



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS



LUCAS DIAS CALADO

**Efeito da adição de CaCO_3 nas propriedades mecânicas do
composto Ti_3SiC_2 via aquecimento por micro-ondas**

LIMEIRA

2018

LUCAS DIAS CALADO

Efeito da adição de CaCO_3 nas propriedades mecânicas do composto Ti_3SiC_2 via aquecimento por micro-ondas

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO E MANUFATURA na área de Manufatura de Materiais Avançados.

Supervisor / Orientador: Prof. Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo

Co-supervisor / Coorientador: Prof.^a Dra. Giovana da Silva Padilha

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DISSERTAÇÃO/TESE DEFENDIDA PELO ALUNO LUCAS DIAS CALADO,
E ORIENTADO PELO PROF. DR. AUDINIR DANILO BORTOLOZO

LIMEIRA

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 001

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Ciências Aplicadas
Renata Eleuterio da Silva - CRB 8/9281

C125e Calado, Lucas Dias, 1991-
Efeito da adição de CaCO_3 nas propriedades mecânicas do composto Ti_3SiC_2 via aquecimento por micro-ondas / Lucas Dias Calado. – Limeira, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Ausdinir Danilo Bortolozo.
Coorientador: Giovana da Silva Padilha.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Aplicadas.

1. Sinterização. 2. Propriedades mecânicas. I. Bortolozo, Ausdinir Danilo, 1979-. II. Padilha, Giovana da Silva, 1976-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Aplicadas. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Effect of the addition CaCO_3 on the mechanical properties of the Ti_3SiC_2 compound by microwave heating

Palavras-chave em inglês:

Sintering

Mechanical properties

Área de concentração: Manufatura de Materiais Avançados

Titulação: Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura

Banca examinadora:

Ausdinir Danilo Bortolozo [Orientador]

Peterson Bueno de Moraes

Wislei Riuper Ramos Osório

Data de defesa: 13-12-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Produção e de Manufatura

Autor: Lucas Dias Calado.

Título: Efeito da adição de CaCO_3 nas propriedades mecânicas do composto Ti_3SiC_2 via aquecimento por micro-ondas.

Natureza: Dissertação em Engenharia de Produção e Manufatura.

Instituição: Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas.

Aprovado em: 13/ 12/ 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo (Orientador) – Presidente
Faculdade de Ciências Aplicadas (FCA/UNICAMP)

Prof. Dr. Peterson Bueno De Moraes – Avaliador
Faculdade de Tecnologia (FT/UNICAMP)

Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório – Avaliador
Faculdade de Ciências Aplicadas (FCA/UNICAMP)

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação aprovada. A ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

DEDICO esta dissertação aos meus familiares, em especial aos meus pais, Luís Paulo Calado e Marta Dias do Nascimento Calado, e aos meus amigos por terem me acompanhado em tal jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me tornado capaz de superar os mais diversos desafios e dificuldades encontradas. À minha mãe pelo apoio incondicional e ajuda que foi dada em vários momentos críticos da minha pós-graduação. Ao meu pai, por ter me apoiado e ajudado na obtenção de resultados desse trabalho que foram de fundamental importância. Ao meu irmão, pela parceria de sempre e pela ajuda em alguns aspectos técnicos e opinião sobre o trabalho.

Aos Prof. Dr. Ausdiniz Danilo Bortolozo e Prof.^a Dra. Giovana da Silva Padilha pela confiança depositada e pela oportunidade concedida de estar orientando o meu trabalho, pelas dicas e sugestões nos assuntos mais distintos possíveis e pela ajuda dada em pontos críticos para o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório pela contribuição e enriquecimento do trabalho.

Entre meus amigos, gostaria de agradecer em especial ao Matheus Damaceno e ao Luís Felipe por terem me acompanhado mesmo após a graduação, e por terem me ajudado em vários momentos, não só no projeto, mas na vida como um todo. Ao João Felipe e ao Rodrigo Bonatti pelo apoio, discussões, críticas e sugestões sobre o trabalho.

Agradeço a equipe técnica que me ajudou com dicas e conselhos sobre o trabalho, principalmente ao técnico Luiz Antônio Garcia pelo suporte no trabalho. Agradeço a Universidade pelo espaço e equipamentos concedidos para o avanço do estudo. E por fim, agradeço a Fapesp e ao CNPq pelo incentivo ao desenvolvimento tecnológico do laboratório. Também, gostaria de agradecer aos meus amigos, que apesar de não terem sido citados, foram de fundamental importância para a conclusão dessa dissertação. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Pelo conhecimento os seus cômodos se enchem do que é precioso e agradável”. (Provérbios 24:4)

RESUMO

No ramo de transporte, principalmente no setor aeroespacial, é fundamental a procura por novas opções de materiais que se comportem satisfatoriamente sobre os esforços mecânicos e térmicos. Neste cenário, as fases MAX surgiram por volta de 1960, sendo vislumbradas para esse nicho de aplicação, tendo em vista que essa família de materiais possui propriedades singulares, como ótima condução térmica e elétrica e excelente resistência ao choque térmico. Nessa família de materiais o composto Ti_3SiC_2 (TSC) se destacou, em função dessa ótima combinação de propriedades e pela sua baixa massa específica. Baseado nesse contexto, esse estudo averigua a influência da adição de $CaCO_3$ nas propriedades mecânicas do composto Ti_3SiC_2 sinterizado via micro-ondas (MO) e aquecimento convencional. A caracterização da formação da fase Ti_3SiC_2 foram através das seguintes técnicas: difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com apreciação de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Também foram realizadas medições para verificar a massa específica obtida. Por último, foram caracterizadas as propriedades mecânicas por meio de ensaios de dureza e compressão. Para as amostras sinterizadas via micro-ondas, sem adição de $CaCO_3$, houve aumento sensível na dureza do material, sendo 8,0 ($\pm 0,5$) GPa para micro-ondas contra 4,3 ($\pm 0,5$) GPa sinterizado por meio de aquecimento convencional (CV), que demonstrou a eficiência do processo. Também foi obtido mais de 90% em volume de fase formada com TiC como fase espúria. O limite de resistência à compressão (LRC) foi da ordem de ~ 241 (± 24) MPa. E a densificação do material foi de aproximadamente 92% para amostras tratadas por micro-ondas. Com a adição do $CaCO_3$, não houve alterações na formação da fase Ti_3SiC_2 no aquecimento CV, como demonstraram as análises de DRX. A densificação foi próximo de 78%, o que proporcionou valor de ~ 145 (± 15) MPa para o limite de resistência à compressão. Logo, o tratamento por micro-ondas é um processo com potencial a ser aplicado para produzir amostras de $Ti_3SiC_2/CaCO_3$.

Palavras-chave: Fases MAX, sinterização por micro-ondas, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

In the transportation sector mainly into aerospace, the search for new materials is fundamental. Among the many materials, the turbine blades that are exposed thermally at high temperatures during a flight can be cited. In this scenario, in the 1960s the MAX phases were discovered. These phases possess unusual combination of high electrical and thermal conductivity and excellent thermal shock resistance. The Ti_3SiC_2 (TSC) is a promise compound since their excellent combination of properties and its low specific mass is remarkable. Based on this context, this study investigates the influence of CaCO_3 addition on the mechanical properties of the TSC phase. For this, the conventional and microwave furnaces were used. The microwave heating was used to improve the mechanical properties. X-ray diffractometry (XRD) and microstructural analysis using scanning electron microscopy (SEM-EDS) were carried out. Densifications using Arquimeds methods were determined. Finally, microhardness and compression tests were using to mechanical properties characterized. For the sintered-microwave sample, a significant increase in the hardness of the material was attained. The sample treated by microwaves reached $8,0 (\pm 0,5)$ GPa, while the of about $4,3 (\pm 0,5)$ GPa is related with the conventional treated samples. Furthermore, 90% (in vol.) of phase is obtained with the TiC as a second phase. The ultimate compressive strength (UCS) was of the order of $\sim 241 (\pm 24)$ MPa. The densification was approximately 92% when the microwave treating is considered. With the addition of CaCO_3 , substantial no changes phase formation is attained when conventional treating is considered XRD analyzes. A densification of about 78% has provided a compressive strenght $\sim 145 (\pm 15)$ MPa, which induces that the microwave treating to produce $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{CaCO}_3$ compound can potentially be used.

Keywords: MAX phases, microwave sintering, mechanical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Os elementos M, A e X que podem formar as fases MAX.	17
Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas: a) grupo 211; b) grupo 312; c) grupo 413 das fases MAX.	18
Figura 3 - Estrutura cristalina do Ti_3SiC_2	20
Figura 4 - Condutividade elétrica do Ti_3SiC_2 em comparação com o titânio puro.	20
Figura 5 - Mecanismo de formação das <i>kink bands</i> : a) Exemplificação das <i>kink bands</i> através do baralho; b) Ti_3SiC_2 fraturado com formação das <i>kink bands</i> ; c) Ilustração das <i>kink bands</i> em uma estrutura.	22
Figura 6 - Resistência à oxidação do Ti_3SiC_2 em altas temperaturas em comparação com outros materiais.	23
Figura 7 - Diagramas de fases ternários do Ti_3SiC_2 na faixa de 1100°C, 1200°C e 1250°C de temperatura.	24
Figura 8 - Projeção dos átomos do plano (001) do Ti_3SiC_2 e a projeção dos átomos do plano (111) do TiC.	25
Figura 9 - Ti_3SiC_2 comercializado como Maxthal 312 pela Sandvik.	27
Figura 10 - Mecanismo de aquecimento por micro-ondas.	28
Figura 11 - Comparação entre os aquecimentos por fornos convencionais e micro-ondas.	29
Figura 12 - Comparação entre as densidades relativas do Al_2O_3 por sinterização convencional e micro-ondas.	30
Figura 13 - Desenho esquemático da decomposição do $CaCO_3$	33
Figura 14 - Fluxograma da metodologia experimental.	34
Figura 15 - Conjunto almofariz - pistilo e matriz de 8 mm.	36
Figura 16 - Balança de precisão (10^{-4} g) com aparato para medição da massa específica.	37
Figura 17 - Difratorômetro de raios X modelo XPert Powder da Panalytical.	38

Figura 18 - Microdurômetro Buehler VH1102 utilizado nos ensaios de microdureza.	40
Figura 19 - Máquina universal de ensaio de tração e compressão.	41
Figura 20 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 24h à 1200 (± 10) °C.	42
Figura 21 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 2h à 1200 (± 10) °C.	43
Figura 22 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 4h (2h+2h) à 1200 (± 10) °C	44
Figura 23 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 6h (2h+2h+2h) à 1200 (± 10) °C.	45
Figura 24 - Sequência de rampas e patamares para o tratamento térmico realizado no composto Ti_3SiC_2	46
Figura 25 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente após o 1º tratamento com e sem rampas de permanência no forno convencional.	47
Figura 26 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente com o 1º tratamento com rampas e o 2º tratamento por 2 h à 1200 (± 10) °C.	48
Figura 27 - Refinamento Rietveld do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 4h (2h+2h) à 1200 (± 10) °C com aquecimento convencional.	49
Figura 28 - Refinamento Rietveld do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 4h (2h+2h) à 1200 (± 10) °C com aquecimento micro-ondas.	49
Figura 29 - Micrografia do MEV das amostras de Ti_3SiC_2 tratadas termicamente a 1200°C (a) via convencional. (b) via micro-ondas.	52
Figura 30 - Micrografias MEV evidenciando a formação da porosidade (a) e (d); e suas imagens binárias correspondentes para os tratamentos de sinterização CV e MO (c) e (f), respectivamente. As porcentagens médias porosas (g) para a sinterização de CV e MO e (h) a análise de EDS para a amostra sinterizada via MO.	53
Figura 31 - Micrografias MEV mostrando (a) uma partícula de TiC semelhante a uma fibra disposta longitudinalmente. (b) seccionada transversalmente de uma amostra tratada termicamente por processo MO.	55

Figura 32 - (a) Curvas de tensão de engenharia x deformação dos ensaios de compressão das amostras de Ti_3SiC_2 . (b) densificação e limite de resistência à compressão em função das sinterizações convencional e micro-ondas.	58
Figura 33 - Massa específica do composto Ti_3SiC_2 em função da dopagem de $CaCO_3$	61
Figura 34 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 sinterizadas com diferentes concentrações de $CaCO_3$ via convencional com 1ºtratamento com rampas e o 2ºtratamento à 1200°C por 2h.....	62
Figura 35 - Micrografias do MEV para o composto Ti_3SiC_2 dopados com $CaCO_3$ sinterizados via aquecimento convencional.	63
Figura 36 - EDS da amostra de Ti_3SiC_2 com 10% de $CaCO_3$ sinterizada via convencional.	65
Figura 37 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente o 1º tratamento com rampas e o 2º tratamento por 2 h à 1200 (± 10) °C.....	67
Figura 38 - (a) Curvas de tensão de engenharia x deformação dos ensaios de compressão das amostras de Ti_3SiC_2 . (b) densificação e limite de resistência à compressão em função das amostras com e sem dopante.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporção de massa dos pós para fabricação de 2g de Ti_3SiC_2	35
Tabela 2 - Parâmetros de compressão da amostra.	35
Tabela 3 - Parâmetros do refinamento Rietveld para o composto Ti_3SiC_2	50
Tabela 4 - Comparação entre os valores de dureza para carga de 0,98N para composto TSC.....	56
Tabela 5 - Comparação entre as massas específicas teórica e medida pelo método CV.	61
Tabela 6 - Comparação entre os valores de dureza para amostras com diferentes dopagens de $CaCO_3$ para carga de 0,98N.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TSC	Ti ₃ SiC ₂
LRC	Limite de resistência à compressão
DRX	Difração de raios X
EDS	Energy dispersive spectroscopy
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CVD	Chemical vapor deposition
MS	Magnetron sputtering
SHS	Self-propagation high temperature synthesis
SPS	Sintering plasm spark
HP	Hot pressing
HIP	Hot isostatic pressing
PLD	Pulse laser deposition
PDS	Pulse discharge sintering
CV	Convencional
MO	Micro-ondas
RE	Resistência específica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Fases MAX.....	17
2.2	Fase Ti_3SiC_2	19
2.3	Processamento do Ti_3SiC_2	25
2.4	Dopantes no sistema Ti-Si-C.....	31
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	34
3.1	Processo de produção das amostras	34
3.2	Caracterização microestrutural.....	38
3.2.1	Difração de raios X.....	38
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	39
3.3	Medidas das propriedades mecânicas	40
3.3.1	Ensaio de microdureza.....	40
3.3.2	Ensaio de compressão	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Análise da cinética de formação da fase Ti_3SiC_2	42
4.2	Dopagem com $CaCO_3$	60
5	CONCLUSÕES	70
6	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Em 1967, Jeitschko sob orientação de Nowotny (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967), sintetizou pela primeira vez um composto de estequiometria Ti_3SiC_2 . Esse novo material ganhou destaque no meio científico a partir de 1996 com a publicação dos pesquisadores M. Barsoum e T. El-Raghy (1996), onde os autores demonstraram um composto com propriedades inusitadas, e deste então, a comunidade científica tem amplamente estudado esse composto.

O Ti_3SiC_2 é uma das fases pertencente à uma família de material denominada $M_{n+1}AX_n$, muitas vezes designadas como fases MAX. Esses materiais têm em comum uma combinação de propriedades proveniente de materiais cerâmicos e metálicos, como por exemplo, alta resistência mecânica, alta condutividade elétrica, resistência ao impacto e resistência à oxidação (RADOVIC; BARSOUM, 2013). O composto Ti_3SiC_2 se destaca como uma fase extremamente promissora, pois além das propriedades singulares das fases MAX apresenta baixa massa específica, o que torna o composto Ti_3SiC_2 promissor para inúmeras aplicações, destacando-se os setores aeroespacial e automobilístico.

