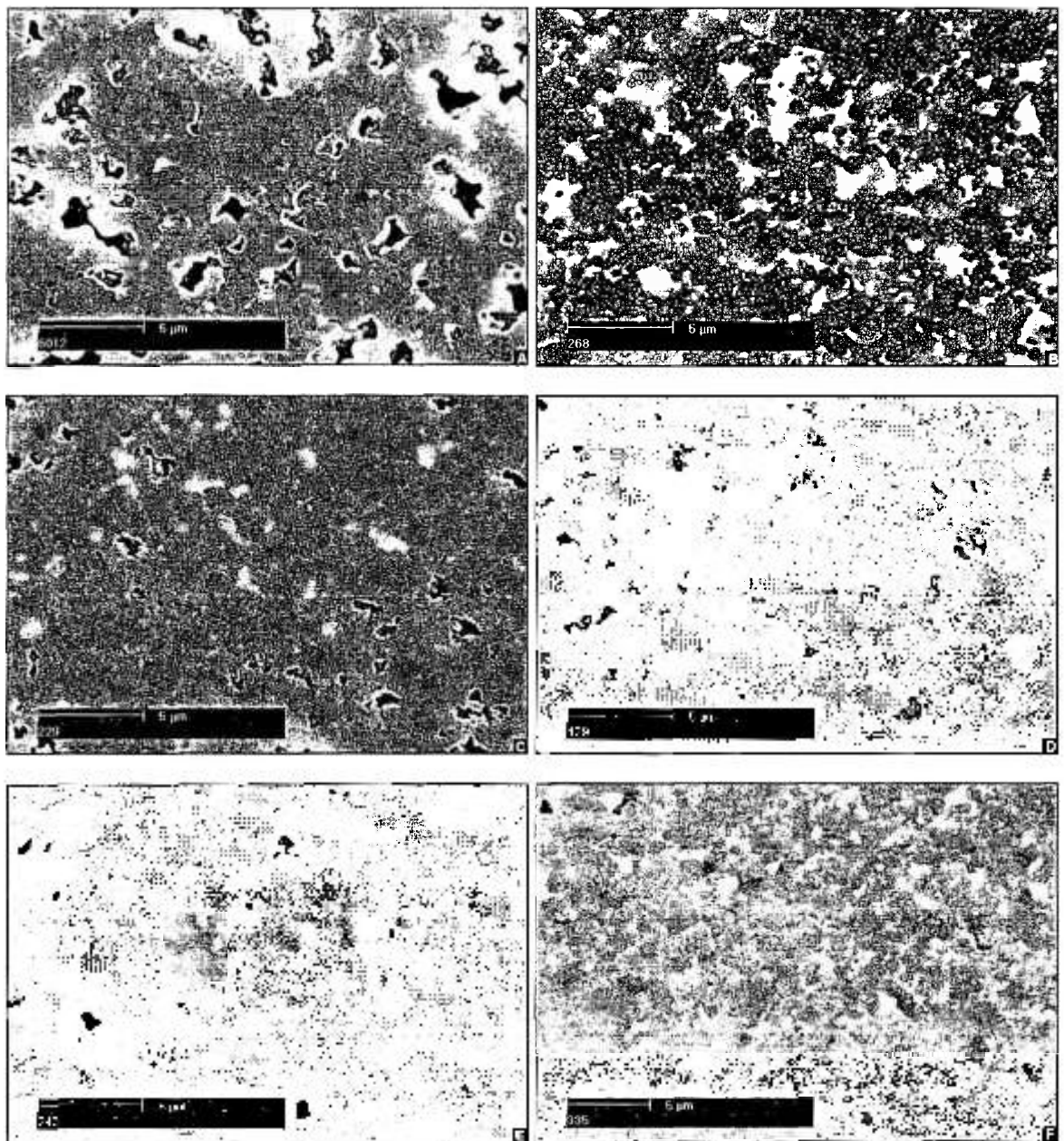


Figura 69: Micrografias eletrônicas de varredura de secção longitudinal de amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h sem patamar intermediário, após polimento: a) 60-20Y; b) 20-60Y; c) 20-20Y; d) 40-20Y; e) 20-40Y; f) 33-33Y

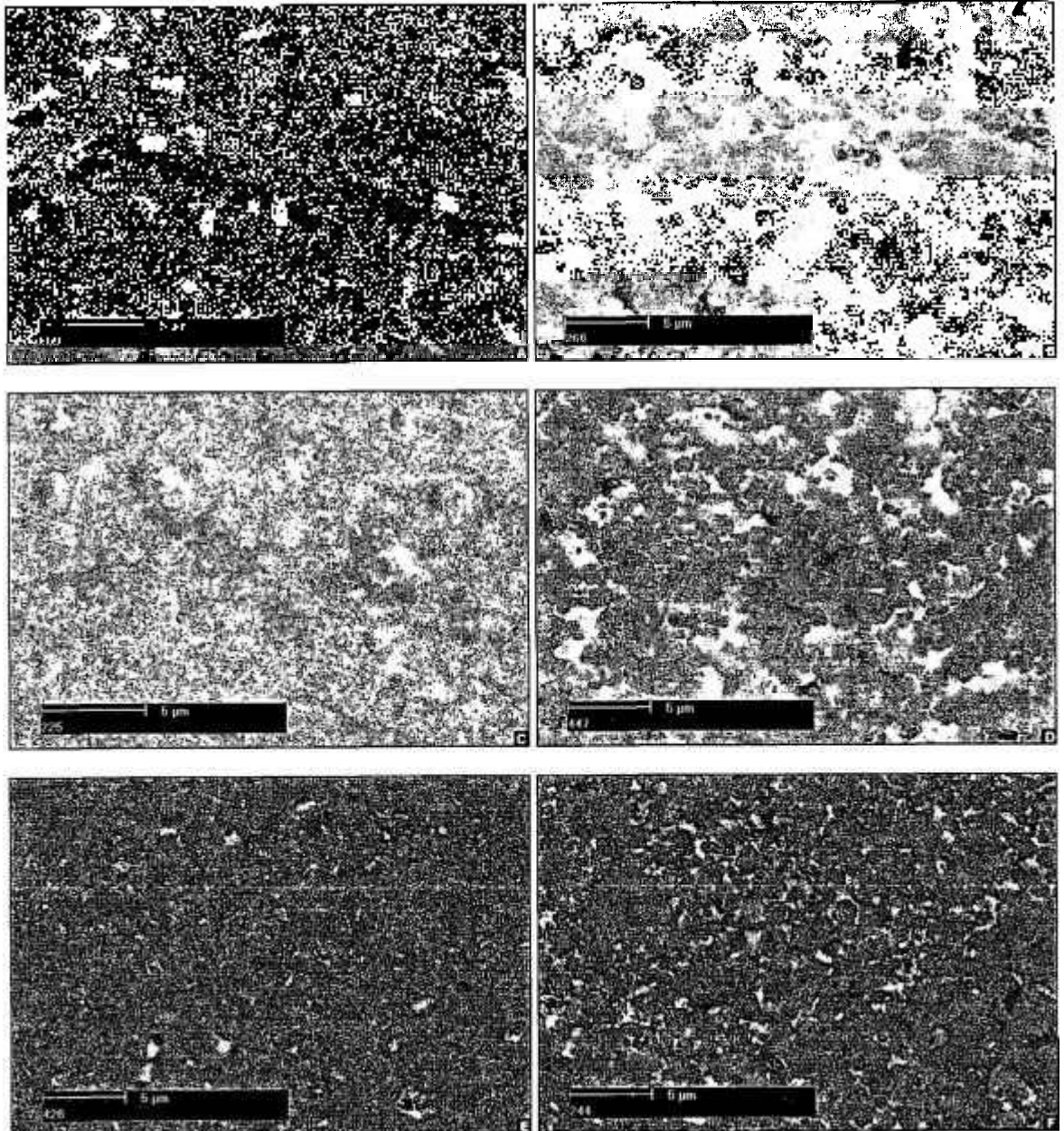


Figura 70: Micrografias eletrônicas de varredura de secção longitudinal de amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos, após polimento: a) 60-20Y; b) 20-60Y; c) 20-20Y; d) 40-40Y; e) 40-20Y; f) 20-40Y

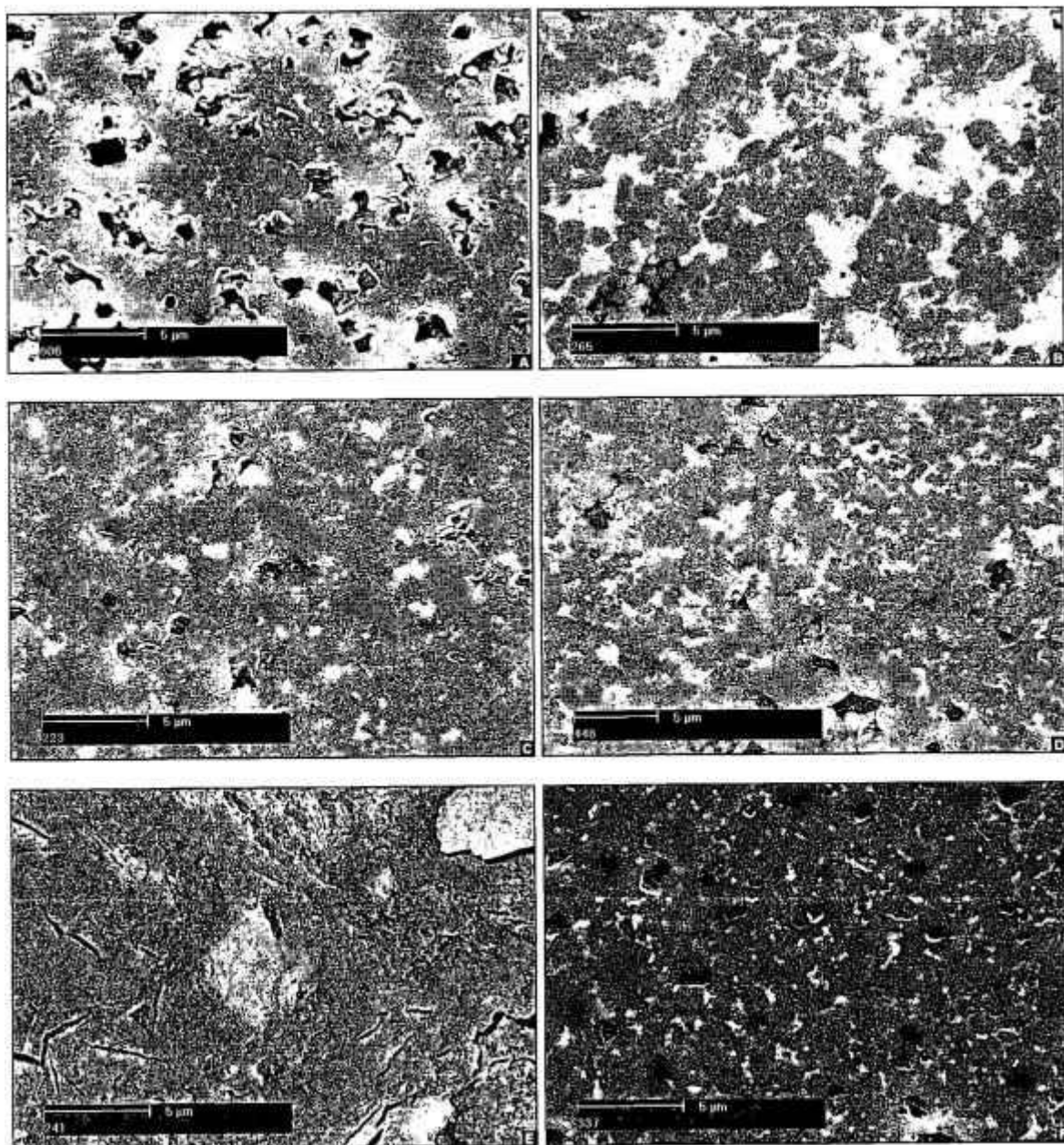


Figura 71: Micrografias eletrônicas de varredura de secção longitudinal de amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos, após polimento: a) 60-20Y; b) 20-60Y; c) 20-20Y; d) 40-40Y; e) 20-40Y; f) 33-33Y

A fase secundária presente nos contornos de grãos e pontos triplos está bem distribuída em todas as condições de sinterização, indicando, na maioria das amostras, a boa homogeneidade da mistura.

A amostra de composição 60-20Y (ensaio 1) apresenta grande quantidade de poros, independentemente da temperatura de patamar utilizada na sinterização, o que está de acordo com os resultados de densidade obtidos (Tabela XXV).

As amostras de composições 20-60Y (ensaio 2) sinterizadas a 1950°C/1h apresentam microestrutura diferente daquelas outras amostras, tendo grandes regiões com fases secundárias, identificadas por difração de raios X. Se os resultados de densidade das amostras sinterizadas forem analisados isoladamente, apenas a condição de tratamento térmico com temperatura de patamar de 1500°C/30 minutos seria considerada prejudicial. No entanto, pode-se observar uma grande quantidade de fases secundárias no material, alterando a microestrutura desejada.

A amostra de composição 40-40Y (ensaio 4), sinterizada com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos também apresenta grandes regiões com fases secundárias, responsáveis por diminuir a densidade do material. A amostra de composição 20-40Y (ensaio 6), sinterizada a 1600°C/30 minutos apresenta uma secção longitudinal rugosa e não homogênea após o polimento.

As Figuras 72 a 74 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura de secções longitudinais de amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h, após ataque por plasma, sem patamar intermediário e com patamares intermediários de 1500°C/30 minutos e 1600°C/30 minutos, respectivamente. As Figuras 75 a 77 apresentam as correspondentes distribuições de tamanho de grão de carbetto de silício.

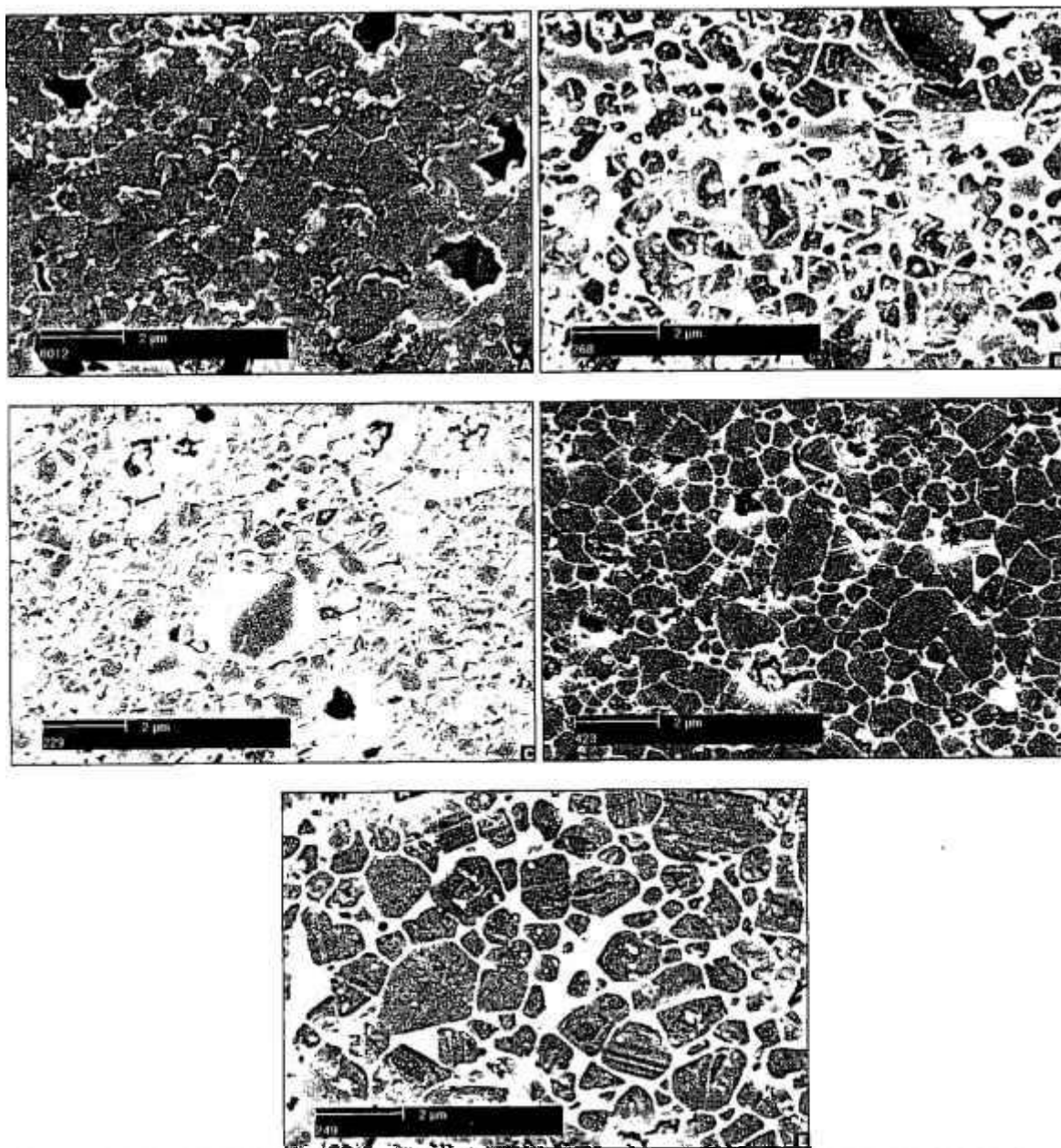


Figura 72: Micrografias eletrônicas de varredura de secção longitudinal de amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h sem patamar intermediário, após ataque por plasma: a) 60-20Y; b) 20-60Y; c) 20-20Y; d) 40-20Y; e) 20-40Y

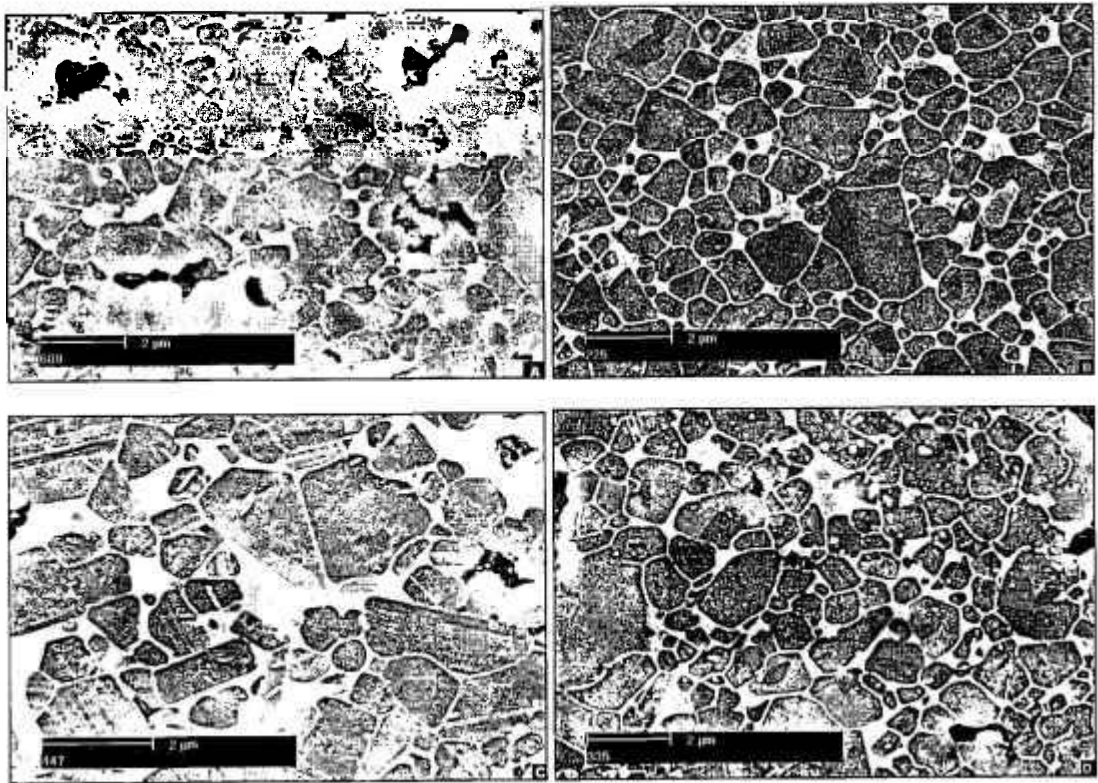


Figura 73: Micrografias eletrônicas de varredura de secção longitudinal de amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos, após ataque por plasma: a) 60-20Y; b) 20-20Y; c) 40-40Y; d) 33-33Y

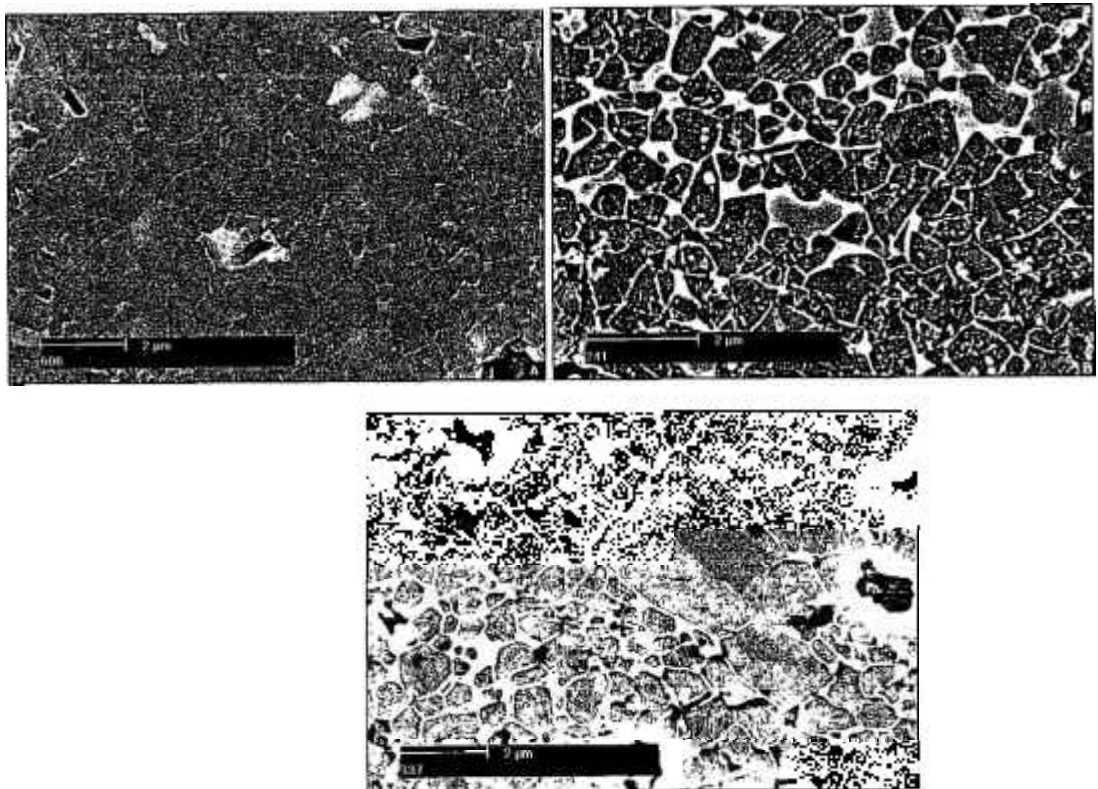


Figura 74: Micrografias eletrônicas de varredura de secção longitudinal de amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos, após ataque por plasma: a) 60-20Y; b) 20-40Y; c) 33-33Y

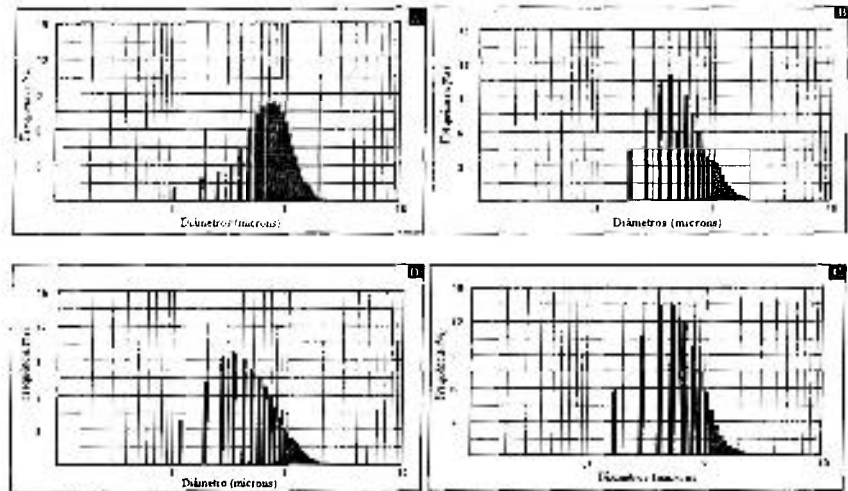


Figura 75: Histogramas de distribuição de tamanho de grão para as amostras sinterizadas com ítria, sem patamar intermediário: a) 60-20Y; b) 20-60Y; c) 20-20Y; d) 20-40Y

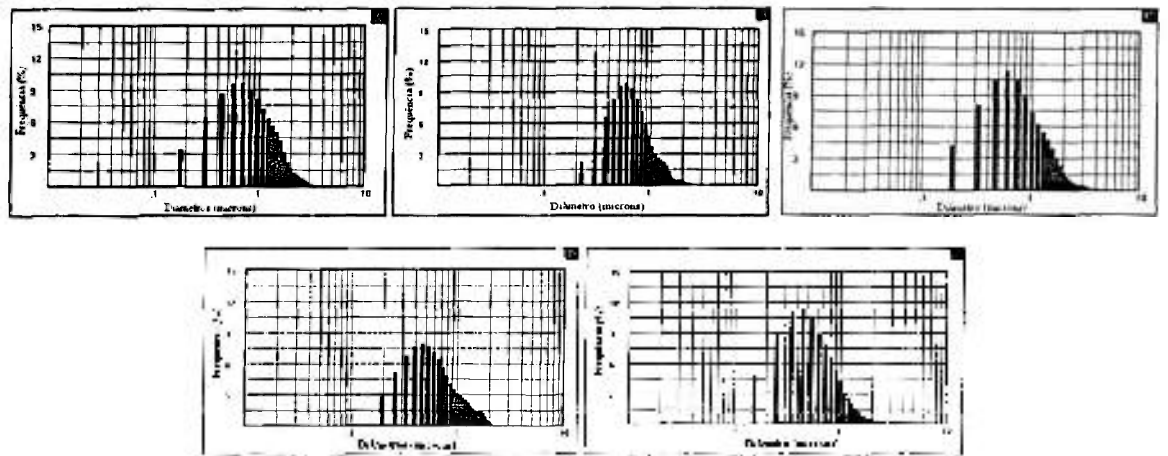


Figura 76: Histogramas de distribuição de tamanho de grão para as amostras sinterizadas com ítria, com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos: a) 60-20Y; b) 20-60Y; c) 20-20Y; d) 40-40Y; e) 33-33Y

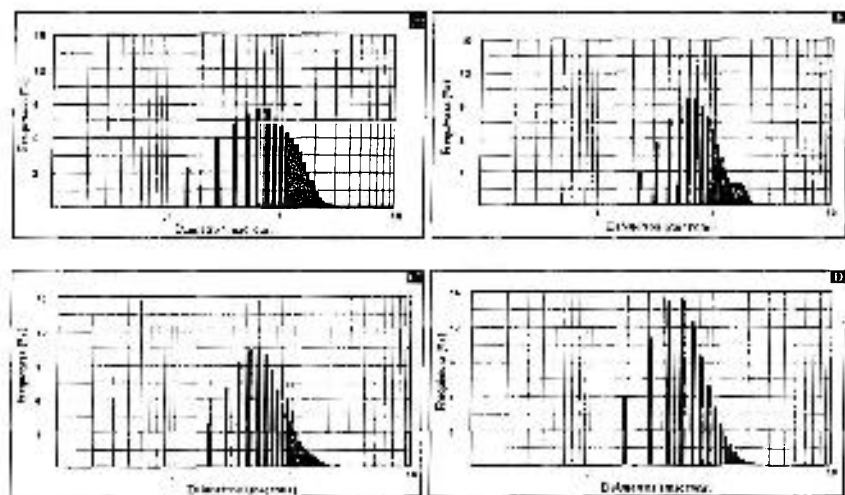


Figura 77: Histogramas de distribuição de tamanho de grão para as amostras sinterizadas com ítria, com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos: a) 60-20Y; b) 40-40Y; c) 20-40Y; d) 33-33Y

Alguns resultados referentes aos parâmetros microestruturais das amostras sinterizadas com ítria e atacadas por plasma, nas diferentes condições de patamar intermediário, são apresentados na Tabela XXXI.

Considerando-se as amostras sinterizadas com ítria sem patamar intermediário, pode-se observar que, apesar de a microestrutura ser diferente de acordo com a composição, todas as amostras apresentam distribuição de tamanho de grão de carbeto de silício aproximadamente normal (Figura 75), com exceção da amostra de composição 1 (60-20Y), cuja distribuição é unimodal a esquerda (Figura 75a). Esta amostra não está tão bem atacada (Figura 72a), fato este que dificulta a definição dos grãos de carbeto de silício. Como consequência, a distribuição de tamanho de grãos é mais aberta e os grãos de carbeto de silício desta amostra têm maior diâmetro médio. A distribuição de tamanho de partículas da amostra de composição 6 (20-40Y) é ligeiramente mais aberta do que a das outras amostras, porém todas apresentam tamanho médio de grãos de carbeto de silício semelhante.

Tabela XXXI: Parâmetros microestruturais das amostras sinterizadas com ítria

Composição	Ensaio	Temperatura de patamar intermediário	Diâmetro médio	total de elementos processados	Intercepto médio
60-20Y	E1	sem	$0,80 \pm 0,37$	396	0,82
20-60Y	E2	sem	$0,56 \pm 0,34$	329	0,67
20-20Y	E3	sem	$0,56 \pm 0,37$	1148	0,75
20-40Y	E6	sem	$0,54 \pm 0,37$	417	0,68
60-20Y	E1	1500°C/30 min	$0,89 \pm 0,59$	508	1,11
20-60Y	E2	1500°C/30 min	$0,72 \pm 0,38$	274	0,78
20-20Y	E3	1500°C/30 min	$0,87 \pm 0,63$	786	1,15
40-40Y	E4	1500°C/30 min	$0,71 \pm 0,43$	228	0,78
33-33Y	E7	1500°C/30 min	$0,57 \pm 0,39$	437	0,74
60-20Y	E1	1600°C/30 min	$0,86 \pm 0,57$	327	1,08
40-40Y	E4	1600°C/30 min	$0,77 \pm 0,43$	328	0,87
20-40Y	E6	1600°C/30 min	$0,59 \pm 0,35$	233	0,69
33-33Y	E7	1600°C/30 min	$0,58 \pm 0,39$	564	0,79

A amostra de composição 20-60Y (Ensaio2), sinterizada a 1950°C/1h sem patamar intermediário, pode-se notar a fase secundária molhando os grãos de carbeto de silício (Figura 72b). Comportamento semelhante para as outras amostras de mesma composição sinterizadas em diferentes condições de patamar intermediário, foi observado.

As amostras sinterizadas com patamar intermediário apresentam distribuição de tamanho de partícula aproximadamente normal (Figuras 76 e 77). A utilização de patamar intermediário de 1500°C/30 minutos causa um aumento do tamanho médio de grão de carbeto de silício em todas as amostras estudadas, fato também observado a partir das micrografias apresentadas (Figura 73). As amostras de composição 20-40Y e 33-33Y (Ensaio 6 e 7, respectivamente) apresentam, em geral, menor tamanho médio de grãos de carbeto de silício quando comparadas com amostras de outras composições sinterizadas nas mesmas condições, apesar da semelhante distribuição de tamanho de grão. O patamar intermediário de 1600°C/30 minutos parece não interferir no tamanho médio dos grãos de carbeto de silício em relação ao patamar em uma temperatura inferior. Semelhante distribuição de tamanho de grão pôde ser observada (Figura 77).

Boas condições de ataque por plasma das amostras revelaram a estrutura “core rim” nos grãos de carbeto de silício, os quais apresentaram uma estrutura mais escura no centro, resultado da nucleação heterogênea que ocorre durante a sinterização. Esta estrutura foi observada em alguns artigos da literatura¹³⁷⁻¹³⁹, comprovando que a sinterização do carbeto de silício com aditivos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ocorre via fase líquida.

5.6.1.2 Amostras sinterizadas com disprósia

A microestrutura típica de secções longitudinais de amostras polidas, sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h, com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos e com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos, é apresentada nas Figuras 78 e 79, respectivamente. A baixa densidade das amostras sinterizadas com disprósia é confirmada pela alta porosidade observada nas micrografias, sobretudo nas amostras de composições 60-20Dy e 40-40Dy (Ensaio 1 e 4, respectivamente).

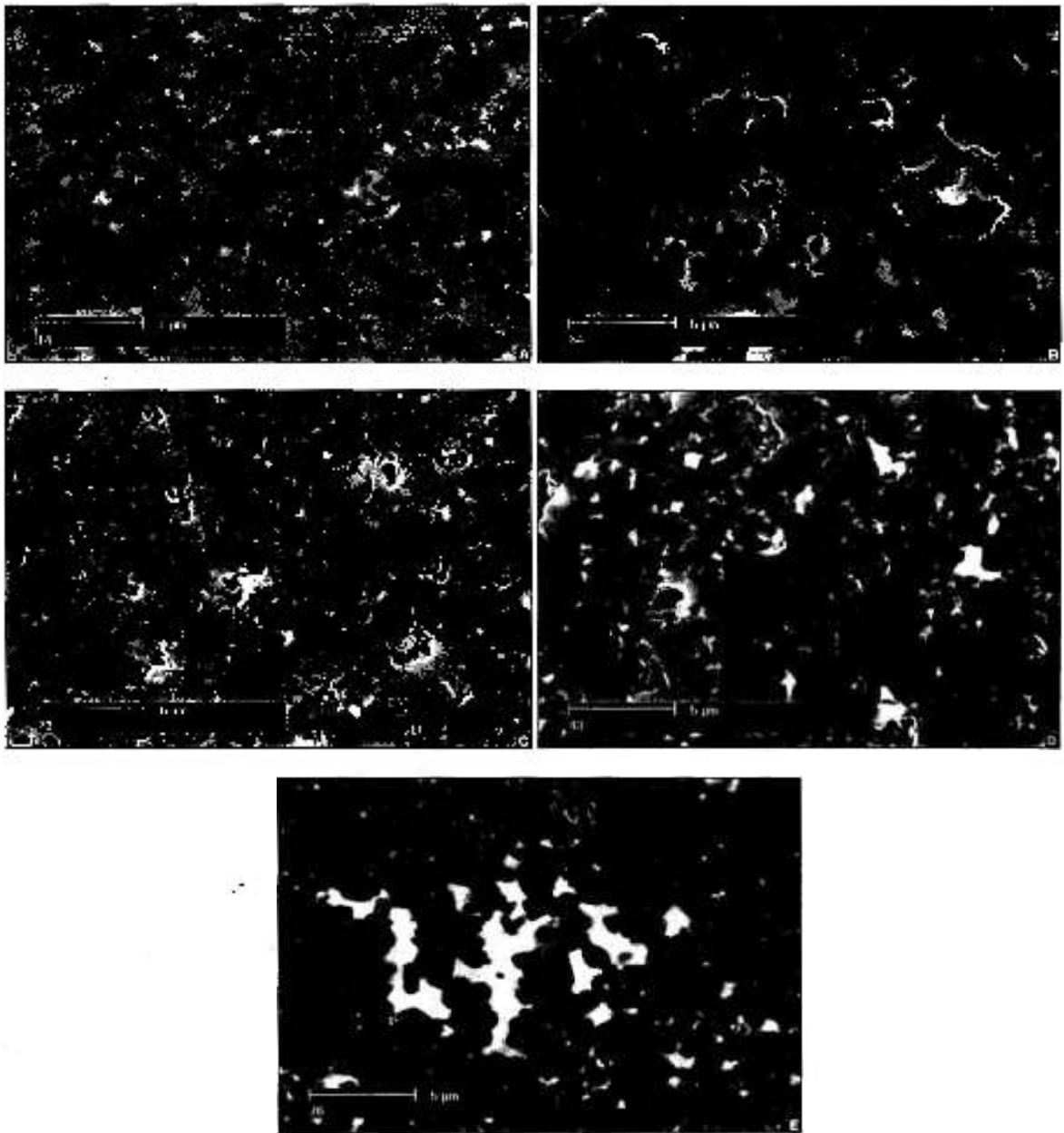


Figura 78: Micrografias eletrônicas de varredura de secção longitudinal de amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos, após polimento: a) 60-20Dy; b) 40-40Dy; c) 40-20Dy; d) 20-40Dy; e) 33-33Dy

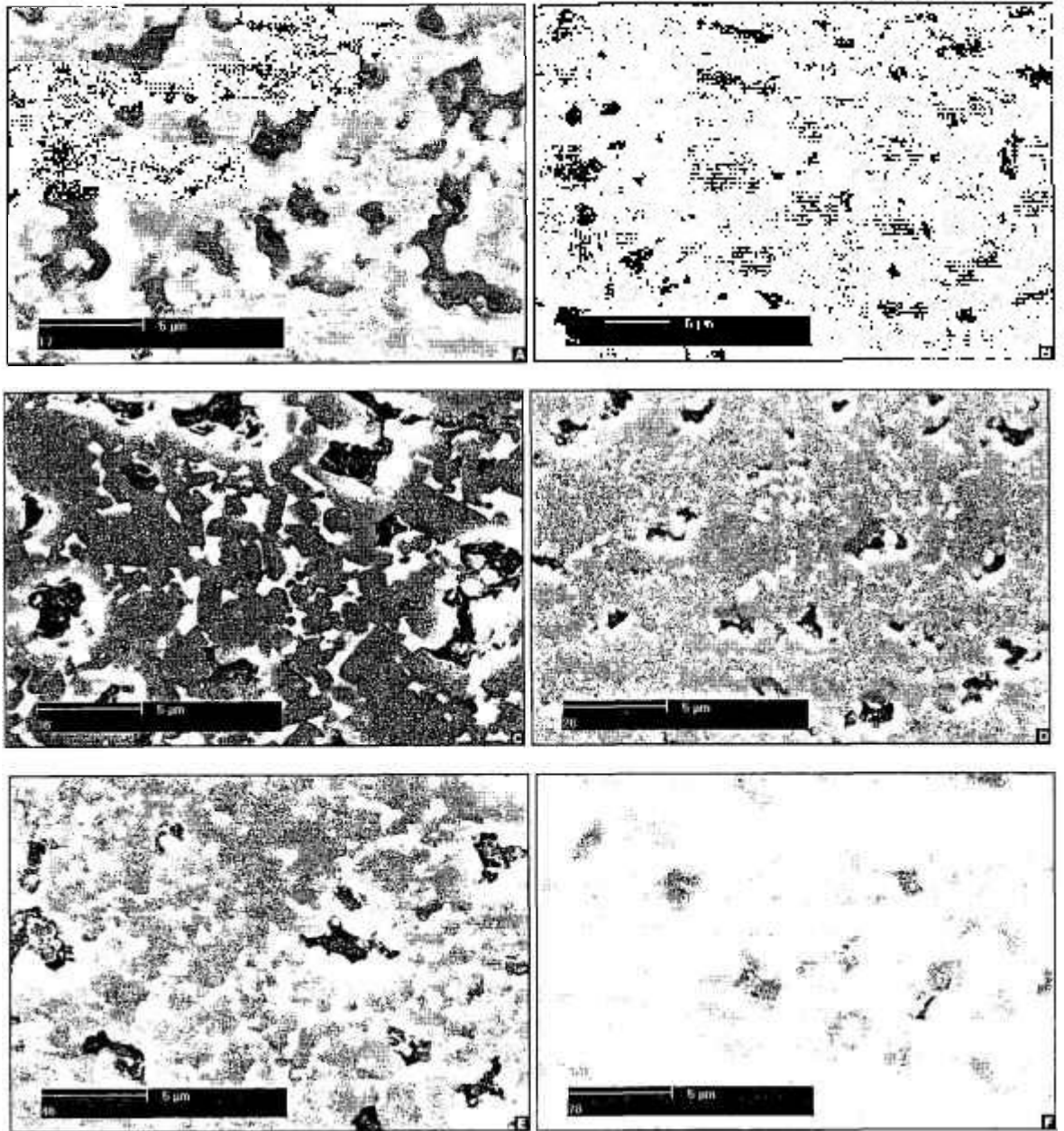


Figura 79: Micrografias eletrônicas de varredura de seção longitudinal de amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos, após polimento: a) 60-20Dy; b) 20-60Dy; c) 40-40Dy; d) 40-20Dy; e) 20-40Dy; f) 33-33Dy

A Figura 80 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura de seções longitudinais de amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h sem patamar intermediário, cujas superfícies foram atacadas. Pode-se observar a morfologia dos grãos de carbeto de silício, a alta porosidade e a presença de maclas em algumas amostras. As correspondentes distribuições de tamanho de grão para estas amostras são apresentadas na Figura 81.