O processo de manufatura da fase Ti_3SiC_2 tem sido feito por diversas rotas, sendo a compactação isostática à quente (HIP - *Hot isostatic pressing*) a principal. No entanto, essa técnica é custosa, fato esse que prejudica a fabricação em larga escala do material, sendo assim, o principal limitante para aplicação do Ti_3SiC_2 (LI; MATSUKI; WATANABE, 2003; SATO et al., 2014).

Baseado no exposto, nesse trabalho é explorado o aprimoramento das propriedades da fase Ti_3SiC_2 dopada com $CaCO_3$, bem como explora-se a rota de processamento via aquecimento por micro-ondas, que tem por premissa reduzir o tempo de processamento, o consumo de energia e gerar o refinamento das partículas (OGHBAEI; MIRZAEI, 2010).

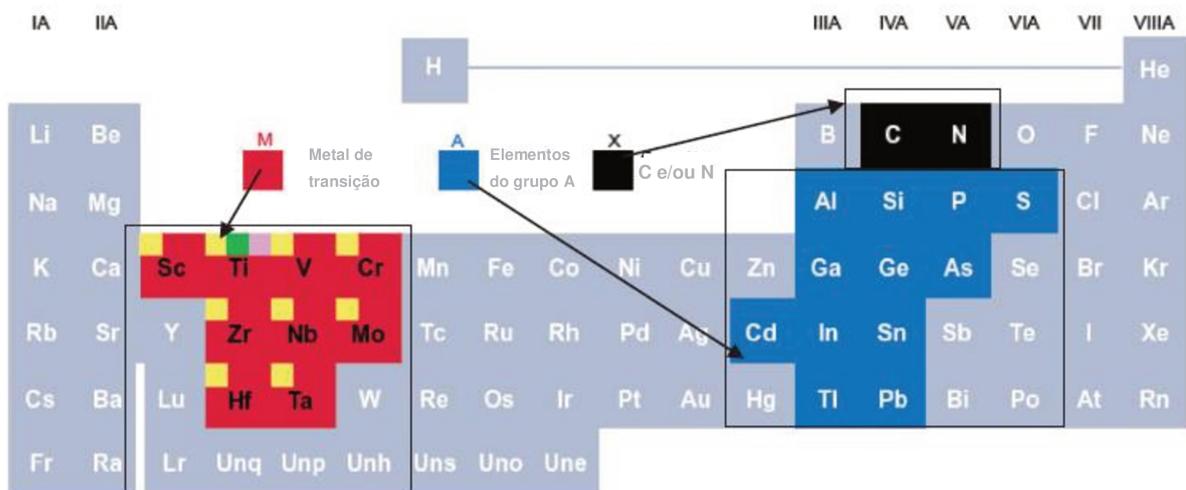
Ressalta-se que o $CaCO_3$ é um material que pode ser encontrado com facilidade na natureza, como na casca de ovo, o que pode reduzir o custo do produto. Além disso, possui absorção dielétrica, tornando viável para processamentos no forno micro-ondas (DERVOS; MERGOS; IOSIFIDES, 2005).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fases MAX

Na década de 70, uma nova classe de materiais, apresentando propriedades características, simultaneamente de materiais cerâmicos e de materiais metálicos, foram descobertas (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967). Assim, buscava-se sanar as dificuldades de aplicação discutidas. Essa família de compostos ternários, conhecida como fase MAX, têm esse nome dado a sua composição química do tipo $M_{n+1}AX_n$ sendo M um metal de transição, A elementos dos grupos III-V da tabela periódica, X carbono e/ou nitrogênio e $n = 1, 2$ e 3 (SUN, 2011). Na Figura 1 apresenta-se a possibilidade de compostos possíveis de serem formados para essa família.

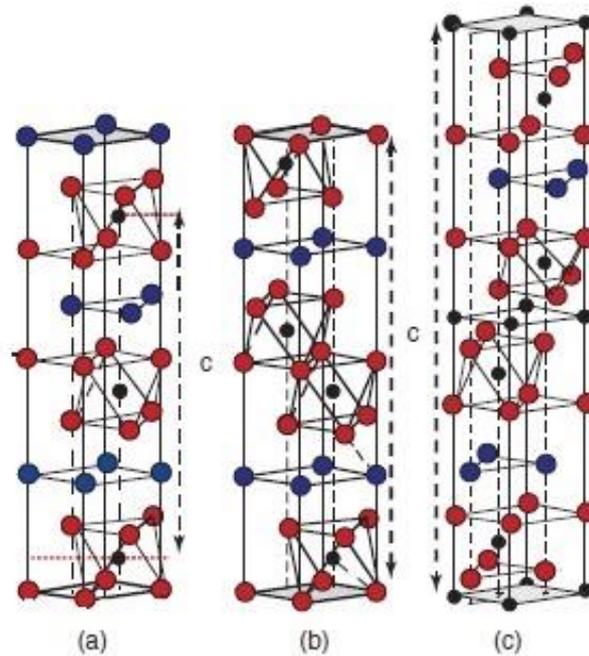
Figura 1 - Os elementos M, A e X que podem formar as fases MAX.



Fonte: (BARSOUM; EL-RAGHY, 2001).

A variação do valor de n entre 1 e 3 faz com que as fases MAX possam ser subdivididas em três classes distintas, com base na estequiometria dos elementos M, A e X, sendo elas as classes 211, 312 e 413 (BASU; BALANI, 2011; BARSOUM, 2013), que se diferenciam estruturalmente como mostra a Figura 2, através do número de M camadas que separam as camadas A.

Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas: a) grupo 211; b) grupo 312; c) grupo 413 das fases MAX.



Fonte: (BARSOUM, 2013).

Por exemplo, nas fases 211, são duas camadas que separam as camadas A, enquanto nas fases 312, são três camadas e, de forma análoga, quatro camadas nas fases 413. Essas fases cristalizam em um protótipo Cr_2AlC , estrutura cristalina hexagonal que pertence ao grupo espacial 194 – $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967). Essas estruturas cristalinas possuem camadas alternadas de octaedro M_6X ligadas com camadas de átomos A que são similares aos dos compostos binários M-X (EKLUND et al., 2010; SUN, 2011), além do padrão semelhante ao ziguezague dos blocos (BARSOUM, 2013).

As fases MAX também são conhecidas como “cerâmicos-metálicos” devido às suas características peculiares, pois apresentam propriedades advindas de materiais cerâmicos e metálicos (SUN et al., 2006). No que compete às características cerâmicas, podem-se destacar resistência à oxidação e corrosão (RADOVIC; BARSOUM, 2013).

No quesito características metálicas podem-se destacar boa condutividade elétrica e térmica (SUN et al., 2006; EKLUND et al., 2010). Deste modo, a maioria dos compostos da família MAX são tipicamente caracterizados por serem excelentes condutores térmicos e elétricos, plasticamente deformáveis à temperatura ambiente,

maleáveis, resistentes ao choque e resistentes aos danos de impacto, propriedades características dos materiais metálicos (SUN, 2011).

Por outro lado, as fases MAX também possuem características mais próximas às das cerâmicas, como alto módulo de elasticidade, ótima resistência à oxidação e à corrosão trabalhando em altas temperaturas (EKLUND et al., 2010). Tais propriedades excepcionais das fases MAX advêm da sua estrutura cristalina típica em camadas, o que faz com que promova combinação de ligações químicas. Sendo que as ligações provenientes de M-X são estritamente fortes, em conjunto com as ligações M-A, que são relativamente fracas, especialmente sob cisalhamento (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967; BARSOUM, 2000; EKLUND et al., 2010).

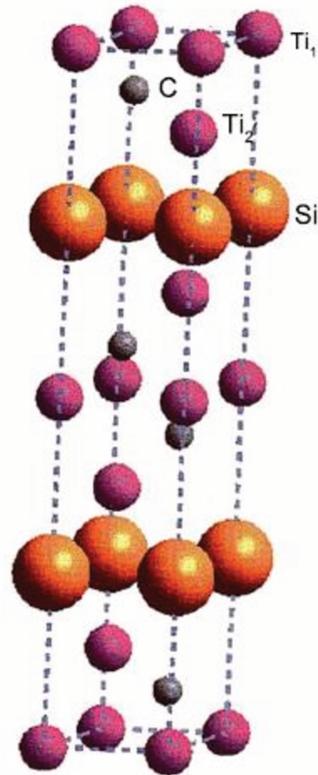
Assim, as combinações de propriedades abrem inúmeras opções de aplicações tais como: em revestimentos, sensores, filmes finos, contatos elétricos, espumas porosas, entre outras (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967; SUN et al., 2006).

2.2 Fase Ti_3SiC_2

Dentre a diversidade de materiais que se cristalizam na estrutura do protótipo Cr_2AlC , uma das fases mais exploradas e promissoras à aplicação na indústria aeroespacial é a fase Ti_3SiC_2 , descoberta em 1967 por Jeitschko sob orientação de Nowotny, material da fase MAX que consiste em uma célula unitária hexagonal com um grupo espacial de $P6_3/mmc$, com parâmetros de rede de $a=0,3068nm$ e $c= 1,7669nm$ (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967). A estrutura cristalina do Ti_3SiC_2 é descrita por redes hexagonais de átomos de silício (Si) que são separados por três camadas de titânio (Ti) bem próximas, as quais tem os átomos de carbono (C) entres eles, acabando por formar duas camadas octaédricas de Ti_6C (SUN et al., 2006; ZHANG; BAO; ZHOU, 2009), como mostrado na Figura 3.

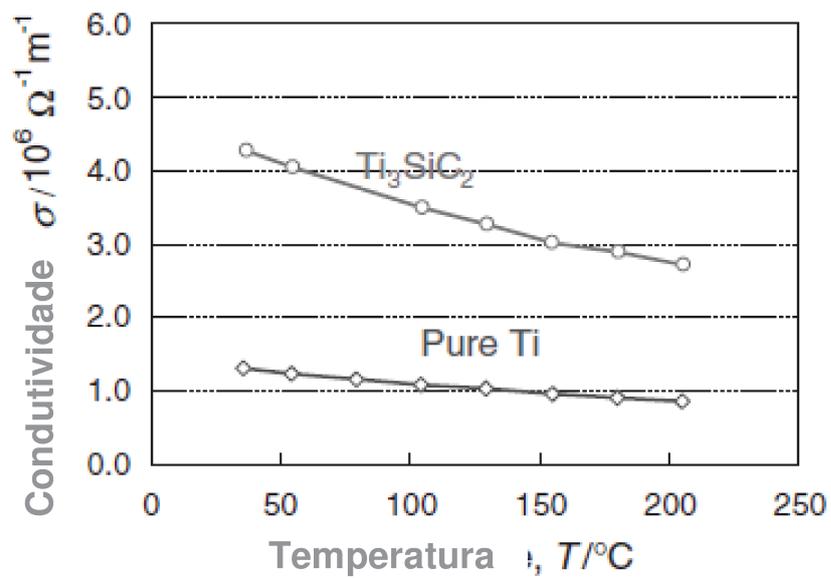
O Ti_3SiC_2 é um composto único, em virtude das suas combinações incomuns de propriedades, como baixa massa específica, elasticamente rígido, relativamente macio, excelente resistência ao choque térmico, resistente à ataque de produtos químicos, e alta resistência à corrosão (BARSOUM; EL-RAGHY, 1996; EL-RAGHY et al., 1997), além de possuir condutividade térmica e elétrica (BARSOUM; EL-RAGHY, 1996; SUN et al., 2006; RADOVIC; BARSOUM, 2013), que é duas vezes melhor do que a do Ti, como apresenta a Figura 4.

Figura 3 - Estrutura cristalina do Ti_3SiC_2 .



Fonte: (ZHOU; SUN, 2000).

Figura 4 - Condutividade elétrica do Ti_3SiC_2 em comparação com o titânio puro.



Fonte: (SUN et al., 2006).

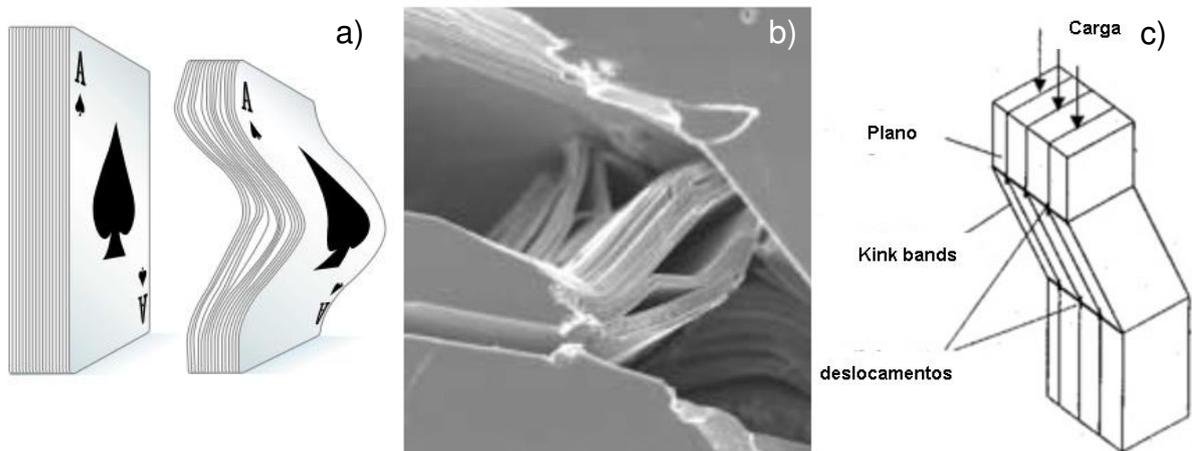
As propriedades elétricas e térmicas podem ser atribuídas ao fato do Ti_3SiC_2 ter ligações metálicas paralelas ao plano basal e ao alto ponto de fusão, que vem das fortes ligações covalentes Ti-C-Ti-C-Ti, do tipo M-X (ZHOU; SUN, 2000), além de ser um bom dielétrico, o que favorece as interações com micro-ondas (LI et al., 2014a).

Com relação as propriedades mecânicas, o Ti_3SiC_2 tem boa usinabilidade, possui uma dureza na ordem de 4GPa (ZHOU; SUN, 2001; RADOVIC; BARSOUM, 2013), é elasticamente rígido em torno de 326 GPa (ZHOU; SUN, 2001), sendo superior ao Ti puro (BARSOUM; EL-RAGHY, 1996), e com massa específica de 4,51 g/cm³ (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967). Além disso, apresenta alta tolerância a danos (ZHOU; SUN, 2001), e possui transição das propriedades mecânicas após 1200°C (BARSOUM; EL-RAGHY, 1996), entretanto, acima dessa faixa de temperatura, a resistência a compressão diminui de modo considerável (EL-RAGHY et al., 1997).

Tais atributos das propriedades mecânicas vêm por fatores distintos dos materiais metálicos, principalmente pela deformação, que não ocorre devido a movimentação de discordância como normalmente acontece em materiais dúcteis (BARSOUM; EL-RAGHY, 2001).

Logo, esse comportamento do Ti_3SiC_2 vem da estrutura nanolamelar presente, no qual as lamelas são dúcteis (BARSOUM; EL-RAGHY, 2001; RADOVIC; BARSOUM, 2013), o que permite o material ser suscetível as deformações plásticas, ocasionando formação das bandas de torção conhecidas como *kink bands*, como demonstra a Figura 5. Essas *kink bands* fazem com que o Ti_3SiC_2 tenha alta resistência mecânica e ao mesmo tempo seja um material relativamente dúctil comparado aos materiais cerâmicos.

Figura 5 - Mecanismo de formação das *kink bands*: a) Exemplificação das *kink bands* através do baralho; b) Ti_3SiC_2 fraturado com formação das *kink bands*; c) Ilustração das *kink bands* em uma estrutura.



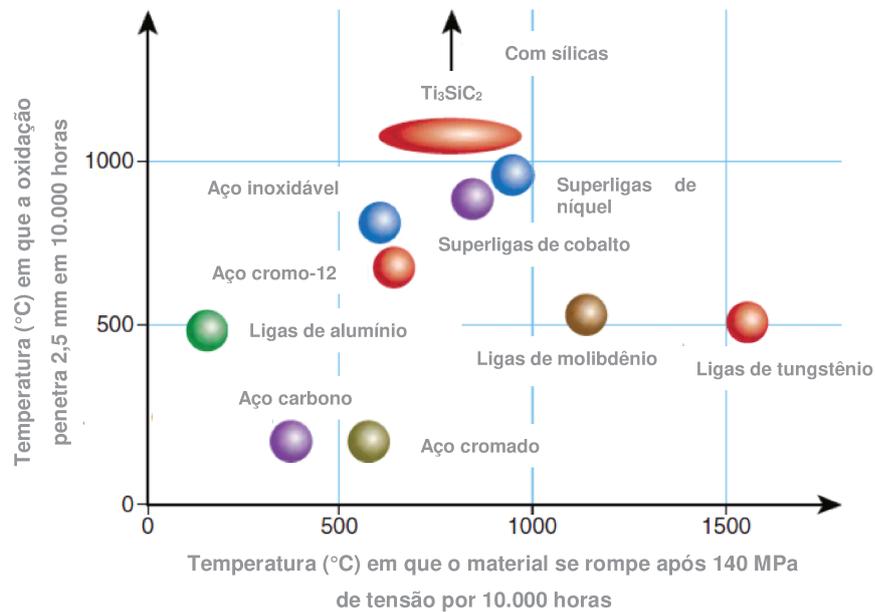
Fonte: Adaptado (BARSOU; EL-RAGHY, 2001; ZHOU; SUN, 2001).

Já em comparação com outros materiais, como mostra a Figura 6, o Ti_3SiC_2 encontra-se acima de várias ligas e superligas, especialmente na resistência a oxidação em altas temperaturas, o que torna as propriedades do Ti_3SiC_2 especiais para aplicações.

A ampla diversidade de aplicações imagináveis do Ti_3SiC_2 também adentra nas área dos cerâmicos e metais porosos (LIU et al., 2015a), pois se o Ti_3SiC_2 sinterizado for poroso, o material passa ser potencialmente aplicável tanto na área de metalurgia quanto na área de processos químicos (LIU et al., 2015b). Isso deve-se, ao material mesmo sendo poroso, apresentar propriedades como usinabilidade, resistência ao choque térmico e resistência a oxidação (LIU et al., 2015a).

Com isso, o TSC seria capaz de suportar condições adversas como uma atmosfera de ácidos fortes, o que provavelmente eliminaria a utilização de filtros de pano tradicionais, aumentando assim a precisão da filtração (LIU et al., 2015c).

Figura 6 - Resistência à oxidação do Ti_3SiC_2 em altas temperaturas em comparação com outros materiais.

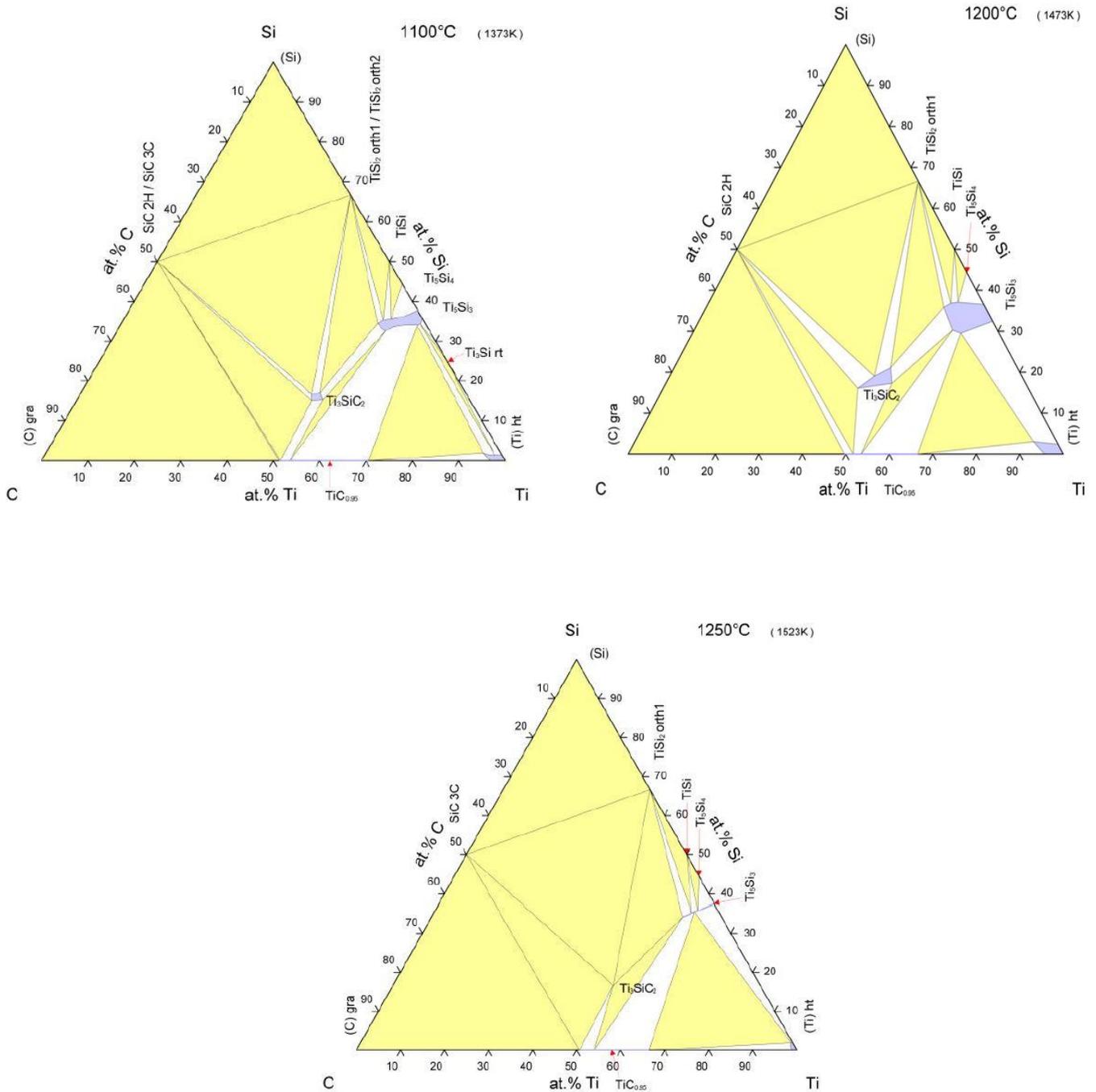


Fonte: Adaptado (BARSOUM; EL-RAGHY, 2001).

Sendo assim, a fase Ti_3SiC_2 , com todo o seu potencial de aplicação pode ser utilizada em composições de alto e baixo valor agregado, variando desde materiais a granel, pós, espumas, revestimentos, filmes finos, filtros (RADOVIC; BARSOUM, 2013).

Apesar da alta aplicabilidade do Ti_3SiC_2 , é difícil de se obter a fase pura, porque as outras fases produtos da reação como o TiC , $TiSi_2$, ou Ti_5Si_3 , (LI et al., 2004; ZHANG; BAO; ZHOU, 2009) sempre estão presentes no processo de obtenção da fase em razão de serem termodinamicamente estáveis, o que torna estreita a região estável do Ti_3SiC_2 , segundo Gao e colaboradores (2002), conforme pode ser visto no diagrama ternário (Figura 7).

Figura 7 - Diagramas de fases ternários do Ti_3SiC_2 na faixa de 1100°C, 1200°C e 1250°C de temperatura.

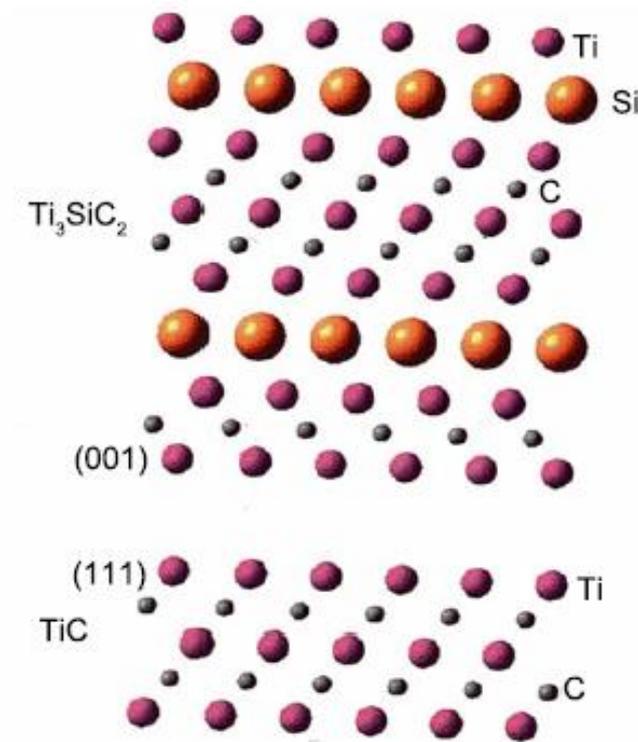


Fonte: (VILLARS; OKAMOTO; CENZUAL, 2006).

A fase TiC , das fases não desejada, é que mais aparece nos experimentos, isso se deve a relação cristalográfica próxima entre o Ti_3SiC_2 e o TiC , ilustrada na Figura 8. Sendo que a partir do momento que o Si evapora (ZHOU; SUN, 2000), faz com que o carbono ligue com o Ti, substituindo o Si no sistema. Devido essa facilidade forma-se o TiC . Além disso, se o Si estiver em excesso no sistema, ocorre a formação

das fases TiSi_2 e Ti_5Si_3 , desfavorecendo a formação do TiC e acelerando a formação das sílicas (LI et al., 2005).

Figura 8 - Projeção dos átomos do plano (001) do Ti_3SiC_2 e a projeção dos átomos do plano (111) do TiC .



Fonte: (ZHANG; BAO; ZHOU, 2009).

Outro ponto que dificulta a obtenção do Ti_3SiC_2 é a alta reatividade do Ti com oxigênio, que por volta dos 400°C , o contato entre eles inicia reação de oxidação que forma o TiO_2 de estrutura protótipo tipo Anatase na superfície do material, já na faixa dos 650°C a 800°C , o TiO_2 assume a estrutura protótipo tipo Rutilo e Anatase (RACAULT; LANGLAIS; NASLAIN, 1994).

2.3 Processamento do Ti_3SiC_2

O Ti_3SiC_2 foi produzido pela primeira vez em 1967 por Jeitschko e Nowotny (1967) por meio da reação química entre TiH_2 , Si e grafite à 2000°C . Entretanto, com o tempo foram desenvolvidos outros métodos de obtenção, sendo esses: Deposição de vapor químico (*Chemical vapor deposition - CVD*), Pulverização catódica de magnetron (*Magnetron sputtering - MS*), Sinterização por plasma (*Spark plasma sintering - SPS*), Compactação a quente (*Hot pressing - HP*), Compactação isostática a quente (*Hot isostatic pressing - HIP*), Deposição com laser pulsado (*Pulsed laser*

deposition - PLD), Síntese de auto-propagação à elevada temperatura (*Self-propagating high-temperature synthesis - SHS*), Sinterização por descarga de pulsos (*Pulse discharge sintering - PDS*), Sinterização Convencional, Sinterização reativa, Síntese de reação sólido-líquido e fusão a arco (*Arc Metting*).

Os métodos por CVD, MS, PLD são aplicados para obter o Ti_3SiC_2 na forma de filme fino ou revestimento. Dentre eles, o processo por CVD foi o primeiro a ser descoberto em 1972 por Nickl e colaboradores (1972), e se destaca, por ter sido a primeira técnica onde foi obtido Ti_3SiC_2 com alto nível de pureza, contudo em pequenas quantidades (BARSOUM; EL-RAGHY, 1996). Sem contar que através do estudo foi revelado que o Ti_3SiC_2 pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$, e a descoberta das propriedades anisotrópicas do Ti_3SiC_2 , isso corroborou com os experimentos realizados por Goto e Hirai (1987).

Outros processamentos se destacaram pelo alto nível de pureza obtido, principalmente, os sob alta pressão como o HIP e o HP (ZHANG; BAO; ZHOU, 2009). Barsoum e El-Raghy (1996) conseguiram produzir amostra com 98% de Ti_3SiC_2 utilizando a técnica de prensagem isostática a quente, o que até aquele momento era somente possível por CVD (ZHANG; BAO; ZHOU, 2009; RADOVIC; BARSOUM, 2013).

Em 2002, o estudo de Yongming e colaboradores (2002), divulgaram resultados importantes com o método HP, onde as amostras apresentaram 99% da fase Ti_3SiC_2 , mostrando a eficiência do processo para produzir o material. Todavia, tais mecanismos são estritamente caros, o que restringe a peças com formatos geométricos menores e mais simplificados (LI; MATSUKI; WATANABE, 2003; SATO et al., 2014).

Sinterização por plasma (SPS), sinterização por descarga de pulsos (PDS) e síntese de reação sólido-líquido que obtiveram 92% de Ti_3SiC_2 também foram usadas para sintetizar a fase Ti_3SiC_2 com alta pureza (RACAULT; LANGLAIS; NASLAIN, 1994; BARSOUM, 2000).

A patente da produção por meio da prensagem isostática a quente (HIP) do material pertence à Sandvik. A empresa comercializa a fase em questão, com o nome comercial de Maxthal 312 (Ti_3SiC_2) (Figura 9) (RADOVIC; BARSOUM, 2013), e o produto é comercializado pelo preço de US\$ 500/kg (RADOVIC; BARSOUM, 2013), considerado oneroso quando comparado com os pós de óxido de alumínio (Al_2O_3), carbetos de silício (SiC), e nitreto de silício (Si_3N_4) que ficam em torno de US\$ 25/Kg

(ALIBABA GROUP, 2018) sendo usados para fazer outras cerâmicas estruturais em alta temperatura (RADOVIC; BARSOUM, 2013).

Figura 9 - Ti_3SiC_2 comercializado como Maxthal 312 pela Sandvik.



Fonte: (RADOVIC; BARSOUM, 2013).

A técnica de produção por prensagem isostática à quente (HIP) é um método que trabalha em temperaturas acima de $1400^{\circ}C$ e sob alta pressão aplicada de modo isostático nas amostras (BARSOUM; EL-RAGHY, 1996; ABU; MOHAMED; AHMAD, 2012). Além disso, o processo possui elevado custo e alto gasto energético. O processo também é limitado em produzir corpos de grande porte com formato complexo (LI; MATSUKI; WATANABE, 2003; SATO et al., 2014), o que torna essa rota de processamento menos atrativa que a sinterização convencional para produção industrial em larga escala (LI; MATSUKI; WATANABE, 2003; SATO et al., 2014).