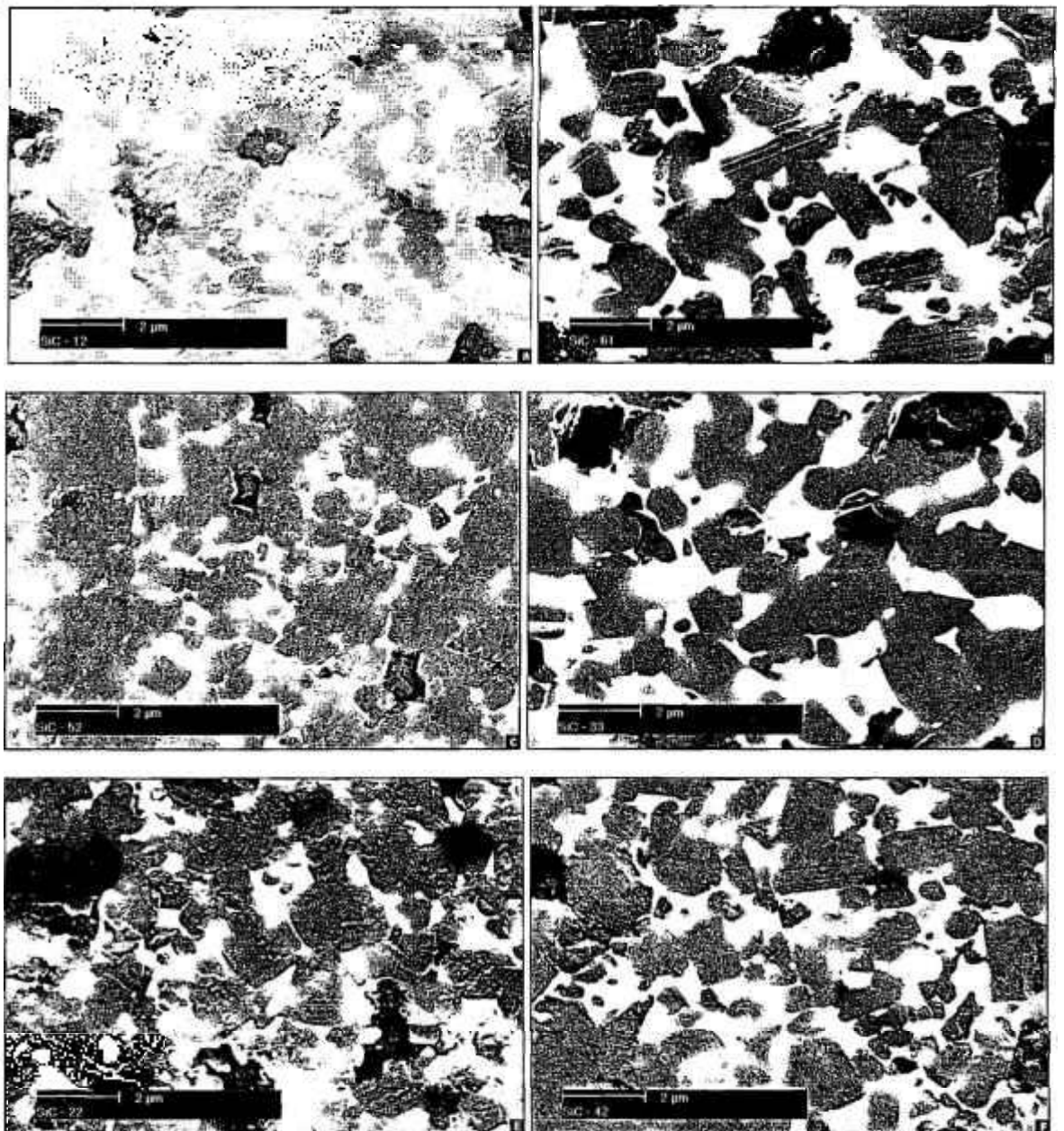


Figura 80: Micrografias eletrônicas de varredura de secção longitudinal de amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h sem patamar intermediário, após ataque por plasma: a) 60-20Dy; b) 20-60Dy; c) 20-20Dy; d) 40-40Dy; e) 40-20Dy; f) 20-40Dy

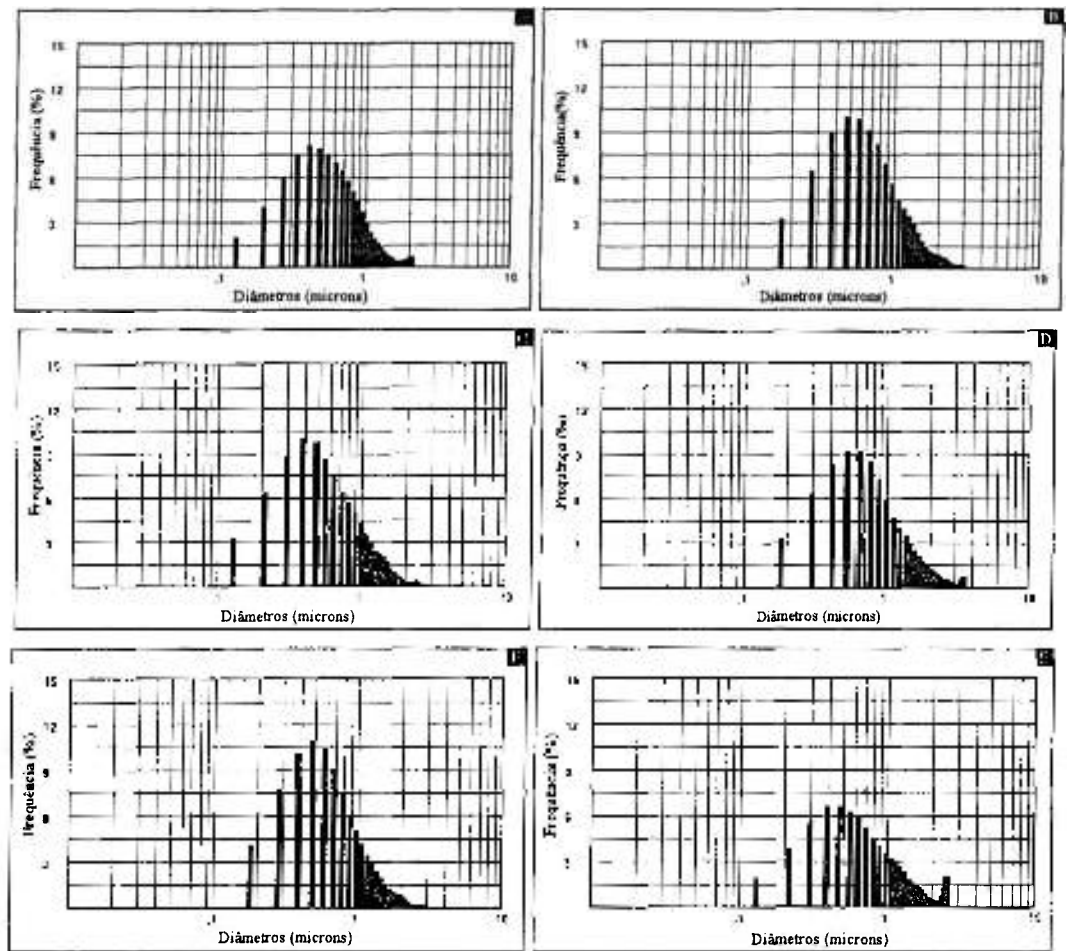


Figura 81: Histogramas de distribuição de tamanho de grão para as amostras sinterizadas com disprósia, sem patamar intermediário: a) 60-20Dy; b) 20-60Dy; c) 20-20Dy; d) 40-40Dy; e) 40-20Dy; f) 20-40Dy

Os resultados da análise microestrutural para as amostras sinterizadas com disprósia sem patamar intermediário, após ataque por plasma, podem ser vistos na Tabela XXXII.

Tabela XXXII: parâmetros microestruturais para as amostras sinterizadas com disprósia

Composição	Diâmetro médio	total de elementos processados	Intercepto médio
60-20Dy	0,59 ± 0,36	724	0,91
20-60 Dy	0,77 ± 0,52	588	0,95
20-20Dy	0,85 ± 0,60	346	1,65
40-40Dy	0,80 ± 0,59	357	1,51
40-20Dy	0,66 ± 0,46	309	1,37
20-40Dy	0,69 ± 0,47	906	0,86

Comparando-se a terra rara utilizada como aditivo de sinterização, observa-se um aumento no tamanho médio de grão de carbeto de silício quando disprósia foi utilizada, exceto com relação a amostra de composição 60-20RE (Ensaio 1). Este aumento pode ser observado nas correspondentes micrografias apresentadas (Figura 80). Em geral, distribuições de tamanho de grão são aproximadamente normais e estreitas (Figura 81). A distribuição de tamanho de grão mais larga obtida para a amostra 40-20Dy (Ensaio 5, Figura 81e) pôde ser também observada nas micrografias correspondentes (Figura 80a).

Observa-se a grande quantidade de fase secundária entre os grãos de carbeto de silício em todas as amostras (Figura 80). As condições de ataque não permitiram a identificação da estrutura core rim dos grãos de carbeto de silício, embora provavelmente ela esteja presente.

5.6.1.3 Discussão geral dos resultados

Observou-se alta quantidade de fase secundária presente nas amostras de composições 20-60RE, 40-40RE e 20-40RE (ensaios 2, 4 e 6, respectivamente) sinterizadas com ítria ou disprósia em todas as condições de tratamento térmico. A presença desta fase secundária, à base de silicato de terras raras, faz com que a densidade destas amostras seja inferior à das amostras de outras composições, tal como discutido no item correspondente à densidade das amostras.

Os aditivos formadores de fase líquida provavelmente dissolvem o carbeto de silício, gerando grande quantidade de fase secundária. Tal fenômeno é mais claramente observado no difratograma de raios X apresentado no Apêndice A da amostra de composição 20-60Y (ensaio 2) tratada termicamente a 1800°C/1h. Neste, os picos de difração correspondentes às fases secundárias à base de silicato de ítrio são mais intensos do que os correspondentes ao carbeto de silício, comprovando a dissolução deste na fase líquida em altas temperaturas.

5.6.2 Observações em microscópio eletrônico de transmissão

A amostra de composição 40-40Y (ensaio 4) foi observada em microscopia eletrônica de transmissão. A sua microestrutura é representativa das cerâmicas à base de carbeto de silício sinterizadas via fase líquida com adições de óxidos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (Figura 82). Pode-se observar a morfologia dos grãos de carbeto de silício, bem como a presença de grãos maclados, indicando a ocorrência da transformação de fase $\beta\text{-}\alpha\text{-SiC}$.

As fases secundárias nos contornos de grão são contínuas, cristalizando em grandes regiões. Os baixos ângulos de contato presentes nos pontos triplos indicam boa molhabilidade em relação aos grãos de carbeto de silício, exceto alguns silicatos à base de ítrio, como identificado na Figura 62.

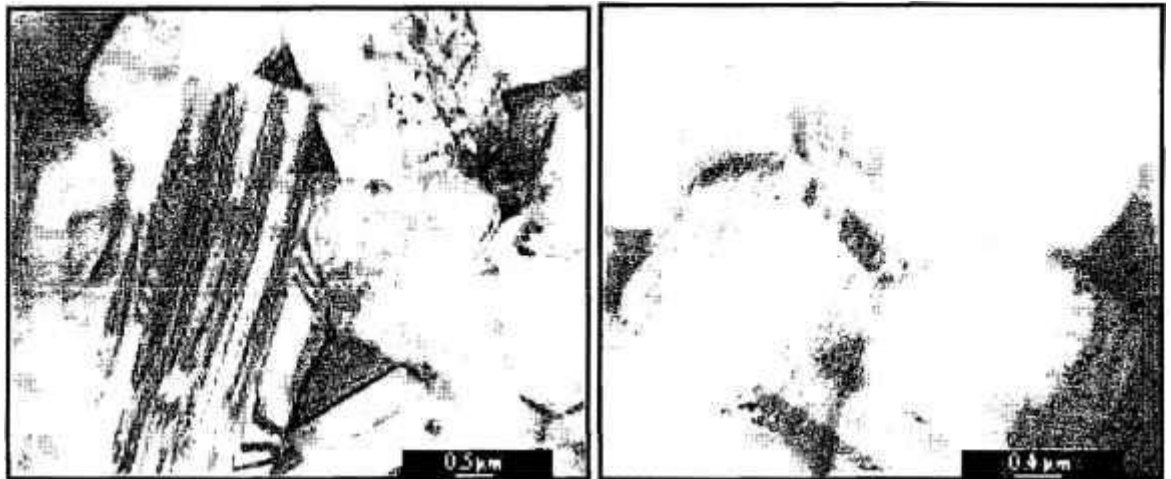


Figura 82: Micrografias eletrônicas de transmissão representativa de uma região fina de amostra de carbeto de silício sinterizado a 1950°C sem patamar intermediário com adição de óxidos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

5.7 Transformação de fase $\beta\text{-}\alpha$ carbeto de silício

A transformação de fase $\beta\text{-}\alpha$ SiC foi caracterizada pelas técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados apresentados neste capítulo são divididos de acordo com a técnica de caracterização.

Por difração de raios X, foi analisado o pó de β -carbeto de silício utilizado como matéria prima, em termos da quantidade de cada um dos politipos mais importantes. A metodologia descrita no procedimento experimental foi adotada para a quantificação dos

politipos. Essa metodologia também foi utilizada para a análise das amostras sinterizadas com ítria, considerando-se todas as temperaturas de tratamento térmico e sinterização realizadas.

A caracterização da transformação de fase por microscopia eletrônica de transmissão foi realizada na amostra de composição 40-40Y, sinterizada com ítria a 1950°C, sem patamar intermediário.

5.7.1 Difração de raios X

Nos difratogramas de raios X do pó de carbetos de silício utilizado como matéria prima e de todas as amostras contendo ítria tratadas termicamente em várias temperaturas, observa-se a presença dos politipos 3C (β), 4H, 6H e 15R (α) identificados como fases majoritárias de carbetos de silício.

Considerando-se todas as condições de tratamentos térmicos / sinterizações, as variáveis “quantidades dos politipos” de carbetos de silício, sendo estes 3C (β -SiC), 4H, 6H, 15R e total de α -SiC foram estudadas. O objetivo foi o de verificar se há uma contribuição significativa para a quantidade de carbetos de silício transformada referente a um determinado politipo. Devido à ausência de ensaios em duplicatas (por inviabilidade operacional), as análises de variância apresentam a fonte de variação somente em relação à regressão e ao resíduo. Desta forma, pode-se testar se o modelo escolhido é ou não significativo, mas não existem parâmetros para saber se há falta de ajuste. A ausência de duplicatas também acarretou a impossibilidade de calcular os erros padrão referentes aos coeficientes dos modelos matemáticos propostos.

A quantificação destes politipos em relação ao pó de carbetos de silício indica que há 76,7% de fase 3C (beta), com conseqüente 23,3% de carbetos de silício na fase alfa, já transformada, sendo 20,5% do politipo 6H, 1,1% do politipo 4H e 1,7% do politipo 15R.

As quantidades relativas destes quatro politipos mais importantes de carbetos de silício nas amostras sinterizadas com ítria, considerando-se todas as temperaturas de tratamento térmico utilizadas são apresentadas nas Tabelas XXXIII a XXXIX. Pode ser observado que todas as amostras apresentam uma quantidade significativa do politipo 3C, indicando que a transformação β - α SiC não foi completa.

Tabela XXXIII: Quantidade de fase em relação aos diversos politipos presentes amostra 60-20Y (Ensaio 1) tratada termicamente / sinterizada em várias temperaturas

Temperatura de tratamento térmico ou sinterização	Politipos de carbeto de silício			
	15R	6H	4H	3C
1500°C	12,38	18,25	4,06	65,31
1600°C	8,91	17,75	4,28	69,06
1700° C	7,24	18,61	3,36	70,79
1800° C	0,53	28,27	6,25	64,94
1950°C sem patamar	20,89	41,90	12,91	24,30
1950°C / 1500°C	1,19	47,83	32,14	1,19
1950°C / 1600°C	11,96	33,31	3,49	51,24

Tabela XXXIV: Quantidade de fase em relação aos diversos politipos presentes amostra 20-60Y (Ensaio 2) tratada termicamente / sinterizada em várias temperaturas

Temperatura de tratamento térmico ou sinterização	Politipos de carbeto de silício			
	15R	6H	4H	3C
1500°C	1,96	29,37	3,64	65,03
1600°C	8,25	26,49	4,65	60,61
1700° C	6,92	29,27	3,06	60,75
1800° C	59,80	30,15	4,58	5,47
1950°C sem patamar	18,44	43,28	0,79	37,49
1950°C / 1500°C	8,26	47,28	9,65	34,82
1950°C / 1600°C	5,95	35,35	5,31	53,39

Tabela XXXV: Quantidade de fase em relação aos diversos politipos presentes amostra 20-20Y (Ensaio 3) tratada termicamente / sinterizada em várias temperaturas

Temperatura de tratamento térmico ou sinterização	Politipos de carbeto de silício			
	15R	6H	4H	3C
1500°C	10,42	26,48	4,37	58,73
1600°C	2,00	35,06	1,42	61,52
1700° C	6,27	27,49	5,54	60,69
1800° C	0,29	31,01	13,66	55,04
1950°C sem patamar	4,38	34,83	17,65	43,14
1950°C / 1500°C	2,70	50,25	20,67	26,37
1950°C / 1600°C	9,67	39,11	2,99	48,22

Tabela XXXVI: Quantidade de fase em relação aos diversos politipos presentes amostra 40-40Y (Ensaio 4) tratada termicamente / sinterizada em várias temperaturas

Temperatura de tratamento térmico ou sinterização	Politipos de carbeto de silício			
	15R	6H	4H	3C
1500°C	0,73	32,67	2,27	64,33
1600°C	6,49	25,31	5,41	62,79
1700° C	5,21	28,64	4,24	61,90
1800° C	14,70	45,59	2,03	37,68
1950°C sem patamar	10,77	41,97	7,64	39,62
1950°C / 1500°C	3,31	44,77	14,31	37,60
1950°C / 1600°C	6,18	36,28	4,77	52,77

Tabela XXXVII: Quantidade de fase em relação aos diversos politipos presentes amostra 40-20Y (Ensaio 5) tratada termicamente / sinterizada em várias temperaturas

Temperatura de tratamento térmico ou sinterização	Politipos de carbeto de silício			
	15R	6H	4H	3C
1500°C	9,65	26,53	5,34	58,48
1600°C	0,64	36,96	0,57	61,83
1700° C	6,30	29,58	3,70	60,41
1800° C	12,57	45,53	2,07	39,83
1950°C sem patamar	16,97	44,14	15,01	23,88
1950°C / 1500°C	15,85	36,57	27,01	20,57
1950°C / 1600°C	12,67	43,93	0,92	42,48

Tabela XXXVIII: Quantidade de fase em relação aos diversos politipos presentes amostra 20-40Y (Ensaio 6) tratada termicamente / sinterizada em várias temperaturas

Temperatura de tratamento térmico ou sinterização	Politipos de carbeto de silício			
	15R	6H	4H	3C
1500°C	5,56	22,96	10,88	60,60
1600°C	7,07	24,08	8,94	59,90
1700° C	2,08	22,67	12,02	63,23
1800° C	19,09	3,78	42,80	34,32
1950°C sem patamar	3,46	27,91	29,91	38,72
1950°C / 1500°C	11,43	58,50	24,53	5,55
1950°C / 1600°C	7,51	39,35	3,55	49,60

Tabela XXXIX: Quantidade de fase em relação aos diversos politipos presentes amostra 33-33Y (Ensaio 7) tratada termicamente / sinterizada em várias temperaturas

Temperatura de tratamento térmico ou sinterização	Politipos de carbeta de silício			
	15R	6H	4H	3C
1500°C	9,37	22,50	6,47	61,66
1600°C	6,76	24,72	7,78	60,75
1700° C	7,70	25,83	4,06	62,41
1800° C	29,05	43,21	17,33	10,40
1950°C sem patamar	4,62	30,68	32,37	32,33
1950°C / 1500°C	9,60	40,57	37,17	12,66
1950°C / 1600°C	23,29	46,31	7,26	23,14

Observa-se que em temperaturas inferiores a 1700°C, a variação em relação à quantidade de fase 3C é pequena, indicando que há pouca transformação de fase. Em geral, as composições que apresentam picos de retração a baixas temperaturas (todos os ensaios exceto 1 e 3) apresentam baixa quantidade do politipo 3C de carbeta de silício (β). A utilização de patamar intermediário a 1500°C/30 minutos diminui a quantidade de β -SiC.

Os resultados da análise de variância referentes à quantidade dos politipos 3C (correspondente a % de β -SiC não transformada com tratamento térmico), 4H, 6H e 15R nas amostras sinterizadas com ítria são apresentados no Apêndice C. Os resultados da análise de variância para os politipos 3C e “total de α -SiC” são idênticas, por se tratar de variáveis complementares. A partir dos dados obtidos, pode-se prever equações que representam o comportamento das variáveis estudadas, apresentadas no Apêndice C, de acordo com a condição de sinterização.

Com as quantidades de cada um dos politipos, as superfícies de resposta correspondentes para cada uma das condições utilizadas no processamento foram obtidas, ajustadas de acordo com o modelo cúbico especial. As superfícies de respostas relativas à quantidade de fase alfa carbeta de silício é complementar à obtida para a o politipo 3C, não sendo apresentada nesta discussão. A seguir são apresentadas as superfícies de resposta obtidas a partir de 1700°C, temperatura correspondente ao início da transformação β - α -SiC (Figuras 83 a 87).

As superfícies de respostas obtidas a 1800°C para a variável quantidade de fase, em relação a todos os politipos estudados, são profundamente alteradas pelas características da amostra de composição 20-60Y (Ensaio 2). Como o carbeta de silício foi

dissolvido na fase líquida, as intensidades relativas aos picos das fases majoritárias são alteradas (Apêndice A, Figura A3), o que provoca uma alteração nos resultados obtidos (Figura 84).

Pode-se verificar que o aumento da temperatura causa uma maior transformação de fase β - α -SiC, caracterizada por uma diminuição na quantidade de carbeto de silício 3C (exceto a 1800°C, devido aos picos nas taxas de retração linear). Considerando-se as amostras sinterizadas a 1950°C sem patamar intermediário (Figura 85), a fase α -SiC é formada principalmente pelo politipo 6H. Nas amostras sinterizadas com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos, a presença do politipo 15R não é, em geral, muito significativa, sendo a transformação de fase também causada pela presença do politipo 4H. Em temperatura de patamar intermediário mais elevada, verifica-se o aumento da quantidade do politipo 15R, e, simultaneamente, uma diminuição do politipo 4H.

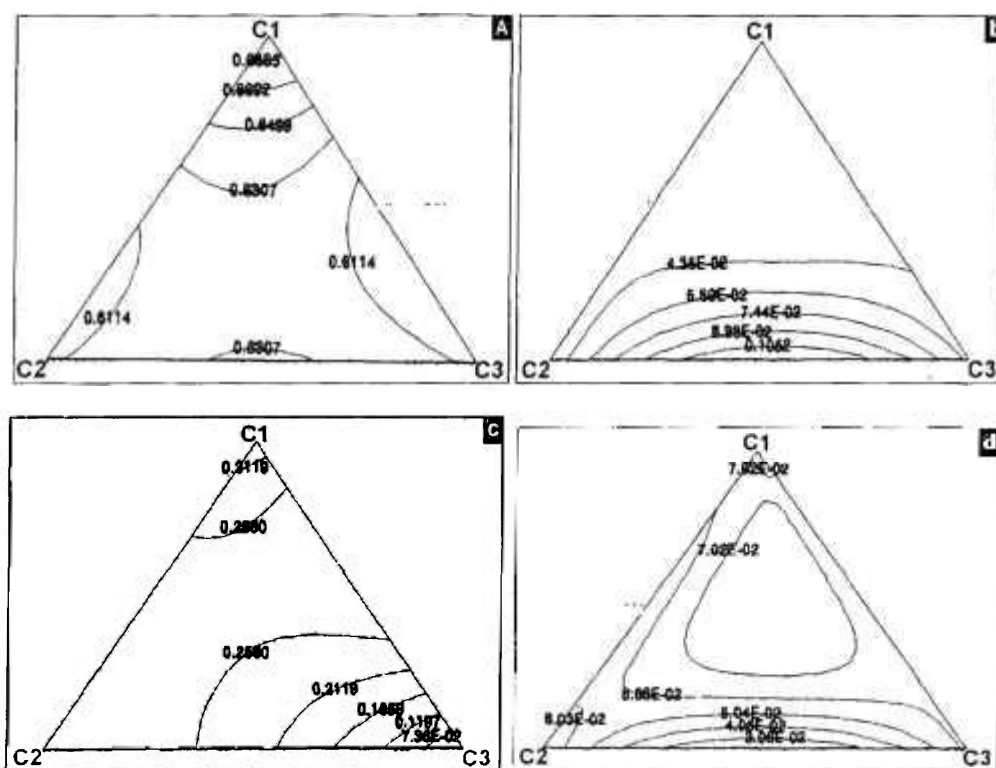


Figura 83: Superfícies de resposta da variável quantidade de fase dos politipos de carbeto de silício (expressa em valores absolutos), em termos de pseudocomponentes em relação às amostras sinterizadas com ítria a 1700°C/1h: a) 3C; b) 4H; c) 6H; d) 15R. C1= ensaio 1 (60-20Y); C2 = ensaio 2 (20-60Y); C3 = ensaio 3 (20-20Y).

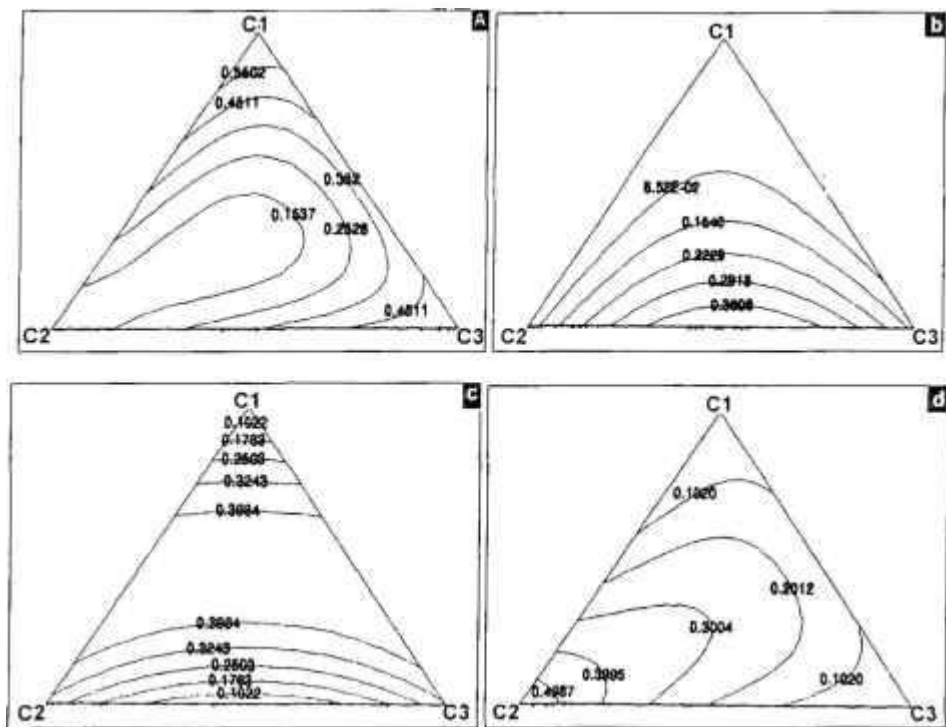


Figura 84: Superfícies de resposta da variável quantidade de fase dos politipos de carbeto de silício (expressa em valores absolutos), em termos de pseudocomponentes em relação às amostras sinterizadas com ítria a 1800°C/1h: a) 3C; b) 4H; c) 6H; d) 15R. C1= ensaio 1 (60-20Y); C2 = ensaio 2 (20-60Y); C3 = ensaio 3 (20-20Y).

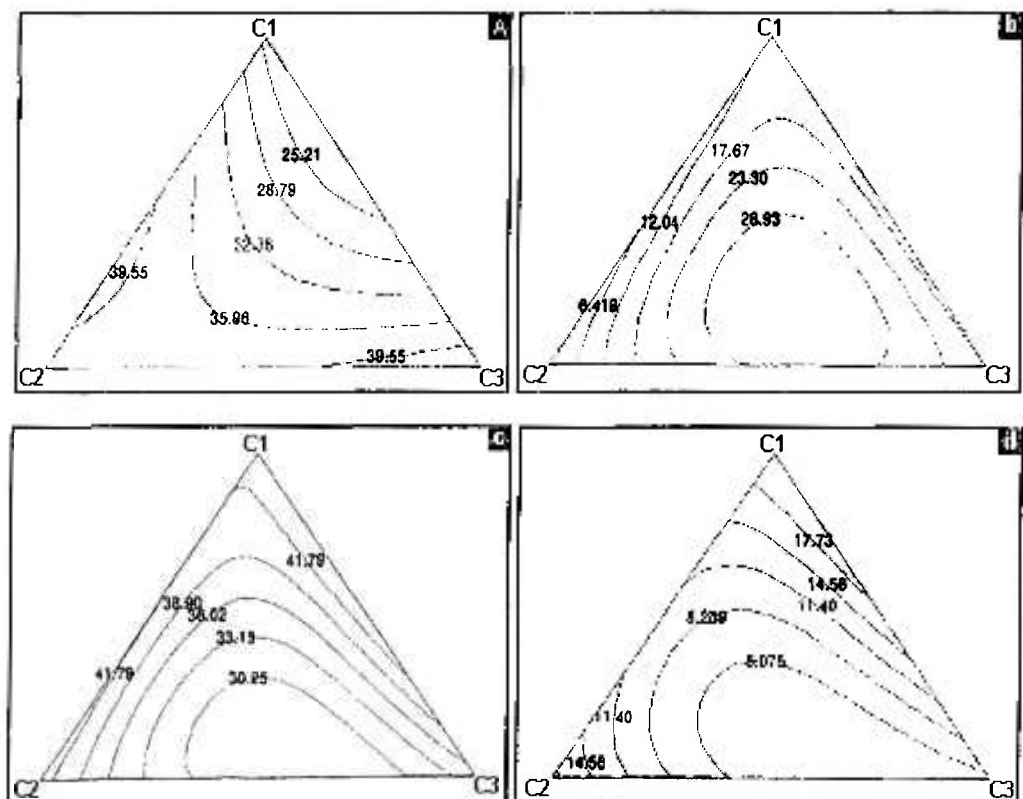


Figura 85: Superfícies de resposta da variável quantidade de fase dos politipos de carbeto de silício (expressa em porcentagem), em termos de pseudocomponentes em relação às amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h sem patamar intermediário: a) 3C; b) 4H; c) 6H; d) 15R. C1= ensaio 1 (60-20Y); C2 = ensaio 2 (20-60Y); C3 = ensaio 3 (20-20Y).

Os resultados obtidos de quantidade de fase em várias temperaturas de tratamento térmico indicam que há uma grande variação na quantidade de carbeto de silício transformado / não transformado, porém não se observa uma tendência em função da temperatura, exceto em relação ao aumento da quantidade de carbeto de silício transformado com o aumento da temperatura. A ausência de replicatas talvez seja um fator responsável por este comportamento. Além disso, o método de quantificação de fases utilizado apresenta um nível de erro significativo, porém ainda é aceitável para as pesquisas envolvendo este tema^{159, 160}.

5.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização da transformação de fase β - α carbeto de silício por microscopia eletrônica de transmissão foi realizada utilizando difração eletrônica de área selecionada de diversos grãos de carbeto de silício.

As micrografias eletrônicas de transmissão apresentadas na Figura 88 referem-se a um grão de carbeto de silício (campos claro e escuro), com $B = [110]_{\text{cúbico}}$. O padrão de difração eletrônica de área selecionada e o padrão de difração obtido a partir do software *Difpat* também são apresentados (Figura 88c e d). Pode-se observar a presença de máclas, porém não se observa, na difração de elétrons, a presença de pontos extras indicativos do início da transformação de fase β - α SiC.

As micrografias eletrônicas de transmissão apresentadas nas Figuras 89a e 90a são imagens de campo claro de dois grãos de carbeto de silício, $B=[1\ 1\ -2\ 0]_{\text{hexagonal}}$. Os padrões de difração eletrônica de área selecionada referente a cada um dos grãos são apresentados nas Figuras 89b e 90b, respectivamente.

O padrão de difração eletrônica de área selecionada apresentado na Figura 89b é referente ao politipo 4H, de estrutura cristalina hexagonal com quatro camadas, sem pontos extras relativos a outros politipos. O padrão de difração eletrônica de área selecionada apresentado na Figura 90b é referente ao politipo 6H, de estrutura cristalina hexagonal com seis camadas. Porém, os pontos não são tão bem definidos, indicando a presença de outros politipos no mesmo grão.

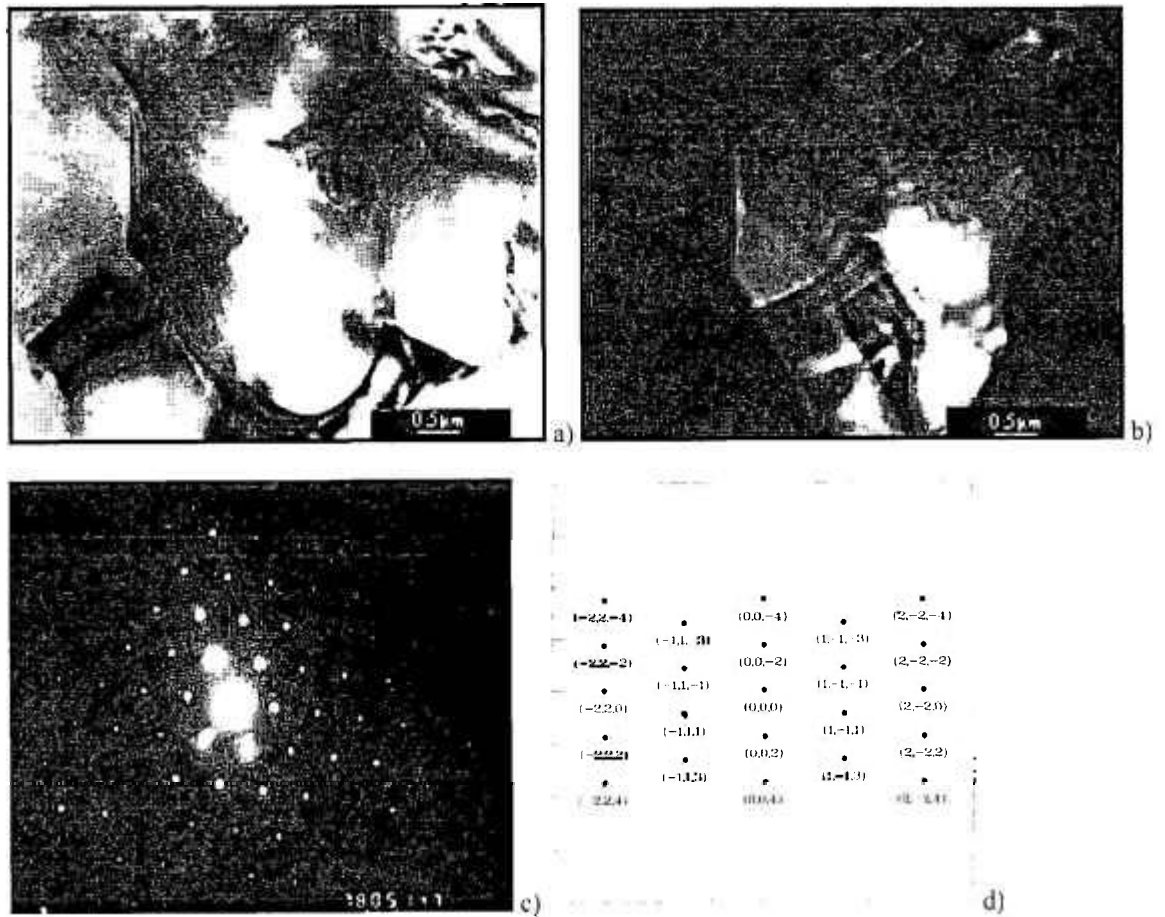


Figura 88: Micrografias eletrônicas de transmissão de um grão de carbeto de silício 3C: a) campo claro; b) campo escuro; c) difração de elétrons de área selecionada referente ao polítipo 3C; d) padrão de difração correspondente indexado pelo software *Diffpat*

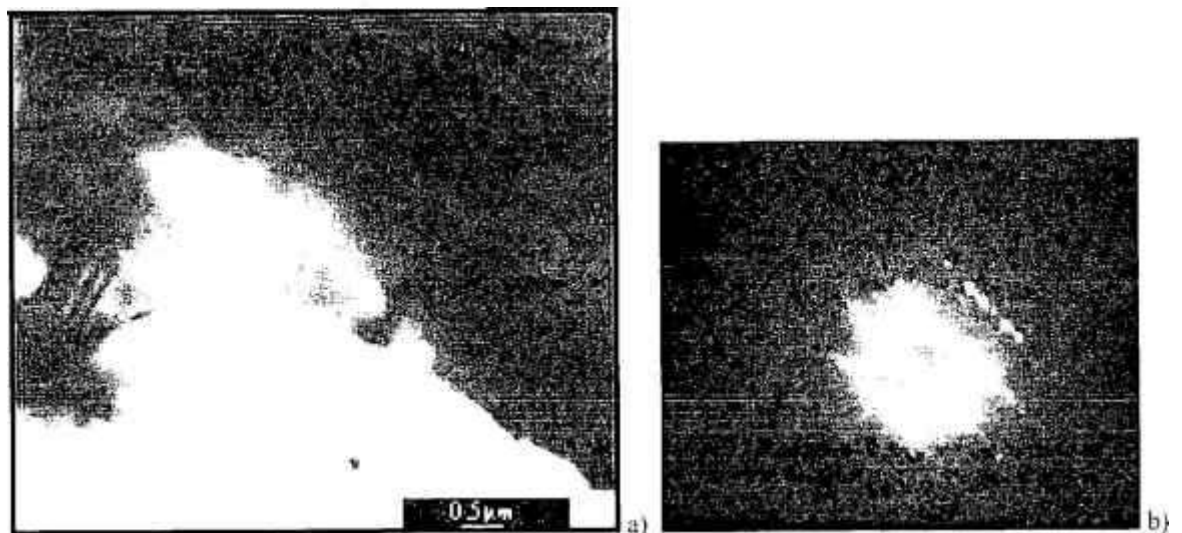


Figura 89: Micrografias eletrônicas de transmissão de um grão de carbeto de silício 4H: a) campo claro; b) difração de elétrons de área selecionada, com $B = [1\ 1\ -2\ 0]$

A Figura 91 apresenta uma micrografia obtida pelo método de campo claro de um grão de carbeto de silício, com o respectivo padrão de difração eletrônica de área selecionada, estabelecida com $B=[110]_{\text{cúbico}} = [1\ 1\ -2\ 0]_{\text{hexagonal}}$. O padrão de difração de elétrons obtido é referente ao politipo 3C maclado, com outros politipos já presentes, uma vez que diversos pontos difusos formando linhas contínuas podem ser identificados.