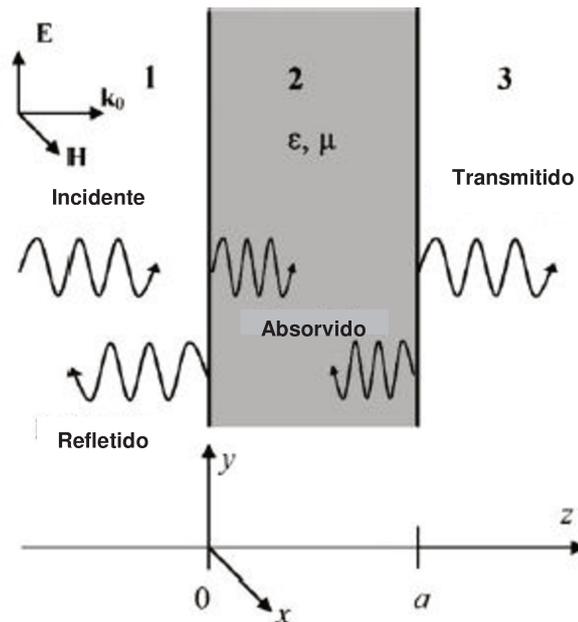
Deste modo, a sinterização convencional poderia ser a solução, principalmente por ser economicamente mais viável para densificação que as técnicas sob alta pressão (RAHAMAN, 2003), em contrapartida, a alta densificação do material é mais difícil de ser obtida por esse meio, além dos altos gradientes de temperaturas que prejudicam a aplicação desse método para produção do Ti_3SiC_2 .

Por isso, tais problemas de processamento tornam desafiador o estudo, pois é necessário um processo de sinterização que consiga deixar os produtos com melhores propriedades mecânicas. Logo, uma promissora rota para contornar esses problemas, é a produção por sinterização utilizando fornos micro-ondas.

Fornos com aquecimento por micro-ondas tiveram aumento no interesse em pesquisas relacionadas a este tema por volta dos anos 70 (RAHAMAN, 2003), porém o uso do aquecimento por meio de micro-ondas para processamento de materiais ainda é pouco explorado.

O processo de aquecimento dos fornos convencionais é feito por meio da transferência de energia térmica, através da condução, convecção e radiação na superfície do material, e posteriormente através da condução e convecção, a energia transfere-se para as partes internas das peças (DAS et al., 2008). Enquanto que pelo aquecimento nos fornos micro-ondas, por meio da emissão de micro-ondas eletromagnéticas que interagem com material, acontece de tal maneira que uma parte das ondas são absorvidas pelo corpo (RYBAKOV; OLEVSKY; KRIKUN, 2013), como mostra a Figura 10.

Figura 10 - Mecanismo de aquecimento por micro-ondas.

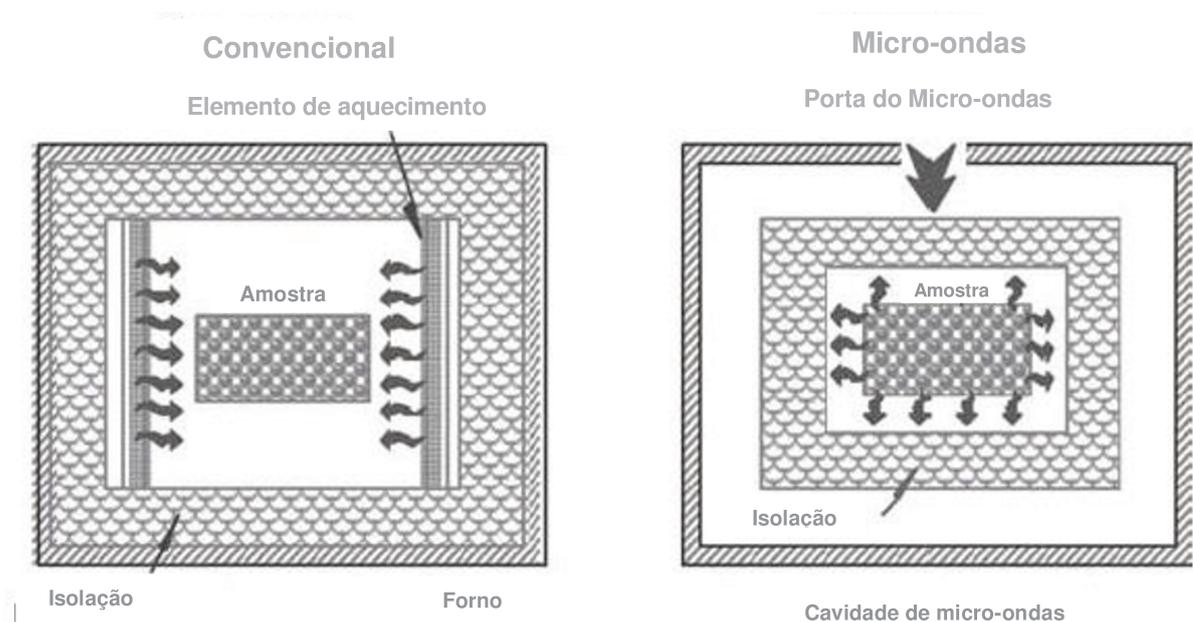


Fonte:(RYBAKOV; OLEVSKY; KRIKUN, 2013).

Sendo que a transferência de energia por meio de micro-ondas acontece de um modo direto, entre a interação molecular do material com o campo eletromagnético, que deste modo transforma a energia em calor e o absorve. Além disso, a transferência de energia eletromagnética é mais eficiente do que a transferência por energia térmica, em função desta transferência energética ocorrer no âmbito molecular (DAS et al., 2008).

Conseqüentemente, as diferenças entre os processos são evidentes, sobretudo na maneira de tratar termicamente as amostras, ilustrado na Figura 11. Essas sutis diferenças fazem os fornos micro-ondas serem mais vantajosos do que os convencionais, vantagens estas que propiciam aquecimento mais rápido, e em consequência disto, redução do tempo de processamento, além da microestrutura mais fina, e das melhorias da eficiência energética e das propriedades mecânicas (CHENG et al., 2002).

Figura 11 - Comparação entre os aquecimentos por fornos convencionais e micro-ondas



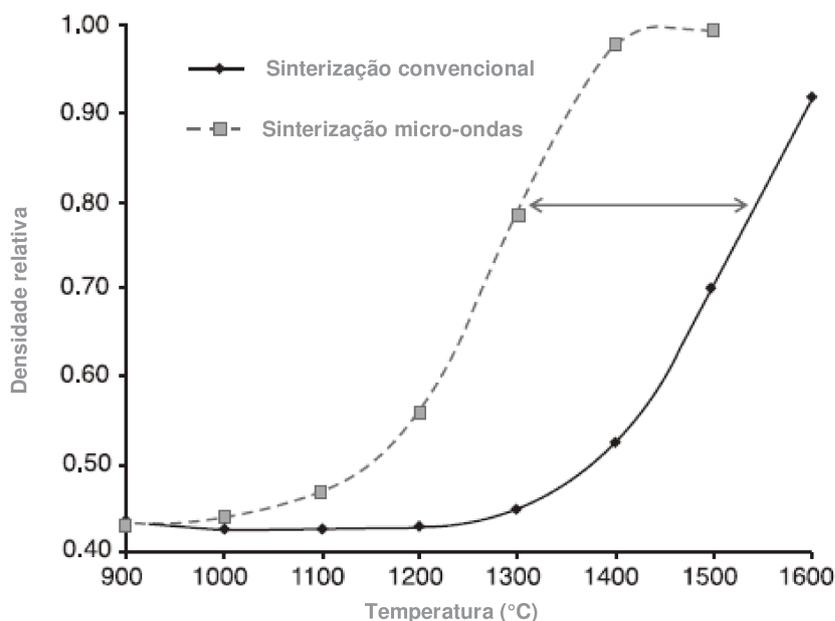
Fonte: (AGRAWAL,2010).

Em contrapartida, Oghbaei e colaboradores (2010) afirmam que a sinterização por micro-ondas pode efetivamente promover a difusão de íons e, assim, acelerar o processo, resultando no crescimento do grão e a melhoria da densificação da matriz. Com isso, pode-se chegar em melhores propriedades mecânicas, como o aumento da dureza, pois o material torna-se menos poroso e passa ter partículas mais finas.

Por exemplo, experimentos realizados com o Al_2O_3 têm resultados que evidenciam o aumento relativo da densidade na sinterização via micro-ondas em comparação ao método convencional (Figura 12), onde os valores são superiores para o micro-ondas na sinterização do Al_2O_3 .

Tal como o Al_2O_3 , o Ti_3SiC_2 possui constante dielétrica alta e o torna, conseqüentemente, passível de ser processado em fornos por meio de aquecimento via micro-ondas (LI et al., 2014a).

Figura 12 - Comparação entre as densidades relativas do Al_2O_3 por sinterização convencional e micro-ondas.



Fonte: (AGRAWAL, 2010).

Além disso, Li e colaboradores (2014b) reforçam a aplicabilidade da sinterização por micro-ondas em relação ao Ti_3SiC_2 , além de fortalecer a superioridade do processamento via micro-ondas, destacando principalmente o aquecimento que acontece de forma mais rápida e uniforme, e pelo refinamento da microestrutura que melhora as propriedades mecânicas do material, além da maior eficiência energética (LI et al., 2014b).

Logo, o uso do micro-ondas se torna fundamental no processo para favorecer a formação da fase Ti_3SiC_2 . Li e colaboradores (2014b) e Wang e colaboradores (2013) obtiveram resultados satisfatórios, fazendo uso da sinterização do Ti_3SiC_2 por meio do aquecimento via micro-ondas. Nesse trabalho, os autores utilizaram Al como aditivo a fim de acelerar a cinética de formação da fase Ti_3SiC_2 e o aprisionamento do Si (SUN; YANG; HASHIMOTO, 2007; ZOU et al., 2008).

Baseado nos citados estudos, a sinterização via micro-ondas com a adição do Al é apontada como uma rota que pode atender as demandas dos materiais pertencentes à família MAX, principalmente em tratamentos térmicos com baixas

temperaturas, pois evita a evaporação do Si, deste modo impede a decomposição da fase desejada em TiC. O Al pode ser um agente de desoxidação no sistema Ti-Si-C, além de fornecer a fase líquida para acelerar as reações da sinterização (LI; MATSUKI; WATANABE, 2003), como a reação de formação do Ti_5Si_3 que ocasiona a rápida formação do Ti_3SiC_2 (ZOU et al., 2008).

Porém, para produzir as amostras através da sinterização via micro-ondas se faz necessário escolher uma forma que impeça o contato da peça com impurezas, para evitar a formação de materiais indesejados, uma vez que o Ti pode reagir com o oxigênio e gerar TiO_2 . Logo, uma maneira de contornar esse problema é alterar o meio onde acontece a sinterização criando uma atmosfera sintética inerte. Desta forma, o argônio é ideal para tal situação, pois é um gás de baixo custo e consistente em atmosferas sintéticas, o que evita reação com a oxidação, nitretação ou ainda a hidratação do material (BLAIS, 2010).

Em relação à temperatura de sinterização, ao analisar os diagramas de fases de equilíbrio termodinâmico é possível dizer que a melhor temperatura seria de $1200^\circ C$ (VILLARS; OKAMOTO; CENZUAL, 2006). Essa conclusão se refere à Figura 7, onde a região de equilíbrio da fase Ti_3SiC_2 é a maior em relação aos outros diagramas. Contudo, a seção isotérmica à $1250^\circ C$, demonstra diminuição significativa do campo da fase de interesse, o que fez ser descartada o uso desta temperatura para sinterização. Vários trabalhos demonstraram que à temperatura acima de $1400^\circ C$, o Si começa a evaporar, o que o promove a formação de TiC (WANG et al., 2013).

2.4 Dopantes no sistema Ti-Si-C

Como mencionado anteriormente, o Ti_3SiC_2 possui muitas propriedades características de materiais metálicos e cerâmicos, o que o torna favorável como uma nova matriz de materiais, ou ainda como material de reforço, resultando em compósitos baseados em Ti_3SiC_2 , como, por exemplo: Al_2O_3/Ti_3SiC_2 , Ti_3SiC_2/SiC , Ti_3SiC_2/TiC (ZHOU; SUN, 2001).

O composto Al_2O_3 é um material cerâmico proeminente em diversas áreas da engenharia (LUO et al., 2004), entretanto possui limitações como: fragilidade e a baixa usinabilidade, problemas que podem ser contornados, caso o composto Ti_3SiC_2 seja dopado no Al_2O_3 , pois esse possui boa usinabilidade, além da resistência ao impacto. Luo e colaboradores (2004), mostram que a dopagem de 30% em peso do

Ti₃SiC₂ no Al₂O₃, contribuiu para que o compósito tivesse melhorias na usinabilidade, além do material se tornar menos frágil, abrindo possibilidades de aplicações que antes eram impossíveis somente com o uso do Al₂O₃ isoladamente, tendo como exemplo a utilização como matéria-prima de brocas, concorrendo com as brocas de Fe-Mo-W (LUO et al., 2004).

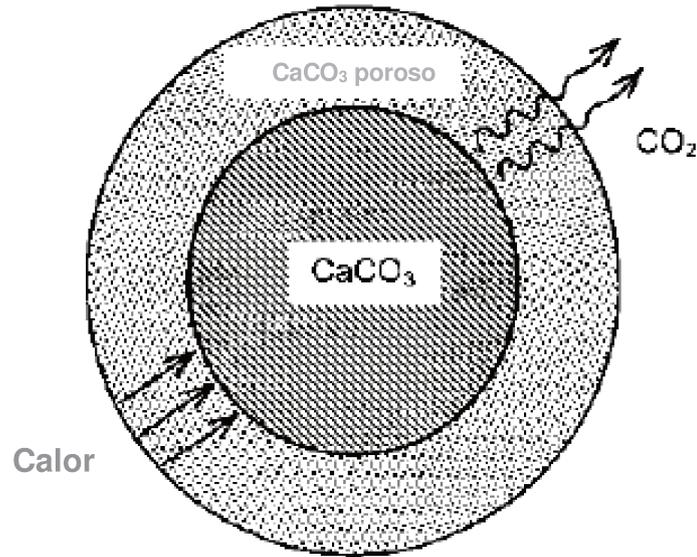
Outro composto cerâmico que pode ser dopante no sistema Ti-Si-C é o SiC, pois o SiC é estável em altas temperaturas, com excelente resistência à oxidação, além de conter o crescimento das partículas (TONG et al., 1995). Desta forma, mantendo o sistema com partículas finas e a dopagem de 20% em peso de SiC no compósito Ti₃SiC₂/SiC traz melhorias nas resistências à flexão e a oxidação (TONG et al., 1995).

A exemplo do SiC, o TiC é mais uma fase que funciona bem como dopante no composto TSC, tendo como exemplo o estudo de Konoplyuk e colaboradores (KONOPLYUK et al., 2005), no qual o compósito Ti₃SiC₂/TiC, com 20% em peso de TiC apresentou bom desempenho, com resistência à flexão em torno de 400-600 MPa, além da alta resistência à compressão de 1500 MPa.

Baseado nos estudos realizados nos trabalhos citados, o uso de compostos cerâmicos com a fase TSC permite a produção de compósitos, aprimorando as propriedades da fase Ti₃SiC₂. Entretanto, de todos os cerâmicos citados, existe um cerâmico promissor do qual não foi explorado a dopagem na matriz do Ti₃SiC₂. Esse é o CaCO₃, um mineral encontrado em abundância na natureza, por exemplo na casca de ovos, e têm um vasto campo de aplicação na indústria de eletrônicos, cerâmicos e entre outros (MANOLI; DALAS, 2000; GOPI; SUBRAMANIAN; PALANISAMY, 2013). Também ocorre aprimoramento de propriedades mecânicas e óticas, com partículas na escala nanométrica em matrizes poliméricas (SCHÜLER; TREMEL, 2011). Outra aplicação do CaCO₃ é feita através da sua decomposição térmica, pois, o CaCO₃ começa a se tornar instável em 550°C, sendo que na temperatura de 850°C sofre a decomposição térmica conhecida como calcinação representado na Figura 13, no qual o produto dessa reação é o monóxido de cálcio (CaO), como mostra a Equação 1 (ABU; MOHAMED; AHMAD, 2012).