As micrografias apresentadas na Figura 92 são relativas a um grão de carbeto de silício para caracterização da transformação de fase $\beta-\alpha$. O padrão de difração eletrônica de área selecionada relativo ao politipo 3C de carbeto de silício é apresentado na Figura 93a. A Figura 93b corresponde ao padrão de difração indexado pelo software *Difpat*. Os pontos extras no padrão de difração são formados pelas regiões de maclas, em relação à direção $[111]$.

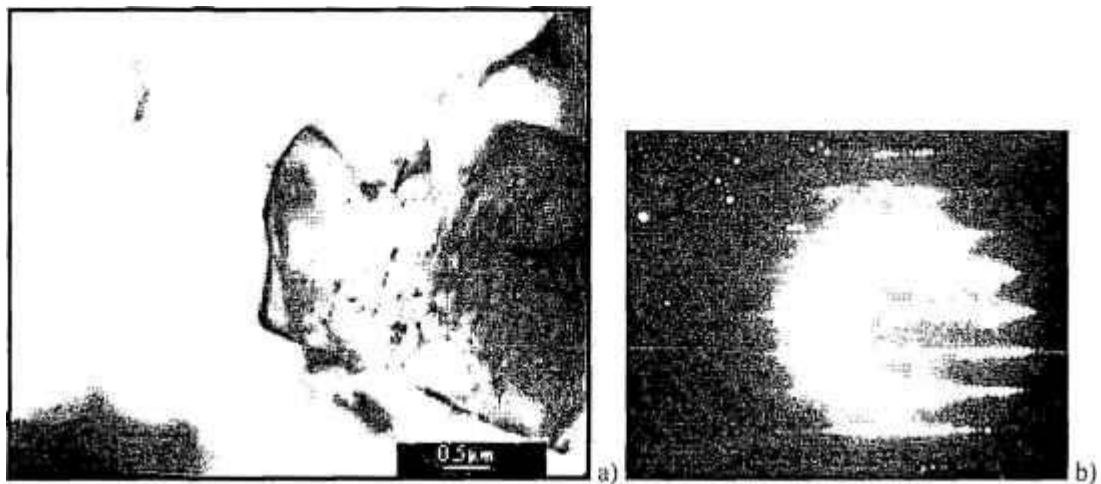


Figura 90: Micrografias eletrônicas de transmissão de um grão de carbeto de silício 6H: a) campo claro; b) difração de elétrons de área selecionada, com $B= [11-20]$

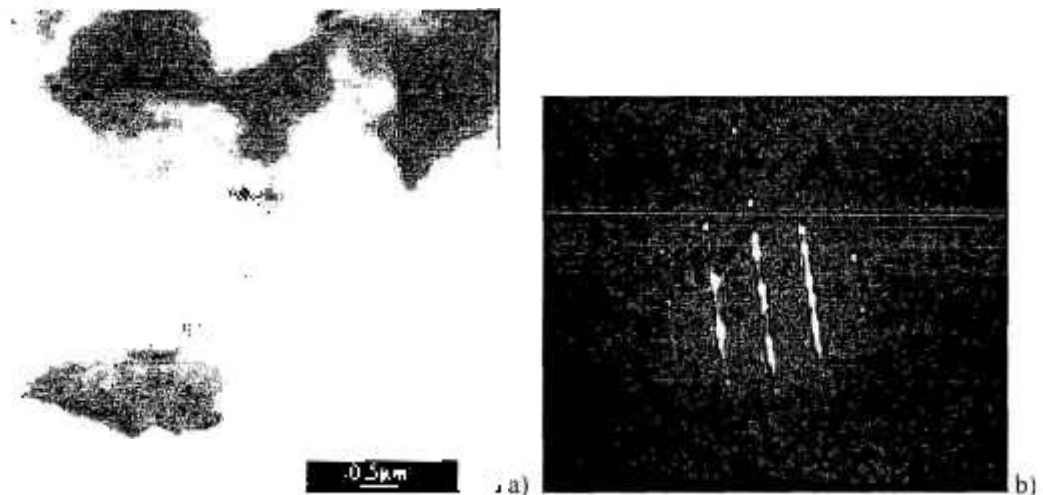


Figura 91: Micrografias eletrônicas de transmissão de um grão de carbeto de silício 3C maclado: a) campo claro; b) difração de elétrons de área selecionada

As micrografias apresentadas na Figura 92a e b foram obtidas, respectivamente, pelas técnicas de campo claro e campo escuro, a partir do ponto de difração $(1 -1 -1)_{\text{cúbico}}$. Os campos escuros, estabelecidos nos pontos em relação ao ponto $(-1 1 1)$ são complementares (Figura 92c e d, respectivamente).

Pode-se observar a presença de maclas em toda a extensão dos grãos, caracterizando a transformação de fase β - α carbeto de silício. É possível verificar as regiões cujo material já sofreu transformação de fase, alternadas com regiões onde ainda está presente o politipo 3C, de estrutura cristalina cúbica não transformada.

As observações realizadas no material estudado por microscopia eletrônica de transmissão levam à conclusão de que a transformação β - α carbeto de silício pode ser caracterizada considerando-se um determinado grão de carbeto de silício. É possível identificar, em um único grão de carbeto de silício, as regiões de carbeto de silício na fase beta não transformadas, as regiões de alfa carbeto de silício (fases já transformadas) e as regiões onde está ocorrendo a transformação de fase β - α carbeto de silício, caracterizada pela presença de maclas. Pode-se observar a presença de grãos com somente um politipo, que já sofreu completa transformação de fase β - α carbeto de silício. O mais comum, no entanto, é a presença de grãos de carbeto de silício com uma mistura de fases. Estas observações comprovam que a nucleação ocorre de forma heterogênea como contornos maclados coerentes, falhas de empilhamento e/ou micromaclas dentro dos grãos de carbeto de silício, tal como reportado em literatura ¹⁴².

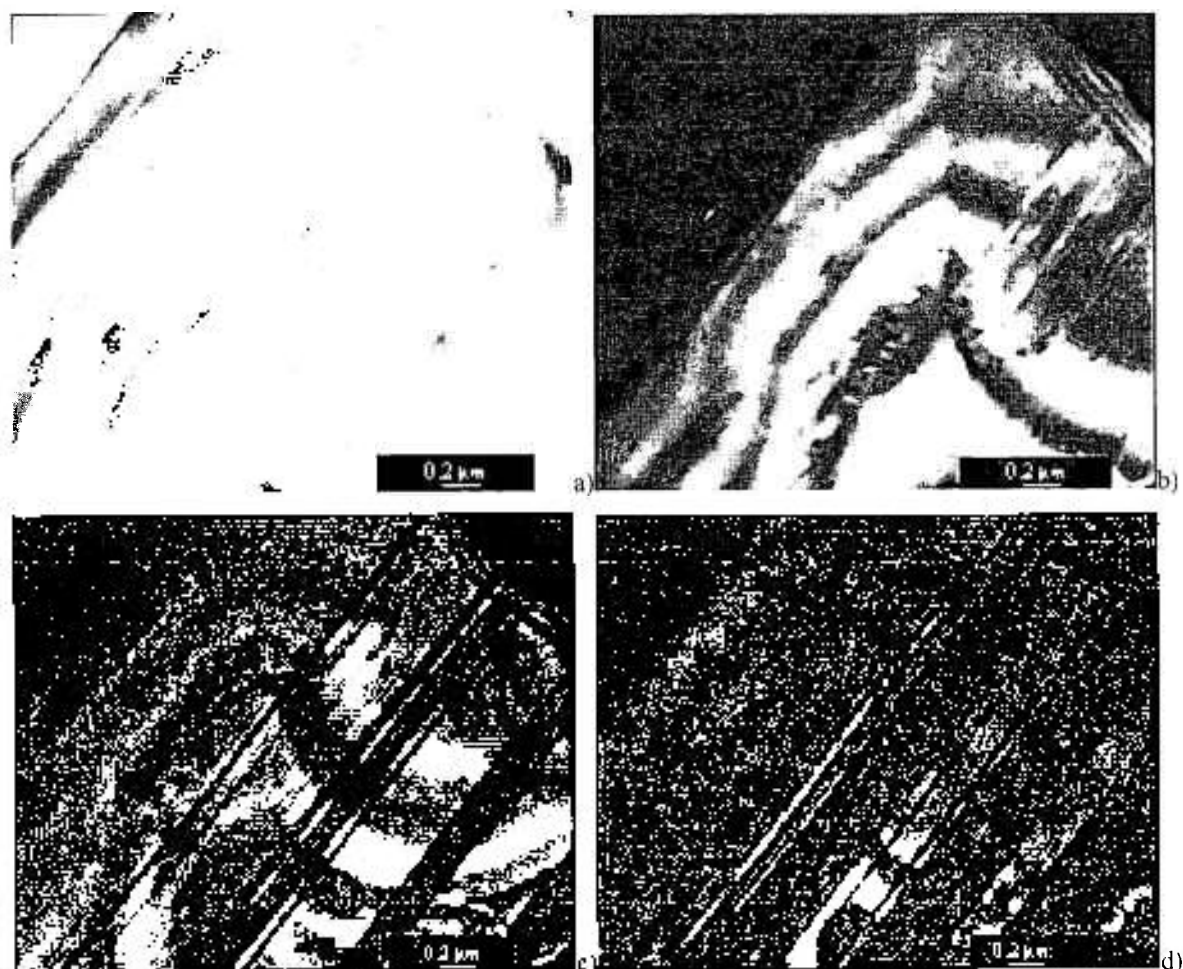


Figura 92: Micrografias eletrônicas de transmissão de um grão de carbeto de silício: a) campo claro; b) campo escuro do ponto (1 -1 -1); campo escuro do ponto (0 0 -2); d) campo escuro do ponto maclado (0 0 -2). Ver Figura 93 para codificação dos pontos.

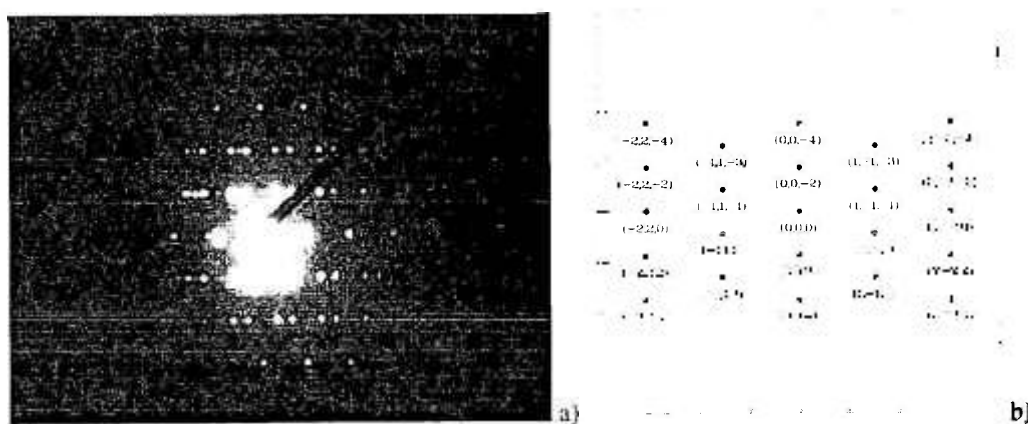


Figura 93: a) Padrão de difração eletrônica de área selecionada relativo ao polítipo 3C de carbeto de silício; b) padrão de difração correspondente indexado pelo software Difpat

5.8 Determinação das Propriedades Mecânicas

A determinação da dureza Vickers e tenacidade à fratura dos materiais sinterizados foi dividida em duas etapas. Primeiramente, a carga crítica a ser utilizada em todos os ensaios foi determinada, considerando-se o menor valor de carga que resulta em valores constantes de dureza. Este valor de carga foi adotado para todos os ensaios realizados.

Os resultados de dureza Vickers e tenacidade à fratura são apresentados, separados de acordo com a terra rara utilizada como aditivo de sinterização.

5.8.1 Verificação da carga crítica

Para a avaliação da dureza Vickers do material, diversas cargas entre 10 e 100 N foram aplicadas perpendicularmente à secção transversal polida de uma amostra sinterizada e escolhida aleatoriamente. A Figura 94 apresenta os valores de dureza Vickers em função da carga aplicada. Verifica-se que 70 N é o menor valor de carga que produz valores aproximadamente constantes de dureza, tendo sido esta adotada em todos os outros ensaios mecânicos realizados.

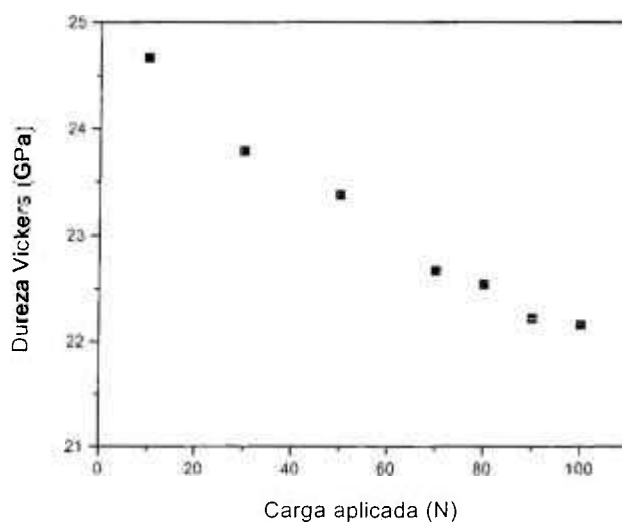


Figura 94: Dureza Vickers em função da carga aplicada

5.8.2 Ensaio de Dureza Vickers e Tenacidade à Fratura

Após o estudo para a verificação da carga aplicada para ensaios de dureza Vickers, foram realizadas no mínimo dez impressões em cada amostra, com carga aplicada de 70 N. Os valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura do material foram calculados pela média referente à metade do número total de impressões realizadas em cada amostra, sendo de, no mínimo, cinco impressões. Em alguns casos, a impressão Vickers apresenta-se deformada, com trincas duplas. Neste caso, as melhores impressões foram selecionadas para análise, considerando-se a trinca de maior tamanho.

As análises de variância, de acordo com os modelos matemáticos utilizados, referente às variáveis dureza vickers e tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com ítria ou disprósia nas três condições de patamar intermediário (sem patamar intermediário, com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos e com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos) são apresentadas no Apêndice D. A partir desses dados, foram obtidas equações matemáticas que representam o comportamento destas variáveis, também apresentadas no Apêndice D.

As mesmas considerações a respeito dos dados para a aplicação do planejamento de experimentos (respostas em duplicata e análise de variância) feitas para as variáveis densidade e perda de massa são aplicadas para as variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura estudadas neste capítulo.

5.8.2.1 Resultados das amostras sinterizadas com ítria

Alguns exemplos de impressões Vickers em amostras sinterizadas com ítria, sem patamar intermediário, são apresentados na Figura 95. Um detalhe da propagação da trinca é apresentado na Figura 95c, onde se observou o caminho tortuoso percorrido pela trinca.

Exemplos de impressões Vickers observadas em amostras sinterizadas com ítria com patamares intermediários de 1500°C/30 minutos e 1600°C/30 minutos, com os correspondentes detalhes de propagação de trinca, são apresentados nas Figuras 96 e 97, respectivamente. Observa-se que a propagação da trinca ocorre de forma semelhante para todas as amostras.

Os valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura para as amostras sinterizadas contendo ítria são apresentados nas Tabelas XL e XLI, em função da temperatura de patamar intermediário.

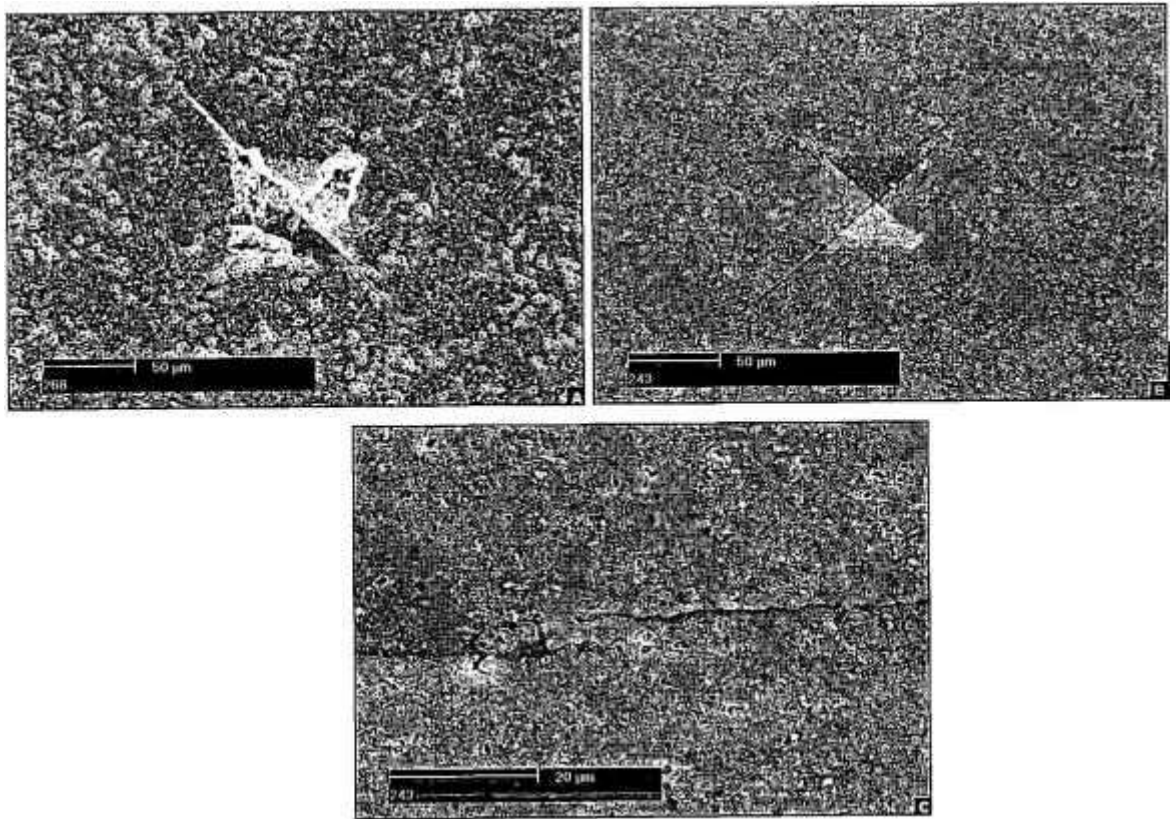


Figura 95: Impressão Vickers em secção longitudinal polida de amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h sem patamar intermediário: a) amostra 20-60Y; b) amostra 20-40Y; c) detalhe com caminho de trinca percorrida após impressão Vickers na amostra 20-40Y

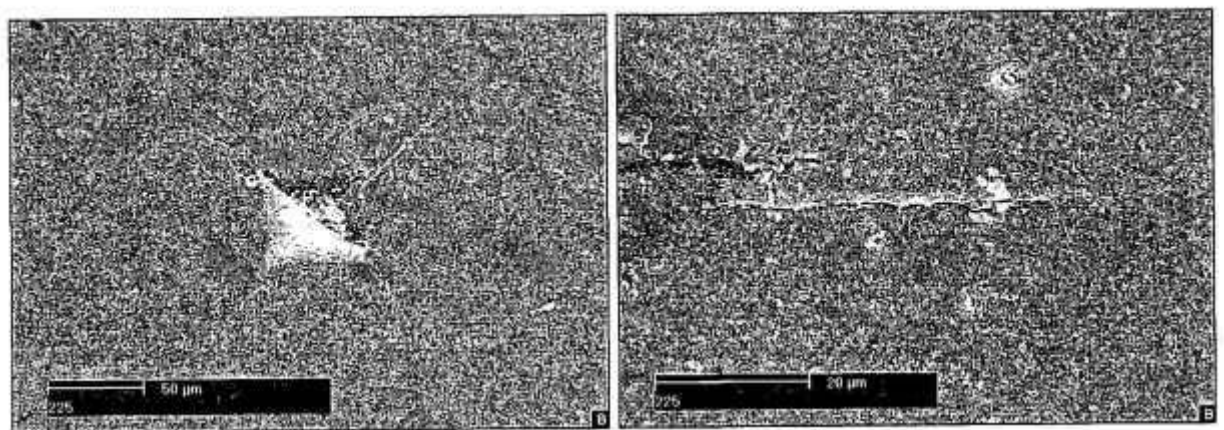


Figura 96: Impressão Vickers (a) com detalhe do caminho de trinca percorrida (b) em secção longitudinal polida de amostra 20-20Y sinterizada com ítria a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos

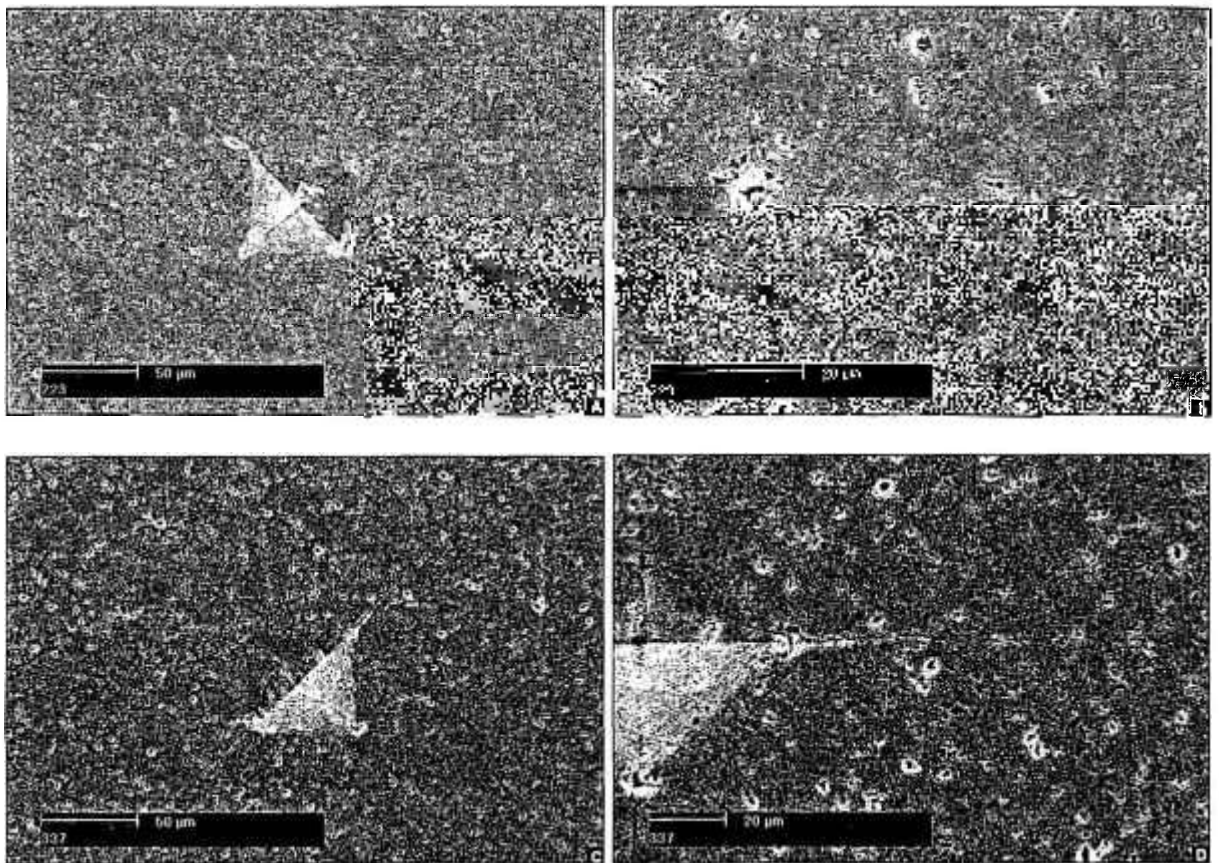


Figura 97: Impressão Vickers (a) com detalhe do caminho de trinca (b) percorrida em secção longitudinal polida de amostra de composição 20-20Y sinterizada com ítria a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos; Impressão Vickers (c) com detalhe do caminho de trinca (d) percorrida em secção longitudinal polida de amostra de composição 33-33Y sinterizada com ítria a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos;

Tabela XL: Valores de dureza Vickers (GPa) das amostras sinterizadas com ítria nas três condições de patamar intermediário

Ensaio	Sem patamar intermediário			Com patamar intermediário de 1500°C/1h			Com patamar intermediário de 1600°C/1h								
	Pseudocomponentes	Valores nominais		Valores nominais		Valores nominais		Valores nominais							
		Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	média	Desvio padrão	média	Desvio padrão						
1	X ₁ 1	X ₂ 0	X ₃ 0	15,2892	16,0779	15,684	1,6221	15,0525	15,0283	15,040	1,0228	15,4924	16,7389	16,116	1,3230
2	X ₁ 0	X ₂ 1	X ₃ 0	20,3338	22,1425	21,238	1,2790	8,2033	10,7022	9,453	1,767	17,1267	11,6712	14,399	3,3853
3	X ₁ 0	X ₂ 0	X ₃ 1	24,4095	23,8494	24,129	2,2572	28,6770	27,7687	28,223	2,2601	21,1602	23,9222	22,541	1,8662
4	X ₁ 1/2	X ₂ 1/2	X ₃ 0	13,8918	13,0709	13,481	0,5028	10,9549	11,1459	11,050	0,4408	16,4106	15,2237	15,817	1,9820
5	X ₁ 1/2	X ₂ 0	X ₃ 1/2	25,0817	26,4170	25,749	1,9312	22,2801	22,0086	22,144	1,3031	17,9720	17,6426	17,807	0,9357
6	X ₁ 0	X ₂ 1/2	X ₃ 1/2	25,1744	23,5090	24,342	0,8947	19,3002	21,5269	20,414	0,9999	22,2430	21,8223	22,033	0,9201
7	X ₁ 1/3	X ₂ 1/3	X ₃ 1/3	24,6657	25,2347	24,950	0,4964	18,4358	17,5092	17,973	0,8299	17,9734	17,6161	17,795	1,0248

Tabela XL1: Valores de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) das amostras sinterizadas com ítria nas três condições de patamar intermediário

Ensaio	Sem patamar intermediário			Com patamar intermediário de 1500°C/1h			Com patamar intermediário de 1600°C/1h					
	Pseudocomponentes	Valores nominais	média	Desvio padrão	Valores nominais	média	Desvio padrão	Valores nominais	média	Desvio padrão		
	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄					
1	1	0	0	7,3259	9,0624	7,3502	7,1249	0,9453	8,6408	6,9742	7,8075	1,3230
2	0	1	0	7,0190	6,4882	5,3679	5,4022	0,024	6,1005	6,6141	6,3573	0,7530
3	0	0	1	7,768	7,5550	6,5229	6,4792	0,6794	6,7967	6,5480	6,6724	0,4754
4	1/2	1/2	0	7,0882	6,5199	7,4884	7,5223	0,5586	7,6609	7,9076	7,7843	0,4309
5	1/2	0	1/2	7,7847	7,3610	6,7998	6,7428	0,4417	7,8332	7,4659	7,6496	0,9357
6	0	1/2	1/2	6,2085	5,3807	6,6131	6,8661	0,3932	5,8975	5,3355	5,6165	0,3879
7	1/3	1/3	1/3	6,5396	6,0011	6,2575	6,3648	0,3129	7,7464	7,6538	7,7001	0,2870

5.8.2.2 Análise das superfícies de resposta

As análises de variância referentes às amostras sinterizadas com ítria indicam que os modelos apresentados na Tabela XLII são os que melhor descrevem o comportamento da dureza Vickers e tenacidade à fratura para as amostras sinterizadas nas três condições de patamar intermediário. Os modelos cúbicos especiais foram os escolhidos em todas as condições de sinterização, devido a análise dos erros padrão dos coeficientes dos modelos, como apresentados no Apêndice D.

Tabela XLII : Modelos matemáticos escolhidos para as variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com ítria nas três condições de patamar intermediário, de acordo com os resultados de análise de variância

	Sem patamar intermediário	Patamar intermediário 1500°C/30 minutos	Patamar intermediário 1600°C/30 minutos
Dureza Vickers	Cúbico especial	Linear	Quadrático
Tenacidade à fratura	Linear	Cúbico especial	Linear

A otimização dos resultados das amostras sinterizadas com ítria é apresentada para cada condição de sinterização (Figuras 98 a 100).

Amostras com dureza Vickers superior a 25 GPa, quando a sinterização foi realizada sem a presença de patamar intermediário foram obtidas. A dureza Vickers superior a 27 GPa da amostra de composição 20-60Y, referente ao ensaio 2, sinterizada com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos, pode ser explicada devido a sua alta densidade (porcentagem da densidade teórica média superior a 97%). As amostras com densidades inferiores a 90% da densidade teórica do material apresentam uma redução drástica nos valores de dureza Vickers do material, com valores inferiores a 16 GPa.

Tanto os valores de dureza Vickers obtidos para as amostras sinterizadas com ítria nas três condições de patamar intermediário quanto a superfície de resposta correspondente estão de acordo com os resultados de densidade: as amostras com maiores densidades possuem dureza Vickers mais elevada. Pequenas variações na densidade do material causam uma grande variação em sua dureza, indicando que o método de avaliação da dureza Vickers é bastante sensível a alterações microestruturais em amostras de diferentes composições.

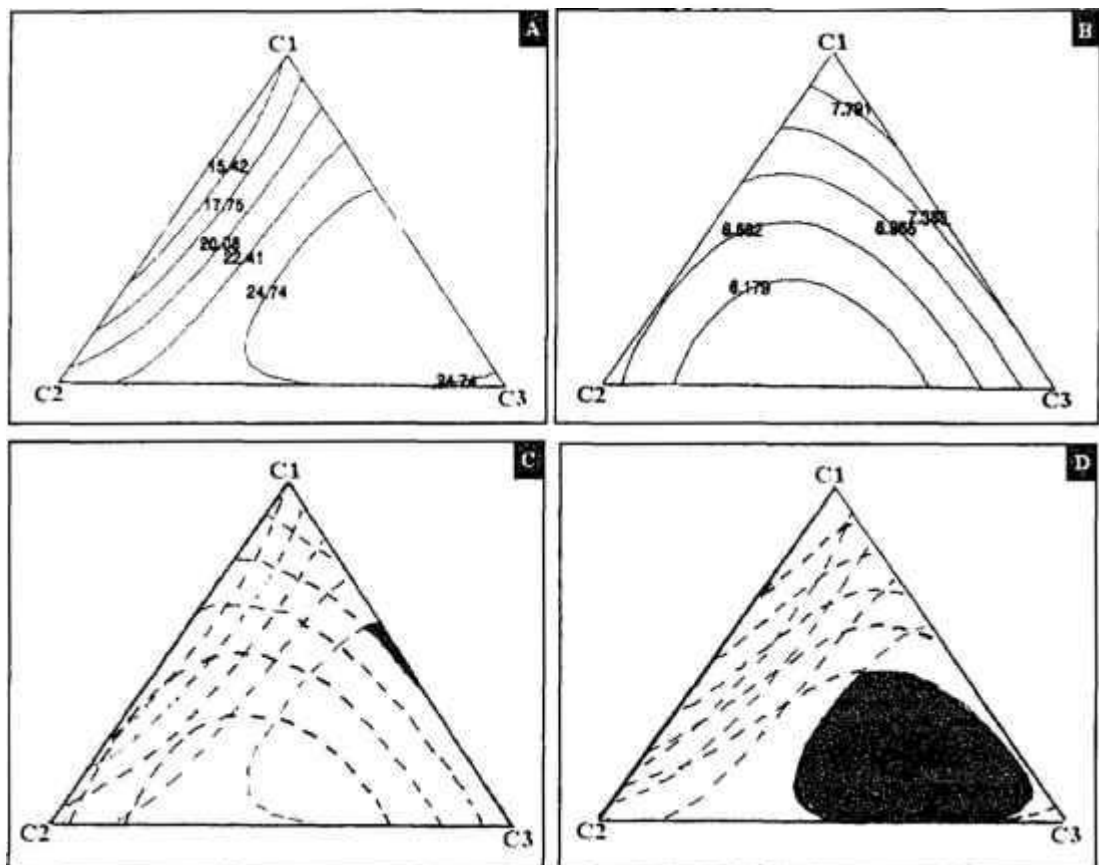


Figura 98: Superfícies de resposta em termos de pseudocomponentes, ajustadas de acordo com o modelo cúbico especial, em relação às amostras sinterizadas com ítria sem patamar intermediário: a) dureza Vickers (GPa); b) tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura; d) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e densidade. C1= ensaio 1 (60-20Y); C2 = ensaio 2 (20-60Y); C3 = ensaio 3 (20-20Y).

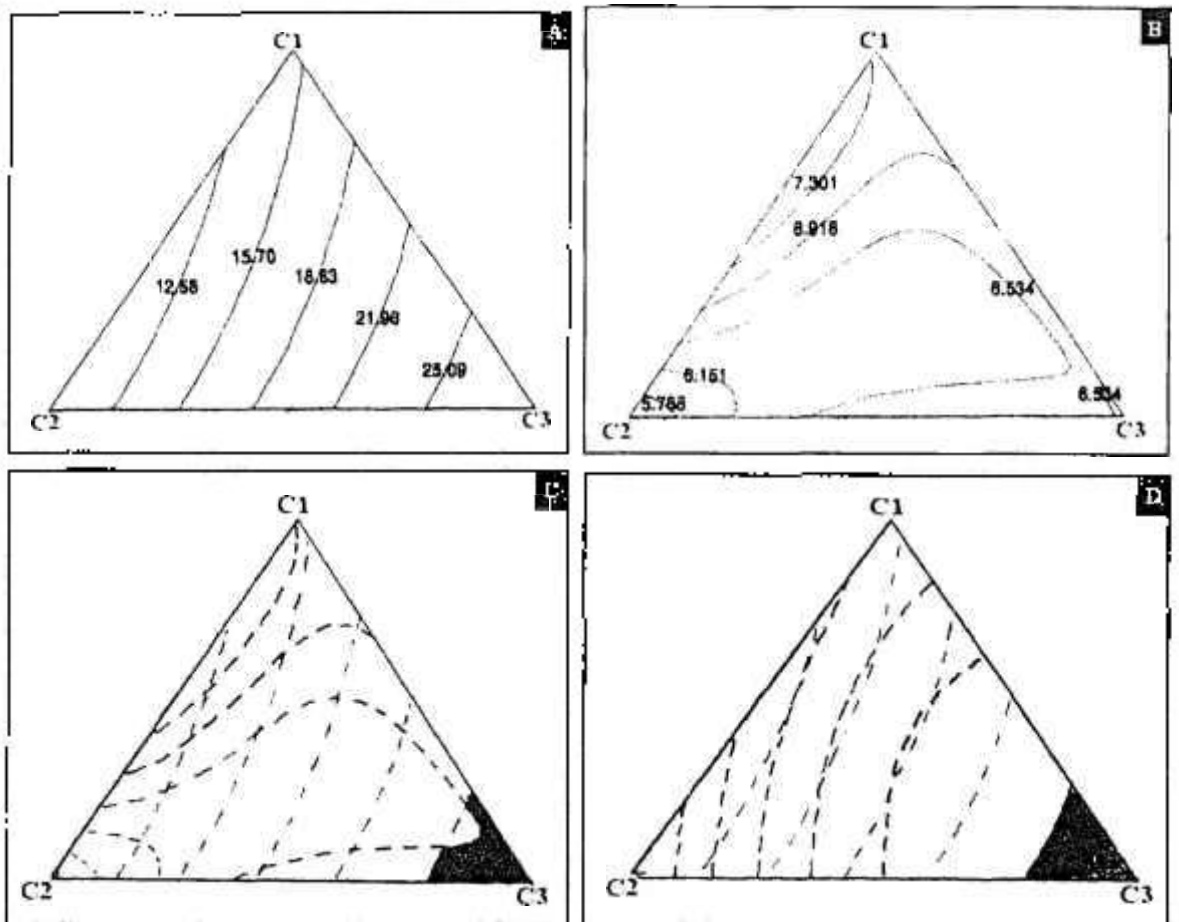


Figura 99: Superfícies de resposta em termos de pseudocomponentes, ajustadas de acordo com o modelo cúbico especial, em relação às amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos: a) dureza Vickers (GPa); b) tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2}); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura; d) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e densidade. C1= ensaio 1 (60-20Y); C2 = ensaio 2 (20-60Y); C3 = ensaio 3 (20-20Y).

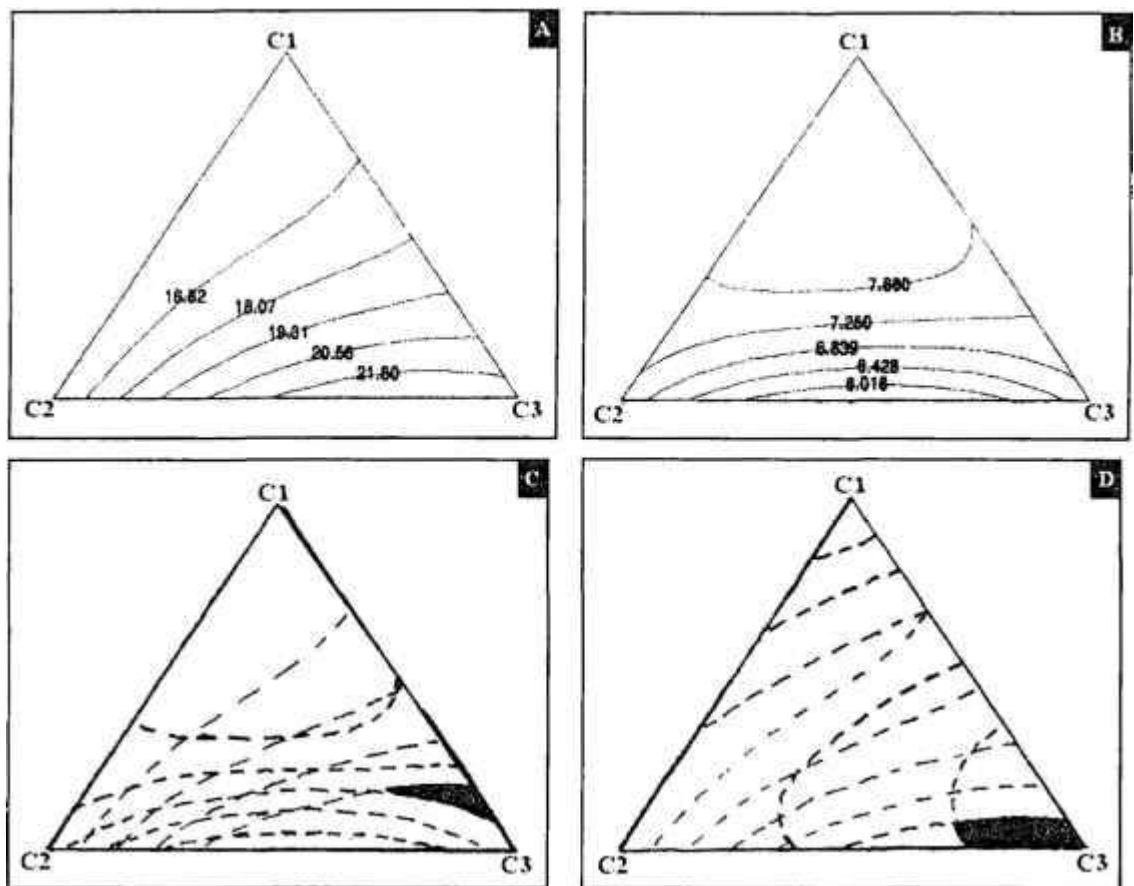


Figura 100: Superfícies de resposta em termos de pseudocomponentes, ajustadas de acordo com o modelo cúbico especial, em relação às amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos: a) dureza Vickers (GPa); b) tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura; d) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e densidade. C1= ensaio 1 (60-20Y); C2 = ensaio 2 (20-60Y); C3 = ensaio 3 (20-20Y).

A variável tenacidade à fratura do material não apresenta um comportamento uniforme válido para todas as condições de sinterização, porém os maiores valores tendem para a composição referente ao ensaio 1 (60-20Y).

As regiões otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura não seguem uma tendência clara em seu comportamento, porém tendem para baixos teores de ítria.

As regiões otimizadas em relação às variáveis densidade e dureza apresentam uma tendência clara de maiores valores tendendo para a composição 20-20Y (ensaio 3), independentemente da temperatura de patamar intermediária utilizada.

5.8.2.3 Resultados das amostras sinterizadas com disprósia

Alguns exemplos de impressões Vickers e trincas formadas em amostras sinterizadas com disprósia, sem e com patamar intermediário, são apresentados nas Figuras 101 e 102, respectivamente. Nota-se que a amostra de composição 60-20Y (Figura 102) apresenta maior impressão Vickers, resultante da mais baixa densidade da amostra.

Os valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura para as amostras sinterizadas contendo disprósia são apresentados nas Tabelas XLIII e XLIV, em função da temperatura de patamar intermediário.

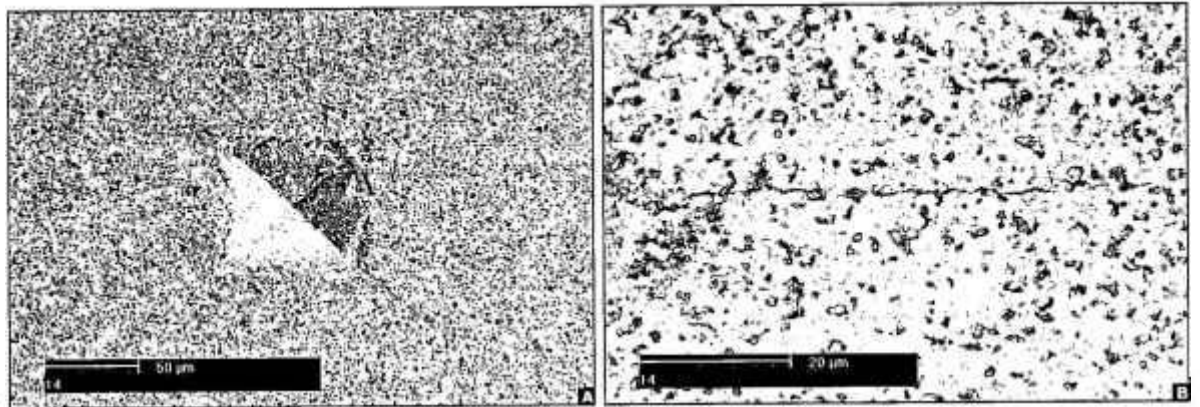


Figura 101: Impressão Vickers (a) com detalhe do caminho de trinca percorrida (b) em secção longitudinal polida de amostra 60-20Dy sinterizada com disprósia a 1950°C/1h sem patamar intermediário

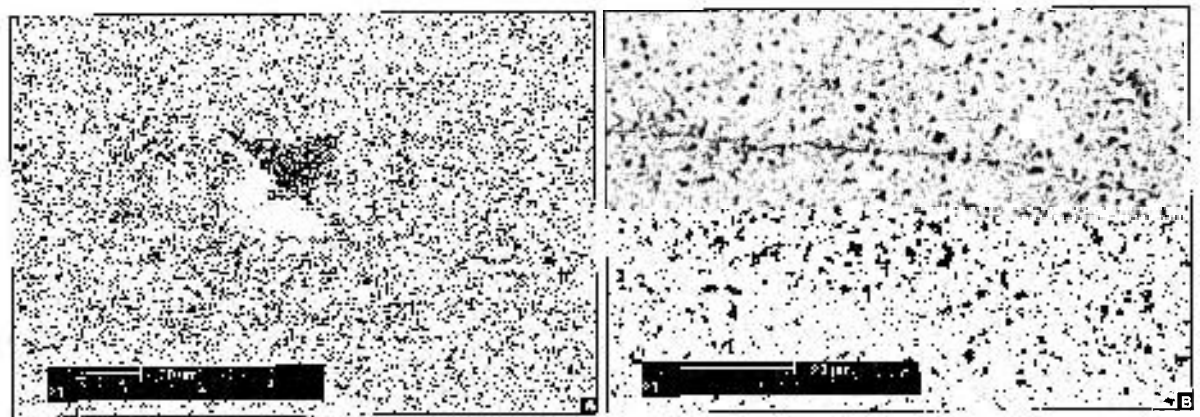


Figura 102: Impressão Vickers (a) com detalhe do caminho de trinca percorrida (b) em secção longitudinal polida de amostra 40-20Dy sinterizada com disprósia a 1950°C/1h sem patamar intermediário

Tabela XLIII: Valores de dureza Vickers (GPa) das amostras sinterizadas com disprósia nas três condições de patamar intermediário

Ensaio	Pseudocomponentes			Sem patamar intermediário			Com patamar intermediário de 1500°C/1h			Com patamar intermediário de 1600°C/1h					
	X ₁	X ₂	X ₃	Valores nominais		Desvio padrão	Valores nominais		Desvio padrão	Valores nominais		Desvio padrão			
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₃	Y ₄	Y ₃	Y ₃	Y ₃	Y ₃	Y ₃	Y ₃	Y ₃			
1	1	0	0	9,0205	9,5437	9,2821	0,4512	10,8993	9,7211	10,310	0,8098	8,1425	8,4319	8,2872	0,3751
2	0	1	0	9,0285	8,6028	8,8156	1,4579	11,1122	11,9970	11,555	1,6307	6,1683	8,3792	7,2738	2,9319
3	0	0	1	14,7797	12,3222	13,551	4,2704	17,6495	18,7133	18,181	2,7948	17,2102	17,2017	17,206	0,6702
4	1/2	1/2	0	10,8128	11,3449	11,078	1,9332	10,1587	11,1917	10,675	2,9999	6,2587	6,3372	6,2979	0,2552
5	1/2	0	1/2	14,6990	12,4330	13,566	3,4279	15,5814	18,5174	17,049	2,9656	16,2297	16,5307	16,380	0,9288
6	0	1/2	1/2	9,1019	11,0281	10,065	1,3108	15,5796	16,1475	15,864	0,5808	13,3416	13,8025	13,572	0,9895
7	1/3	1/3	1/3	12,9303	13,5346	13,232	0,8666	14,6873	14,1875	14,437	0,9357	13,5561	12,9011	13,229	0,6396

Tabela XLIV: Valores de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) das amostras sinterizadas com disprósia nas três condições de patamar intermediário

Ensaio	Pseudocomponen-tes			Sem patamar intermediário			Com patamar intermediário de 1500°C/1h			Com patamar intermediário de 1600°C/1h					
	X ₁	X ₂	X ₃	Valores nominais	média	Desvio padrão	Valores nominais	média	Desvio padrão	Valores nominais	média	Desvio padrão			
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₃	Y ₄	Y ₃	Y ₄	Y ₃	Y ₄	Y ₃	Y ₄			
1	1	0	0	4,0019	4,3356	4,1687	0,4102	7,0605	7,0177	7,0391	0,1911	5,4873	5,7360	5,61165	0,4635
2	0	1	0	4,7535	4,2968	4,5251	0,3344	6,7031	6,6817	6,6924	0,3584	6,2305	6,0424	6,13645	0,4224
3	0	0	1	5,5938	5,7235	5,6586	0,5263	7,1740	7,1459	7,15995	0,2957	7,0760	6,8392	6,9576	0,2759
4	1/2	1/2	0	5,7690	6,0426	5,9058	0,5328	6,9705	6,7264	6,84845	0,4540	6,9892	6,6496	6,8194	0,2834
5	1/2	0	1/2	4,8365	4,7934	4,8149	0,3191	6,5563	6,7131	6,6347	0,3440	7,0553	6,4984	6,77685	0,3379
6	0	1/2	1/2	4,0964	4,8454	4,4709	0,5056	6,3339	6,4043	6,3691	0,2893	6,7099	6,4905	6,6002	0,2070
7	1/3	1/3	1/3	7,3906	7,1001	7,2453	0,3068	6,4741	6,3201	6,3971	0,2133	6,1189	6,4099	6,2644	0,2471

5.8.2.4 Análise das superfícies de resposta

As análises de variância referentes às amostras sinterizadas com disprósia indicam que os modelos apresentados na Tabela XLV são os que melhor descrevem o comportamento da dureza Vickers e tenacidade à fratura para as amostras sinterizadas nas três condições de patamar intermediário. O modelo cúbico especial foi escolhido para todos os ensaios, devido às análises dos erros padrão dos coeficientes dos modelos, de acordo com valores apresentados no Apêndice D.

Tabela XLV : Modelos matemáticos escolhidos para as variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com disprósia nas três condições de patamar intermediário, de acordo com resultados de análise de variância

	Sem patamar intermediário	Patamar intermediário 1500°C/30 minutos	Patamar intermediário 1600°C/30 minutos
Dureza Vickers	Quadrático	Linear	Quadrático
Tenacidade à fratura	Cúbico especial	Quadrático	Cúbico especial

A otimização dos resultados das amostras sinterizadas com disprósia é apresentada para cada condição de sinterização (Figuras 103 a 105).

Os resultados obtidos de dureza Vickers para as amostras sinterizadas com disprósia sofrem influência dos baixos valores de densidade obtidos, sendo menores do que os obtidos para as amostras sinterizadas com ítria. As amostras sinterizadas com disprósia apresentam uma maior variação nos valores de tenacidade à fratura, provavelmente devido à grande variação de densidade.

As superfícies de resposta das variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura obtidas para as amostras sinterizadas com disprósia possuem comportamento similar ao apresentado para as amostras sinterizadas com ítria: maiores valores de dureza tendendo para a composição referente ao ensaio 3, e tenacidade à fratura não tendo um comportamento homogêneo e otimização dos maiores valores de densidade e dureza Vickers simultaneamente tendendo para a composição referente ao ensaio 3.

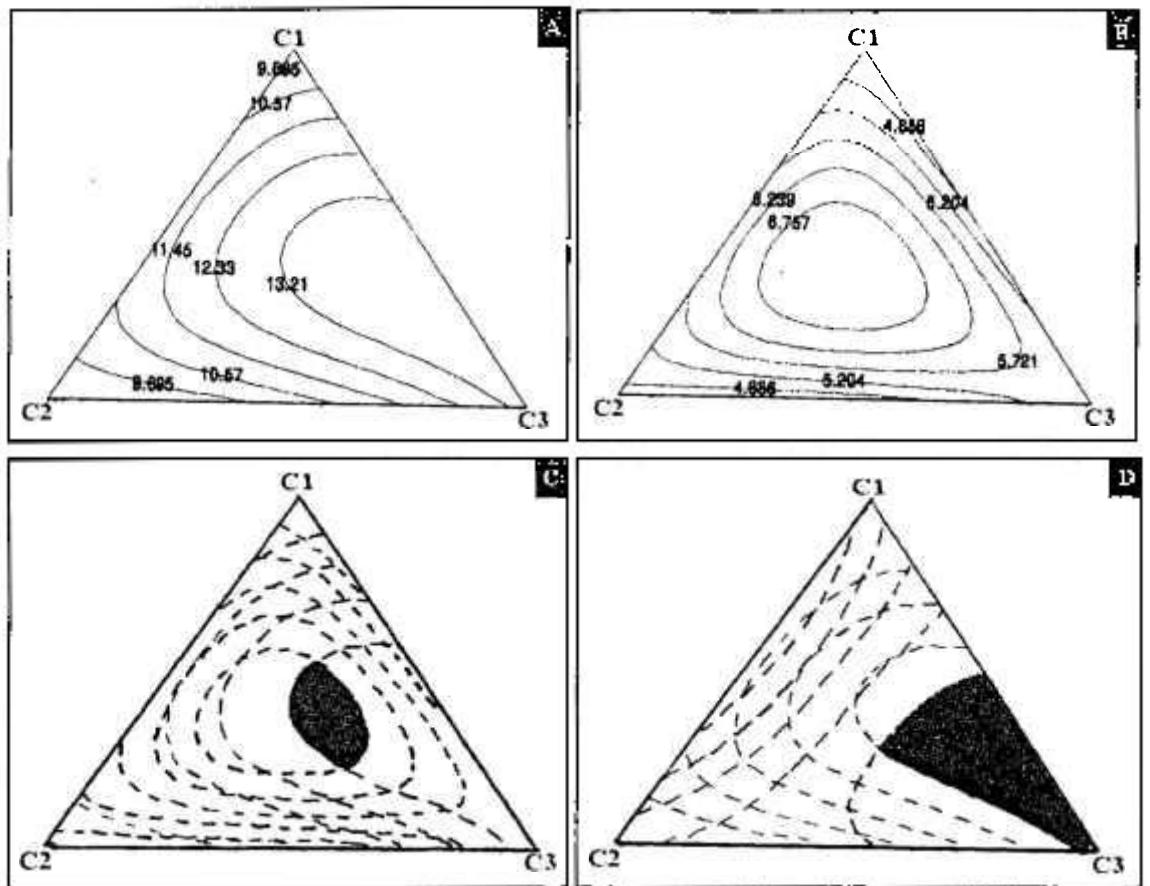


Figura 103: Superfícies de resposta em termos de pseudocomponentes, ajustadas de acordo com o modelo cúbico especial, em relação às amostras sinterizadas com disprósia sem patamar intermediário: a) dureza Vickers (GPa); b) tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura; d) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e densidade. C1= ensaio 1 (60-20Dy); C2 = ensaio 2 (20-60Dy); C3 = ensaio 3 (20-20Dy).

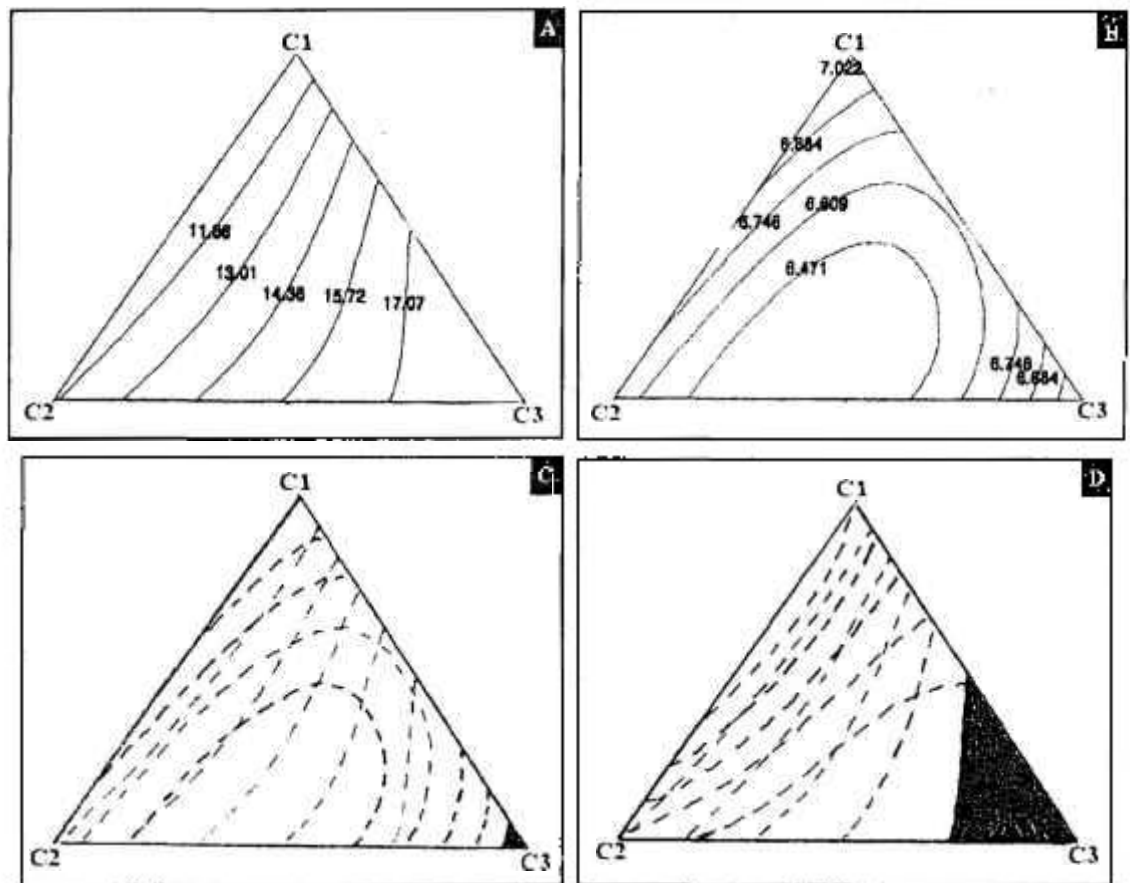


Figura 104: Superfícies de resposta em termos de pseudocomponentes, ajustadas de acordo com o modelo cúbico especial, em relação às amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos: a) dureza Vickers (GPa); b) tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura; d) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e densidade. C1= ensaio 1 (60-20Dy); C2 = ensaio 2 (20-60Dy); C3 = ensaio 3 (20-20Dy).

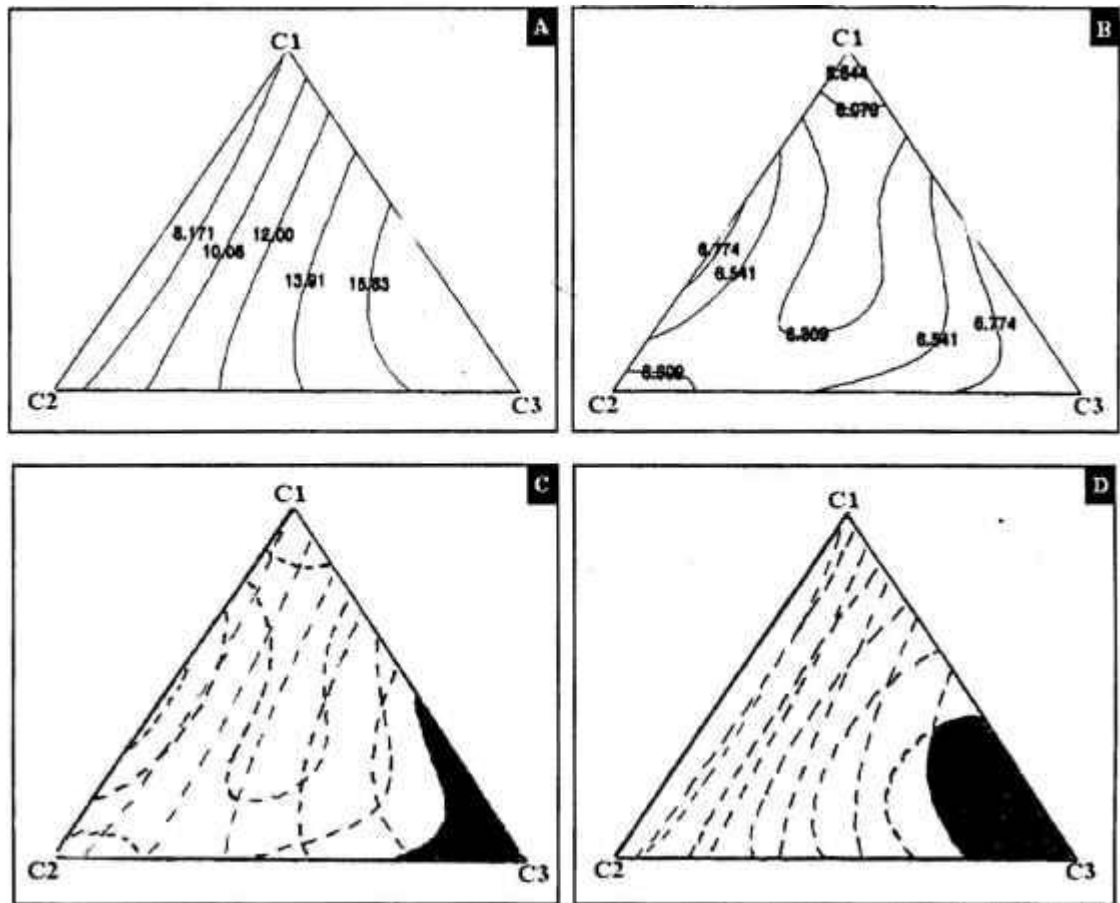


Figura 105: Superfícies de resposta em termos de pseudocomponentes, ajustadas de acordo com o modelo cúbico especial, em relação às amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1600C/30 minutos: a) dureza Vickers (GPa); b) tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2}); c) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura; d) sobreposição das superfícies de resposta indicando a região de composições otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e densidade. C1= ensaio 1 (60-20Dy); C2 = ensaio 2 (20-60Dy); C3 = ensaio 3 (20-20Dy).

5.8.3 Discussão dos resultados

Em todas as superfícies de resposta obtidas para a otimização das variáveis dureza Vickers e densidade, independentemente da temperatura de patamar intermediário e do óxido de terra rara utilizado como aditivo de sinterização, observou-se que melhores resultados tendem para a região mais rica em alumina em termos de pseudocomponentes (composição 20-20RE, ensaio 3). Este resultado está de acordo com as observações em relação a microestrutura do material.

As propriedades mecânicas do material estão relacionadas diretamente com a composição dos aditivos de sinterização via fase líquida do carbeta de silício, e com as fases secundárias presentes na microestrutura do material sinterizado. Porém, a transformação de fase β - α carbeta de silício não provoca uma alteração significativa nos valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura do material. A presença dos vários polítipos de carbeta de silício, com quantidades diferentes em função da temperatura de tratamento térmico, também não provoca alteração no tamanho e razão de aspecto dos grãos de carbeta de silício.

5.8.4 Mecanismos de tenacificação

As amostras de composição 46-26RE, 26-46RE e 26-26RE (referentes aos ensaios 8, 9 e 10, respectivamente), sinterizadas com ítria ou disprósia nas três condições de temperatura de patamar intermediário e atacadas por plasma, foram escolhidas para estudo dos mecanismos de tenacificação em amostras de carbeta de silício sinterizadas via fase líquida. As micrografias eletrônicas de varredura com exemplos de propagação de trincas podem ser vistos nas Figuras 106 e 107, respectivamente para amostras sinterizadas com ítria ou disprósia.

O mecanismo de tenacificação dominante nas amostras de carbeta de silício sinterizado via fase líquida é o de deflexão de trincas, independentemente do aditivo de sinterização utilizado. A alta densidade de deflexões de trincas, observada nas amostras de diferentes composições, em diferentes temperaturas de patamar intermediário, pode ser explicada devido à presença de fases secundárias cristalinas nos contornos de grãos de carbeta de silício e pontos triplos. As trincas, em geral, caminham por estas fases de modo

intergranular devido a menor energia da interface. Nas amostras com grãos menores e porosidade relativamente alta, ocorre também o mecanismo de ramificação das trincas (Figura 106).

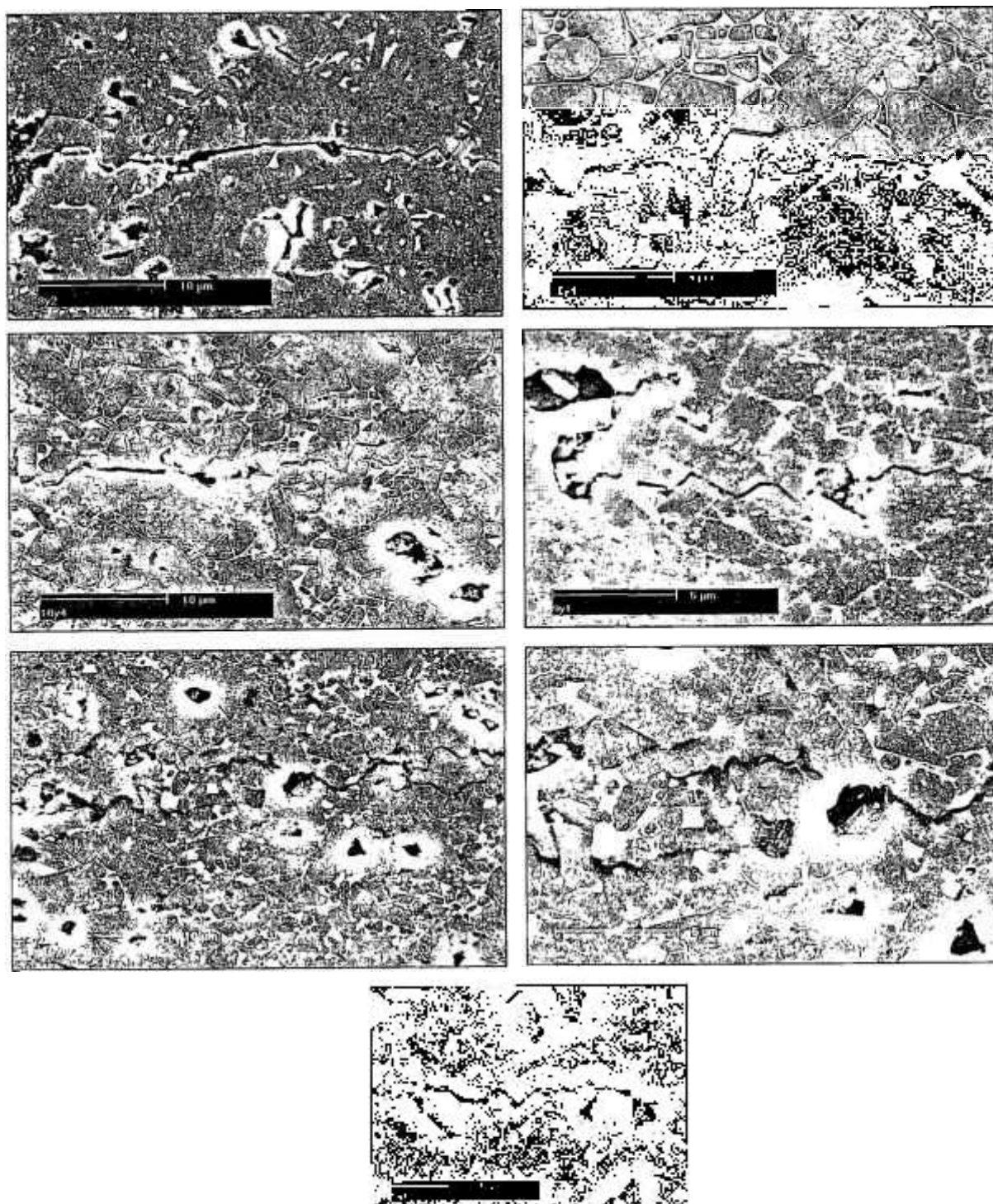


Figura 106: Micrografias eletrônicas de varredura de seções longitudinais de amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h sem patamar intermediário, após ataque por plasma, evidenciando exemplos de propagação de trincas após ensaios de impressão Vickers

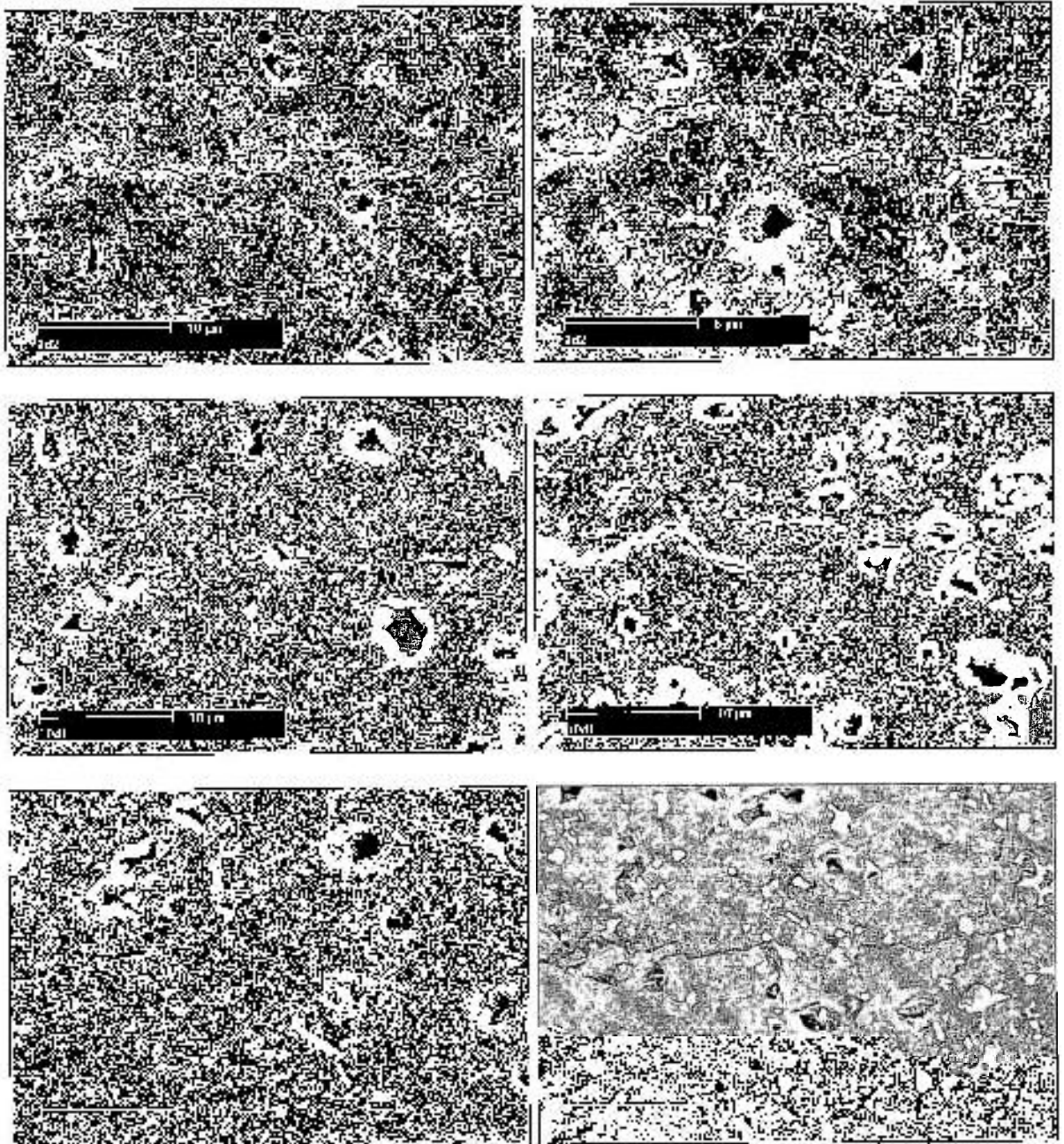


Figura 107: Micrografias eletrônicas de varredura de secções longitudinais de amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h sem patamar intermediário, após ataque por plasma, evidenciando exemplos de propagação de trincas após ensaios de impressão Vickers

Neste tópic, são apresentadas as conclusões mais relevantes deste trabalho

6 Conclusões

- ✓ Os testes de interação entre os vidros aluminossilicatos de terras raras e o substrato de carbetto de silício indicaram que os óxidos de ítrio e disprósio, entre os estudados, têm as melhores características de interação com o carbetto de silício, propriedade necessária para promover uma boa densificação das cerâmicas de carbetto de silício. Estes óxidos foram, portanto, escolhidos para o estudo de sinterização.
- ✓ Usando-se 90% em volume de β -carbetto de silício e 10% em volume de aditivos, com diversas proporções entre os aditivos óxidos de sinterização (SiO_2 , Al_2O_3 e RE_2O_3 , $\text{RE}=\text{Y}$, Dy), foi possível obter cerâmicas densas de carbetto de silício pelo mecanismo de sinterização via fase líquida, sem aplicação de pressão externa.
- ✓ Estudos dilatométricos realizados indicaram que, além de o argônio ter sido mais eficiente do que o nitrogênio como atmosfera de sinterização, obtendo-se materiais com maiores retração e densidade final, o processo de sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbetto de silício é caracterizado pela formação de líquido e conseqüente rearranjo das partículas. A temperaturas mais elevadas, este processo é caracterizado pela solução-reprecipitação dos grãos de carbetto de silício, e desacelerado pela formação de fase(s) secundária(s) cristalina(s). A utilização de patamar intermediário de sinterização (em temperaturas de 1500°C ou 1600°C por 30 minutos), em geral, retarda a densificação do material.
- ✓ Os resultados obtidos de difração de raios X das amostras tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com diferentes temperaturas de patamar intermediário indicaram as fases majoritárias dos politipos de carbetto de silício e a presença de fases secundárias cristalinas transientes que, para cada composição estudada, estão de acordo com as fases previstas pelos diagramas de equilíbrio ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ e correspondentes binários $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$. Estes diagramas de equilíbrio foram ferramentas importantes na compreensão da formação e dissolução das várias fases cristalinas secundárias de acordo com a temperatura de tratamento térmico. Observou-se que as fases aluminatos de terras

raras, $RE_2Al_2O_6$ e $RE_4Al_2O_9$, são estáveis a altas temperaturas, enquanto que a fase REAG se forma em baixas temperaturas

- ✓ A amostra contendo 90% em volume de carbetos de silício e 10% em volume de aditivos, estes com 20% mol de sílica, 60% mol de ítria e 20% mol de alumina apresentou picos de difração de raios X correspondentes às fases secundárias cristalinas mais intensos do que os picos de carbetos de silício, indicando a solubilidade do carbetos neste sistema. A microestrutura correspondente tem aspecto peculiar, comprovando tal solubilidade.
- ✓ Por microscopia eletrônica de transmissão foi observada a presença das fases $Y_4Al_2O_9$, Y_2SiO_5 e $Y_2Si_2O_7$ em amostra sinterizada a 1950°C/1h sem patamar intermediário. Esta última se apresenta isoladamente em determinadas regiões da amostra, cuja viscosidade é insuficiente para molhar os grãos de carbetos de silício, sendo um empecilho a sua densificação. Já as outras fases têm uma boa molhabilidade e, desta forma, ajudam na densificação do carbetos de silício.
- ✓ Os resultados de densidade e perda de massa das amostras sinterizadas em forno de resistência de grafite demonstraram que o uso de cama protetora diminuiu a perda de massa durante a sinterização em forno de resistência de grafite. As amostras sinterizadas com ítria apresentaram maiores densidades, e, em geral, maior perda de massa do que as amostras sinterizadas com disprósia. Em todas as condições de sinterização, a otimização da variável densidade tende para a região, em termos de pseudocomponentes, com maiores quantidades de alumina, nos dois sistemas com óxidos de terras raras (ítria ou disprósia). Já a otimização da variável perda de massa tende para a região com maiores quantidades de óxido de terra rara. A região otimizada em relação a estas duas variáveis contém baixos teores de sílica.
- ✓ A distribuição da fase secundária presente nos contornos de grãos e pontos triplos é, em geral, homogênea em todas as condições de sinterização. Nota-se a presença de uma maior quantidade de fase secundária em algumas amostras, resultando em baixas densidades.