Figura 13 - Desenho esquemático da decomposição do CaCO_3 .



Fonte: (RAHAMAN, 2003).

O CaO é um material leve, com massa específica em torno de $3,34 \text{ g/cm}^3$, além de possuir estrutura cúbica e constante dielétrica de $11,8 \text{ pF/m}$ (LIDE et al., 2006).

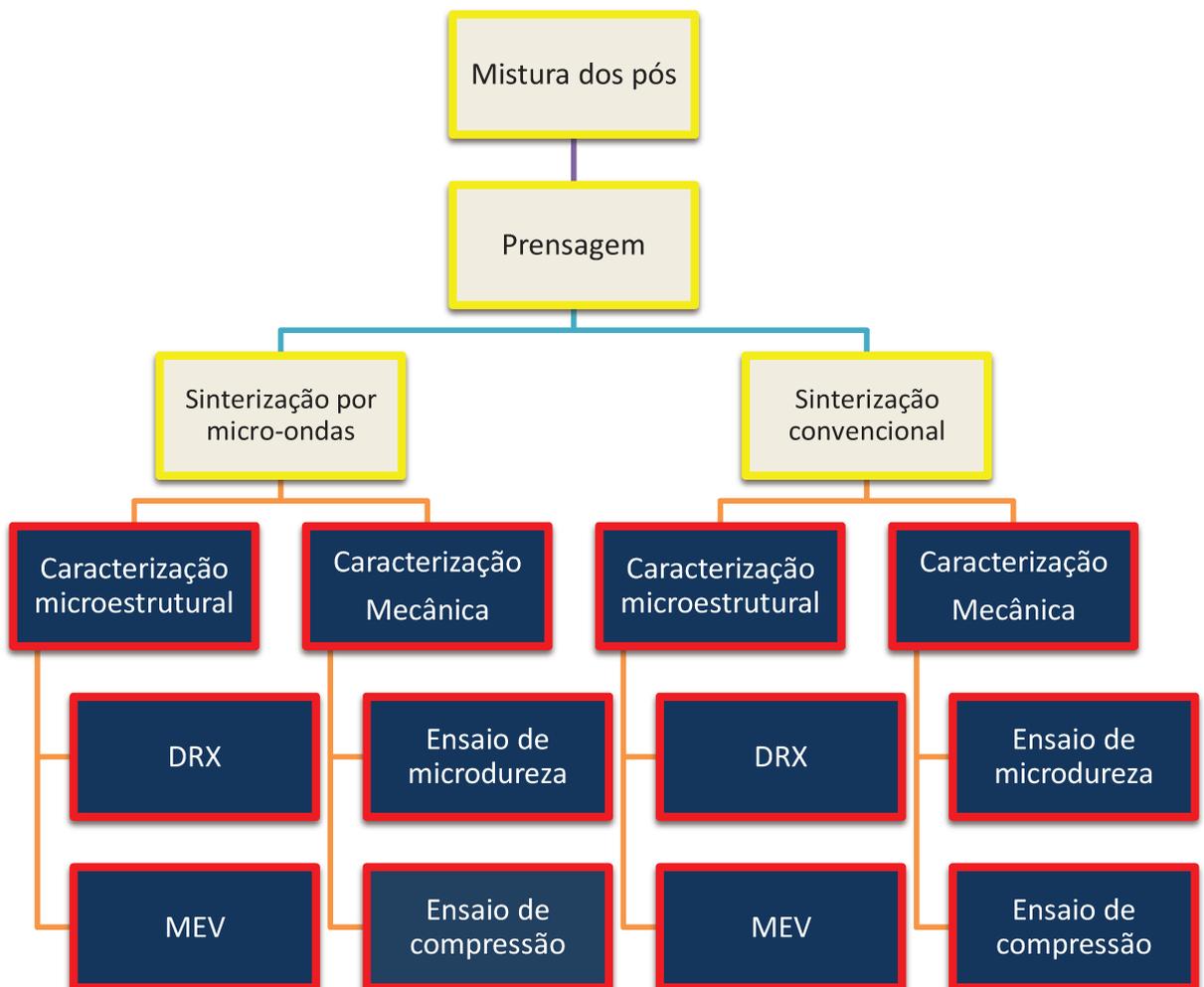
Tais propriedades e características mostram que o material poderá influenciar de forma positiva na sinterização via micro-ondas, favorecendo as interações moleculares. Outro ponto a ser considerado é a baixa massa específica que irá contribuir para o sistema ser mais leve.

Com base no exposto, nesse trabalho tem-se por objetivo sintetizar um composto $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{CaCO}_3$ via aquecimento por micro-ondas. Espera-se que a dopagem do CaCO_3 no sistema Ti-Si-C , mantenha a microestrutura do Ti_3SiC_2 fina, aumente a resistência mecânica devido a presença do CaO na estrutura, além da diminuição da massa específica, o que proporcionaria vantagens para futuras aplicações em relação aos cerâmicos estruturais.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia do experimento foi dividida em duas etapas, a primeira consiste no processo de produção dos compostos, onde foi apontado quais metodologias que foram adotados para fabricação do Ti_3SiC_2 , exposto na parte superior do fluxograma. Enquanto a segunda consiste na caracterização do material, no qual foram realizadas as caracterizações microestruturais e de propriedades mecânicas (parte inferior do fluxograma), conforme apresenta a Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma da metodologia experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 Processo de produção das amostras

O processo de produção das amostras foi subdividido em três partes, sendo elas: a pesagem e compactação dos pós, encapsulamento do material e o tratamento térmico de sinterização.

As amostras foram preparadas a partir da mistura dos pós de Ti, Si, C (Grafite) e Al. Foram utilizados as respectivas pureza e granulometria para os pós de Ti, Si, C e Al - 99,4% (100 mesh), 99,59% (325 mesh), 99,0% (325 mesh) e 99,8% (100 mesh) todos na estequiometria desejada, conforme mostra a Equação 2 e Tabela 1.



Tabela 1 - Proporção de massa dos pós para fabricação de 2g de Ti_3SiC_2 .

3Ti	+	Si	+	Al	+	2C	→	Ti_3SiC_2
143,58		28,08		26,98		24,02		222,687 g
1,29g		0,252g		0,242g		0,216g		2,00 g

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pós separados foram pesados em uma balança analítica com precisão de 10^{-4} g a fim de verificar a sua proporção em massa. Após a pesagem, o material foi submetido a mistura em um almofariz e pistilo até a homogeneidade.

Após a mistura, foram feitas dopagens de CaCO_3 com 99% de pureza (325 mesh), com de 1%; 2%; 5%; 7,5% e 10% de CaCO_3 em relação a massa da amostra. Com a inserção do CaCO_3 , os corpos foram homogeneizados novamente. Após essa etapa, o pó foi colocado dentro da cavidade da matriz cilíndrica de aço ferramenta que possui o diâmetro interno de $8 (\pm 0,5)$ mm e $2 (\pm 0,5)$ mm de altura para ser compactado (Figura 15). A compactação do material foi feita em uma prensa manual, com os seguintes parâmetros para compactação dos pós, conforme mostrado na Tabela 2:

Tabela 2 - Parâmetros de compressão da amostra.

Compressão axial	
Pressão Aplicada	
Tempo de execução	Matriz de Ø 8mm
10 min	680 ± 50 MPa

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 - Conjunto almofariz - pistilo e matriz de 8 mm



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a compressão, onde o corpo de prova passou a ser chamado de compactado à verde, foi realizado o procedimento de encapsulamento. Esse procedimento consiste em introduzir o corpo à verde em um tubo de quartzo (SiO_2) para evitar reações do Ti com o O_2 atmosférico.

Posteriormente, uma das extremidades do tubo foi moldada através do uso de um maçarico manual alimentado por oxiacetileno, até se formar uma constrição bem fina no tubo, semelhante a um “pescoço”. Por fim, foi feita a inserção de argônio no tubo, em seguida, o tubo foi fechado em seu “pescoço”, terminando o encapsulamento das pastilhas.

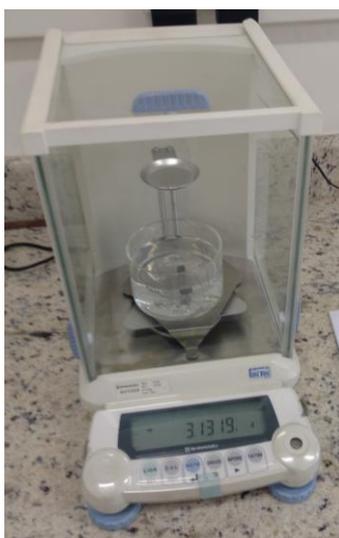
Após o encapsulamento, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos. Baseado nos diagramas de fases da Figura 7 foi escolhida a temperatura de 1200°C . Os tempos de tratamentos térmicos foram de 1h, 2h, 3h e 24h. Esses tempos foram diversos em função do diagrama de fases não demonstrar a cinética de formação, e foram embasados em trabalhos anteriores (BARSOU; EL-RAGHY, 1996; WANG et al., 2013; LI et al., 2014b; SATO et al., 2014). Com o término do tratamento, as amostras foram resfriadas dentro do forno a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até chegar a temperatura ambiente de 25°C . Esse procedimento foi utilizado tanto para o aquecimento convencional, tanto para o aquecimento via micro-ondas. Para o tratamento térmico via micro-ondas, utilizou-se um forno comercial da empresa FORTLAB, modelo FMO1600. A frequência de micro-ondas foi de 2,45 GHz com potência máxima de 1,2 kW.

Do mesmo modo, foram feitos tratamentos térmicos com fluxo de gás argônio, utilizando os mesmos parâmetros dos tratamentos anteriores, porém com a diferenciação do fluxo de argônio nas sinterizações convencional e micro-ondas, o que proporcionou uma atmosfera inerte no tubo de quartzo, evitando e dificultando possíveis reações que poderiam ocorrer entre o tubo e o titânio da amostra.

Em seguida, foram feitas as quantificações da massa específica, pois a massa específica é uma propriedade fundamental para demonstrar o quão eficiente foi o processo de densificação do material na sinterização. Para medir a massa específica das amostras utilizou-se um kit de densidade acoplado a balança de alta precisão Shimadzu, modelo SMK-401, como mostra-se na Figura 16. Utilizando deste recurso, foi possível medir a massa específica aparente do material pelo princípio de Arquimedes. Para tal, as amostras primeiramente, ficaram imersas em água destilada por 24h, com o objetivo de ocupar todos os poros presentes no material. Após esse procedimento foi medido a massa da amostra úmida (μ) e, na sequência, a amostra foi imergida em água destilada e novamente foi medido a massa, agora submersa (m_s). Com essas duas medições foi possível calcular a massa específica aparente (ρ_a) do material estudado, utilizando-se a Equação 3.

$$\rho_a = \frac{\mu}{(\mu - m_s)} \rho_l \quad (3)$$

Figura 16 - Balança de precisão (10^{-4} g) com aparato para medição da massa específica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Caracterização microestrutural

3.2.1 Difração de raios X

Após os tratamentos térmicos e as medidas de massa específica, foram realizadas medidas de difratometria de raios X, a fim de verificar as fases formadas e suas respectivas proporções. As análises foram feitas utilizando-se o método de pó (geometria $\theta - 2\theta$) à temperatura ambiente e utilizou-se filtro de Ni e radiação $\text{Cu-K}\alpha$, com comprimento de onda de 0,15406 nm, tensão de 45 kV e corrente 40 mA. O intervalo angular medido foi entre 10° e 90° , o tempo de contagem foi 10s, e o passo angular de $0,008^\circ$. Todos os ensaios foram realizados em equipamento XPert Powder da Panalytical instalado no Laboratório de Metalurgia - (LMETAL) da Faculdade de Ciências Aplicadas da Unicamp, como mostrado na Figura 17:

Figura 17 - Difratômetro de raios X modelo XPert Powder da Panalytical.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, os difratogramas foram analisados através do programa PowderCell (KRAUSS; NOLZE, 2000). Logo, os difratogramas das amostras que apresentaram no PowderCell, mais de 90% em volume da fase Ti_3SiC_2 , foram submetidas ao refinamento de Rietveld (1966), utilizando o método de pó (geometria $\theta - 2\theta$), com as seguintes condições: intervalo angular medido entre 10° e 120° , tempo de contagem de 80s e passo angular de $0,008^\circ$.

O refinamento tem a finalidade de analisar de maneira mais precisa a caracterização do material em pó por meio da difratometria de raios X, no qual os difratogramas podem conter problemas, como por exemplo, a sobreposição dos picos que prejudicam a análise. Desse modo, o método de Rietveld utilizando os mínimos quadráticos resolve tal imprecisão, ajustando *background*, a largura dos picos e os parâmetros de rede do difratograma obtido (RIETVELD, 1966, 1967). O refinamento da estrutura cristalina foi feito utilizando o software GSAS-EXPGUI (TOBY; VON DREELE, 2013). Foram utilizados como parâmetros de erro RWP (weighted profile R-factor) e χ^2 (qui-quadrado) para ajustes entre dados experimentais e simulado.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização via microscopia as amostras primeiramente passaram por procedimento de preparação metalográfica. Nesse procedimento as amostras foram submetidas ao lixamento em uma máquina politriz, usando lixas com granulometria de (600 mesh), (800 mesh), (1200 mesh) e (2500 mesh) girando 90° a cada troca de lixa. Com o término, as peças foram polidas fazendo-se uso de pano de polimento e uma solução coloidal de alumina, também foi adicionado pasta diamantada de $9 \mu m$ para deixar a superfície da peça livre de riscos.

Para análise quantitativa e química do material, as amostras foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN VEGA3 instalado no Laboratório Multidisciplinar de Microscopia Eletrônica - (LAMME) da Faculdade de Tecnologia da Unicamp. Também foram realizadas medidas de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (modelo 6070/Oxford) instalado no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração - (LRAC) na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, nas condições de tensão a 45kV e corrente de feixe igual a 600 pA.

3.3 Medidas das propriedades mecânicas

3.3.1 Ensaio de microdureza

Para obter valores quantitativos a respeito das propriedades mecânicas, foram escolhidas as amostras que apresentaram mais de 90% da fase Ti_3SiC_2 na análise dos difratogramas para passarem pelo ensaio de microdureza.

Este ensaio consiste na aplicação de um indentador que penetra na superfície plana e polida do corpo de prova com um limite de carga de 9,8 N. Com o teste de microdureza foi possível obter a dureza dos corpos de prova com pequenas dimensões. Dessa maneira, foi utilizada a dureza Vickers para os ensaios.

Os ensaios foram executados no microdurômetro Buehler, modelo Wilson VH1102 (Figura 18), instalado no Laboratório de Metalurgia - (LMETAL) da Faculdade de Ciências Aplicadas da Unicamp, utilizando um indentador prismático, o qual aplicou cargas de 0,98 N com tempo de penetração de 10 segundos.

A penetração, por sua vez, foi feita em cinco pontos diferentes da peça, com uma certa distância entre eles para que não houvesse influência nos valores de dureza obtidos.

Figura 18 - Microdurômetro Buehler VH1102 utilizado nos ensaios de microdureza.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2 Ensaio de compressão

Ensaio de compressão foram executados na máquina universal Equilam, modelo WDW-100E, Figura 19, no Laboratório de Metalurgia - (LMETAL) da Faculdade de Ciências Aplicadas da Unicamp. Os ensaios foram realizados com aplicação de força compressiva axial nos corpos de prova, com velocidade de deslocamento de 0,25 mm/min, e taxa de deformação de aproximadamente $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, até o ponto que o material começar a fraturar por completo, impossibilitando a continuidade do ensaio.

Figura 19 - Máquina universal de ensaio de tração e compressão.



Fonte: Elaborado pelo autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

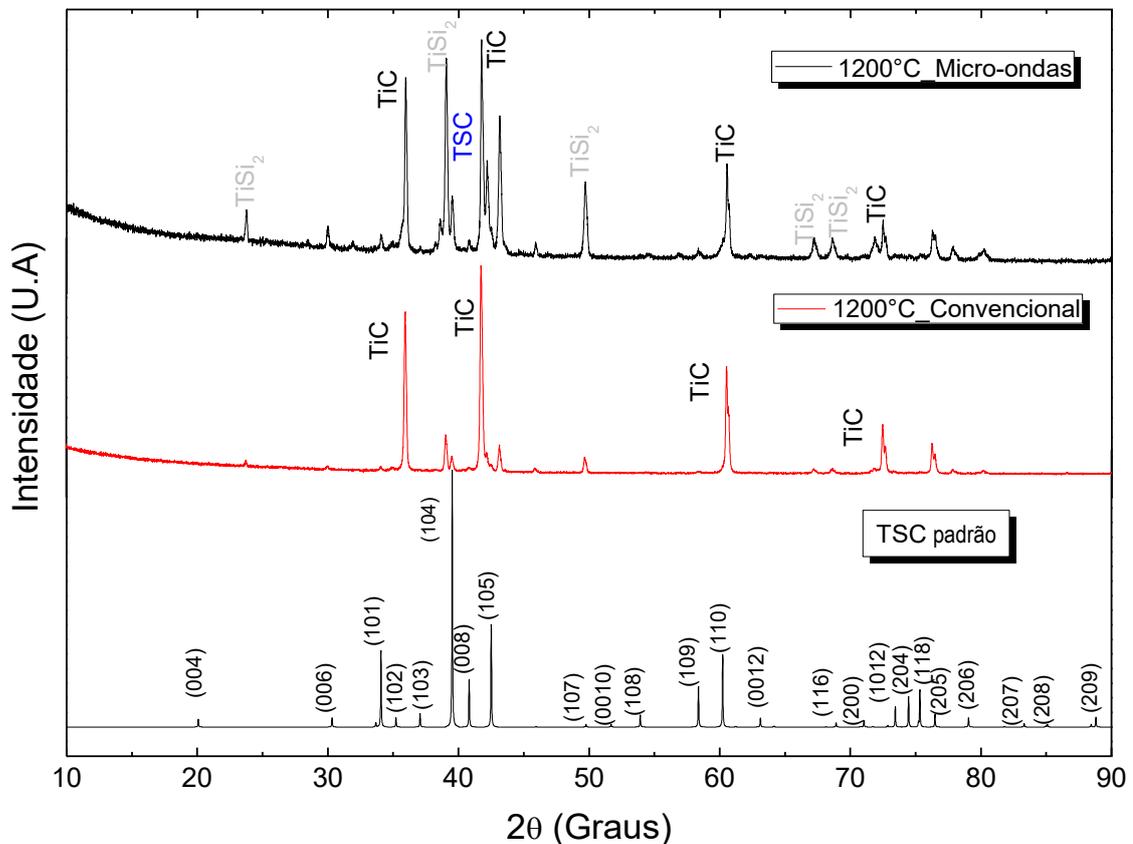
4.1 Análise da cinética de formação da fase Ti_3SiC_2

Primeiramente buscou-se a melhor relação de tempo de sinterização para a formação da fase Ti_3SiC_2 . Para tal, várias tentativas entre tempos de 1 a 24h foram realizadas. A primeira análise a ser adotada foi sinterização por 24h à $1200 (\pm 10^\circ C)$, buscando verificar qual tempo de permanência adequado para formação do Ti_3SiC_2 . Para isso as amostras foram tratadas tanto em forno convencional, quanto para aquecimento via micro-ondas (Figura 20). A análise do difratograma demonstra a formação das fases intermediárias de $TiSi_2$ e TiC predominantemente.

Presume-se que para esse tempo de tratamento térmico a fase sofre uma reação de decomposição Wang e colaboradores (2013), como mostra a equação 4.



Figura 20 - Difratograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 24h à $1200 (\pm 10)^\circ C$.

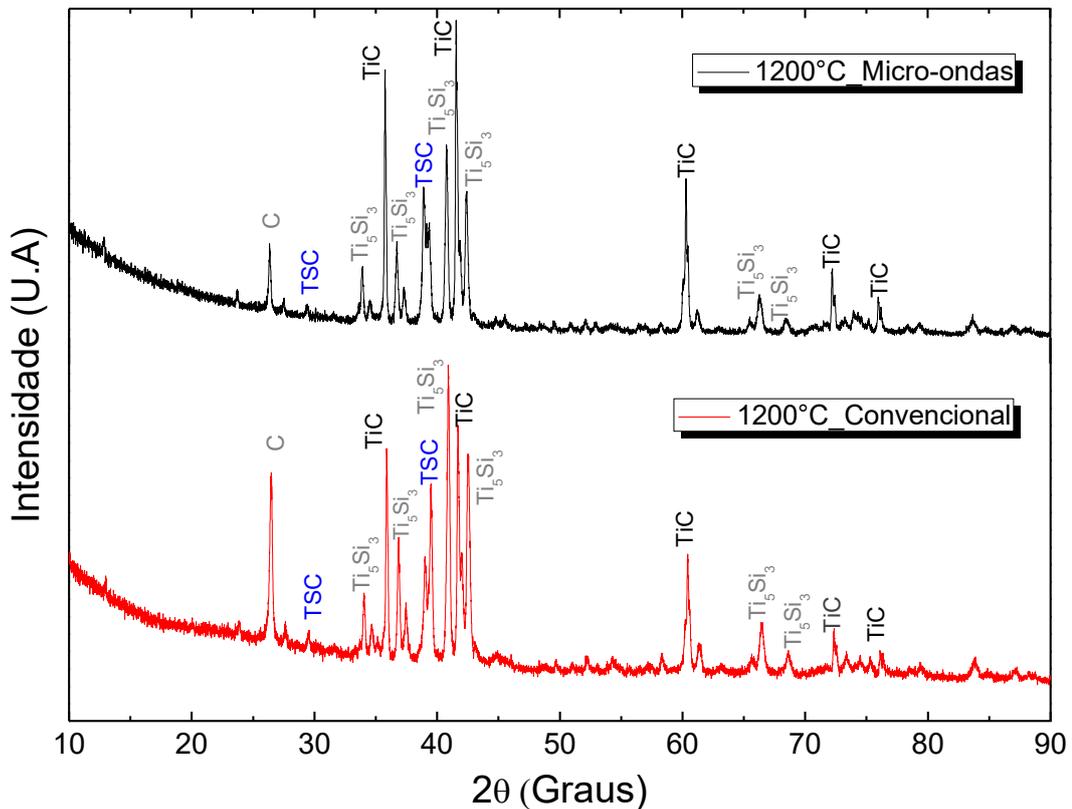


Fonte: Elaborado pelo autor

Devido aos resultados insatisfatórios, e usando o trabalho dos pesquisadores Wang e colaboradores (2013), optou-se por tratamento com tempo de duração menor. A partir disso, utilizou-se tratamento térmico com tempo de 2h. A análise da difratometria de raios X (Figura 21), para esse procedimento, demonstrou a formação majoritária da fase Ti_5Si_3 , além disso foi possível observar a fase TiC e os elementos de partida, como o grafite. Esse fato reforça a hipótese de que houve uma reação incompleta e foi possível sugerir uma ordem cinética de formação das fases, conforme Equação 5.



Figura 21 - Difratograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 2h à $1200 (\pm 10) ^\circ C$.

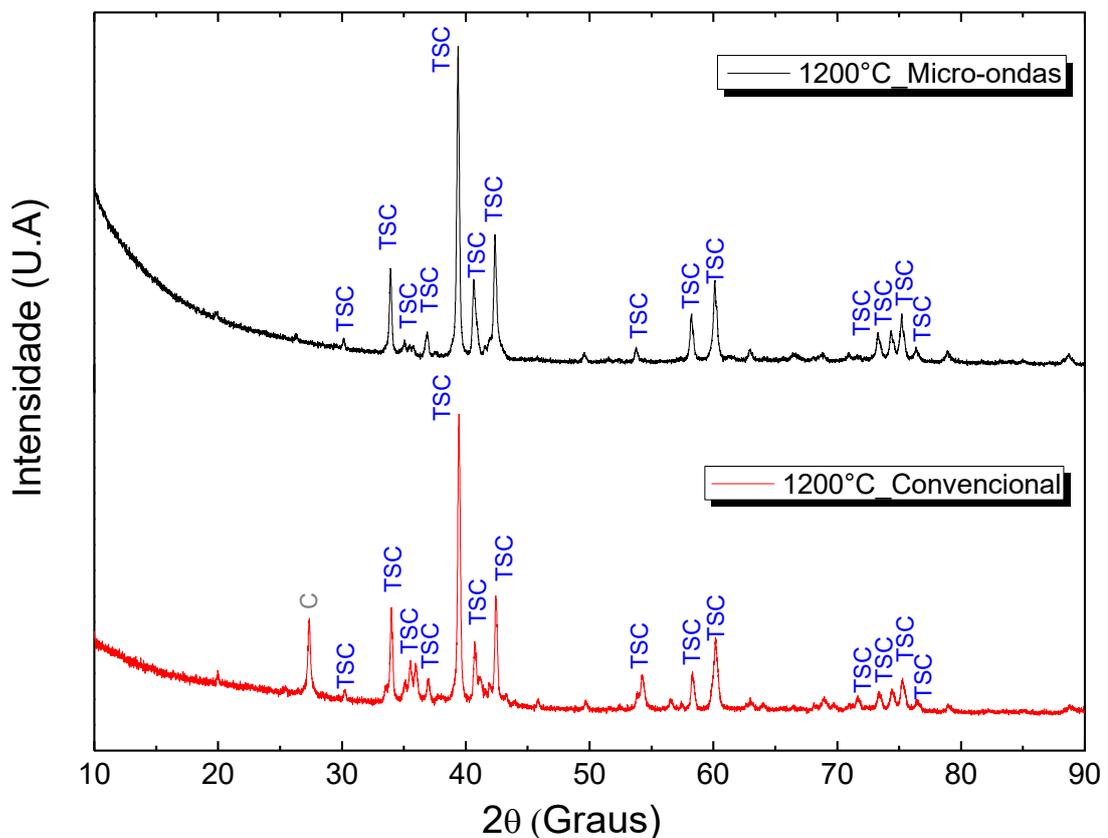


Fonte: Elaborado pelo autor

Tomando por base os primeiros resultados onde a reação foi incompleta, foi realizado segundo tratamento térmico nas amostras pelo mesmo período. Após esse segundo tratamento, é possível observar por meio dos difratogramas (Figura 22), a formação de mais de 90% da fase desejada para ambos os métodos. No entanto, a fase residual de TiC ainda está no material. Analisando os dois métodos de aquecimento, fica evidente que a sinterização assistida por micro-ondas apresenta

uma maior quantidade de fase Ti_3SiC_2 formada em relação ao convencional. Devido aos picos nas proximidades das reflexões $2\theta = 35^\circ$, observa-se maior quantidade de fases espúrias. Além disso, a sinterização via micro-ondas apresenta “picos” mais estreitos, fato que sugere um refinamento no tamanho das partículas. Cabe ressaltar que nenhuma fase intermetálica entre Ti-Al ou mesmo Al puro foi encontrada na difratometria de raios X. Fato esse que suporta a ideia do Al não participar da reação e ser um agente ativo na reação.

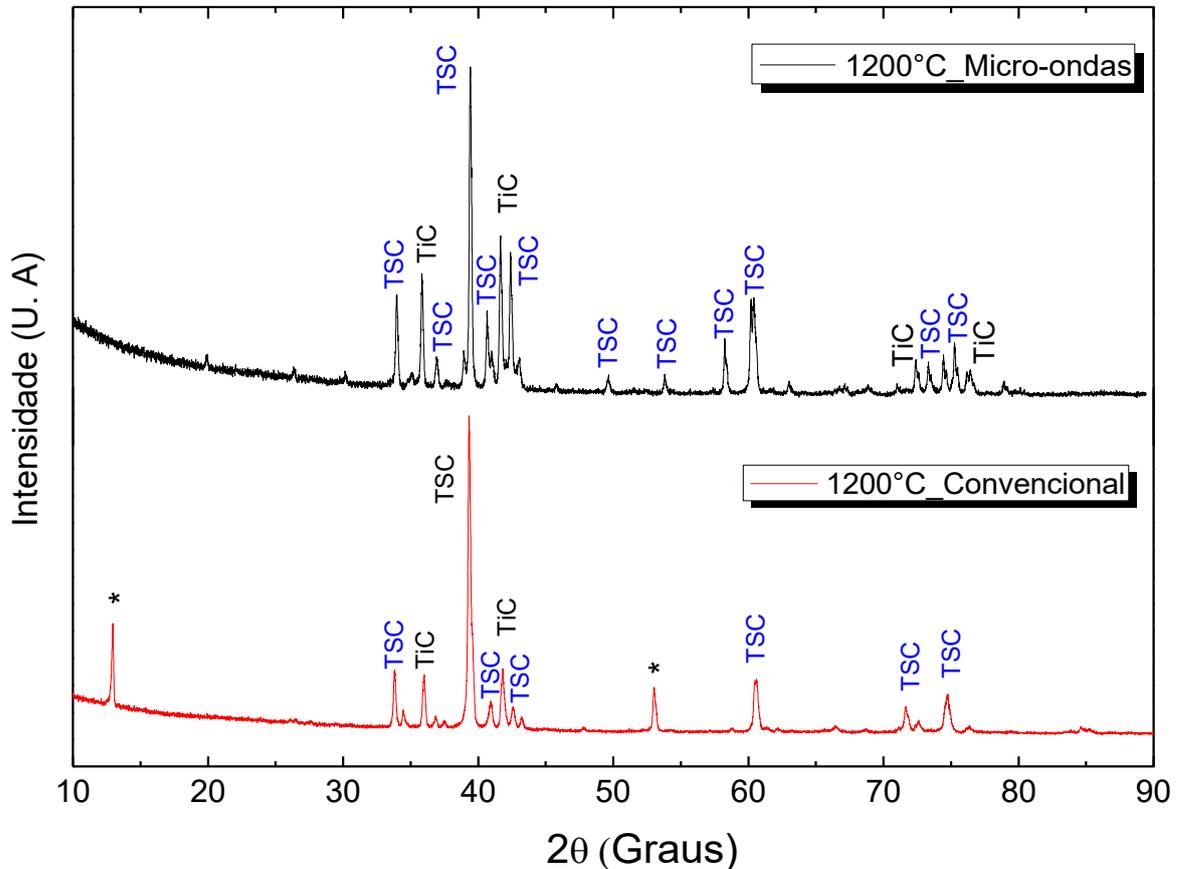
Figura 22 - Difratograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 4h (2h+2h) à 1200 (± 10) °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Mesmo com a obtenção de mais de 90% da fase Ti_3SiC_2 , resolveu-se realizar terceiro tratamento térmico com o objetivo de verificar se aumentaria a formação da fase ou esse tempo já seria o suficiente para a promoção da decomposição em binários. Na Figura 23 é apresentado o difratograma para esse terceiro tratamento térmico realizado a 1200 °C por mais 2 h, totalizando 6 h de tratamento térmico.

Figura 23 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 6h (2h+2h+2h) à $1200 (\pm 10) ^\circ C$.