- ✓ Após ataque por plasma, a morfologia dos grãos de carbeto de silício pôde ser revelada, com estrutura do tipo “core-rim” e presença de maclas. Todas as amostras apresentaram distribuição de tamanho de grão de carbeto de silício aproximadamente normal. A utilização de patamar intermediário resultou em um aumento do tamanho médio de grãos de carbeto de silício, provavelmente devido a maior transformação β - α SiC observada, porém não provocou uma alteração significativa nos valores de densidade e perda de massa, e, conseqüentemente, nas regiões otimizadas em relação a estas duas variáveis. Em geral, a utilização de disprósia como aditivo de sinterização resultou em um aumento do tamanho médio de grãos de carbeto de silício, além de uma maior quantidade de fase secundária entre os grãos de carbeto de silício, de grande molhabilidade, responsável pela menor densidade das amostras quando comparadas às amostras sinterizadas com ítria.
- ✓ Os grãos de carbeto de silício apresentaram grandes quantidades de maclas, indicando a ocorrência da transformação de fase β - α . As fases secundárias contínuas nos contornos de grãos e o baixo ângulo diedral nos pontos triplos indicam a boa molhabilidade em relação aos grãos de carbeto de silício. Foi possível verificar, em um mesmo grão, as regiões cujo material já sofreu transformação de fase, alternadas com regiões cujo politipo cúbico (3C) é o único presente. O mais comum, no entanto, é a presença de grãos de carbeto de silício com uma mistura de politipos.
- ✓ A presença da fase 3C, identificada após ensaios de difração de raios X, além dos politipos correspondentes à fase alfa (4H, 6H e 15R), indicam que, em todas as amostras, a transformação de fase não foi completa. A transformação β - α -SiC tem início a aproximadamente 1700°C, e aumenta com a temperatura de tratamento térmico/sinterização.
- ✓ As amostras com maior densidade possuem dureza Vickers mais elevada. As regiões otimizadas em relação às variáveis dureza Vickers e tenacidade à fratura não seguem uma tendência única de comportamento, enquanto que a otimização dos valores de densidade e dureza Vickers tendem para a composição com maior quantidade de alumina, independentemente do patamar intermediário e do óxido de terra rara utilizado como aditivo de sinterização.

- ✓ O mecanismo de tenacificação dominante nas amostras de carbetos de silício sinterizado via fase líquida é o de deflexão de trincas, independentemente das condições de sinterização (aditivo e/ou temperatura de patamar intermediário), causado pela presença das fases secundárias cristalinas nos contornos de grão de carbetos de silício e pontos triplos. Em amostras com grãos menores e porosidade relativamente alta, o mecanismo de ramificação de trincas foi observado.

- ✓ A utilização da ferramenta estatística conhecida como de planejamento de experimentos pôde ser aplicada com sucesso para estimar uma tendência dos resultados de variáveis quantitativas estudadas, relacionadas com a composição dos aditivos baseada no diagrama de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$. Com este procedimento, foi possível obter cerâmicas densas de carbetos de silício e escolher sua aplicação em função das propriedades obtidas e, sobretudo, prever o comportamento do material.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Diante das conclusões apresentadas anteriormente, alguns trabalhos foram propostos para dar continuidade ao estudo de sinterização de cerâmicas à base de carbetos de silício. Algumas das sugestões citadas abaixo já estão sendo desenvolvidas pelo grupo de cerâmicas estruturais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

- verificação da densidade, perda de massa, fases cristalinas presentes e microestrutura das amostras de composições contendo 90% em volume de carbetos de silício e 10% em volume de aditivos, com composições contendo (2/3, 1/6, 1/6) (1/6, 2/3, 1/6) (1/6, 1/6, 2/3), com RE = Y, Dy, e utilização destes valores em novos planejamentos
- estudo de sinterização de cerâmicas à base de carbetos de silício e 10% em volume de aditivos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE=Y, Dy), utilizando planejamento de experimentos, com o objetivo de reduzir a quantidade de sílica adicionada do material, com porcentagem em mol entre 0 e 20%
- escolha dos melhores resultados e estudo de sinterização de cerâmicas à base de carbetos de silício, com 10% de aditivos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE=La, Nd, Yb)
- estudo de sinterização de cerâmicas à base de carbetos de silício com diferentes % em volume de aditivos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, visando a diminuir a quantidade de fase líquida, utilizando planejamento de experimentos do tipo fatorial e de mistura simultaneamente
- obtenção de amostras sinterizadas contendo 50% em volume de carbetos de silício e 50% em volume de aditivos aluminossilicatos de terras raras (RE= Y, La, Nd, Dy, Yb), com diferentes proporções entre os óxidos, para estudo de solubilidade do carbetos de silício

Nos apêndices a seguir, são apresentados os difratogramas de raios-x das amostras processadas com ítria ou disprósia, tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas a 1950°C/1h com várias temperaturas de patamar intermediário. Os difratogramas se encontram divididos por composição estudada. Para melhor visualização dos picos de difração correspondentes às fases secundárias cristalinas, considerou-se, em todas as Figuras apresentadas, 20% da intensidade normalizada. Os picos de difração dos polítipos de carbeto de silício identificados, bem como das fases secundárias cristalinas identificadas nas amostras, à base de ítrio ou disprósio, também são apresentados.

Também são apresentados os resultados das análises de variância realizadas para as variáveis quantitativas estudadas durante este trabalho:

- densidade e perda de massa das amostras sinterizadas com ítria ou disprósia nas várias condições de patamar intermediário, segundo os modelos matemáticos linear, quadrático e cúbico especial, com as respectivas equações de previsão das variáveis.
- quantidade de fase de cada um dos quatro polítipos mais importantes de carbeto de silício nas amostras sinterizadas com ítria nas várias temperaturas de tratamento térmico e nas três condições de temperatura de patamar intermediário.
- dureza Vickers e tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com ítria ou disprósia nas várias condições de patamar intermediário, segundo os modelos matemáticos linear, quadrático e cúbico especial, com as respectivas equações de previsão das variáveis.

APÊNDICE A

DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

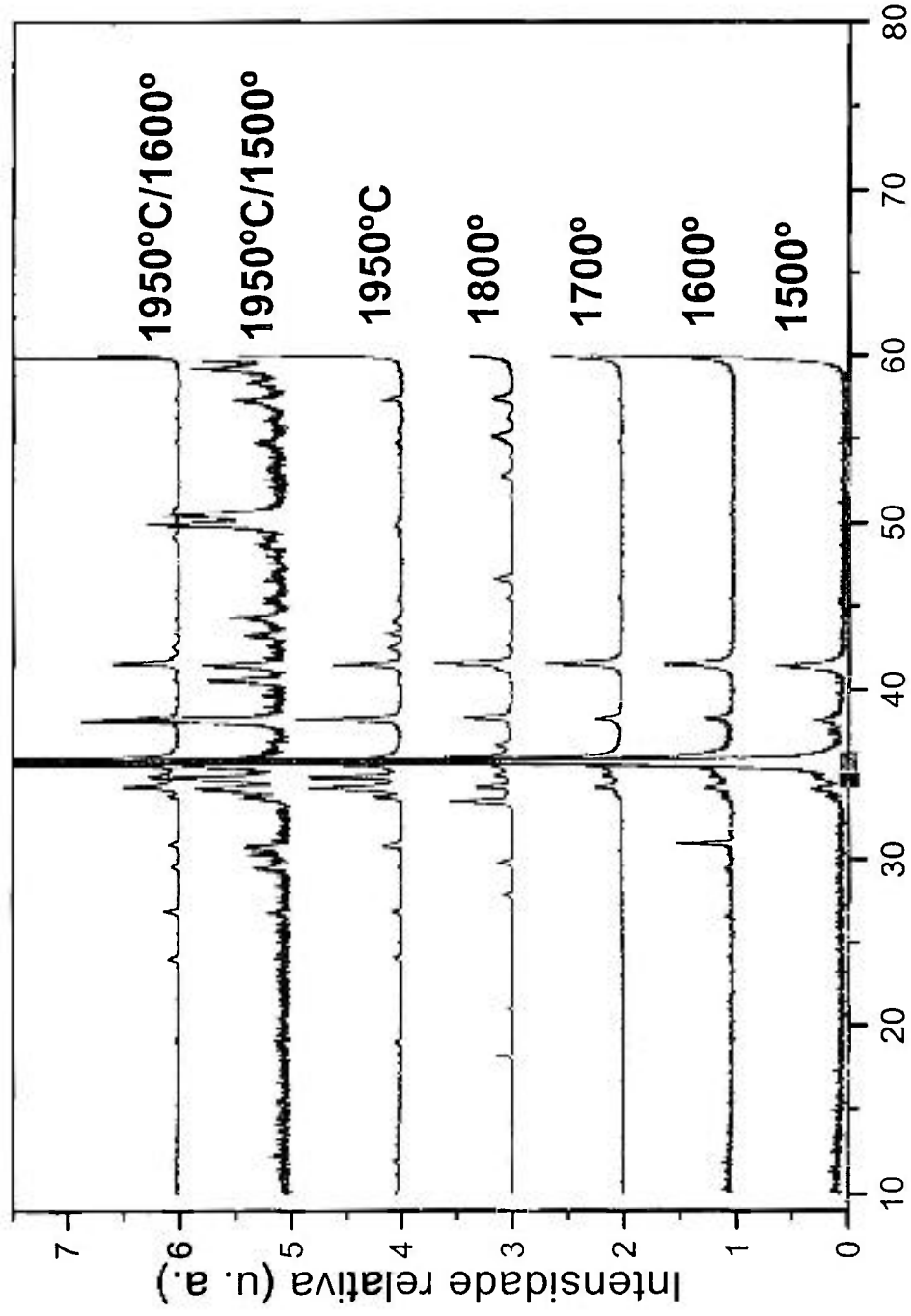


Figura A1: Difratogramas de raios-x para as amostras de composição 60-20Y (Ensaio 1) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

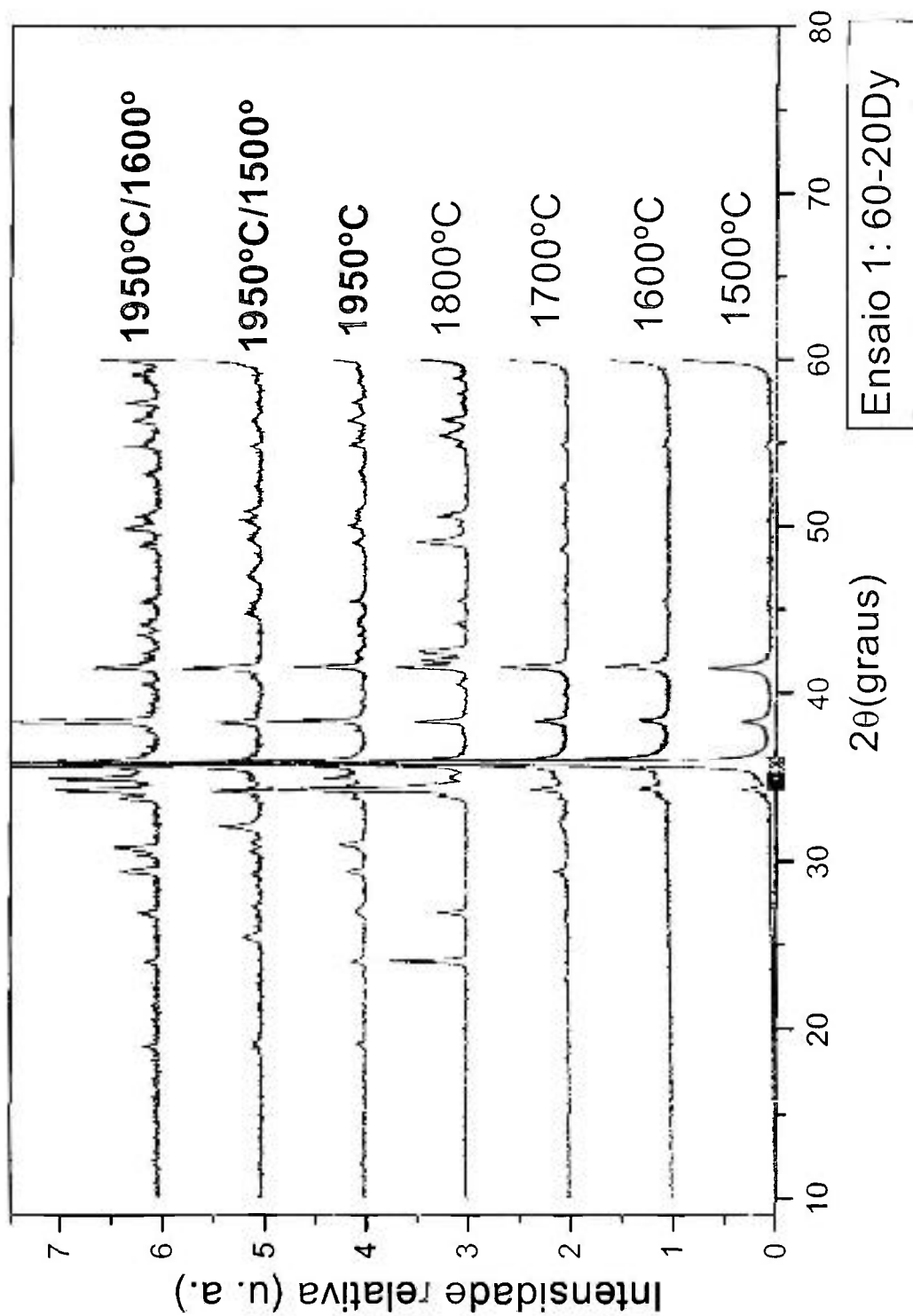


Figura A2: Difractogramas de raios-x para as amostras de composição 60-20Dy (Ensaio 1) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sintetizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

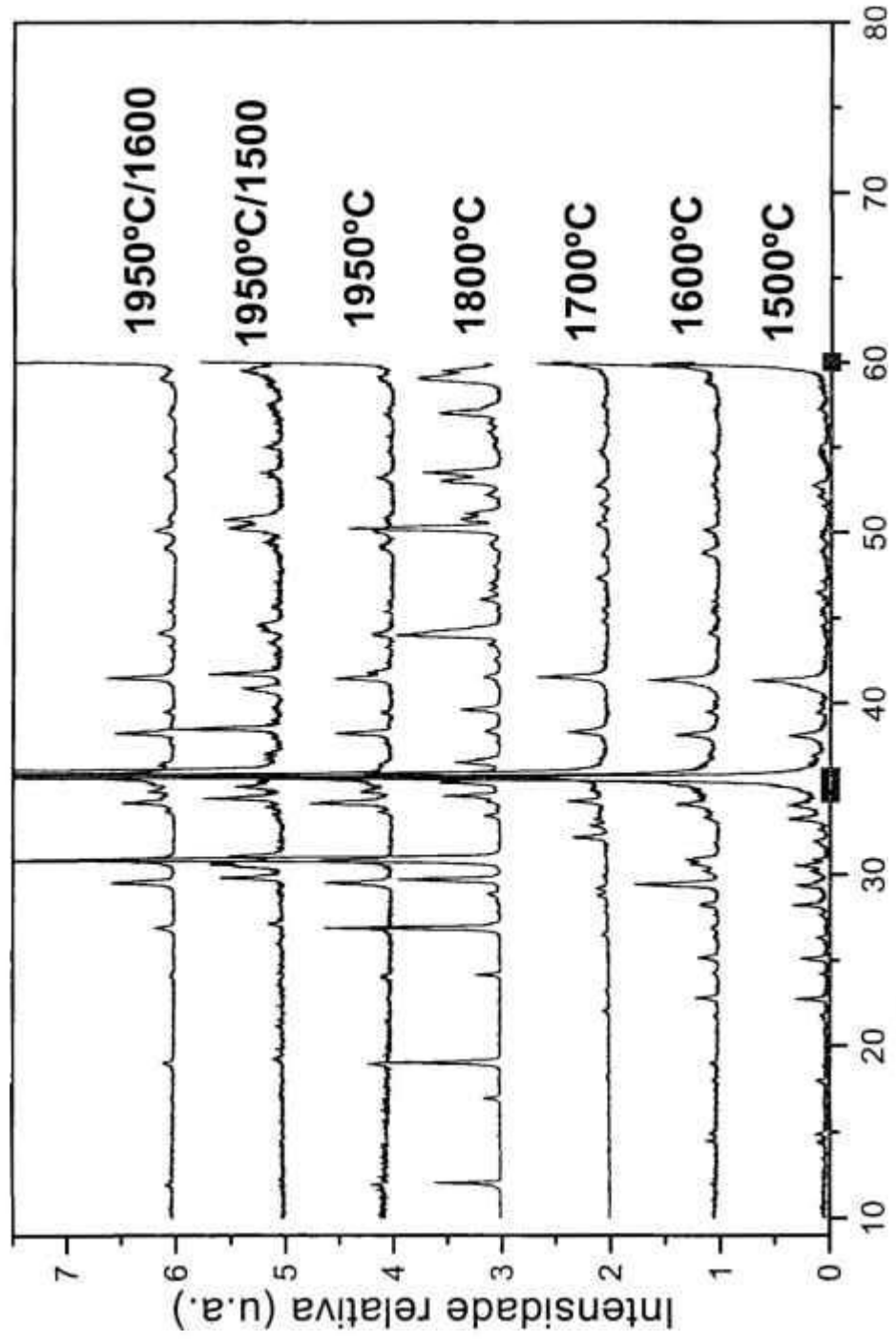


Figura A3: Difractogramas de raios-x para as amostras de composição 20-60Y (Ensaio 2) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

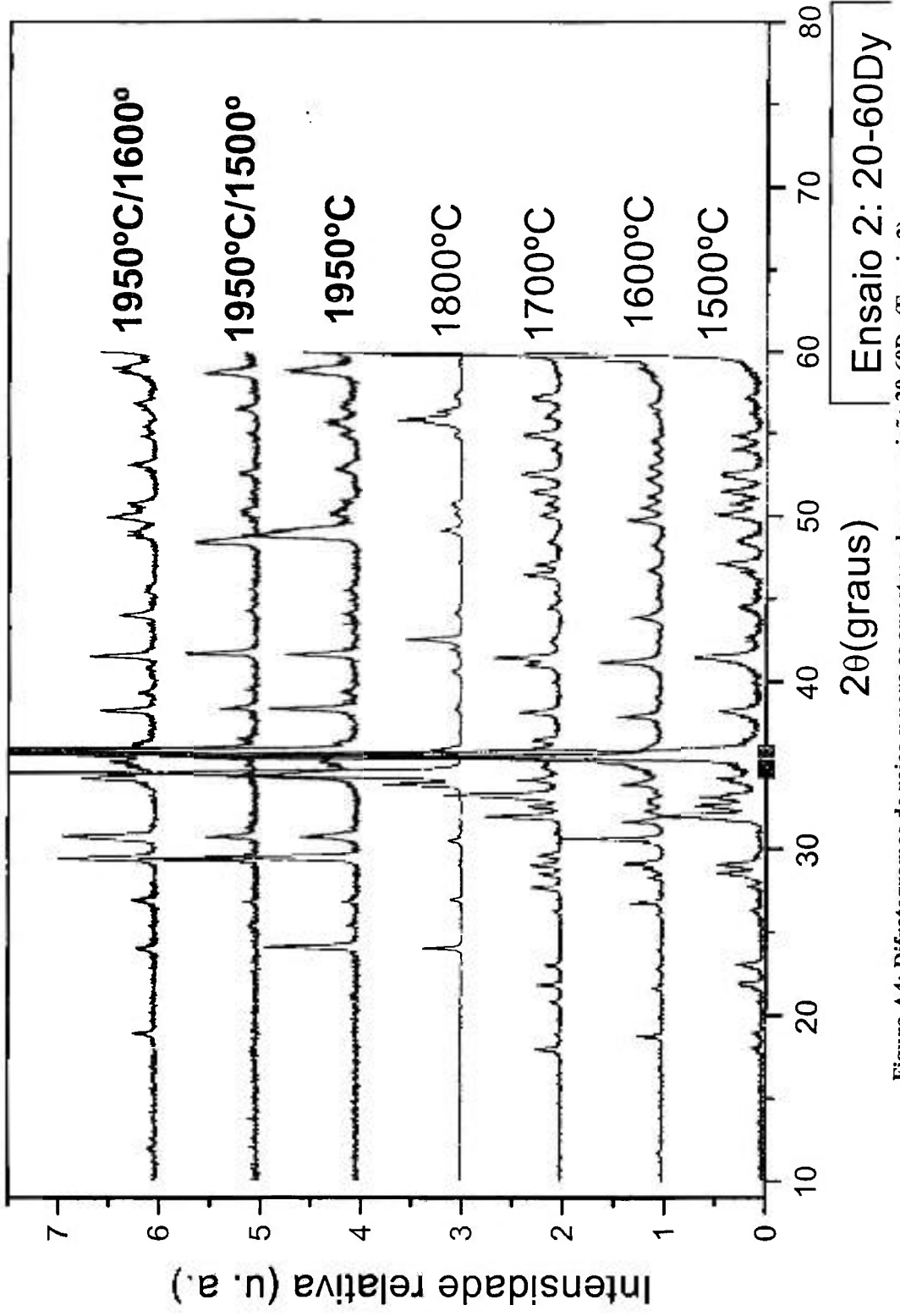
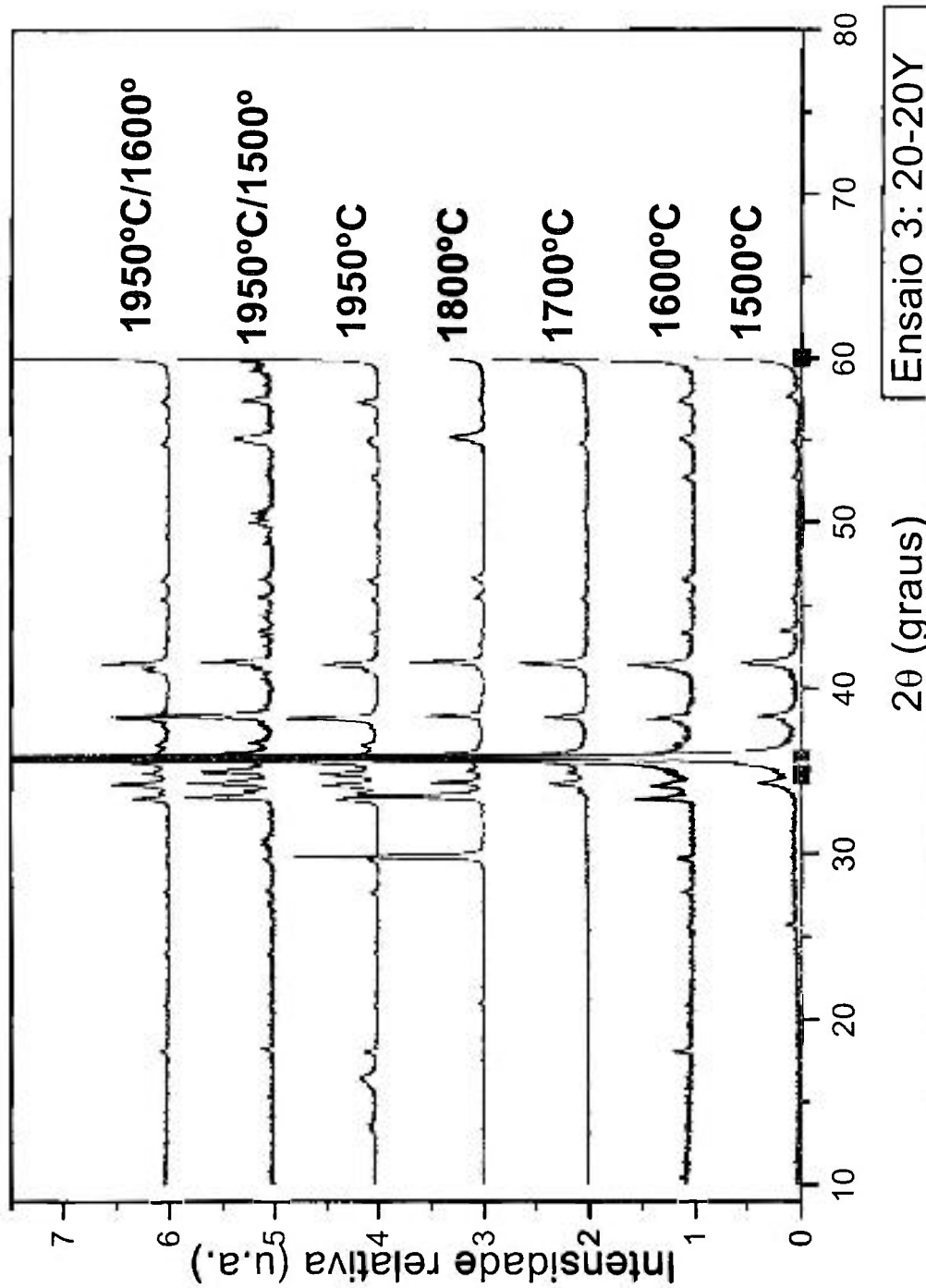


Figura A4: Difratogramas de raios-x para as amostras de composição 20-60Dy (Ensaio 2) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes



Ensaio 3: 20-20Y
Figura A5: Difractogramas de raios-x para as amostras de composição 20-20Y (Ensaio 3) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

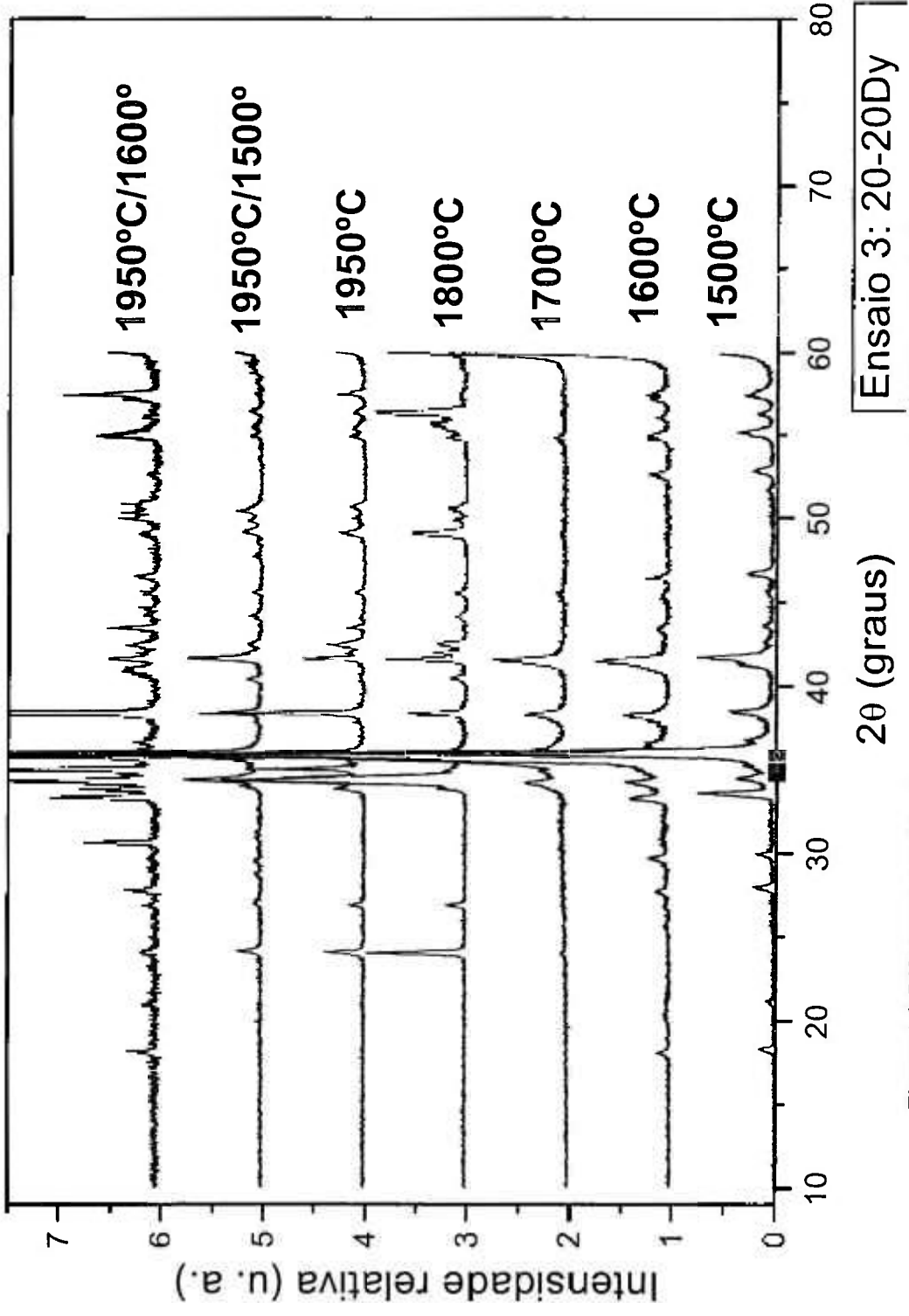


Figura A6: Difractogramas de raios-x para as amostras de composição 20-20Dy (Ensaio 3) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sintetizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

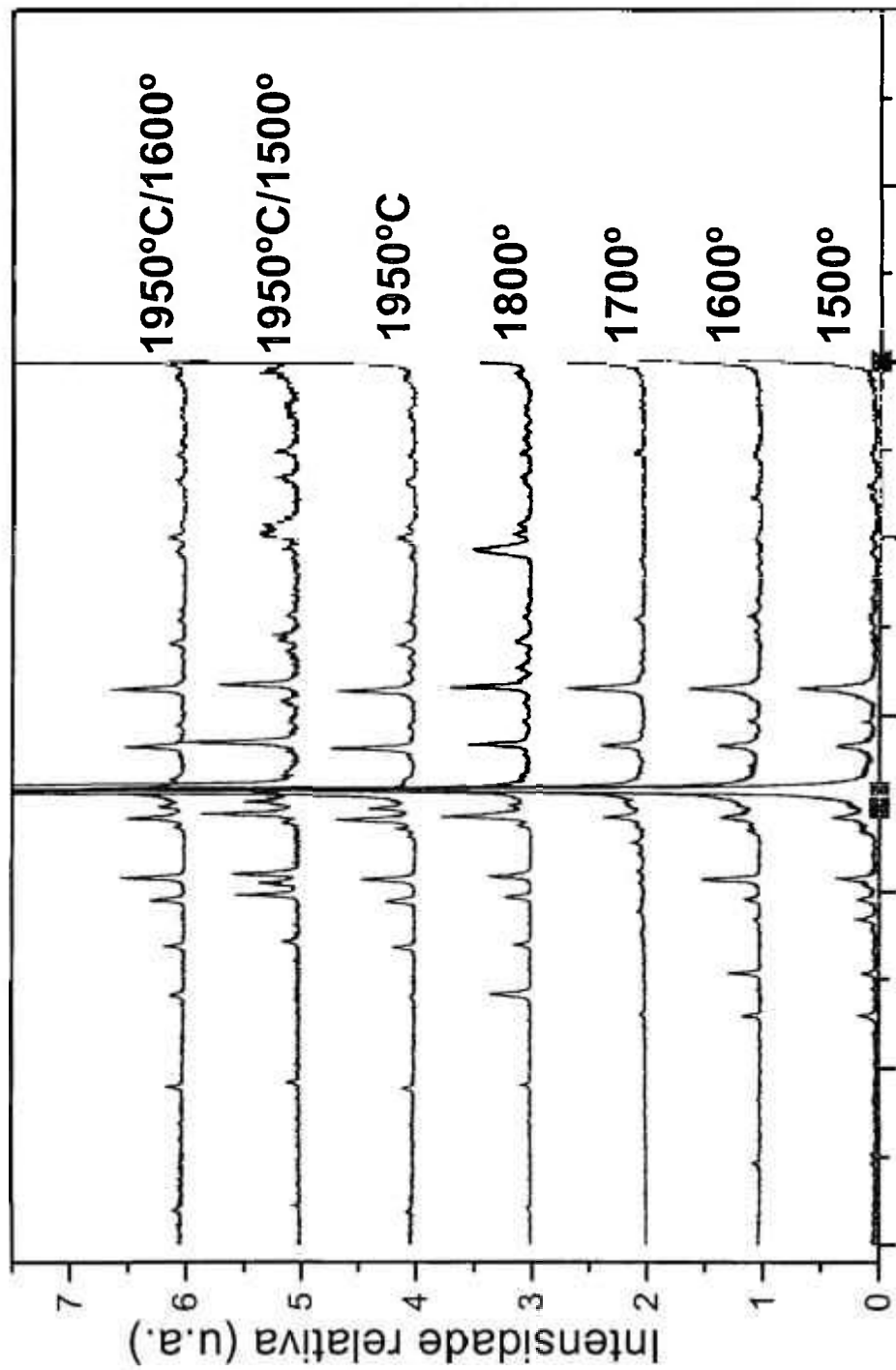


Figura A7: Difrátogramas de raios-x para as amostras de composição 40-40Y (Ensaio 4) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

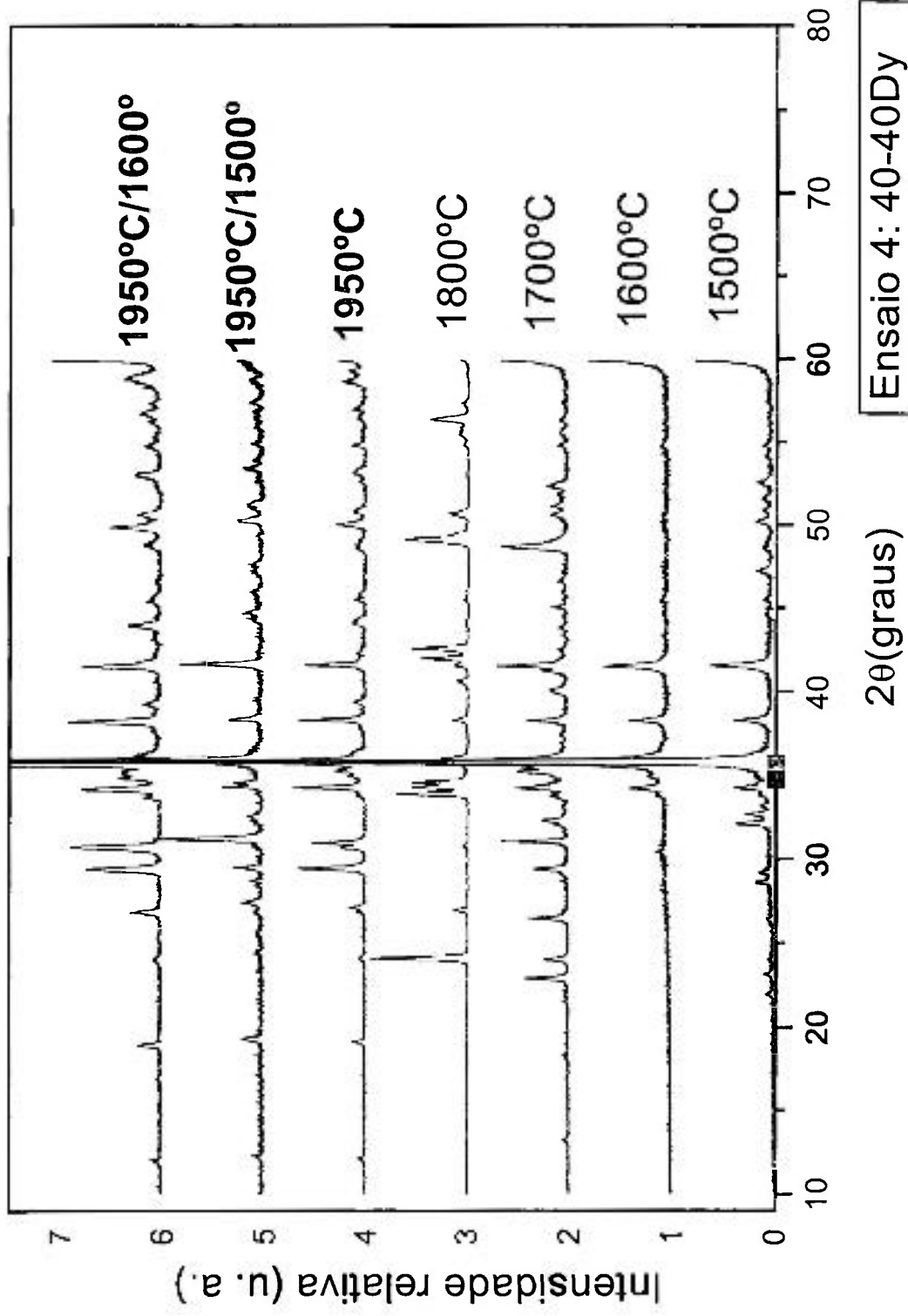


Figura A8: Difractogramas de raios-x para as amostras de composição 40-40Dy (Ensaio 4) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

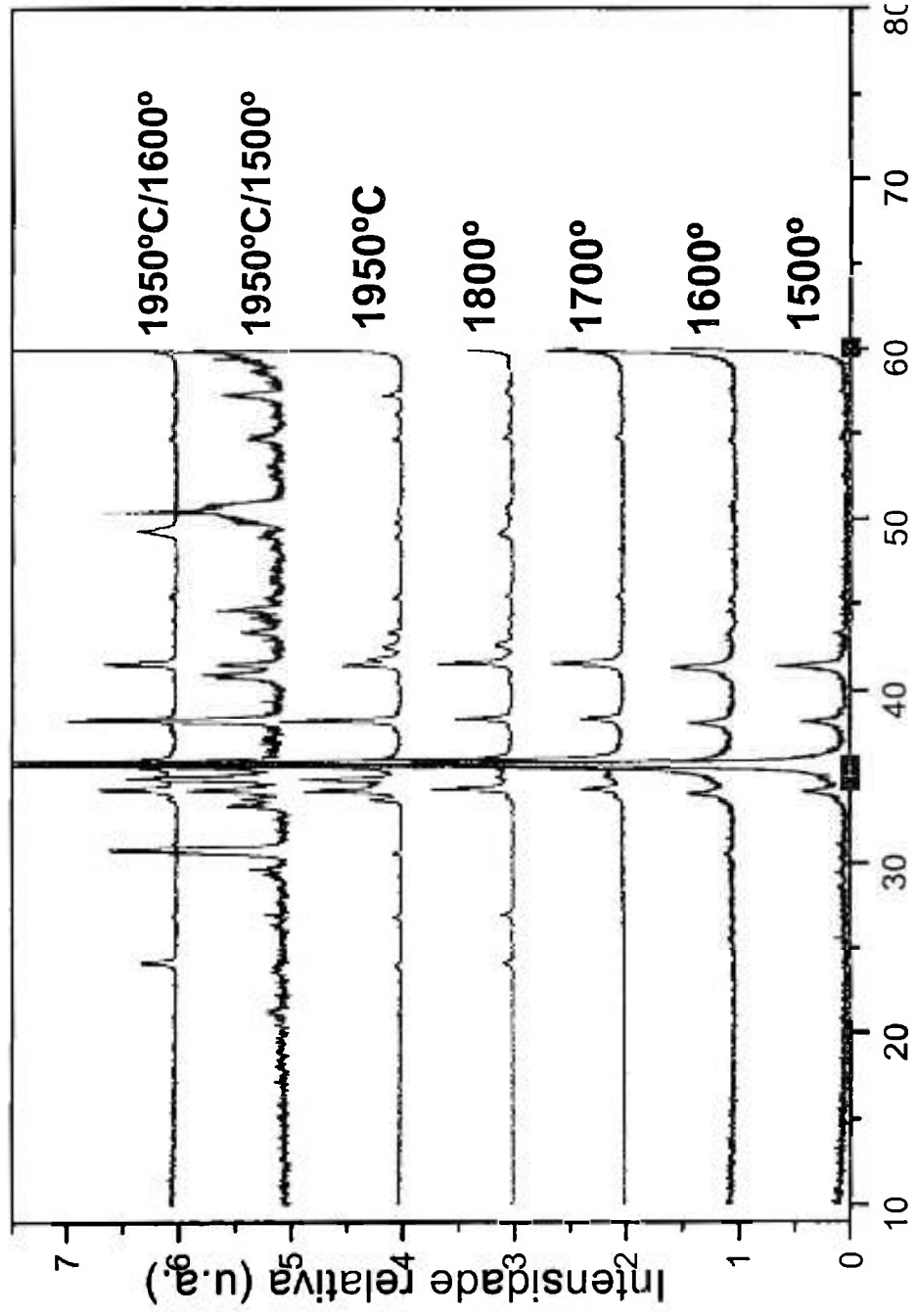


Figura A9: Difrátogramas de raios-x para as amostras de composição 40-20Y (Ensaio 5) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