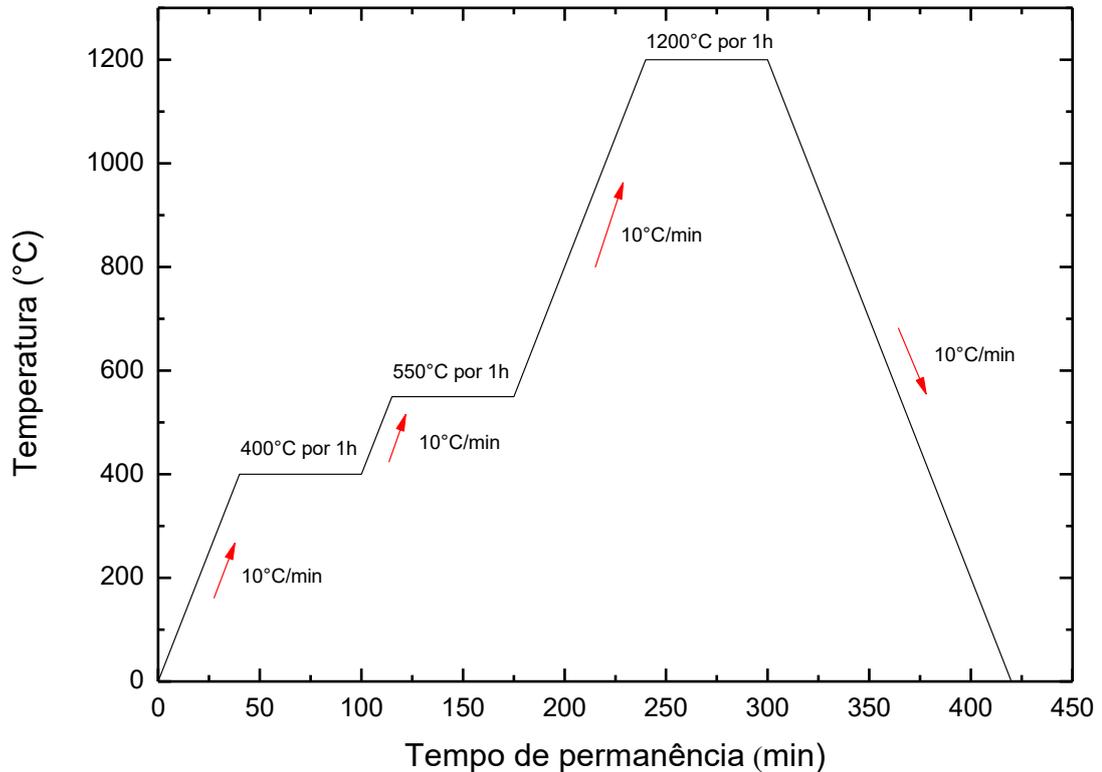


Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise dos resultados mostra claramente o surgimento e crescimento da fase TiC, sugerindo que está sendo promovido o deslocamento do equilíbrio de fases. Nesse momento pode parecer contraditório o fato dessa fase ser promissora para aplicações em altas temperaturas ao passo que a mesma se decompõe em tempos de 6h a $1200^\circ C$. Uma possibilidade dessa decomposição está relacionada ao fato da alta reatividade do titânio com a sílica do tubo de quartzo, que faz com que haja um “sequestro” do titânio, assim deslocando a reação de equilíbrio. Sendo assim, foi adotado que as próximas amostras seriam produzidas somente com dois tratamentos para minimizar tais problemas.

No intuito de comparar os resultados já obtidos, optou-se pela sinterização com utilização de rampas de permanência para os aquecimentos via convencional e via micro-ondas. O primeiro tratamento térmico consiste em realizar uma rampa a $400^\circ C$ por 1h, na sequência a temperatura foi elevada para $550^\circ C$ mantendo-se por mais 1h e por fim mais 1h a $1200^\circ C$, conforme apresenta-se na Figura 24.

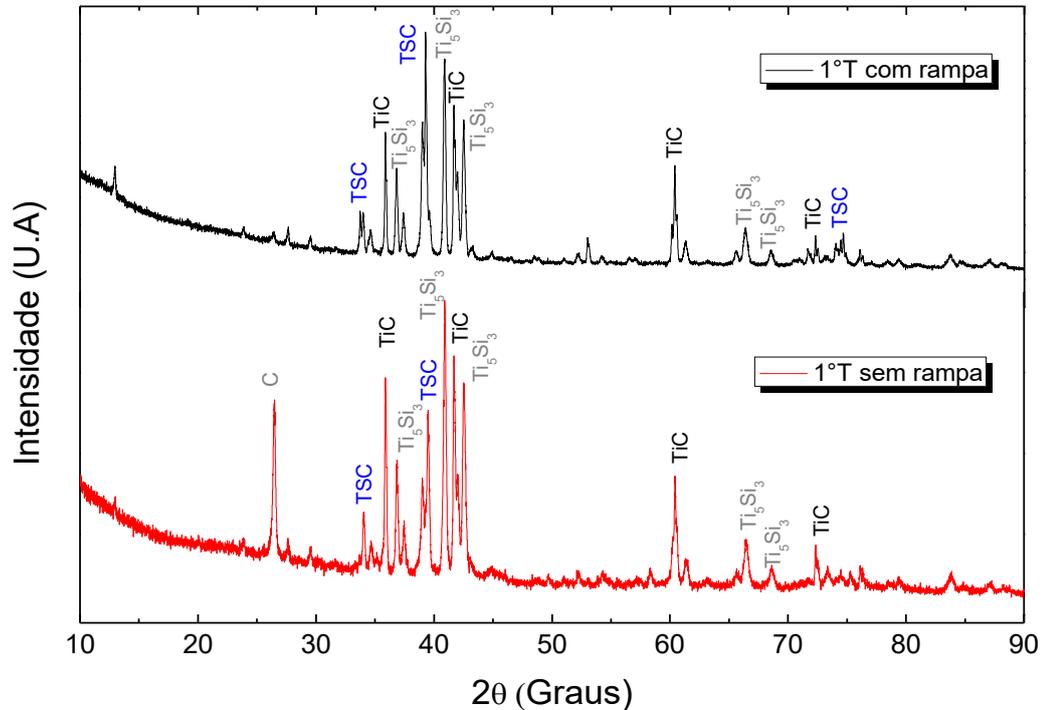
Figura 24 - Sequência de rampas e patamares para o tratamento térmico realizado no composto Ti_3SiC_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 25 é apresentado o difratograma para essa nova rota proposta de tratamento térmico. Fica evidente que ao aplicar a rampa de tratamento térmico a formação da fase TSC é promovida, e não é observado os elementos químicos de partida. No entanto, esse tratamento térmico ainda não foi suficiente para a formação da fase TSC, necessitando de um segundo tratamento térmico. Apesar da necessidade da continuidade dos tratamentos, fica evidente que a utilização de rampas favorece o desenvolvimento da fase Ti_3SiC_2 . Esse fato pode estar relacionado com a adição de Al (ponto de fusão $\sim 660^{\circ}C$), promovendo tempo suficiente para a reação do Ti com o Si e assim evitando a saída de algum elemento.

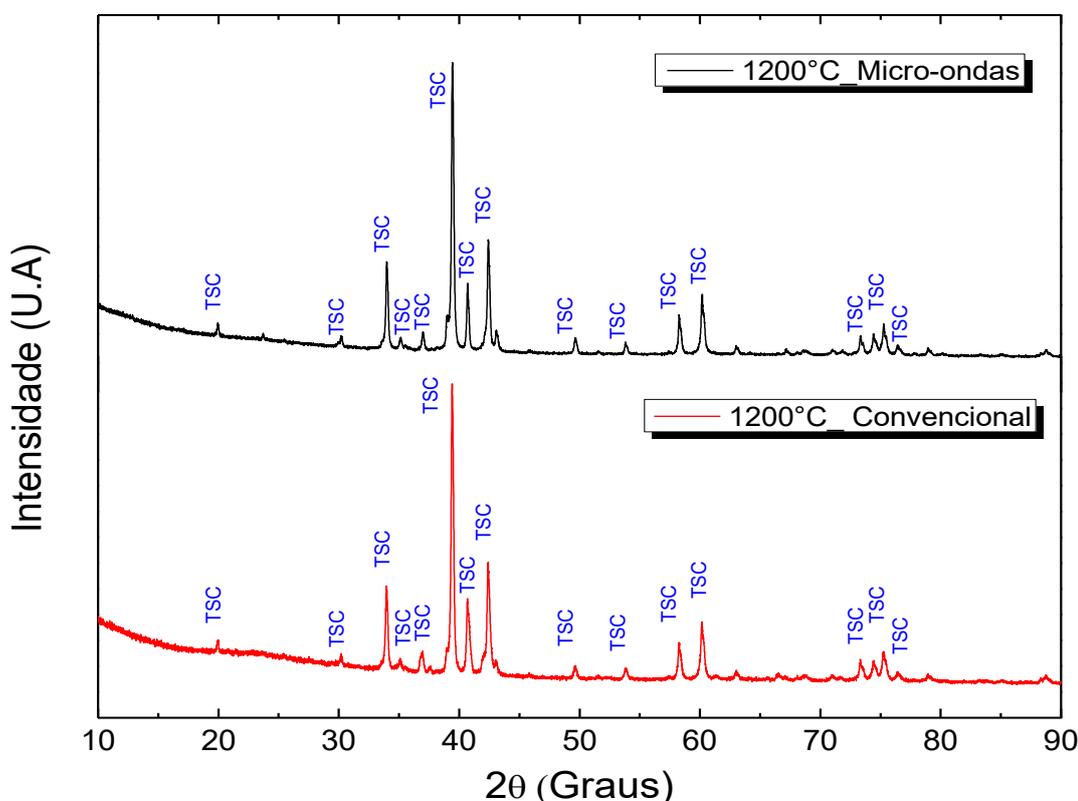
Figura 25 - Difratograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente após o 1º tratamento com e sem rampas de permanência no forno convencional.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Mesmo que a nova rota tenha se mostrado mais efetiva, ainda houve necessidade de estudar um segundo tratamento térmico. Baseado nos resultados anteriores foi realizado o 2º tratamento à 1200 °C por mais 2 h após o primeiro tratamento, e a análise do resultado desse procedimento pode ser vista na Figura 26. Conforme os resultados, visualiza-se que houve formação de mais de 93% em volume da fase Ti_3SiC_2 para material sinterizado no forno convencional e micro-ondas, o que é um resultado bastante satisfatório quando comparando com o da literatura, pois esse valor de pureza ficou muito próximo aos obtidos por Radovic e Barsoum (2013), e Racault e colaboradores (1994), que obtiveram valores acima dos 93% da fase Ti_3SiC_2 .

Figura 26 - Difratograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente com o 1º tratamento com rampas e o 2º tratamento por 2 h à $1200 (\pm 10) ^\circ C$.



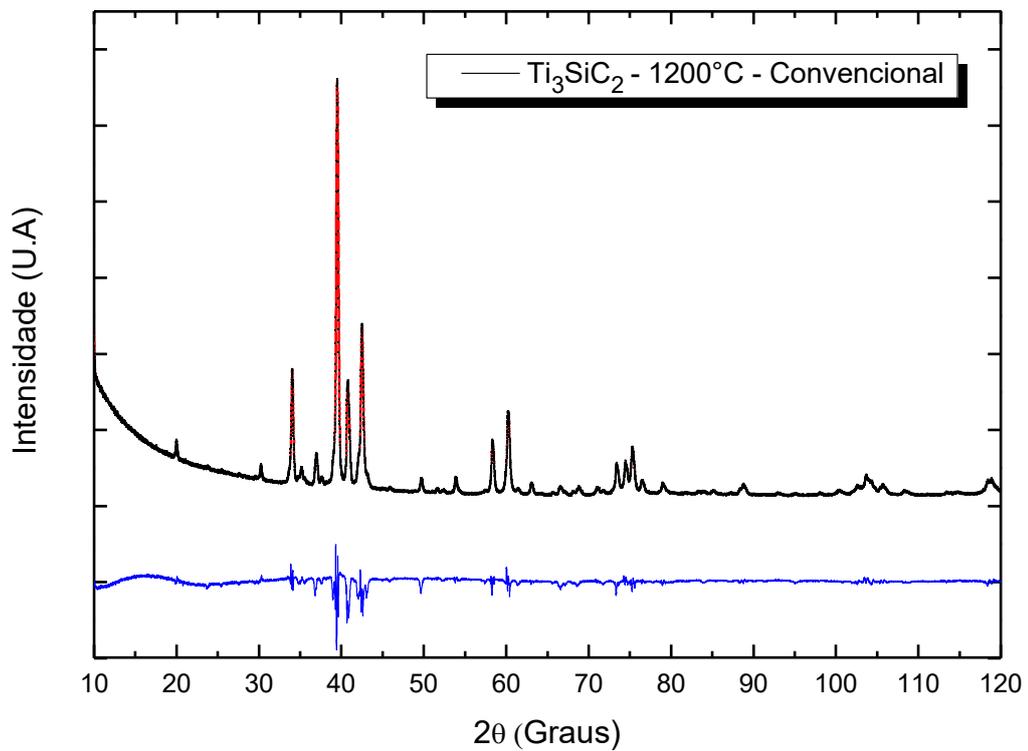
Fonte: Elaborado pelo autor.

Destaca-se que o processo de manufatura por metalurgia do pó é uma das rotas mais econômicas e capaz de produzir peças com geometrias mais complexas e de alto controle da composição química. Portanto, fica notável as melhorias que o tratamento térmico com rampas trouxe para o resultado final das amostras.

O refinamento de Rietveld foi realizado para os compostos que tiveram um percentual acima de 90% em volume da fase desejada TSC, para as rotas de processamento com aquecimento convencional e micro-ondas. Os resultados obtidos das análises Rietveld ilustrados nas Figuras 27 e 28 são apresentadas na Tabela 3. Como pode ser observado os parâmetros de rede estão de acordo com dados da literatura (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967).

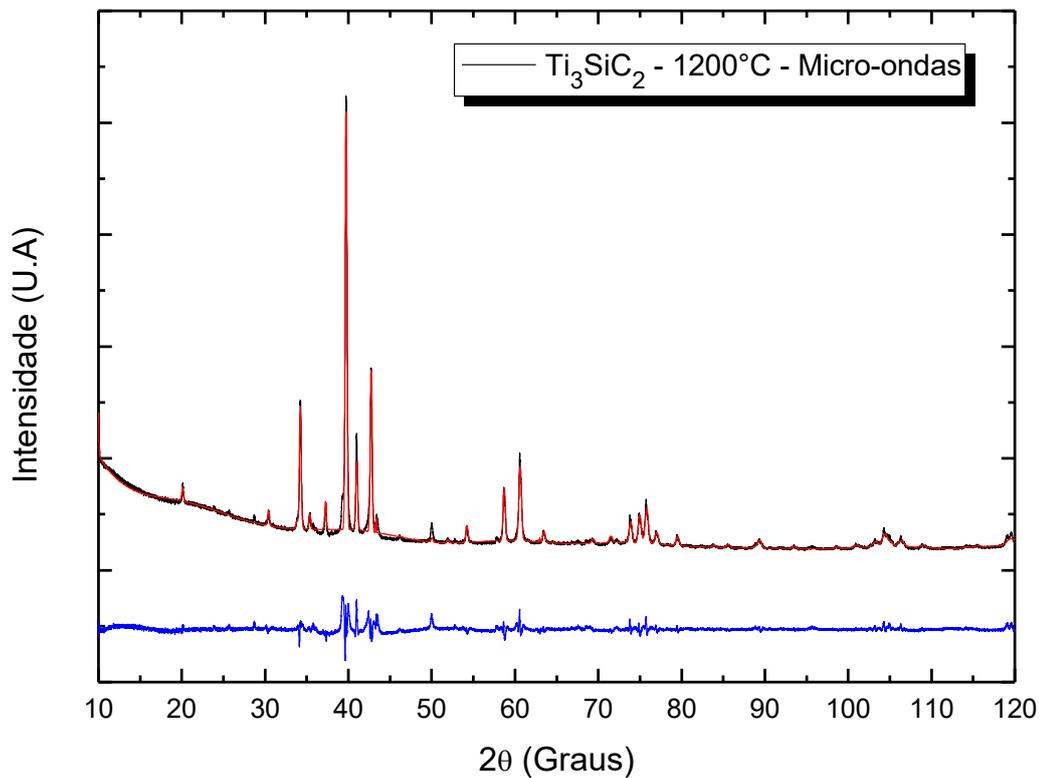
Baseando-se na convergência dos parâmetros χ^2 e RWP (Tabela 3) pode-se dizer que o refinamento foi adequado. A fração mássica da fase em estudo foi superior a 94%. Além do mais a massa específica teórica foi de $4,51 g/cm^3$, de acordo com dados da literatura (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967).