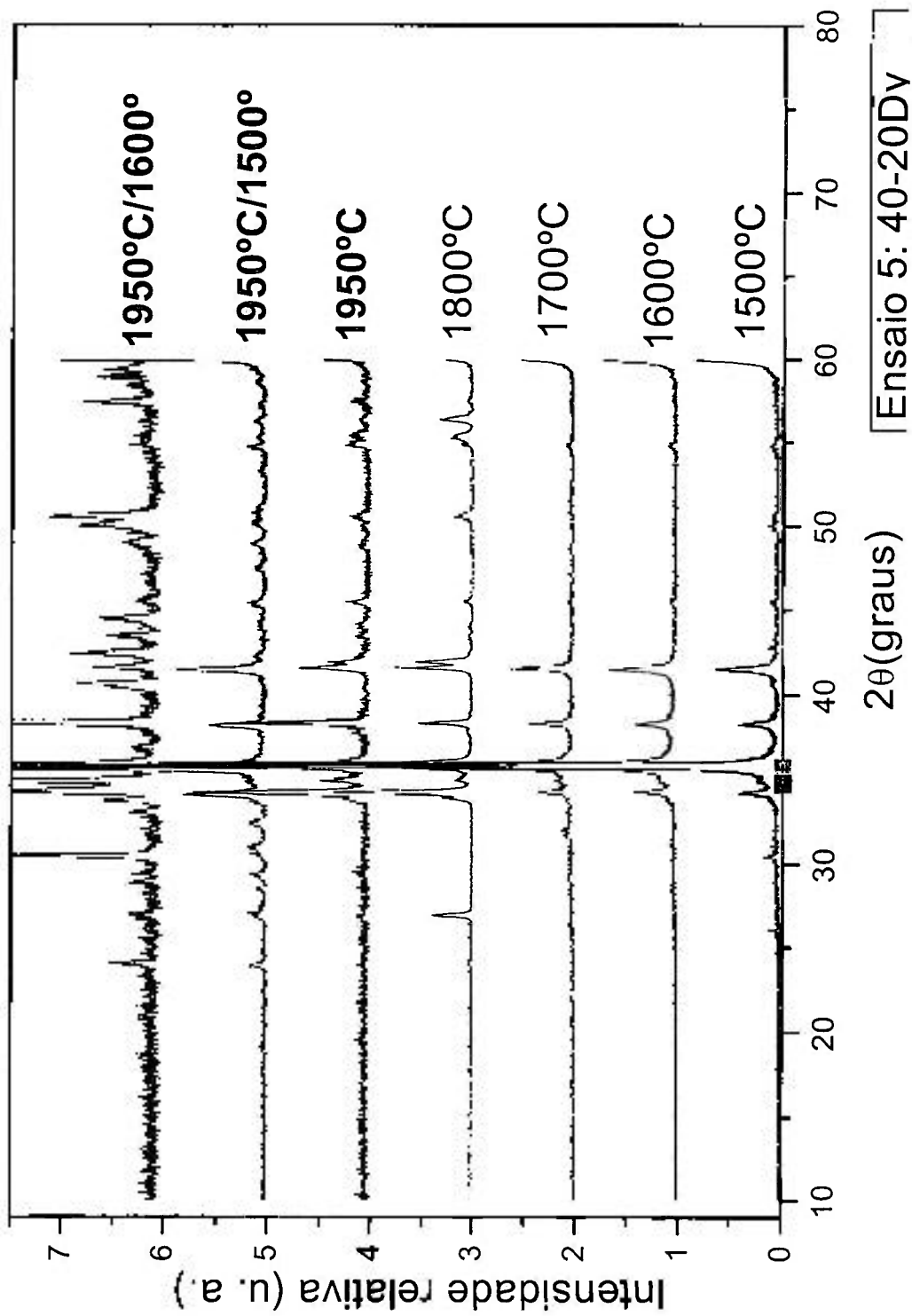


Figura A10: Difratomogramas de raios-x para as amostras de composição 40-20Dy (Ensaio 5) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

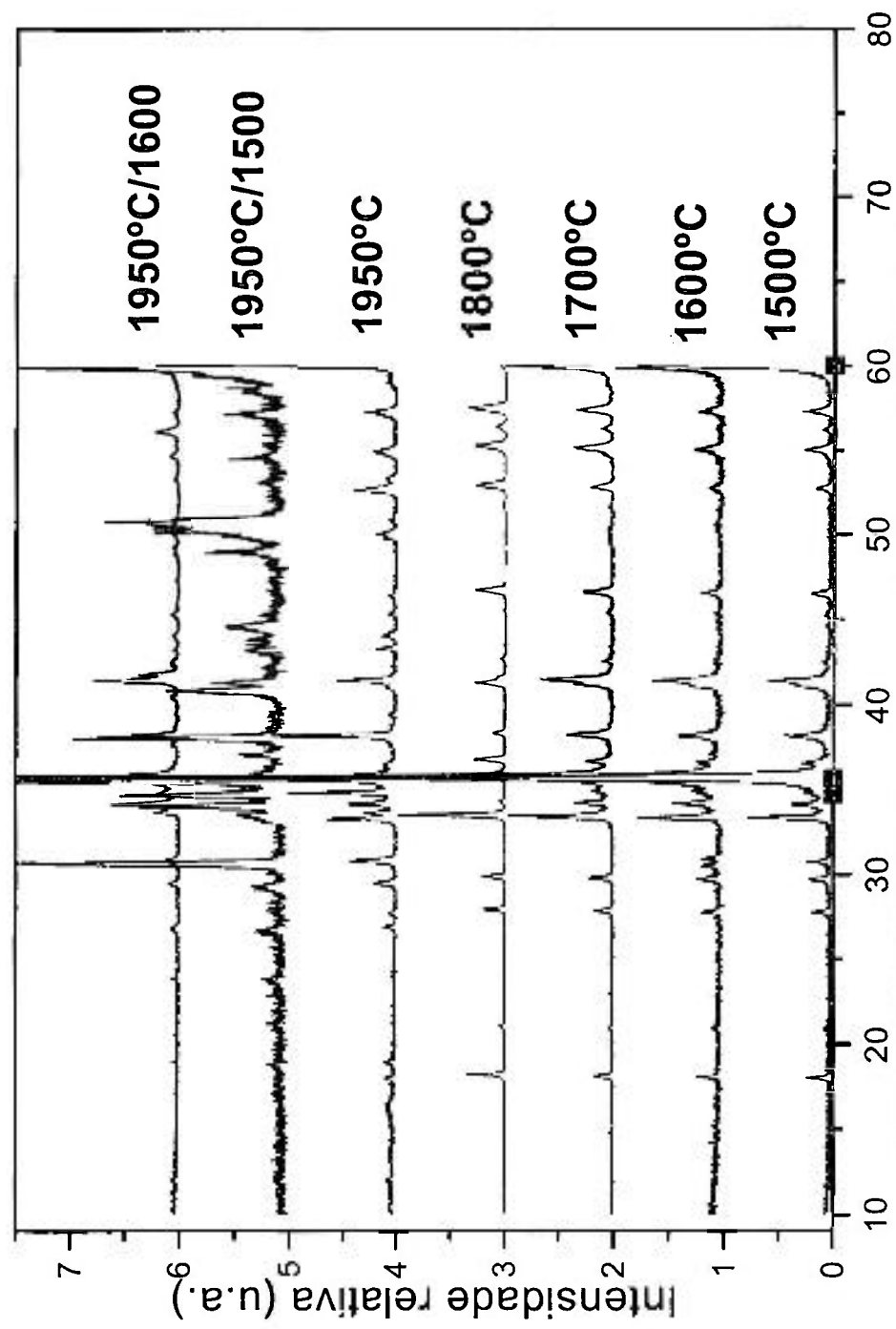


Figura A11: Difratoogramas de raios-x para as amostras de composição 20-40Y (Ensaio 6) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sintetizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

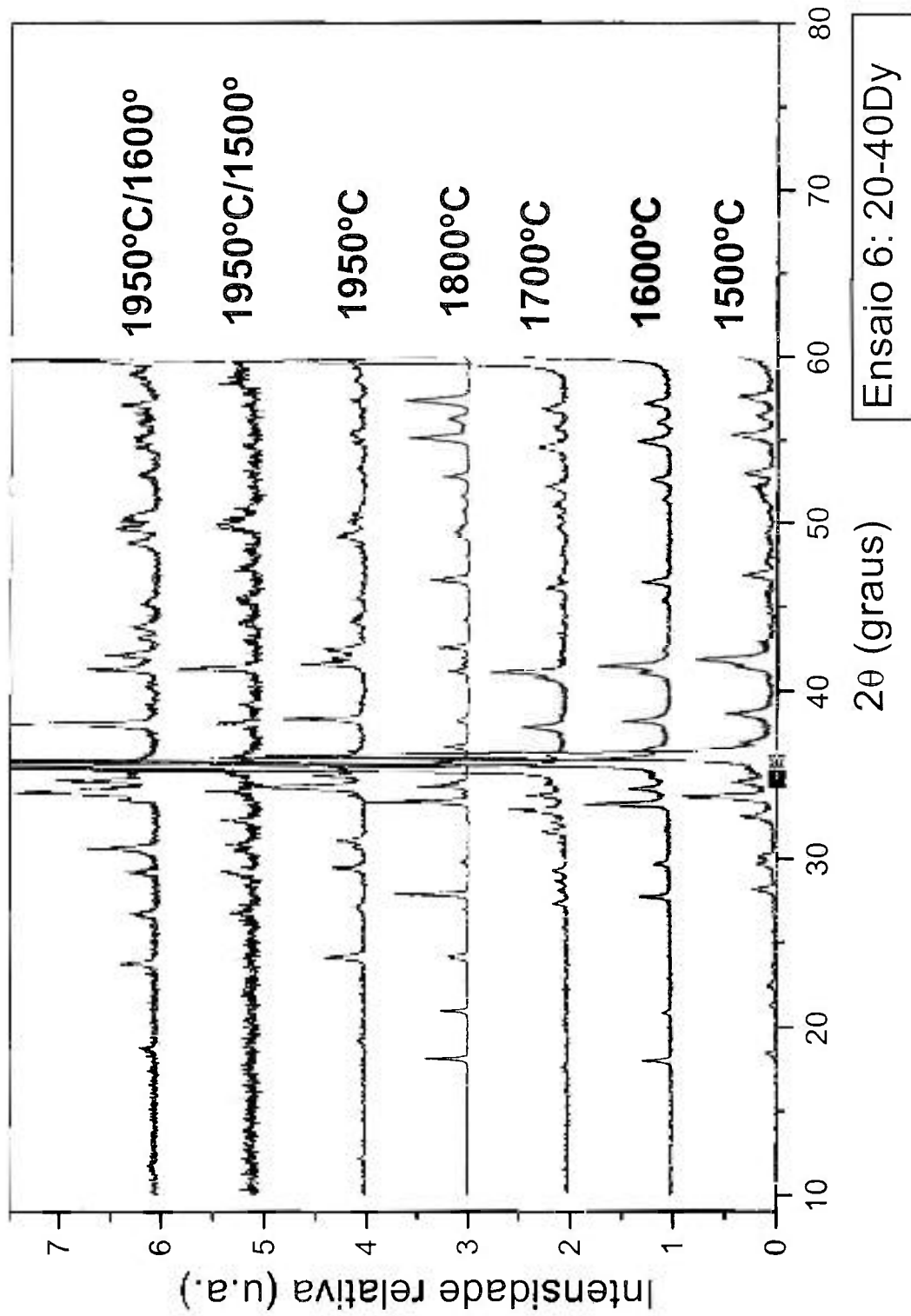


Figura A12: Difractogramas de raios-x para as amostras de composição 20-40Dy (Ensaio 6) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

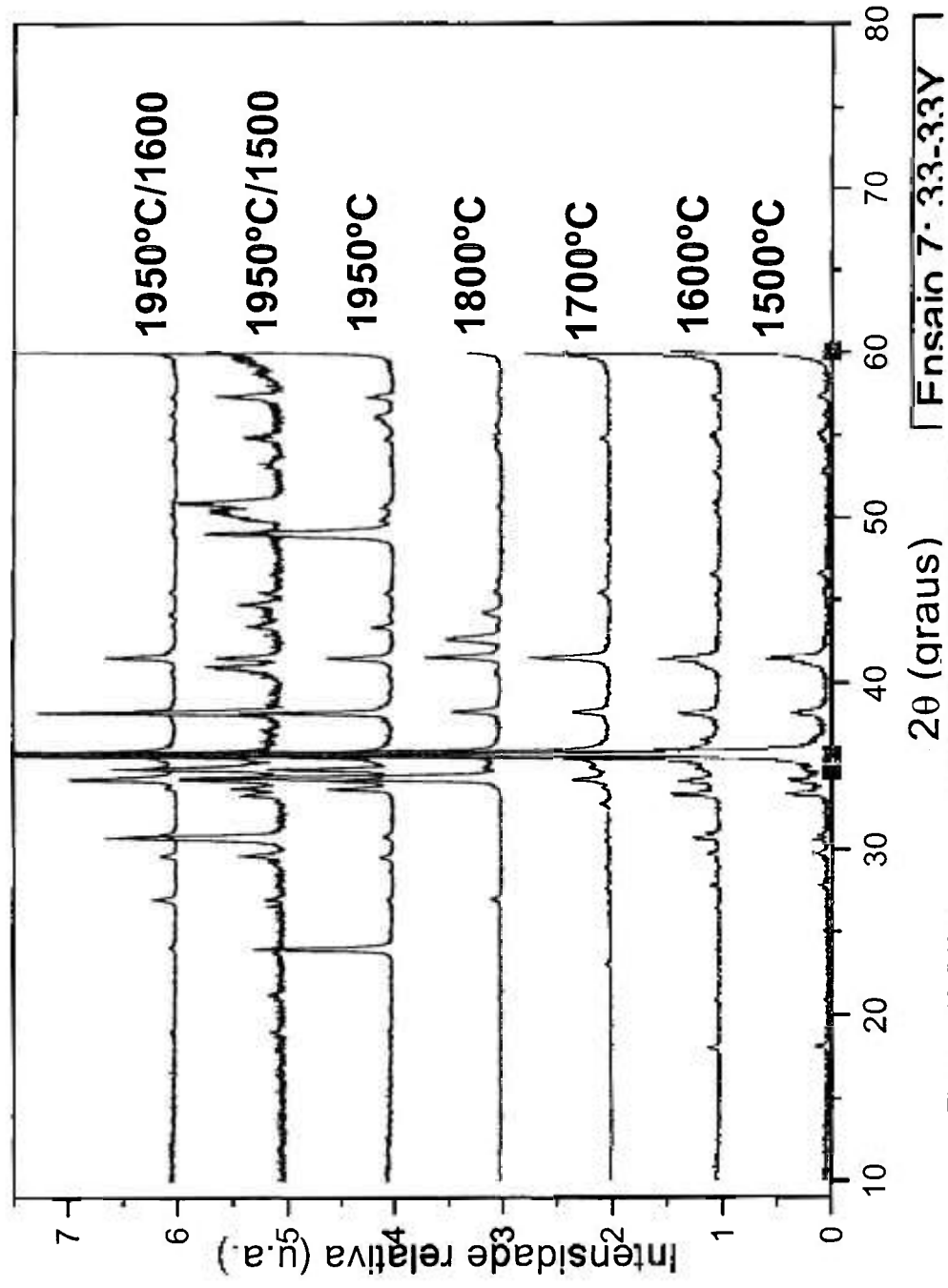
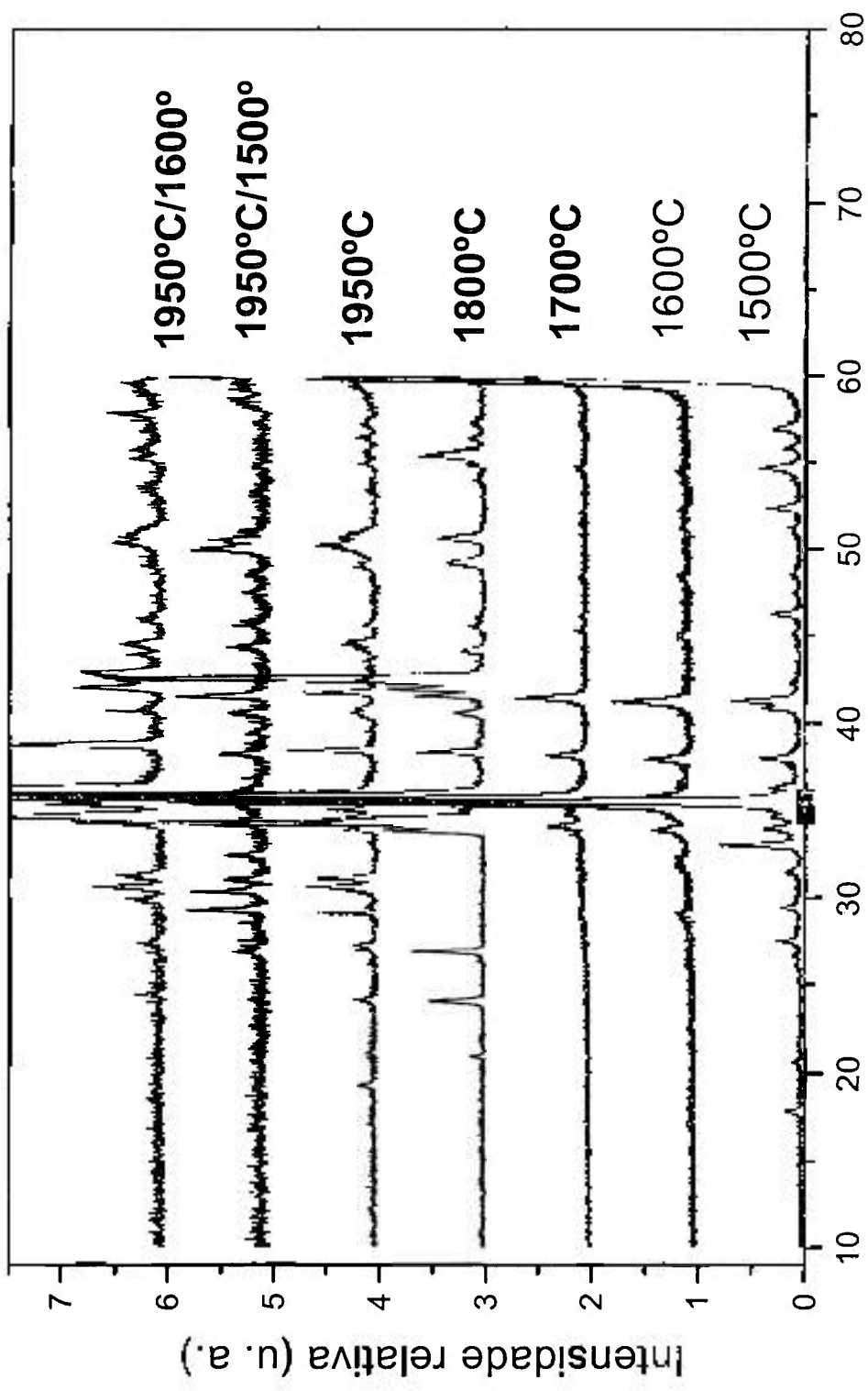


Figura A13: Difrátogramas de raios-x para as amostras de composição 33-33Y (Ensaio 7) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sinterizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes



Ensaio 7: 33-33Dy
Figura A14: Difratogramas de raios-x para as amostras de composição 33-33Dy (Ensaio 7) tratadas termicamente em várias temperaturas ou sintetizadas com temperaturas de patamar intermediário diferentes

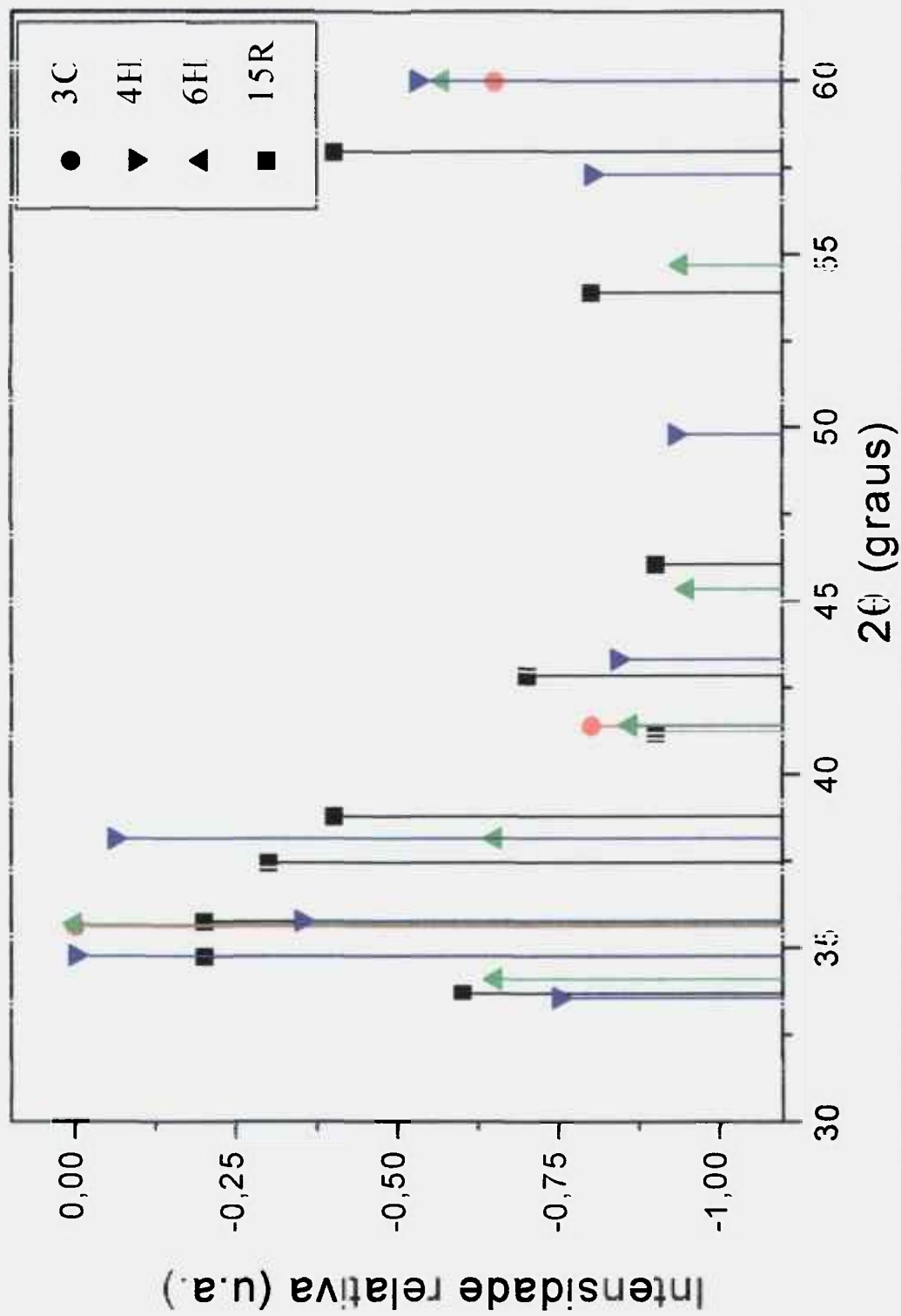


Figura A15: Padrões de difração de raios-X (JCPDS) dos polímeros mais importantes de carbono e silício.

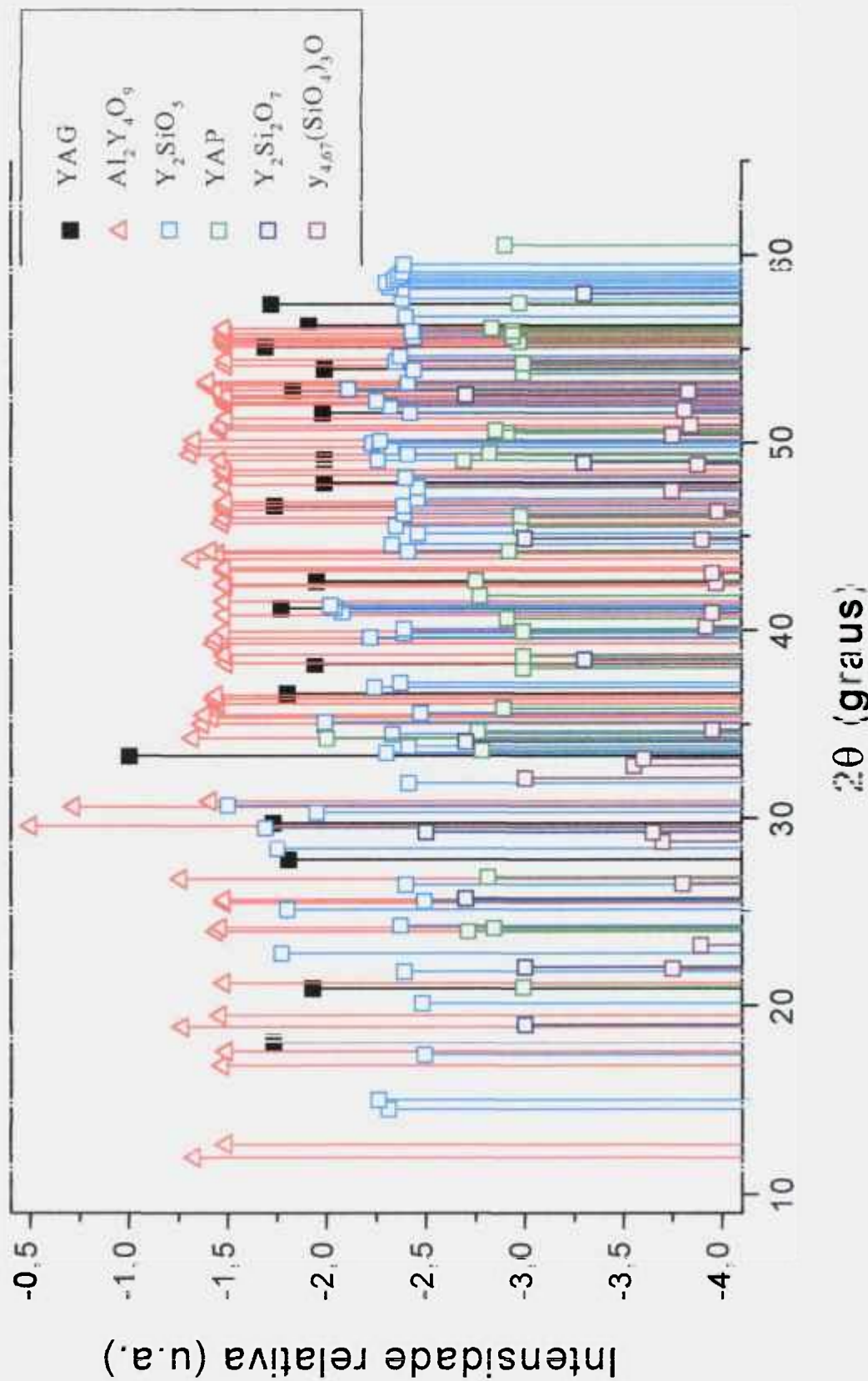


Figura A.16: Padrões de difração de raios-x (JCPDFS) de fases secundárias à base de ítrio

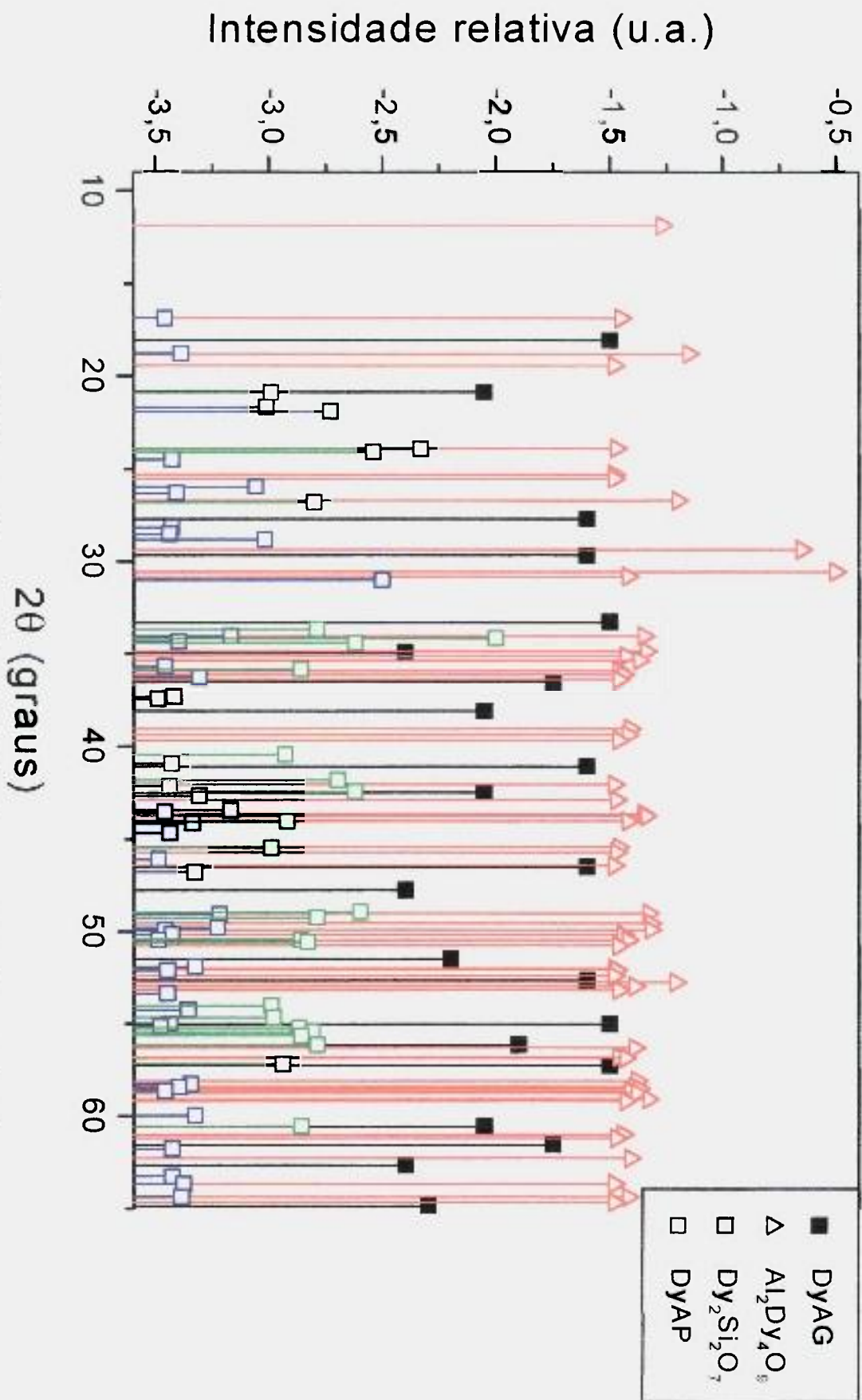


Figura A17: Padrões de difração de raios-x (JCPDS) de fases secundárias à base de disprósio

APÊNDICE B

ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS VARIÁVEIS DENSIDADE E PERDA DE MASSA

Tabela AI: ANOVA para a variável densidade das amostras sinterizadas com ítria sem patamar intermediário

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	43,11	2	21,554	54,15	46,78	5	9,357	187,3	46,80	6	7,801	143,8
Resíduo	4,08	11	0,371		0,40	8	0,05		0,38	7	0,054	
Falta ajuste	3,70	4	0,924	17,04	0,02	1	0,02	0,3665	0	0		
Erro puro	0,38	7	0,054		0,38	7	0,054		0,38	7	0,054	
Total	47,18	13			47,18	13			47,18	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AI: ANOVA para a variável densidade das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	47,58	2	23,788	225,7	48,31	5	9,662	180,8	48,46	6	8,077	205,1
Resíduo	1,16	11	0,105		0,43	8	0,053		0,28	7	0,039	
Falta ajuste	0,88	4	0,221	5,611	0,15	1	0,152	3,855	0	0		
Erro puro	0,28	7	0,039		0,28	7	0,039		0,28	7	0,039	
Total	48,74	13			48,74	13			48,74	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AII: ANOVA para a variável densidade das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	29,66	2	14,828	30,21	33	5	6,6	25,67	33,33	6	5,556	22,59
Resíduo	5,40	11	0,491		2,06	8	0,257		1,72	7	0,246	
Falta ajuste	3,68	4	0,92	3,740	0,34	1	0,335	1,364	0	0		
Erro puro	1,72	7	0,246		1,72	7	0,246		1,72	7	0,246	
Total	35,06	13			35,06	13			35,06	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Equações previstas para os valores de densidade das amostras sinterizadas com ítria sem patamar intermediário de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 90,835X_1 + 95,552X_2 + 95,475X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,226) (0,226) (0,226)

$$Y = 90,268X_1 + 95,665X_2 + 94,574X_3 - 1,582X_1X_2 + 8,567X_1X_3 + 1,772X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,226) (0,226) (0,226) (1,197) (1,197) (1,197)

$$Y = 90,375X_1 + 95,771X_2 + 94,680X_3 - 3,710X_1X_2 + 6,439X_1X_3 - 0,355X_2X_3 + 42,127X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,226) (0,226) (0,226) (1,197) (1,197) (1,197) (7,797)

Equações previstas para os valores de densidade das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1500°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 91,25X_1 + 84,28X_2 + 100,33X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,265) (0,265) (0,265)

$$Y = 89,6X_1 + 81,34X_2 + 97,22X_3 + 11,16X_1X_2 + 12,84X_1X_3 + 25,66X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,265) (0,265) (0,265) (1,401) (1,401) (1,401)

$$Y = 89,63X_1 + 81,37X_2 + 97,25X_3 + 10,61X_1X_2 + 12,30X_1X_3 + 25,11X_2X_3 + 10,80X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,265) (0,265) (0,265) (1,401) (1,401) (1,401) (9,126)

Equações previstas para os valores de densidade das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1600°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 89,611X_1 + 93,271X_2 + 96,694X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,209) (0,209) (0,209)

$$Y = 88,626X_1 + 93,185X_2 + 96,35X_3 + 4,328X_1X_2 + 6,906X_1X_3 - 2,082X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,209) (0,209) (0,209) (1,107) (1,107) (1,107)

$$Y = 88,646X_1 + 93,206X_2 + 96,371X_3 + 3,913X_1X_2 + 6,492X_1X_3 - 2,497X_2X_3 + 8,215X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,209) (0,209) (0,209) (1,107) (1,107) (1,107) (7,213)

Tabela AIII: ANOVA para a variável perda de massa das amostras sinterizadas com ítria sem patamar intermediário

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	36,50	2	18,248	15,35	44,08	5	8,815	12,83	47,06	6	7,844	21,90
Resíduo	13,07	11	1,189		5,49	8	0,687		2,51	7	0,358	
Falta ajuste	10,57	4	0,358	7,376	2,99	1	2,988	8,342	0	0	0	
Erro puro	2,51	7			2,51	7	0,358		2,51	7	0,358	
Total	49,57	13			49,57	13			49,57	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AIV: ANOVA para a variável perda de massa das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1500°C/30 minutos

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	323,8	2	161,92	20,25	408,2	5	81,64	173,8	408,4	6	68,06	138,7
Resíduo	88	11	8		3,6	8	0,45		3,4	7	0,49	
Falta ajuste	84,5	4	21,13	43,07	0,2	1	0,20	0,4003	0	0		
Erro puro	3,4	7	0,49		3,4	7	0,49		3,4	7	0,49	
Total	411,8	13			411,8	13			411,8	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AV: ANOVA para a variável perda de massa das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1600°C/30 minutos

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	62,74	2	31,369	38,41	69,46	5	13,892	49,14	69,57	6	11,596	37,79
Resíduo	8,98	11	0,817		2,26	8	0,283		2,15	7	0,307	
Falta ajuste	6,84	4	1,709	5,569	0,11	1	0,114	0,3703	0	0		
Erro puro	2,15	7	0,307		2,15	7	0,307		2,15	7	0,307	
Total	71,72	13			71,72	13			71,72	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Equações previstas para os valores de perda de massa das amostras sinterizadas com ítria sem patamar intermediário de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 8,172X_1 + 2,971X_2 + 7,932X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,088) (0,088) (0,088)

$$Y = 7,746X_1 + 3,4X_2 + 7,884X_3 - 0,237X_1X_2 + 4,538X_1X_3 - 1,772X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,088) (0,088) (0,088) (0,466) (0,466) (0,466)

$$Y = 7,755X_1 + 3,409X_2 + 7,893X_3 - 0,401X_1X_2 + 4,364X_1X_3 - 4,190X_2X_3 + 3,437X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,088) (0,088) (0,088) (0,466) (0,466) (0,466) (3,036)

Equações previstas para os valores de perda de massa das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1500°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 8,928X_1 + 3,916X_2 + 9,538X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,075) (0,075) (0,075)

$$Y = 8,979X_1 + 4,248X_2 + 9,655X_3 - 1,575X_1X_2 + 0,575X_1X_3 - 2,225X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,075) (0,075) (0,075) (0,397) (0,397) (0,397)

$$Y = 9,003X_1 + 4,272X_2 + 9,679X_3 - 2,054X_1X_2 + 0,095X_1X_3 - 2,704X_2X_3 + 9,496X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,075) (0,075) (0,075) (0,397) (0,397) (0,397) (2,584)

Equações previstas para os valores de perda de massa das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1600°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 8,512X_1 + 4,671X_2 + 9,327X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,187) (0,187) (0,187)

$$Y = 8,397X_1 + 5,342X_2 + 9,221X_3 - 3,033X_1X_2 + 3,832X_1X_3 - 3,127X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,187) (0,187) (0,187) (0,992) (0,992) (0,992)

$$Y = 8,433X_1 + 5,377X_2 + 9,257X_3 - 3,746X_1X_2 + 3,119X_1X_3 - 3,840X_2X_3 + 14,113X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,187) (0,187) (0,187) (0,992) (0,992) (0,992) (6,461)

Tabela AVI: ANOVA para a variável densidade das amostras sinterizadas com disprósia sem patamar intermediário

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	151,5	2	75,73	10,71	197,6	5	39,53	10,0	206,5	6	34,41	10,57
Resíduo	78,8	11	7,07		31,6	8	3,95		22,8	7	3,26	
Falta ajuste	55,0	4	13,75	4,222	8,8	1	8,82	2,707	0	0		
Erro puro	22,8	7	3,26		22,8	7	3,26		22,8	7	3,26	
Total	229,2	13			229,2	13			229,2	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AVII: ANOVA para a variável densidade das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1500°C/30 min.

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	84,4	2	42,19	7,429	124,7	5	24,94	9,01	128,2	6	21,36	8,001
Resíduo	62,5	11	5,68		22,1	8	2,77		18,7	7	2,67	
Falta ajuste	43,8	4	10,95	4,10	3,5	1	3,46	1,295	0	0		
Erro puro	18,7	7	2,67		18,7	7	2,67		18,7	7	2,67	
Total	146,9	13			146,9	13			146,9	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AVIII: ANOVA para a variável densidade das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1600°C/30 min.

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	252,2	2	126,1	39,70	279,6	5	55,91	59,12	285,3	6	47,56	185,7
Resíduo	34,9	11	3,18		7,6	8	0,95		1,8	7	0,26	
Falta ajuste	33,1	4	8,29	32,36	5,8	1	5,77	22,55	0	0		
Erro puro	1,8	7	0,26		1,8	7	0,26		1,8	7	0,26	
Total	287,1	13			287,1	13			287,1	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ falta ajuste)/(MQ erro puro)]

Equações previstas para os valores de densidade das amostras sinterizadas com disprósia sem patamar intermediário de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 83,95X_1 + 87,48X_2 + 94,74X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,550) (0,550) (0,550)

$$Y = 84,16X_1 + 88,71X_2 + 92,99X_3 - 15,86X_1X_2 + 13,98X_1X_3 + 3,86X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,550) (0,550) (0,550) (2,908) (2,908) (2,908)

$$Y = 84,35X_1 + 88,89X_2 + 93,17X_3 - 19,51X_1X_2 + 10,33X_1X_3 + 0,20X_2X_3 + 72,36X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,550) (0,550) (0,550) (2,908) (2,908) (2,908) (18,945)

Equações previstas para os valores de densidade das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1500°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 84,47X_1 + 88,88X_2 + 92,67X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,618) (0,618) (0,618)

$$Y = 84,56X_1 + 89,25X_2 + 90,56X_3 - 12,11X_1X_2 + 12,74X_1X_3 + 9,95X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,618) (0,618) (0,618) (3,268) (3,268) (3,268)

$$Y = 84,68X_1 + 89,37X_2 + 90,68X_3 - 14,40X_1X_2 + 10,45X_1X_3 + 7,66X_2X_3 + 45,33X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,618) (0,618) (0,618) (3,268) (3,268) (3,268) (21,287)

Equações previstas para os valores de densidade das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1600°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 84,04X_1 + 83,59X_2 + 96,13X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,183) (0,183) (0,183)

$$Y = 83,46X_1 + 83,09X_2 + 94,07X_3 - 3,10X_1X_2 + 12,49X_1X_3 + 11,23X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,183) (0,183) (0,183) (0,967) (0,967) (0,967)

$$Y = 83,60X_1 + 83,24X_2 + 94,22X_3 - 6,05X_1X_2 + 9,54X_1X_3 + 8,27X_2X_3 + 58,56X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,183) (0,183) (0,183) (0,967) (0,967) (0,967) (6,296)

Tabela AIX: ANOVA para a variável perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia sem patamar intermediário

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	96,9	2	48,44	6,223	139,6	5	27,92	5,209	162,2	6	27,04	9,331
Resíduo	85,6	11	7,78		42,9	8	5,36		20,3	7	2,90	
Falta ajuste	65,3	4	13,33	5,638	22,6	1	22,60	7,801	0	0		
Erro puro	20,3	7	2,90		20,3	7	2,90		20,3	7	2,90	
Total	182,5	13			182,5	13			182,5	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AX: ANOVA para a variável perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1500°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	92,2	2	46,08	11,18	122,9	5	24,58	13,46	137,2	6	22,87	515,6
Resíduo	45,4	11	4,12		14,6	8	1,83		0,3	7	0,04	
Falta ajuste	45	4	11,26	253,9	14,3	1	14,30	322,4	0	0		
Erro puro	0,3	7	0,04		0,3	7	0,04		0,3	7	0,04	
Total	137,5	13			137,5	13			137,5	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AXI: ANOVA para a variável perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1600°C/30min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	38,39	2	19,195	25,74	41,73	5	8,345	13,72	45,99	6	7,665	89,19
Resíduo	8,20	11	0,745		4,87	8	0,608		0,60	7	0,086	
Falta ajuste	7,60	4	1,9	22,11	4,27	1	4,265	49,63	0	0		
Erro puro	0,60	7	0,086		0,6	7	0,086		0,60	7	0,086	
Total	46,59	13			46,59	13			46,59	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Equações previstas para os valores de perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia sem patamar intermediário de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 9,70X_1 + 1,57X_2 + 8,54X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,646) (0,646) (0,646)

$$Y = 7,58X_1 + 1,85X_2 + 7,18X_3 + 3,93X_1X_2 + 20,41X_1X_3 - 3,67X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,646) (0,646) (0,646) (3,420) (3,420) (3,420)

$$Y = 7,29X_1 + 1,56X_2 + 6,89X_3 + 9,79X_1X_2 + 26,26X_1X_3 + 2,18X_2X_3 - 115,87X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,646) (0,646) (0,646) (3,420) (3,420) (3,420) (22,277)

Equações previstas para os valores de perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1500°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 8,73X_1 + 0,85X_2 + 7,75X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,079) (0,079) (0,079)

$$Y = 7,02X_1 + 1,23X_2 + 6,59X_3 + 2,14X_1X_2 + 17,38X_1X_3 - 3,44X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,079) (0,079) (0,079) (0,421) (0,421) (0,421)

$$Y = 6,79X_1 + 0,99X_2 + 6,36X_3 + 6,79X_1X_2 + 22,03X_1X_3 + 1,21X_2X_3 + 92,16X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,079) (0,079) (0,079) (0,421) (0,421) (0,421) (2,743)

Equações previstas para os valores de perda de massa das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1600°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 8,383X_1 + 3,128X_2 + 7,28X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,109) (0,109) (0,109)

$$Y = 7,733X_1 + 2,745X_2 + 7,257X_3 + 5,566X_1X_2 + 1,966X_1X_3 - 0,701X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,109) (0,109) (0,109) (0,581) (0,581) (0,581)

$$Y = 7,606X_1 + 2,618X_2 + 7,129X_3 + 8,108X_1X_2 + 4,508X_1X_3 + 1,841X_2X_3 - 50,336X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,109) (0,109) (0,109) (0,581) (0,581) (0,581) (3,782)

APÊNDICE C

ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS VARIÁVEIS
QUANTIDADE DOS POLITIPOS DE CARBETO DE SILÍCIO

Tabela AXII: ANOVA quantidade de fase 3C das amostras com ítria tratadas termicamente a 1500°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	263,1	2	131,56	0,4633	1023,3	5	204,66	0,5449
Resíduo	1135,8	4	283,94		375,6	1	375,6	
Total	1398,9	6			1398,9	6		

Polítipo 3C: $Y = 48,15X_1 + 34,65X_2 + 28,01X_3$ (linear)

$Y = 59,93X_1 + 47,41X_2 + 38,57X_3 - 87,02X_1X_2 - 64,98X_1X_3 - 74,74X_2X_3$ (quadrático)

$Y = 58,24X_1 + 45,72X_2 + 36,88X_3 - 53,28X_1X_2 - 31,24X_1X_3 - 41X_2X_3 - 667,98X_1X_2X_3$ (cúbico especial)

polítipo alfa : $Y = 51,85X_1 + 65,35X_2 + 71,99X_3$ (modelo linear)

$Y = 40,07X_1 + 52,59X_2 + 61,43X_3 + 87,02X_1X_2 + 64,98X_1X_3 + 74,74X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 41,76X_1 + 54,28X_2 + 63,12X_3 + 53,28X_1X_2 + 31,24X_1X_3 + 41X_2X_3 + 667,98X_1X_2X_3$ (cúbico especial)

Tabela AXIV: ANOVA quantidade de fase 4H das amostras com ítria tratadas termicamente a 1500°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	62,5	2	31,26	1,779	110,8	5	22,17	1,009
Resíduo	70,3	4	17,57		22	1	21,98	
Total	132,8	6			132,8	6		

$Y = 11,21X_1 + 1,64X_2 + 8,94X_3$ (modelo linear)

$Y = 7,48X_1 - 0,31X_2 + 8,29X_3 + 28,26X_1X_2 + 15,22X_1X_3 - 2,60X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 7,89X_1 + 0,10X_2 + 8,70X_3 + 20,10X_1X_2 + 7,06X_1X_3 - 10,76X_2X_3 + 161,58X_1X_2X_3$ (cúbico especial)

Tabela AXV: ANOVA quantidade de fase 6H das amostras com ítria tratadas termicamente a 1500°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	413,3	2	206,64	1,893	676,8	5	135,35	0,7815
Resíduo	436,7	4	109,17		173,2	1	173,19	
Total	850,0	6			850	6		

$$Y = 34,90X_1 + 59,44X_2 + 53,83X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 27,40X_1 + 52,88X_2 + 47,16X_3 + 47,07X_1X_2 + 48,11X_1X_3 + 38,71X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 28,55X_1 + 54,03X_2 + 48,31X_3 + 24,161X_1X_2 + 25,20X_1X_3 + 15,80X_2X_3 + 453,60X_1X_2X_3$$

Tabela AXVI: ANOVA quantidade de fase 15R das amostras com ítria tratadas termicamente a 1500°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	16,27	2	8,136	0,4152	92,32	5	18,463	7,877
Resíduo	78,39	4	19,597		2,34	1	2,344	
Total	94,66	6			94,66	6		

$$Y = 5,734X_1 + 4,258X_2 + 9,226X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 5,187X_1 + 0,007X_2 + 5,977X_3 + 11,665X_1X_2 + 1,645X_1X_3 + 38,685X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 5,32X_1 + 0,14X_2 + 6,11X_3 + 9X_1X_2 - 1,02X_1X_3 + 36,02X_2X_3 + 52,77X_1X_2X_3 \text{ (cúbico especial)}$$

Tabela AXVII: ANOVA quantidade de fase 3C das amostras com ítria tratadas termicamente a 1600°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	Média quadrática	F
Regressão	42,7	2	21,36	0,1340	319,6	63,92	0,1771
Resíduo	637,8	4	159,46		361,0	361	
Total	680,6	6			380,6		

Politipo 3C: $Y = 45,54X_1 + 50,11X_2 + 41,86X_3$ (modelo linear)

$Y = 52,89X_1 + 55,04X_2 + 49,87X_3 - 31,25X_1X_2 - 62,07X_1X_3 - 37,89X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 51,24X_1 + 53,39X_2 + 48,22X_3 + 1,82X_1X_2 - 29X_1X_3 - 4,82X_2X_3 - 654,87X_1X_2X_3$ (cúbico especial)

Politipo alfa: $Y = 54,46X_1 + 49,89X_2 + 58,141X_3$ (modelo linear)

$Y = 47,11X_1 + 44,96X_2 + 50,13X_3 + 31,25X_1X_2 + 62,07X_1X_3 + 37,89X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 48,76X_1 + 46,61X_2 + 51,78X_3 - 1,82X_1X_2 + 29X_1X_3 + 4,82X_2X_3 + 654,87X_1X_2X_3$ (cúbico especial)

Tabela AXVIII: ANOVA quantidade de fase 4H das amostras com ítria tratadas termicamente a 1600°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	Média quadrática	F
Regressão	7,75	2	3,877	0,961	11,67	2,334	0,1909
Resíduo	16,14	4	4,035		12,22	12,224	
Total	23,89	6			23,89		

$Y = 3,501X_1 + 6,009X_2 + 2,613X_3$ (modelo linear)

$Y = 3,186X_1 + 5,006X_2 + 2,686X_3 + 7,566X_1X_2 - 3,194X_1X_3 + 3,686X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 3,49X_1 + 5,31X_2 + 2,99X_3 + 1,48X_1X_2 - 9,28X_1X_3 - 2,4X_2X_3 + 120,51X_1X_2X_3$ (cúbico especial)

Tabela AXIX: ANOVA quantidade de fase 6H das amostras com ítria tratadas termicamente a 1600°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	29,7	2	14,85	0,587	114,7	5	22,93	1,411
Resíduo	101,2	4	25,30		16,3	1	16,3	
Total	130,9	6			130,9	6		

$$Y = 37,2X_1 + 37X_2 + 43,07X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 32,96X_1 + 35X_2 + 38,76X_3 + 14,82X_1X_2 + 37,90X_1X_3 + 15,5X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 33,31X_1 + 35,35X_2 + 39,11X_3 + 7,80X_1X_2 + 30,88X_1X_3 + 8,48X_2X_3 + 138,96X_1X_2X_3 \text{ (cúbico especial)}$$

Tabela AXX: ANOVA quantidade de fase 15R das amostras com ítria tratadas termicamente a 1600°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	33,3	2	16,66	0,3619	85,9	5	17,19	0,1307
Resíduo	184,1	4	46,03		131,5	1	131,5	
Total	217,4	6			217,4	6		

$$Y = 13,76X_1 + 6,88X_2 + 12,46X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 10,96X_1 + 4,95X_2 + 8,67X_3 + 8,86X_1X_2 + 27,38X_1X_3 + 18,76X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 11,96X_1 + 5,95X_2 + 9,67X_3 - 11,1X_1X_2 + 7,42X_1X_3 - 1,20X_2X_3 + 395,25X_1X_2X_3 \text{ (cúbico especial)}$$

Tabela AXXI: ANOVA quantidade de fase 3C das amostras com ítria tratadas termicamente a 1700°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	0,4365	2	0,218	2,457	0,7814	5	0,156	15,07
Resíduo	0,3553	4	0,089		0,0104	1	0,010	
Total	0,7918	6			0,7918	6		

Politipo 3C: $Y = 67,689X_1 + 60,793X_2 + 60,153X_3$ (modelo linear)

$Y = 70,691X_1 + 60,661X_2 + 60,601X_3 - 13,727X_1X_2 - 19,527X_1X_3 + 11,813X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 70,78X_1 + 60,75X_2 + 60,69X_3 - 15,5X_1X_2 - 21,3X_1X_3 + 10,04X_2X_3 + 35,1X_1X_2X_3$ (cúbico especial)

Politipo alfa: $Y = 32,309X_1 + 39,205X_2 + 39,845X_3$ (modelo linear)

$Y = 29,309X_1 + 39,339X_2 + 39,399X_3 + 13,714X_1X_2 + 19,514X_1X_3 - 11,826X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 29,22X_1 + 39,25X_2 + 39,31X_3 + 15,5X_1X_2 + 21,3X_1X_3 - 10,04X_2X_3 - 35,37X_1X_2X_3$ (cúbico especial)

Tabela AXXII: ANOVA quantidade de fase 4H das amostras com ítria tratadas termicamente a 1700°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	0,1516	2	0,076	0,6895	0,5166	5	0,103	1,383
Resíduo	0,4397	4	0,110		0,0747	1	0,075	
Total	0,5913	6			0,5913	6		

$Y = 2,481X_1 + 5,581X_2 + 7,345X_3$ (modelo linear)

$Y = 3,588X_1 + 3,298X_2 + 5,778X_3 - 0,618X_1X_2 - 7,778X_1X_3 + 26,122X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 3,35X_1 + 3,06X_2 + 5,54X_3 + 4,14X_1X_2 - 3,02X_1X_3 + 3,088X_2X_3 - 9,42X_1X_2X_3$ (cúbico especial)

Tabela AXXIII: ANOVA quantidade de fase 6H das amostras com ítria tratadas termicamente a 1700°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	2,894	2	1,45	2,222	5,374	5	1,07	8,68
Resíduo	2,605	4	0,65		0,124	1	0,12	
Total	5,498	6			5,498	6		

$$Y = 25,59X_1 + 31,34X_2 + 10,51X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 18,92X_1 + 29,57X_2 + 3,06X_3 + 12,69X_1X_2 + 69,47X_1X_3 + 20,49X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 18,61X_1 + 29,26X_2 + 2,75X_3 + 18,82X_1X_2 + 75,60X_1X_3 + 26,62X_2X_3 - 121,29X_1X_2X_3 \text{ (cúbico especial)}$$

Tabela AXXIV: ANOVA quantidade de fase 15R das amostras com ítria tratadas termicamente a 1700°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	0,0328	2	0,016	0,3604	0,1197	5	0,024	0,2523
Resíduo	0,1819	4	0,045		0,0949	1	0,095	
Total	0,2147	6			0,2147	6		

$$Y = 7,278X_1 + 5,338X_2 + 5,254X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 6,962X_1 + 6,652X_2 + 6,002X_3 - 2,096X_1X_2 + 3,564X_1X_3 - 12,736X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 7,23X_1 + 6,92X_2 + 6,27X_3 - 7,46X_1X_2 - 1,8X_1X_3 + 106,2X_1X_2X_3 \text{ (cúbico especial)}$$

Tabela AXXV: ANOVA quantidade de fase 3C das amostras com ítria tratadas termicamente a 1800°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão		2			24,11	5	4,82	1,222
Resíduo		4			3,95	1	3,95	
Total		6			28,06	6		

Polítipo 3C : $Y = 45,54X_1 + 50,11X_2 + 41,86X_3$ (modelo linear)

$Y = 66,67X_1 + 7,19X_2 + 56,77X_3 - 24,7X_1X_2 - 115,22X_1X_3 - 18,3X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 64,94X_1 + 5,46X_2 + 55,04X_3 + 9,88X_1X_2 - 80,64X_1X_3 + 16,28X_2X_3 - 684,72X_1X_2X_3$ (cúbico)

Polítipo alfa: $Y = 44,98X_1 + 94,76X_2 + 53,98X_3$ (modelo linear)

$Y = 33,33X_1 + 92,81X_2 + 42,91X_3 + 24,65X_1X_2 + 115,81X_1X_3 + 18,89X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 35,06X_1 + 94,54X_2 + 44,64X_3 - 9,88X_1X_2 + 81,28X_1X_3 - 15,64X_2X_3 + 683,76X_1X_2X_3$ (cúbico)

Tabela AXXVI: ANOVA quantidade de fase 4H das amostras com ítria tratadas termicamente a 1800°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	3,21	2	1,61	6,817	12,63	5	2,53	657,0
Resíduo	9,42	4	2,36		0	1	0	
Total	12,63	6			12,63	6		

$Y = 0,28X_1 + 15,23X_2 + 22,5X_3$ (modelo linear)

$Y = 6,3X_1 + 4,62X_2 + 13,7X_3 - 14,6X_1X_2 - 32,64X_1X_3 + 133,68X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 6,25X_1 + 4,57X_2 + 13,65X_3 - 13,52X_1X_2 - 31,56X_1X_3 + 134,76X_2X_3 - 21,36X_1X_2X_3$ (cúbico)

Tabela AXXVII: ANOVA quantidade de fase 6H das amostras com ítria tratadas termicamente a 1800°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	0,25	2	0,13	0,0248	20,36	5	4,07	9,98
Resíduo	20,51	4	5,13		0,41	1	0,41	
Total	20,77	6			20,77	6		

$$Y = 25,21X_1 + 30,36X_2 + 31,03X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 2,27X_1 + 29,59X_2 + 30,45X_3 + 127,49X_1X_2 + 125,53X_1X_3 - 96,12X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 2,83X_1 + 30,15X_2 + 31,01X_3 + 116,37X_1X_2 + 114,41X_1X_3 - 107,24X_2X_3 + 220,19X_1X_2X_3 \text{ (cúbico)}$$

Tabela AXXVIII: ANOVA quantidade de fase 15R das amostras com ítria tratadas termicamente a 1800°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	20,22	2	10,11	8,2	23,73	5	4,75	3,357
Resíduo	4,93	4	1,23		1,41	1	1,41	
Total	25,15	6			25,15	6		

$$Y = 24,4X_1 + 52,25X_2 + 3,8X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 0,5X_1 + 58,75X_2 + 0,75X_3 - 41,14X_1X_2 + 69,34X_1X_3 - 23,1X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 0,53X_1 + 59,79X_2 + 0,29X_3 - 61,84X_1X_2 + 48,64X_1X_3 - 43,80X_2X_3 + 409,86X_1X_2X_3 \text{ (cúbico)}$$

Tabela AXXIX: ANOVA quantidade de fase 3C das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	Média quadrática	F
Regressão	204,8	2	102,39	2,848	347,3	5	69,46
Resíduo	143,8	4	35,95		1,3	1	1,28
Total	348,6	6			348,6	6	

Politipo 3C: $Y = 23,81X_1 + 40,3X_2 + 38,52X_3$ (modelo linear)

$Y = 24,4X_1 + 37,59X_2 + 43,24X_3 + 32,93X_1X_2 - 41,33X_1X_3 - 8,35X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 24,3X_1 + 37,49X_2 + 43,14X_3 + 34,9X_1X_2 - 39,36X_1X_3 - 6,38X_2X_3 - 38,94X_1X_2X_3$ (cúbico)

Politipo alfa: $Y = 76,19X_1 + 59,7X_2 + 61,48X_3$ (modelo linear)

$Y = 75,6X_1 + 62,41X_2 + 56,76X_3 - 32,93X_1X_2 + 41,33X_1X_3 + 8,35X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 75,7X_1 + 62,51X_2 + 56,86X_3 - 34,9X_1X_2 + 39,36X_1X_3 + 6,38X_2X_3 + 38,94X_1X_2X_3$ (cúbico)

Tabela AXXX: ANOVA quantidade de fase 4H das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	Média quadrática	F
Regressão	185,5	2	92,79	0,6315	667,5	5	135,51
Resíduo	587,8	4	146,94		95,8	1	95,78
Total	773,3	6			773,3	6	

$Y = 13,62X_1 + 9,89X_2 + 26,32X_3$ (modelo linear)

$Y = 12,06X_1 - 0,06X_2 + 16,8X_3 + 20,2X_1X_2 + 15,96X_1X_3 + 99,8X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 12,91X_1 + 0,79X_2 + 17,65X_3 + 3,16X_1X_2 - 1,08X_1X_3 + 82,76X_2X_3 + 337,32X_1X_2X_3$ (cúbico)

Tabela AXXXI: ANOVA quantidade de fase 6H das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	79,6	2	39,79	0,8736	234,5	5	46,9	1,723
Resíduo	182,2	4	45,54		27,3	1	27,3	
Total	261,8	6			261,8	6		

$$Y = 43,37X_1 + 37,98X_2 + 32,09X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 42,35X_1 + 43,73X_2 + 35,28X_3 - 11,56X_1X_2 + 14,02X_1X_3 - 53,66X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 41,9X_1 + 43,28X_2 + 34,83X_3 - 2,48X_1X_2 + 23,1X_1X_3 - 44,58X_2X_3 - 179,85X_1X_2X_3 \text{ (cúbico)}$$

Tabela AXXXII: ANOVA quantidade de fase 15R das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	163,1	2	81,53	1,961	317,5	5	63,50	5,369
Resíduo	166,3	4	41,57		11,8	1	11,83	
Total	329,3	6			329,3	6		

$$Y = 19,19X_1 + 11,83X_2 + 3,06X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 21,19X_1 + 18,74X_2 + 4,68X_3 - 41,57X_1X_2 + 11,35X_1X_3 - 37,79X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 20,89X_1 + 18,44X_2 + 4,38X_3 - 35,58X_1X_2 + 17,34X_1X_3 - 31,80X_2X_3 - 118,53X_1X_2X_3 \text{ (cúbico)}$$

Tabela AXXXIII: ANOVA quantidade de fase 3C das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1500°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	Média quadrática	F
Regressão	281,0	2	140,52	0,6207	1139,8	227,96	4,876
Resíduo	905,6	4	226,38		46,8	46,76	
Total	1186,6	6			1186,6		

Politipo 3C : $Y = 10,42X_1 + 31,31X_2 + 17,74X_3$ (modelo linear)

$Y = 1,79X_1 + 35,42X_2 + 26,97X_3 + 66,48X_1X_2 + 15,26X_1X_3 - 112,08X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 1,19X_1 + 34,82X_2 + 26,37X_3 + 78,38X_1X_2 + 27,16X_1X_3 - 100,18X_2X_3 - 235,68X_1X_2X_3$ (cúbico)

Politipo alfa: $Y = 89,58X_1 + 68,69X_2 + 82,26X_3$ (modelo linear)

$Y = 98,21X_1 + 64,58X_2 + 73,03X_3 - 66,48X_1X_2 - 15,26X_1X_3 + 112,08X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 98,81X_1 + 65,18X_2 + 73,63X_3 - 78,38X_1X_2 - 27,16X_1X_3 + 100,18X_2X_3 + 235,68X_1X_2X_3$ (cúbico)

Tabela AXXXIV: ANOVA quantidade de fase 4H das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1500°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	Média quadrática	F
Regressão	241,4	2	120,7	1,52	423,8	84,77	0,627
Resíduo	317,6	4	79,41		135,2	135,2	
Total	559,0	6			559,0		

$Y = 31,66X_1 + 12,68X_2 + 26,58X_3$ (modelo linear)

$Y = 31,13X_1 + 8,64X_2 + 19,66X_3 - 6,1X_1X_2 + 22,66X_1X_3 + 57,72X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 32,14X_1 + 9,65X_2 + 20,67X_3 - 26,34X_1X_2 + 2,42X_1X_3 + 37,48X_2X_3 + 400,77X_1X_2X_3$ (cúbico)

Tabela AXXXV: ANOVA quantidade de fase 6H das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1500°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático		
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	Soma quadrática	GL	Média quadrática
Regressão	105,1	2	52,52	286,1	5	57,2
Resíduo	203,1	4	50,78	22,1	1	22,15
Total	308,2	6		308,2	6	

$$Y = 38,54X_1 + 50,2X_2 + 49,29X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 44,24X_1 + 47,69X_2 + 50,66X_3 - 11,33X_1X_2 - 50,07X_1X_3 + 31,95X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 43,83X_1 + 47,28X_2 + 50,25X_3 - 3,14X_1X_2 - 41,88X_1X_3 + 40,14X_2X_3 - 162,2X_1X_2X_3 \text{ (cúbico)}$$

Tabela AXXXVI: ANOVA quantidade de fase 15R das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1500°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático		
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	Soma quadrática	GL	Média quadrática
Regressão	14,7	2	7,35	166,3	5	33,25
Resíduo	155,9	4	38,96	4,3	1	4,29
Total	170,6	6		170,6	6	

$$Y = 4,7X_1 + 8,58X_2 + 9,15X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 1,37X_1 + 8,44X_2 + 2,88X_3 - 9,27X_1X_2 + 52,01X_1X_3 + 20,19X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 1,19X_1 + 8,26X_2 + 2,7X_3 - 5,66X_1X_2 + 55,62X_1X_3 + 23,8X_2X_3 - 71,43X_1X_2X_3 \text{ (cúbico)}$$

Tabela AXXXVII: ANOVA quantidade de fase 3C das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	42,8	2	21,36	0,134	319,6	5	63,92	0,1771
Resíduo	637,8	4	159,46		361,0	1	360,99	
Total	680,6	6			680,6	6		

Politipo 3C : $Y = 45,54X_1 + 50,11X_2 + 41,86X_3$ (modelo linear)

$Y = 52,89X_1 + 55,04X_2 + 49,87X_3 - 31,125X_1X_2 - 62,07X_1X_3 - 37,89X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 51,24X_1 + 53,39X_2 + 48,22X_3 + 1,82X_1X_2 - 29X_1X_3 - 4,82X_2X_3 - 654,87X_1X_2X_3$ (cúbico)

Politipo alfa: $Y = 54,46X_1 + 49,89X_2 + 58,14X_3$ (modelo linear)

$Y = 47,11X_1 + 44,96X_2 + 50,13X_3 + 31,25X_1X_2 + 62,07X_1X_3 + 37,89X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 48,76X_1 + 46,61X_2 + 51,78X_3 - 1,82X_1X_2 + 29X_1X_3 + 4,82X_2X_3 + 654,87X_1X_2X_3$ (cúbico)

Tabela AXXXVIII: ANOVA quantidade de fase 4H das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	7,75	2	3,877	0,961	11,67	5	2,334	0,1909
Resíduo	16,14	4	4,035		12,22	1	12,224	
Total	23,89	6			23,89	6		

$Y = 3,501X_1 + 6,009X_2 + 2,613X_3$ (modelo linear)

$Y = 3,186X_1 + 5,006X_2 + 2,686X_3 + 7,566X_1X_2 - 3,194X_1X_3 + 3,686X_2X_3$ (modelo quadrático)

$Y = 3,49X_1 + 5,31X_2 + 2,99X_3 + 1,48X_1X_2 - 9,28X_1X_3 - 2,4X_2X_3 + 120,51X_1X_2X_3$ (cúbico)

Tabela AXXXIX: ANOVA quantidade de fase 6H das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	29,7	2	14,85	0,5870	114,7	5	22,93	1,411
Resíduo	101,2	4	25,30		13,2	1	16,25	
Total	130,9	6			130,9	6		

$$Y = 37,2X_1 + 37X_2 + 43,07X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 32,96X_1 + 35X_2 + 38,76X_3 + 14,82X_1X_2 + 37,9X_1X_3 + 15,5X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 33,31X_1 + 35,35X_2 + 39,11X_3 + 7,8X_1X_2 + 30,88X_1X_3 + 8,48X_2X_3 + 138,96X_1X_2X_3 \text{ (cúbico)}$$

Tabela AXXXX: ANOVA quantidade de fase 15R das amostras com ítria sinterizadas a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático				
	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F
Regressão	33,3	2	16,66	0,3619	85,9	5	17,19	0,1307
Resíduo	184,1	4	46,03		131,5	1	131,5	
Total	217,4	6			217,4	6		

$$Y = 13,76X_1 + 6,88X_2 + 12,46X_3 \text{ (modelo linear)}$$

$$Y = 10,96X_1 + 4,95X_2 + 8,67X_3 + 8,86X_1X_2 + 27,38X_1X_3 + 18,76X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

$$Y = 11,96X_1 + 5,95X_2 + 9,67X_3 - 11,1X_1X_2 + 7,42X_1X_3 - 1,2X_2X_3 + 395,25X_1X_2X_3 \text{ (cúbico)}$$

APÊNDICE D

**ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS VARIÁVEIS
DUREZA VICKERS E TENACIDADE À FRATURA**

Tabela AXIII: ANOVA para a variável dureza Vickers das amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h sem patamar intermediário

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	160,7	2	80,35	6,690	274,4	5	54,88	23,86	288,5	6	48,08	
Resíduo	132,1	11	12,01	82,87	18,4	8	2,30		4,3	7	0,61	
Falta ajuste	127,8	4	31,95	52,07	14,1	1	14,11	22,98	0	0	0	
Erro puro	4,3	7	0,61		4,3	7	0,61		4,3	7	0,61	
Total	292,8	13			292,8	13			292,8	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AXIV: ANOVA para a variável dureza Vickers das amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1500°C/30 min.

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	507,8	2	253,89	212,7	514,4	5	102,88	126,7	514,4	6	85,74	92,35
Resíduo	13,1	11	1,19		6,5	8	0,81		6,5	7	0,93	
Falta ajuste	6,6	4	1,66	1,786	0	1	0	0,000020	0	0	0	
Erro puro	6,5	7	0,93		6,5	7	0,93		6,5	7	0,93	
Total	520,9	13			520,9	13			520,9	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AXV: ANOVA para a variável dureza Vickers das amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h com patamar intermediário de 1600°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	83,5	2	41,77	19,65	100,4	5	20,08	24,60	101,4	6	16,90	21,50
Resíduo	23,4	11	2,13		6,5	8	0,82		5,5	7	0,79	
Falta ajuste	17,9	4	4,47	5,688	1,0	1	1,03	1,307	0	0	0	
Erro puro	5,5	7	0,79		5,5	7	0,79		5,5	7	0,79	
Total	106,9	13			106,9	13			106,9	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Equações previstas para os valores de dureza Vickers das amostras sinterizadas com ítria sem patamar intermediário de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 16,35X_1 + 20,31X_2 + 27,53X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,542) (0,542) (0,542)

$$Y = 15,41X_1 + 21,01X_2 + 23,90X_3 - 15,30X_1X_2 + 28,00X_1X_3 + 12,05X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,542) (0,542) (0,542) (2,868) (2,868) (2,868)

$$Y = 15,68X_1 + 21,42X_2 + 24,13X_3 - 19,92X_1X_2 + 23,37X_1X_3 + 7,43X_2X_3 + 91,53X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,542) (0,542) (0,542) (2,868) (2,868) (2,868) (18,679)

Equações previstas para os valores de dureza Vickers das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1500°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 14,71X_1 + 9,55X_2 + 29,00X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,446) (0,446) (0,446)

$$Y = 15,04X_1 + 9,45X_2 + 28,22X_3 - 4,78X_1X_2 + 2,06X_1X_3 + 6,31X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,446) (0,446) (0,446) (2,359) (2,359) (2,359)

$$Y = 15,04X_1 + 9,45X_2 + 28,226X_3 - 4,78X_1X_2 + 2,05X_1X_3 + 6,30X_2X_3 + 0,11X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,446) (0,446) (0,446) (2,359) (2,359) (2,359) (15,363)

Equações previstas para os valores de dureza Vickers das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1600°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 15,28X_1 + 16,54X_2 + 22,90X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,691) (0,691) (0,691)

$$Y = 16,18X_1 + 15,65X_2 + 22,60X_3 - 1,38X_1X_2 - 7,33X_1X_3 + 10,63X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,691) (0,691) (0,691) (3,656) (3,656) (3,656)

$$Y = 16,12X_1 + 15,58X_2 + 22,54X_3 - 0,13X_1X_2 - 6,08X_1X_3 + 11,88X_2X_3 - 24,70X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,691) (0,691) (0,691) (3,656) (3,656) (3,656) (23,816)

Tabela AXVI: ANOVA para a variável tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h sem patamar intermediário

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	4,37	2	2,186	3,998	7,87	5	1,574	5,006	7,93	6	1,321	3,761
Resíduo	6,01	11	0,547		2,52	8	0,314		2,46	7	0,351	
Falta ajuste	3,56	4	0,889	2,531	0,06	1	0,057	0,1622	0	0	0	
Erro puro	2,46	7	0,351		2,46	7	0,351		2,46	7	0,351	
Total	10,39	13			10,39	13			10,39	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AXVII: ANOVA para a variável tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h com pat. intermediário de 1500°C/30 min.

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	2,829	2	1,415	5,350	4,666	5	0,933	6,971	5,671	6	0,945	98,91
Resíduo	2,908	11	0,264		1,071	8	0,134		0,067	7	0,010	
Falta ajuste	2,841	4	0,710	74,35	1,004	1	1,004	105,1	0	0	0	
Erro puro	0,067	7	0,010		0,067	7	0,010		0,067	7	0,010	
Total	5,737	13			5,737	13			5,737	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AXVIII: ANOVA para a variável tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com ítria a 1950°C/1h com pat. intermediário de 1600°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial					
	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão	4,322	2	2,161	4,437	7,231	5	1,446	4,728	7,910	6	1,318	5,220
Resíduo	5,357	11	0,487		2,447	8	0,306		1,768	7	0,253	
Falta ajuste	3,589	4	0,897	3,552	0,679	1	0,679	2,689	0	0	0	
Erro puro	1,768	7	0,253		1,768	7	0,253		1,768	7	0,253	
Total	9,678	13			9,678	13			9,678	13		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Equações previstas para os valores de tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com ítria sem patamar intermediário de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 7,942X_1 + 6,078X_2 + 6,875X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,333) (0,333) (0,333)

$$Y = 8,209X_1 + 6,769X_2 + 7,381X_3 - 1,123X_1X_2 - 1,123X_1X_3 - 5,354X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,333) (0,333) (0,333) (1,763) (1,763) (1,763)

$$Y = 8,194X_1 + 6,754X_2 + 7,366X_3 - 2,679X_1X_2 - 0,829X_1X_3 - 5,061X_2X_3 - 5,818X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,333) (0,333) (0,333) (1,763) (1,763) (1,763) (11,483)

Equações previstas para os valores de tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1500°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 7,433X_1 + 5,938X_2 + 6,537X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,208) (0,208) (0,208)

$$Y = 7,299X_1 + 5,447X_2 + 6,563X_3 + 3,543X_1X_2 - 1,625X_1X_3 + 1,953X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,208) (0,208) (0,208) (1,099) (1,099) (1,099)

$$Y = 7,238X_1 + 5,385X_2 + 6,501X_3 + 4,776X_1X_2 - 0,392X_1X_3 + 3,186X_2X_3 - 24,423X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,208) (0,208) (0,208) (1,099) (1,099) (1,099) (7,161)

Equações previstas para os valores de tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com ítria com patamar intermediário de 1600°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 8,240X_1 + 6,873X_2 + 6,464X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,28) (0,28) (0,28)

$$Y = 7,757X_1 + 7,065X_2 + 6,622X_3 + 2,305X_1X_2 + 2,653X_1X_3 - 4,096X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,28) (0,28) (0,28) (1,48) (1,48) (1,48)

$$Y = 7,808X_1 + 7,116X_2 + 6,672X_3 + 1,290X_1X_2 + 1,639X_1X_3 - 5,110X_2X_3 + 20,086X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,28) (0,28) (0,28) (1,48) (1,48) (1,48) (9,646)

Tabela AXIX: ANOVA para a variável dureza Vickers das amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h sem patamar

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial		
	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc
Regressão	29,23	2	14,617	5,324	5	9,859	7,778	6	8,573
Resíduo	30,20	11	2,745	10,14	8	1,267	7,99	7	1,142
Falta ajuste	22,20	4	5,551	4,861	1	2,146	1,879	0	0
Erro puro	7,99	7	1,142	7,99	7	1,142	7,99	7	1,142
Total	59,43	13		59,43	13		59,43	13	

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AXX: ANOVA para a variável dureza Vickers das amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h com pat. intermediário de 1500°C/30 min.

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial		
	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc
Regressão	110,0	2	55,00	31,90	5	24,38	27,59	6	20,37
Resíduo	19,0	11	1,172	7,1	8	0,88	6,8	7	0,97
Falta ajuste	12,2	4	3,05	3,144	1	0,29	0,2987	0	0
Erro puro	6,8	7	0,97	6,8	7	0,97	6,8	7	0,97
Total	129,0	13		129,0	13		129,0	13	

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AXXI: ANOVA para a variável dureza Vickers das amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h com pat. intermediário de 1600°C/30 min.

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial		
	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc
Regressão	206,8	2	103,38	34,45	5	47,24	106,2	6	39,49
Resíduo	33,0	11	3,00	3,6	8	0,45	2,9	7	0,41
Falta ajuste	30,2	4	7,54	18,49	1	0,71	1,730	0	0
Erro puro	2,9	7	0,41	2,9	7	0,41	2,9	7	0,41
Total	239,8	13		239,8	13		239,8	13	

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Equações previstas para os valores de dureza Vickers das amostras com disprósia sinterizadas sem patamar intermediário de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 10,958X_1 + 9,185X_2 + 13,968X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,887) (0,887) (0,887) (4,692)

$$Y = 9,192X_1 + 8,725X_2 + 13,461X_3 + 9,923X_1X_2 + 10,401X_1X_3 - 2,670X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,887) (0,887) (0,887) (4,692) (4,692) (4,692)

$$Y = 9,282X_1 + 8,816X_2 + 13,551X_3 - 8,120X_1X_2 + 8,598X_1X_3 - 4,473X_2X_3 + 35,704X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,887) (0,887) (0,887) (4,692) (4,692) (4,692) (30,561)

Equações previstas para os valores de dureza Vickers das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1500°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 11,05X_1 + 11,57X_2 + 19,42X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,784) (0,784) (0,784)

$$Y = 10,34X_1 + 11,59X_2 + 18,21X_3 - 1,69X_1X_2 + 10,55X_1X_3 + 3,32X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,784) (0,784) (0,784) (4,150) (4,150) (4,150)

$$Y = 10,31X_1 + 11,55X_2 + 18,18X_3 - 1,03X_1X_2 + 11,21X_1X_3 + 3,98X_2X_3 - 13,11X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,784) (0,784) (0,784) (4,150) (4,150) (4,150) (27,029)

Equações previstas para os valores de dureza Vickers das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1600°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 9,05X_1 + 7,11X_2 + 19,09X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,484) (0,484) (0,484)

$$Y = 8,24X_1 + 7,22X_2 + 17,15X_3 - 4,90X_1X_2 + 15,57X_1X_3 + 6,36X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,484) (0,484) (0,484) (2,564) (2,564) (2,564)

$$Y = 8,29X_1 + 7,27X_2 + 17,21X_3 - 5,93X_1X_2 + 14,53X_1X_3 + 5,33X_2X_3 + 20,47X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,484) (0,484) (0,484) (2,564) (2,564) (2,564) (16,699)

Tabela AXXII: ANOVA para a variável tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h sem patamar

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial		
	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc
Regressão	0,52	2	0,26	8,79	5	1,757	14,14	6	2,356
Resíduo	14,15	11	1,286	5,88	8	0,735	0,53	7	0,076
Falta ajuste	13,62	4	3,404	5,35	1	5,352	0	0	0
Erro puro	0,53	7	0,076	0,53	7	0,076	0,53	7	0,076
Total	14,67	13		14,67	13		14,67	13	

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AXXIII: ANOVA para a variável tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h com pat. intermed. de 1500°C/30 min.

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial		
	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc
Regressão	0,200	2	0,100	1,078	5	0,216	1,092	6	0,182
Resíduo	0,950	11	0,086	0,071	8	0,009	0,058	7	0,008
Falta ajuste	0,892	4	0,223	0,013	1	0,013	0	0	0
Erro puro	0,058	7	0,008	0,058	7	0,008	0,058	7	0,008
Total	1,150	13		1,150	13		1,150	13	

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Tabela AXXIV: ANOVA para a variável tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com disprósia a 1950°C/1h com pat. intermed. de 1600°C/30 min

Fonte de Variação	Modelo linear			Modelo quadrático			Modelo cúbico especial		
	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc	SQ	GL	Fcalc
Regressão	1,258	2	0,629	2,226	5	0,445	2,718	6	0,453
Resíduo	1,816	11	0,165	0,848	8	0,106	0,356	7	0,051
Falta ajuste	1,460	4	0,365	0,492	1	0,492	0	0	0
Erro puro	0,356	7	0,051	0,356	7	0,051	0,356	7	0,051
Total	3,074	13		3,074	13		3,074	13	

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: [(MQ regressão)/(MQ resíduo)] ou [(MQ f. aj.)/(MQ erro puro)]

Equações previstas para os valores de tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com disprósia sem patamar intermediário de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 5,00X_1 + 5,148X_2 + 5,618X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,162) (0,162) (0,162)

$$Y = 4,026X_1 + 4,383X_2 + 5,516X_3 + 9,083X_1X_2 + 2,453X_1X_3 + 0,364X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,162) (0,162) (0,162) (0,859) (0,859) (0,859)

$$Y = 4,169X_1 + 4,525X_2 + 5,659X_3 + 6,235X_1X_2 - 0,395X_1X_3 - 2,484X_2X_3 - 56,382X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,162) (0,162) (0,162) (0,859) (0,859) (0,859) (5,597)

Equações previstas para os valores de tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1500°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 6,894X_1 + 6,510X_2 + 6,799X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,12) (0,12) (0,12)

$$Y = 7,046X_1 + 6,700X_2 + 7,167X_3 - 0,212X_1X_2 - 2,002X_1X_3 - 2,371X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,12) (0,12) (0,12) (0,635) (0,635) (0,635)

$$Y = 7,039X_1 + 6,692X_2 + 7,160X_3 - 0,069X_1X_2 - 1,859X_1X_3 - 2,228X_2X_3 - 2,831X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,12) (0,12) (0,12) (0,635) (0,635) (0,635) (4,137)

Equações previstas para os valores de tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com disprósia com patamar intermediário de 1600°C/30 min de acordo com os modelos estudados:

$$Y = 6,006X_1 + 6,355X_2 + 6,995X_3 \text{ (modelo linear)}$$

(0,125) (0,125) (0,125)

$$Y = 5,655X_1 + 6,180X_2 + 7,001X_3 + 2,918X_1X_2 + 1,105X_1X_3 - 0,651X_2X_3 \text{ (modelo quadrático)}$$

(0,125) (0,125) (0,125) (0,662) (0,662) (0,662)

$$Y = 5,612X_1 + 6,136X_2 + 6,958X_3 + 3,781X_1X_2 + 1,969X_1X_3 + 0,213X_2X_3 - 17,101X_1X_2X_3 \text{ (modelo cúbico especial)}$$

(0,125) (0,125) (0,125) (0,662) (0,662) (0,662) (4,314)

9. Referências bibliográficas

1. LI, S. X. Ceramic cutting tools, an introduction. *Key engineering materials* v.96. p.1-18, 1994.
2. KENNEDY, K.; KALIK, S.; BULKEY, A.; STEELE, A. Mid-year economic forecast. *Ceramic Industry*, ag 95. p. 25-57, 1995.
3. A brief History of Silicon Carbide, Disponível em:
<http://img.cryst.bbk.ac.uk/www/kelly/history.htm>
4. Acheson Process, Disponível em:
<http://metalg.jisc.ernet.in/~govind/acheson.html>
5. A brief history of SiC, Disponível em:
<http://img.cryst.bbk.ac.uk/www/kelly/moissanite.htm>
6. Anuário Brasileiro de Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica, 2000
7. Disponível em:
<http://www.strategies-u.com/ReportSummary.asp>
8. CHEN, L.; GOTO, T., HIRAI, T. Preparation and Pressureless Sintering of Chemical Vapour Deposition SiC-B Composite Powder, *J. Mat. Sci.*, v. 31. p.679-683, 1996.
9. SEOG, I.; KIM, C. Preparation of Monodispersed Spherical Silicon Carbide by Sol-Gel Method. *J. Mat. Sci.* v. 28. p. 3277-3282, 1996.
10. BORSELLA, E. BOTTI, S., MARTELLI, S., DONATO, A., NANNETTI, C. A., ALESSANDRO, G. D. Processing and Characterization of Nanoscale Laser Synthesized Silicon Carbide Powders. v. 1. p. 105-112, 1995.
11. OKUTANI, T.; NAGATA, Y.; YAMAGUCHI, M.; KIKUCHI, M.; WATANABE, I.; IWAMOTO, J. ; IWAMOTO, S. YAG Laser Synthesis of SiC Powder from mixture of SiO₂C. *J. Ceram. Soc. Jap.* v. 73. p. 1547-1552, 1989.

12. MÜLLER, E.; OESTREICH, CH.; POPP, U.; MICHEL, G.; STAUPENDAHL, G.; HENNEBERG, K. H. Characterization of Nanocrystalline Oxide Powders Prepared by CO₂ laser evaporation. v.13, p.79-90, 1995.
13. SIGN, K.; STACHOWICHS, L.; GIRSKICK, S. L.; PFENDER, E., Thermal Plasma Synthesis, of SiC from Rice Hull. *J. Mat. Sci. Let.* v. 12. p.659-660, 1993.
14. KEVORKIJAN, M., KOMAC, M., KOLAR, D. Low Temperature Synthesis of Sinterable SiC Powders by Carbothermal reduction of Colloidal SiO₂. *J. Mat. Sci.* v. 27. p. 2705-2712, 1992.
15. MARTIN, H. P.; KNOLL, Y.; STRIENITZ, R. SCHUSTER, G., Silicon Carbide Derived from Silica Sol and Sugar. *J. Mat. Sci.* v.14. p. 620-622, 1995.
16. MARTIN, H ; ECKE, R.; MÜLLER, E.; Syntheseis of Nanocystaline Silicon Carbide Powder by Carbothermal Reduction. *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 18. p.1737-1742, 1998.
17. RIEDEL, R.; DRESSLER, W. Chemical Formation of Ceramics. *Ceram. Int.* v. 22, p. 233, 1996
18. GREIL, P. Polymer Derived Engineering Ceramics. *Adv. Eng. Mater.* v. 2. p. 339, 2000.
19. GREIL, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 78. p. 835, 1995.
20. BILL, J.; ALDINGER, F. Precursor-derived covalent ceramics. *Adv. Mater.* v. 7. p. 775, 1995.
21. ALDINGER, F.; WEINMANN, M.; BILL, J. Precursor-derived Si-B-C-N ceramics *Pure & Appl. Chem.* v. 70. p. 439, 1998.
22. SONG, Y. C.; ZAO, Y; FENG, C. X.; LU, Y. Synthesis and Pyrolysis of Polysilazane as the precursor of Si₃N₄/SiC ceramic *J. Mater. Sci.* v. 29. p. 5745, 1994.

23. ROCHA, R. M.; GREIL, P.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A Development and characterization of Si-Al-O-N-C ceramic composites obtained from polysiloxane-filler mixtures. *Mater. Sci. Forum.* v. 416-418. p. 505-510, 2003.
24. SCHNEIDER, S. J. Engineering Materias Handbook. *Ceramics and Glasses v. 4. ASM International*
25. STEVENS, R. Zirconia and zirconia ceramics. *Magnesium Elektron Ltd.* 2º edição v. 113, 1986.
26. IZHEVSKYI, V; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Review article: SiC: structure, properties, processing. *Cerâmica*, v. 46, p. 4-14, 2000.
27. HIROSAKI, N.; OKAMOTO, Y.; ANDO, M.; MUNAKATA, F.; AKIMUNE, Y. Thermal conductivity of gas-pressure sintered silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 79. p. 2878-2882, 1996.
28. Silicon Carbide High Temperatures Integrated Eletronics and Sensors. Disponível em: <http://www.grc.nasa.gov/www/sic.html>
29. Disponível em : http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=15&head=Silicon%2BCarbide%2B-%2BSintered#_Applications
30. Disponível em: <http://www.hexoloy.com/applications/index.html>
31. Applications of Silicon Carbide. Disponível em: <http://www.ms.ornl.gov/programs/energyeff/cfcc/iof/chap21-2sic.pdf>.
32. Silicon Carbide Products. Disponível em: <http://www.wrt.saint-gobain.com/proddb.htm>
33. Application of Silicon Carbide. Disponível em: <http://www.carborundumabrasives.com/industrial/catalog/application.asp>
34. Ceramics Division, division profile. Disponível em: http://www.sdk.co.jp/contents_e/division/inorganic_material/ceramics/cera.htm

35. Advanced Ceramics Products. Disponível em:

<http://www.omegaslate.com/advancedceramics.htm>

36. Silicon Carbide Products. Disponível em:

<http://www.exolon.com/silicon-carbide.html>

37. Black Silicon Carbide. Disponível em:

http://www.aaa-industrialsupply.com/silicon_carbide_grits.html

38. Silicon Carbide. Disponível em:

<http://www.pan-abrasives.com/english/products/abrasives/carbide1.html>

39. Metal Finishing-circuit boards. Disponível em:

<http://216.247.93.57/circuit%20boards.htm>

40. Abrasives. Disponível em:

<http://www.labenson.com/wheels.html>

41. Seals and Seal manufactures. Disponível em:

http://www.seals-ez.com/seals/0002599_0002843_1.html

42. VARELA FERIA, F.M.; MARTÍNEZ FERNÁNDEZ, J.; ARELLANO LÓPEZ, A.R.; Low density biomorphic silicon carbide: microstructure and mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc* v. 22 p. 2719-2725, 2002.

43. GREIL, P.; LIFKA, T.; KAINDL, A. Biomorphic silicon carbide ceramic from wood. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.18. p. 1961-1983, 1998.

44. GREIL, P. Near net shape manufacturing of ceramics. *Materchem. Phys.* v. 61. p.64-68, 1999.

45. Silicon Carbide Products. Disponível em:

<http://www.exolon.com/silicon-carbide.html>

46. KAYA, H. The application of ceramic-matrix composites to the automotive ceramic gas turbine. *Composites Science and Technology*, v. 59. p. 861-872, 1999.

47. BROWN, M. D.; DOWNEY, E.; KRETCHMER, J.; MICHON, G.; SHU, E.; SCHNEIDER, D. SiC Flame Sensors for Gas Turbine Control Systems. *Solid-State Electronics*, v. 42. n°. 5. p. 755-760, 1998.
48. Disponível em:
<http://www.grc.nasa.gov/www/sic/aircraftbenefit.html>
49. Disponível em:
<http://www.precision-ceramics.co.uk/carbides.htm>
50. Sealless pump. Disponível em:
http://www.hmdpumps.com/process_pumps.htm
51. Seals and Seal manufactures. Disponível em:
http://www.seals-cz.com/seals/0002599_0002843_1.html
52. LEE, S. Y.; FU, C.T. The effect of rheological behavior of tape casting on the green sheet and sintered silicon carbide. *Ceramic International*, Article in press, received in: 15/01/2003- accepted 10/02/2003.
53. KLEPS, I.; ANGELESCU, A.; SAMFIRESCU, N.; GIL, A.; CORREIA A. Study of porous silicon, silicon carbide and DLC coated field emitters for pressure sensor application. *Solid-State Electronics*, v.45 p.997-1001, 2001.
54. KATULKA, G.; ROE, K.; KOLODZEY, J.; ELDRIDGE, G.; CLARKE, R.C.; SWANN, C.P.; WILSON, R.G. The electrical characteristics of silicon carbide alloyed with germanium. *Applied Surface Science*, v.175-176 p. 505-511, 2001.
55. FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E.; MOSLER, U.; SIEGEL, W. SiC-fibre reinforced glasses – electrical properties and their application. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21. p. 649-657, 2001.
56. ELFORD, A.; MAWBY, P. A. The numerical modelling of silicon carbide high power semiconductor devices. *Microelectronics Journal*, v. 30. p. 527-534, 1999.
57. CVD silicon carbide for semiconductor processing components applications. Disponível em:

<http://www.cvdmaterials.com/sicsemi.htm>

58. SiC UV detectors/photodiodes. Disponível em;

http://www.lasercomponentsusa.com/UV_detectors_silicon_carbide_photodiodes.html

59. Silicon Carbide substracts. Disponível em:

http://www.substrates.umicore.com/am4/product_detail.asp?BLID=SUBS&ProductGroupID=PG4

60. A variable potential porous silicon carbide hydrocarbon gas sensor. Disponível em:

<http://www.abrasiv.ru/en/abrasivc.shtml>

61. JAKSIC, M.; BOSNJAK, Z.; GRACIN, D.; MEDUNIC, Z.; PASTUOVIC, Z.; VITTONI, E.; NAVA, F. Characterisation of SiC by IBIC and other IBA techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, v. 188. p. 130-134, 2002.

62. LEWINSOHN, A. C.; RUSSELL, H. J.; COLOMBO, P.; RICCARDI, B. Silicon carbide-based materials for joining silicon carbide composites for fusion energy applications. *Journal of Nuclear Materials*, v. 307-311. p. 1232-1236, 2002.

63. PEREZ-WURFL, I.; KRUTSINGER, R.; TORVIK, T. J.; VAN ZEGHBROECK B. 4H-SiC bipolar junction transistor with high current and power density. *Solid-State Electronics*, v. 47. p. 229-231, 2003.

64. SCALTRITO, L.; FANCHINI, G.; PORRO, S.; COCUZZA, M.; GIORGIS, F.; PIRRI, F. C.; MANDRACCI, P.; RICCIARDI, C.; FERRERO, S.; SGORLON C. Surface analysis and defect characterization of 4H-SiC wafers for power electronic device applications. *Diamond and Related materials*, v. 12. p. 1224-1226, 2003.

65. SCALTRITO, L.; PORRO, S.; COCUZZA, M.; GIORGIS, F.; PIRRI, F. C.; MANDRACCI, P.; RICCIARDI, C.; FERRERO, S.; SGORLON, C.; RICHIERI, G.; MERLIN, L. Structural and electrical characterization of epitaxial 4H-SiC layers for power electronic device applications. *Materials Science Engineering*, v. B00 p. 1-6, 2003.

66. IWAMI, MOTOHIRO Silicon carbide: fundamentals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. Detectors and Associated Equipment*, v.466 p. 406-411, 2001.

67. CARTER Jr., H. C.; TSVETKOV F. V.; GLASS C. R.; HENSHALL, D.; BRADY, M.; MÜLLER, St.G.; KORDINA, O.; IRVINE, K.; EDMOND, A. J.; KONG, S. H.; SINGH, R.; ALLEN, T. S.; PALMOUR, W. J. Progress in SiC: from material growth to commercial device development. *Materials Science and Engineering*, v.B61-62. p.1-8, 1999.
68. SIERGIEJ, R. R.; CLARKE, C. R.; SRIRAM, S.; AGARWAL, K. A.; BOJKO J. R.; MORSE, W. A.; BALAKRISHNA, V.; MACMILLAN, F. M.; BURK Jr, A.A.; BRANDT D.C. Advances in SiC materials and devices: an industrial point of view. *Materials Science and Engineering*, v.B61-62. p. 9-17, 1999.
69. VIEIRA, M.; FERNANDES, M.; LOURO, P.; VYYGRANENKO, Y.; FANTONI, A.; SHWARZ, R.; SHUBERT, M. Image capture devices based on p-i-n silicon carbides for biometric applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 299-302 p. 1245-1249, 2002
70. GONZÁLEZ, P.; SERRA, J.; LISTE, S.; CHIUSSI, S.; LEÓN, B.; PÉREZ-AMOR, M.; MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, J.; ARELLANO-LÓPEZ, A. R.; VARELA-FERIA, F. M. New biomorphic SiC ceramics coated with bioactive glass for biomedical applications. *Biomaterials*, Article in press.
71. BRUZZI, M.; NAVA, F.; PINI, S.; RUSSO, S. High quality SiC applications in radiation dosimetry. *Applied Surface Science*, v. 184. p. 425-430, 2001.
72. WOLAN, J. T.; GRAYSON, B. A.; AKSHOY, G.; SADDOW, S. E. Characterization of single-crystal SiC polytypes using X-ray and Auger photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, v. 184. p. 167-172, 2001.
73. SMITH J. D.; O'KEEFE, A. M. Conditions for Direct Structure Imaging in Silicon carbide polytypes. *International Union of Crystallography*, v. 39 p. 139-148, 1983.
74. PAIN F. L.; MILLER R. J. R. Determination of the ratios of polytypes in a silicon carbide grit using neutron diffraction. *Journal of materials Science*, v. 10 p. 189-192, 1975.
75. JEEPS, N. W.; PAGE, T. F. Polytypic transformations in silicon carbide. *J. Microscopy*, v.116 p. 159, 1979.

76. KARCH, K.; BECHSTEDT, F.; PAVONE, P.; STRAUCH, D. Pressure-dependent properties of SiC polytypes. *Physical review B*, v. 53. p. 400-413, 1996.
77. RYAN, E. C.; MARSHAL, C. R.; HAWLEY, J. J.; BERMAN, I.; CONSIDINE, P. D. The conversion of cubic and hexagonal silicon carbide as a function of temperature and pressure, *Anisotropy in single crystal refractory compounds*, Ed. by Vandeik and Mersol, Plenum Press, NY, 1968.
78. Disponível em:
<http://www.ifm.liu.se/matephys/Aanew/research/sicpart/kordina2.html>
79. FREVEL, L. K.; PETERSEN, D. R.; SAHA, C. K. Polytype distribution in silicon carbide. *J. Mater. Sci.*, v. 27, p. 1913-1925, 1992.
80. TOGAYA, M.; SUGIYAMA, S. Phase relationship between 3C and 6H silicon carbide at high pressure and high temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 84 (12) p. 3013-3016, 2001.
81. BRESSIANI, ANA HELENA de ALMEIDA *Das Verdichtungsverhalten von b-SiC beim Heisspressen mit verschiedenen Sinterhilfen*, 1984. Tese (Doutorado), Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart.
82. BOCKER, W.; LANDFERMANN, H.; HAUSNER, H., Sintering of alpha silicon carbide with additions of aluminium, *Powder Metall. Intern.* v. 11. p. 83-85, 1979.
83. CAO, J. J.; MOBERLYCHAN, W. J.; DE JONGHE, L. C.; GILBERT, C. J.; RITCHIE, R. O. In situ toughened silicon carbide with Al-B-C additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79. p. 461-469, 1996
84. KEPPELER, M.; REICHERT, H. G.; BROADLEY, J. M.; THURN, G.; WIEDMANN, I., High temperature mechanical behaviour of liquid phase sintered silicon carbide. *J. Euro. Ceram. Soc.* v. 18 p. 521-526, 1998.
85. IZHEVSKYI, V.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Microstructure and properties tailoring of liquid phase sintered SiC. *Int. of Refrac. Metals and Hard Materials*, v. 19, p. 17-25, 2001

86. KLEEBE, H. J.; BRAUE, W.; SCHMIDT, H.; PEZZOTTI, G.; ZIEGLER, G., Transmission electron microscopy of microstructures in ceramic materials. *J. Euro. Ceram. Soc.*, v. 16, p. 339-351, 1996.
87. THOMAS, G., Electron Microscopy and microanalysis of ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.*, v. 16 p. 323-338, 1996.
88. CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. *Physical Ceramics*, Ed John Wiley & Sons, EUA, 1997.
89. IZHEVSKIY, V; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Liquid phase sintered silicon carbide based ceramics with AlN-Y₂O₃ and AlN-La₂O₃ additives. *Ceramic Materials and Components for Engines*, p. 593-598, Wiley VCH, Weinheim, Ed. By J. G. Heinrich and F. Aldinger, 2001
90. NEGITA, K., Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: reactivities of silicon carbide with various additives. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 69. p. C308-310, 1986.
91. GERMAN, R. M. *Sintering, Theory and practice*. Ed. John Wiley & Sons, USA, 1996.
92. GRESKOVICH, C.; ROSOLOWSKI, J. H., Sintering of covalent solids. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 59. p. 336-343, 1976.
93. STOBIERSKI, L.; GUBERNAT, A.; Sintering of silicon carbide II. Effect of boron. *Ceramics International*, v. 29. p. 355-361, 2003.
94. PROCHAZKA, S. The role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide. Ed. Propper, P. *Special Ceramics, British Ceramic research Association*, Stoke-on-trent p. 171-182, 1975
95. LANGE, F. F.; GUPTA, T. K. Sintering of SiC with boron compounds. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 59 (11-12). p. 537-538, 1976
96. SHAFER, B. T. P. Solubility of boron in alpha silicon carbide. *Mater. Res. Bull.* v. 5 p. 519-522, 1970.

97. KANEKO, K.; KAWASAKI, M.; NAGANO, T.; TAMARI, N.; TSUREKAWA, S.
Determination of the chemical width of grain boundaries of boron and carbon-doped hot-pressed β -SiC by haaadf imaging and elnes line-profile. *Acta mater* v. 48. p. 903-910, 2000.
98. SUZUKI, H.; HASE, T.. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 63. p. 349, 1980.
99. MORE, L. K.; CARTER, Jr., H. C.; BENTLEY, J.; WADLIN, H. W.; LaVANIER, L.; DAVIS, F. R. Occurrence and distribution of boron-containing phases in sintered α -silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 69 (9) p. 695-698, 1986.
100. PROCHAZKA, S.; The role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide, Ed. Popper, P.; *British ceramic research association. Special ceramics 6* Stoke on trent p. 171-181, 1975.
101. MURATA, Y.; SMOAK, H. R. Densification of silicon carbide by the addition of BN, BP, and B₄C, and correlation to their solid solubilities. p. 382-399 in Proceeding of international symposium on factors in densification and sintering of oxide and non-oxide ceramics. Ed. Somiya, S.; Saito, S. *Association of Science Document Information*. Tokyo, Japan, 1979.
102. GU, H.; SHINODA, Y.; WAKAI, F. Detection of boron segregation to grain boundaries in silicon carbide by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 82 p. 469-472, 1999.
103. SUZUKI, S.; HASE, T. Boron transport and change of lattice parameter during sintering of β -SiC. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 63 (5-6) p. 349-350, 1980.
104. VAN RIJSWIJK, W.; SHANFIELD J. D. Effects of carbon as a sintering aid in silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 73 (1) p. 148-149, 1990.
105. DUTTA, S. Densification and properties of α -silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 68 (10) p. C-269-C-270, 1985.

106. IZHEVSKIYI, V.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Liquid-phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring. *Mater. Res.*, v. 3, p. 131-138, 2000
107. TAKAJO, S.; KAYSSER, W. A.; PETZOW, G. Analysis of particle growth by coalescence during liquid phase sintering, *Acta Mater.* v. 32 p. 107-113, 1984.
108. XU, H.; BHATIA, T.; DESHPANDE, A. S.; PADTURE, P. N. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: Effect of starting powder. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 84. (7) p. 1578-1584, 2001.
109. DIJEN, F. K. V.; MAYER, E. - Liquid phase sintering of silicon carbide. *J. Euro. Ceram. Soc.* v. 16 p. 413-420, 1996.
110. GRANDE, T.; SOMMERSET, H.; HAGEN, E.; WIJK, K.; EINARSRUD, M. A., Effect of weight loss on liquid-phase sintered silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 80 p. 1047-1052, 1997.
111. CHEONG, I. D.; KIM, J.; KANG L. S. Effects of isothermal annealing on the microstructure and mechanical properties of SiC ceramics hot-pressed with Y₂O₃ and Al₂O₃ additions. *Journal of the European Ceramic Society.* v. 22 p. 1321-1327, 2002.
112. FALK L. K. L. Electron spectroscopic imaging and fine probe EDX analysis of liquid phase sintered ceramics. *Journal of European Ceramic Society.* v. 18. p. 2263-2279, 1998.
113. SHE H. J.; UENO, K.; Effect of additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics. *Materials Research Bulletin.* v. 34 p. 1629-1636, 1999.
114. ZHOU, Y.; HIRAO, K.; TORIYAMA, M.; KANZAKI, S., Effects of Intergranular Phase Chemistry on Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide Ceramics Densified with Rare-Earth Oxide and Alumina Additions. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 84. p.1642-1644, 2001.
115. MULLA, A. M.; KRSTIC D. V. Low-temperature pressureless sintering of β -silicon carbide with aluminum oxide and yttrium oxide additions. *Ceramic Bulletin* v. 70. nº 3, 1991

116. CHEN, Z. Pressureless sintering of silicon carbide with additives of samarium oxide and alumina. *Materials Letters* v. 17. p. 17-30, 1993.
117. ZHOU, Y.; HIRAO, K.; YAMAUCHI, Y.; KANZAKI, S. Tailoring the mechanical properties of silicon carbide ceramics by modification of the intergranular phase chemistry and microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 22. p. 2689-2696, 2002.
118. KIM, J.; KIM, Y.; MITOMO, M.; ZHAN, G.; LEE, J. Microstructure and mechanical properties of α -silicon carbide sintered with yttrium-aluminum garnet and silica. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 82. p. 441-444, 1999.
119. KIM, Y.; MITOMO, M.; LEE, J. Influence of silica content on liquid phase sintering of silicon carbide with yttrium-aluminum garnet. *Journal of the Ceramic Society of Japan* v. 104. p. 816-818, 1996.
120. KIM, Y.; LEE, S.; MITOMO, M. Microstructural development of liquid-phase-sintered silicon carbide during annealing with uniaxial pressure. *Journal of the European Ceramic Society* v. 22. p. 1031-1037, 2002.
121. KIM, D.; KIM, H. C. Toughening behavior of silicon carbide with additions of yttria and alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 73. p. 1431-1434, 1990.
122. LIU, D.; LIN, B.; FU, C. Porosity dependence of mechanical strength and fracture toughness in SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan* v. 103 p. 878-881, 1995.
123. BONDAR, A.; GALAKHOV, F. Y. System Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂, In LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F. *Phase diagram for Ceramists, Supplement*, p. 107, The American Ceramic Society, 1969.
124. KOLITSCH, U.; SEIFERT, H. J.; ALDINGER, F.; Phase Relationships in the System RE₂O₃ - Al₂O₃ - SiO₂. *J. Phase Eq.* v. 19. p. 426-433, 1998.

125. DAVIS, R. F.; PASK, J. A. System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, In LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F., *Phase diagram for Ceramists, Supplement*, p. 116, The American Ceramic Society, 1969.
126. TOPOROV, N. A.; BONDAR, I. A.; GALACKHOV, F. Y. A.; NIKOGOSYAN, X. S.; VINOGRAVADOVA, N. V. System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, In LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F. *Phase Diagram for Ceramists, Supplement*. p. 96, The American Ceramic Society, 1969
127. TOPOROV, N. A.; BONDAR, I. A.; System $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, In LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F. *Phase diagram for Ceramists, Supplement*. p. 132, The American Ceramic Society, 1969.
128. TOPOROV, N. A.; BONDAR, I. A.; System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, In LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F., *Phase diagram for Ceramists, Supplement*. p. 107, The American Ceramic Society, 1969.
129. TOPOROV, N. A.; GALACKHOV, F. YA., System $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, In LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F., *Phase diagram for Ceramists, Supplement*, p. 100, The American Ceramic Society, 1969.
130. TOPOROV, N. A.; BONDAR, I. A.; GALACKHOV, F. YA., System $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, In LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F., *Phase diagram for Ceramists, Supplement*, p. 108, The American Ceramic Society, 1969
131. WHITE, J. E.; Day, D., Rare Earth Aluminosilicate Glasses for in Vivo Radiation Delivery, *The Engineering Materials*, v. 94-95, p.181-208, 1994.
132. SHELBY, J.E., Rare Earth as Major Components in Oxide Glasses. *Key Engineering Materials*, v. 94-95, p.1-42, 1994.
133. HYATT, M. J.; DAY, D. E., Glass Properties in Ytria-Alumina-Silica System. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 70. p.283-287, 1987.
134. SHELBY, J.E.; KOHLI, J. T., Rare-Earth Aluminosilicate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, p.39-42, (1990)

135. SUN, W. Y.; TU, H. Y.; WANG, P. L.; YAN, D. S. Nitrogen-rich liquid phase regions in the Ln-Si-Al-O-N (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb) systems. *J. Euro. Ceram. Soc.*, v. 17. p. 789-796, 1997.
136. WINN, E. J.; CLEGG, W. J.; Role of the Powder Bed in the Densification of Silicon Carbide Sintered with Yttria and Alumina Additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, p.3466-3470, 1999.
137. SIGL, L. S.; KLEEBE, H., Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, p.773-776,1993.
138. KIM, Y.; TANAKA, H.; MITOMO, M.; OTANI, S. Influence of powder characteristics on liquid phase sintering of silicon carbide. *J. Ceram. Soc. Japan.* v. 103 p. 257-261, 1995.
139. DESHPANDE, S. A.; BATHIA, T.; XU, H.; PADTURE, N. P.; Microstructural Evolution in Liquid-Phase-Sintered SiC: Part II, Effects of Planar Defects and Seeds in the Starting Powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 84, p.1585-1590, 2001.
140. ORTIZ, A. L.; BHATIA, T.; PADTURE, N. T.; Microstructural Evolution in Liquid-Phase-Sintered SiC: Part III, Effect of Nitrogen-Gas Sintered Atmosphere. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, p.1835-1840, 2002.
141. ZHAN, G. D.; XIE, R. J.; MITOMO, M.; KIM, W. Y. Effects of annealing conditions on microstructural development and phase transformation in silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83 p. 1369-1374, 2000.
142. ZAHN, G.; IKUHARA, Y.; MITOMO, M.; XIE, R.; SAKUMA, T.; MUKHERJEE, A. K., Microstructural Analysis of Liquid-Phase-Sintered β -Silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 84, p. 430 – 436, 2002.
143. LEE, J.; TANAKA, H.; KIM, H.; KIM, D., Microstructural Changes in Liquid-Phase Sintered α -Silicon Carbide. *Materials Letters*, v.29, p. 135-142, 1996.
144. LEE, J.; TANAKA, H.; Microstructural Variation between Surface and Inside of Liquid-Phase Sintered β -SiC, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 11, p. 1193-1196, 1995.

145. LIANG, K. M.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G., Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic material. *J. Mater. Sci.*, v. 25, p. 207-214, 1990
146. LAWN, B. R.; EVANS, A. G.; MARSHALL, D. B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the medial/radial crack system. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 63, p. 574-581, 1980
147. PONTON, C. B.; RAWLINGS, R. D. Vickers indentation fracture toughness test. Part I: Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Mater. Sci. Tech.*, v. 5, p. 865-871, 1989
148. COOK, R. F.; PHARR, G. M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, p. 787-817, 1990
149. NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *J. Mater. Sci. Letters*, v. 2, p. 221-223, 1983
150. BJORKLUND, HAKAN, *Grain morphology and intergranular structure of Si₃N₄ and Al₂O₃ based ceramics*, Thesis (doctorate), Department of Physics, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Coteborg, 1996.
151. DUSZA, J. Comparison of fracture toughness testing methods applied to Si₃N₄+ Si₃N₄ Whiskers System *Scrip. Met. and Mat.*, v. 26 p. 337-342, 1992.
152. KIM, Y.; High Temperature Strength of Liquid-Phase-sintered SiC With AlN and Re₂O₃ (RE = Y, Yb), *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85. p.1007-1009, 2002.
153. JACKSON, T. B.; HURFORD, A. C., BRUNER, S. L., CUTLER, R. A. SiC-Based Ceramic with Improved Strength, v. 2, p 227-240, 1989.
154. JOU, Z. C.; VIRKAR, A. V., CUTLER, R. A., High Temperature Creep of SiC Densified Using a Transient Liquid Phase, v. 6, p.1945-1949, 1991.
155. COCHRAN, W. G.; COX, G. M. *Experimental Designs*. Ed. John Wiley & Sons, EUA, 1975
156. KHURI, A. I., CORNELL, J. A. *Response Surface. Design and Analysis*, Ed. Marcel Dekker, EUA, 1987

157. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. Pesquisa e Desenvolvimento na ciência e na indústria. Ed. Unicamp, Campinas, 2001
158. BOX, P. E. G.; HUNTER, G. W.; HUNTER, S. J.; *Statistics for experimenters an introduction to desing data analysis, and model building*. Chap. 15, Response Surface Methods. Ed. John Wily & Sons, U.S.A., 1978
159. RUSKA, J; GAUCKLER, L. J. The quantitative calculation of SiC polytypes from measurements of X ray diffraction peak intensities *J. Mater. Sci.*, v. 14, p. 2013-2017, 1979
160. ORTIZ, A. L.; BAJO, F. S.; PADTURE, N. P.; CUMBRERA, F. L.; GUIBERTEAU, F. Quantitative polytype composition analysis of SiC using X ray diffraction: a critical comparison between the polymorphic and the Rietveld methods. *J. Euro. Ceram. Soc.*, v. 21, p. 1237-1248, 2001
161. ARITA, I. H.; WILKINSON, D. S.; PURDY, G. R. Crystallization of yttria-alumina-silica glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, p. 3315-3320, 1992
162. MARCHI, JULIANA. Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio, 1999. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
163. KIM, H. D.; HAN, B. D.; PARK, D. S.; LEE, B. T.; BECHER, P. F. Novel two step sintering process to obtain a bimodal microstructure in silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, p. 251-256, 2002

10. Trabalhos Publicados

- MARCHI, J.; MORAIS, D. S.; SCHNEIDER J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Characterization of Rare Earth Aluminosilicate Glasses. Trabalho submetido para publicação na revista J. Non Crystalline Solids.
- MARCHI, J.; MORAIS, D. S.; SCHNEIDER J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Characterization of Rare Earth Aluminosilicate Glasses. In *Anais* do II International Symposium on Non-Crystalline Solids, Campos do Jordão, SP, 2003.
- MARCHI, J.; MORAIS, D. S.; SCHNEIDER J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H. A. Estudo da Transformação de Beta-Alfa SiC Utilizando-se Planejamento de misturas. In *Anais* do 47 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, PB, 2003, CD Código 9-15, p.1537-1548.
- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Experimental Design Applied to Silicon Carbide Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, v .86, n.7, p. 170-174, 2003.
- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Microstructure of Silicon Carbide Ceramics. In *Anais* do I Encontro da SBPMat, p.270, Rio de Janeiro, 2002.
- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Estudo de Sinterização de Cerâmicas à Base de Carbetto de Silício com Aditivos Óxidos Utilizando-Se Planejamento De Misturas. In *Anais* do XV Cbecimat, Natal, RN, 2002. Resumo, CD, Trabalho Completo Submetido Para Publicação.
- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Determinação das Fases Cristalinas em Amostras de SiC-(Al₂O₃: SiO₂: Y₂O₃) em Função da Temperatura de Sinterização. In *Anais* do 46. Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP, 2002. Resumo, CD, Código 8- 15.

- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Interaction Between Rare Earth Silicate Glasses (Re = Y, La, Nd, Dy) and Silicon Carbide Substract. *J. of Alloys and Compounds*, v. 344, p. 170-174, 2002.
- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Interaction Between Rare Earth Silicate Glasses (Re = Y, La, Nd, Dy) and Silicon Carbide Substract. In *Anais do RARE EARTHS'2001*, Campos do Jordão, SP, 2001.
- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Effect of $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Addition on Densification of Silicon Carbide Ceramics. In *Anais do PTECH 2001*, Third International Latin-American Conference on Powder Technology, CD, Florianópolis, SC, 2001
- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.A. Densification Studies of Silicon Carbide Based Ceramics with Ytria, Silica and Alumina as Sintering Additives. *Materials Research*, v.4, p. 231-236, 2001
- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Dilatometric studies of silicon carbide base ceramics with ittria, silica and alumina as sintering additives . In: *Anais do 14. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, CD, São Pedro, SP, 2000