Figura 27 - Refinamento Rietveld do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 4h (2h+2h) à $1200 (\pm 10) ^\circ C$ com aquecimento convencional.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Refinamento Rietveld do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente por 4h (2h+2h) à $1200 (\pm 10) ^\circ C$ com aquecimento micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 - Parâmetros do refinamento Rietveld para o composto Ti_3SiC_2 .

	<i>Ti₃SiC₂</i> <i>Convencional</i>	<i>Ti₃SiC₂</i> <i>Micro-ondas</i>
Grupo espacial	P6 ₃ /mmc (194)	P6 ₃ /mmc (194)
Parâmetro de rede (nm)	a = 0.3077 c = 1.768	a = 0.30269 c = 1.768
Posições atômicas Ti1 (4f)	(1/3, 2/3, 0.363)	(1/3, 2/3, 0.363)
Si (2b)	(0, 0, 1/4)	(0, 0, 1/4)
Ti2 (2a)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
C (4f)	(1/3, 2/3, 0.926)	(1/3, 2/3, 0.926)
Massa específica teórica (g/cm ³)	4.505	4.505
RWP	8.5 %	7,97 %
χ^2	12.88	25.01
R _F ²	0.1841	0.9059
Ciclos	396	413
Ti ₃ SiC ₂	94,8 %	97 %
TiC	4,6 %	2,6 %
TiO	0,6 %	0,4 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

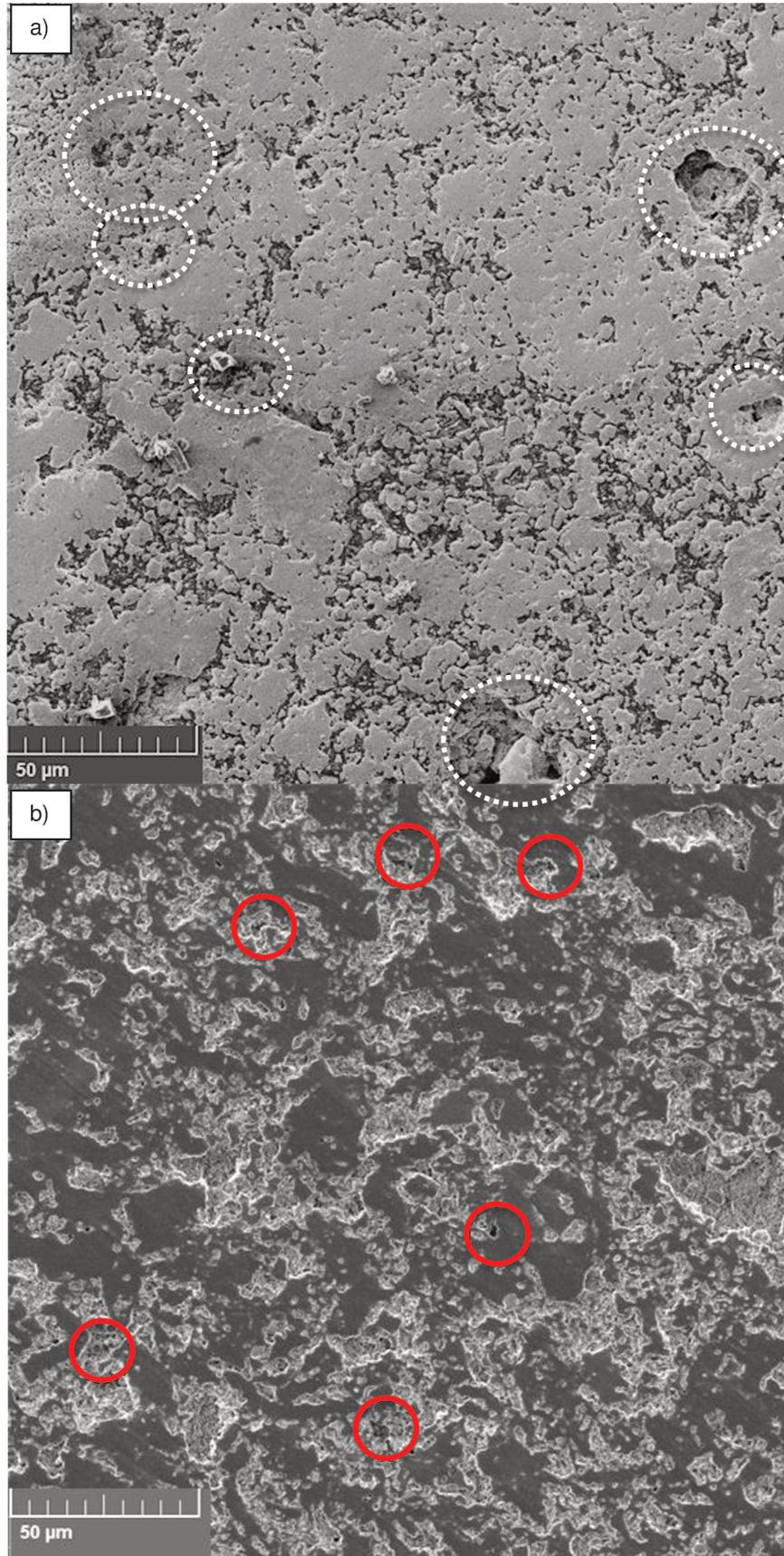
Definida a rota de processamento através dos parâmetros estudados, mediu-se a massa específica dos materiais produzidos. A massa específica obtida para o corpo à verde foi de aproximadamente 3,13 ($\pm 0,01$) g/cm³. Nota-se que a massa específica teórica não considera a porosidade do material e mesmo que a pressão de compactação das amostras seja superior aos limites de tração ou compressão dos elementos puros, a acomodação das partículas dos pós pode promover a formação de vazios. Por essa razão, a massa específica do corpo à verde é bem menor que a teórica. As massas específicas das amostras após serem sinterizadas por meio de aquecimento convencional e via micro-ondas foram 3,47 ($\pm 0,01$) g/cm³ e 4,15 ($\pm 0,01$) g/cm³, respectivamente. A massa específica teórica do composto Ti_3SiC_2 é de 4,51 g/cm³ (JEITSCHKO; NOWOTNY, 1967). Com isso, por meios destes tratamentos térmicos foi possível obter a densificação de 77% e 92%, respectivamente.

Quando uma potencial aplicação usando este material é pretendida, por exemplo, como em espumas metálicas, tanto o tamanho dos poros quanto o controle da distribuição são necessários. Barsoum e El-Raghy (1996) obtiveram densificação de 99%, utilizando o processo de HIP. Comparando o processo de aquecimento via micro-ondas, foi possível atingir 93% em relação ao procedimento via HIP. Entre outros processamentos, como a sinterização por plasma, obteve-se valor de 98,9% (YONGMING et al., 2002; LIANG; JIN, 2009; LI et al., 2014b). No entanto, estes processos de fabricação têm oneroso custo.

Nesse momento, buscam-se meios para aumentar a densificação, pois essa porosidade tem efeito prejudicial sobre as propriedades mecânicas. Para confirmar os resultados obtidos nas análises de difratometria de raios X e de densificação foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura. Analisando a Figura 30 fica perceptível que o composto formado ainda possui muitos poros, corroborando com a medição de massa específica. Além do mais, as rotas de processo de manufatura promovem formação de microestruturas distintas.

Na Figura 29 (a) e 29 (b) apresenta-se microestruturas típicas resultantes usando sinterização convencional e micro-ondas, respectivamente. Pode-se observar que a sinterização via convencional fornece poros mais profundos (círculo branco pontilhado) que a sinterização via micro-ondas (círculo vermelho). Bem como, ambas as microestruturas apresentaram uma textura superficial similar.

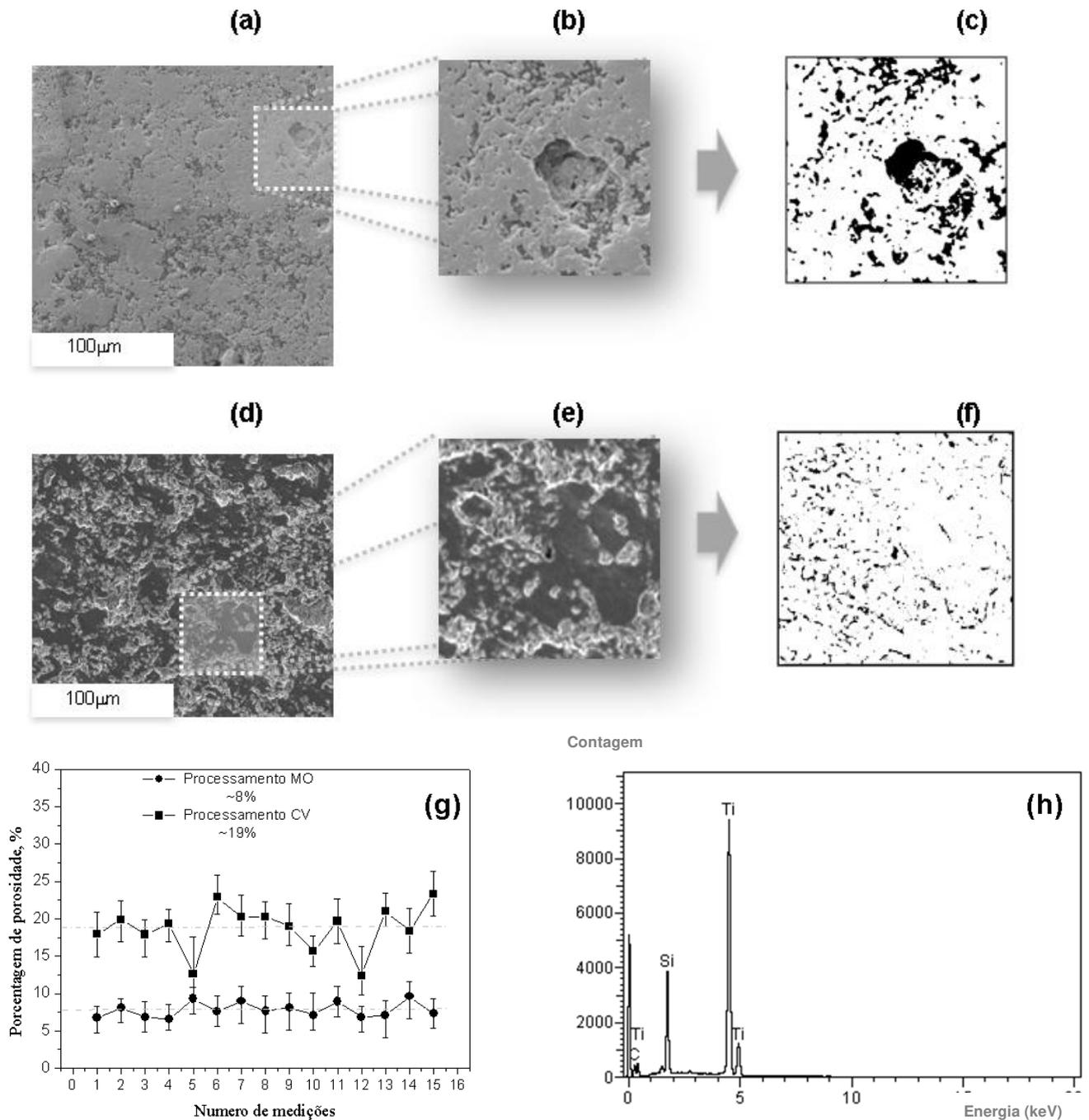
Figura 29 - Micrografia do MEV das amostras de Ti_3SiC_2 tratadas termicamente a $1200^{\circ}C$ (a) via convencional. (b) via micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nas micrografias já obtidas, foi utilizado o software ImageJ (RASBAND, 2018) para retrabalhar as micrografias em relação ao contraste e o brilho, além de produzir novas imagens binárias como mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Micrografias MEV evidenciando a formação da porosidade (a) e (d); e suas imagens binárias correspondentes para os tratamentos de sinterização CV e MO (c) e (f), respectivamente. As porcentagens médias porosas (g) para a sinterização de CV e MO e (h) a análise de EDS para a amostra sinterizada via MO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

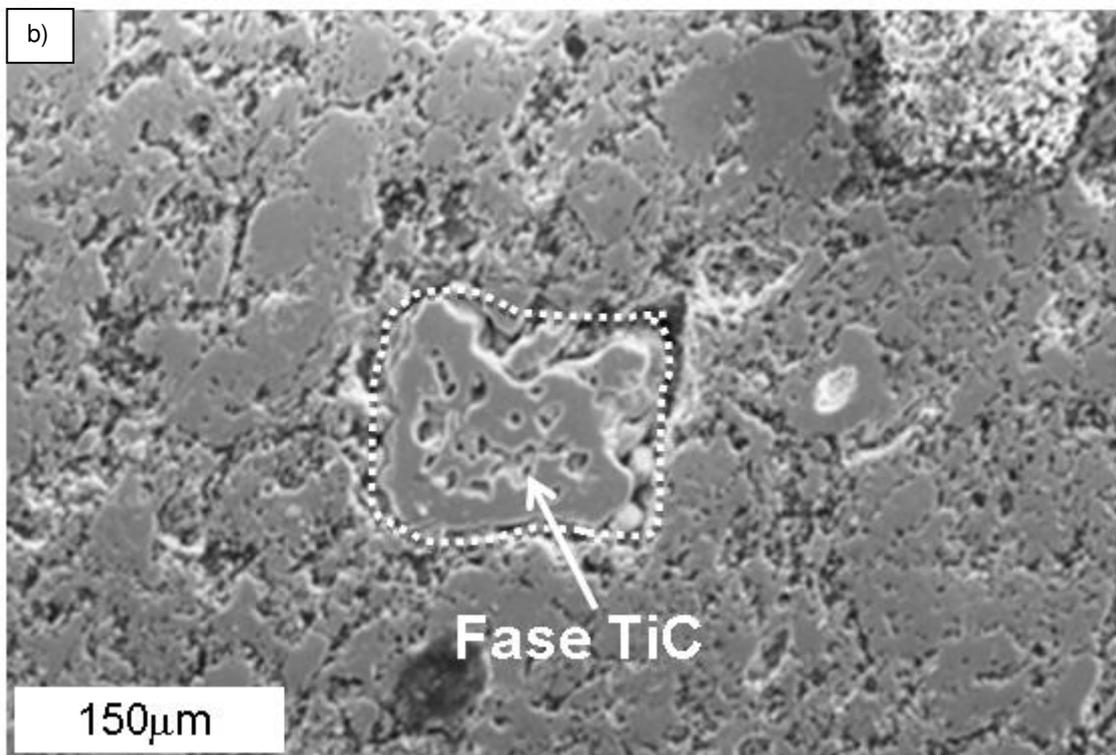
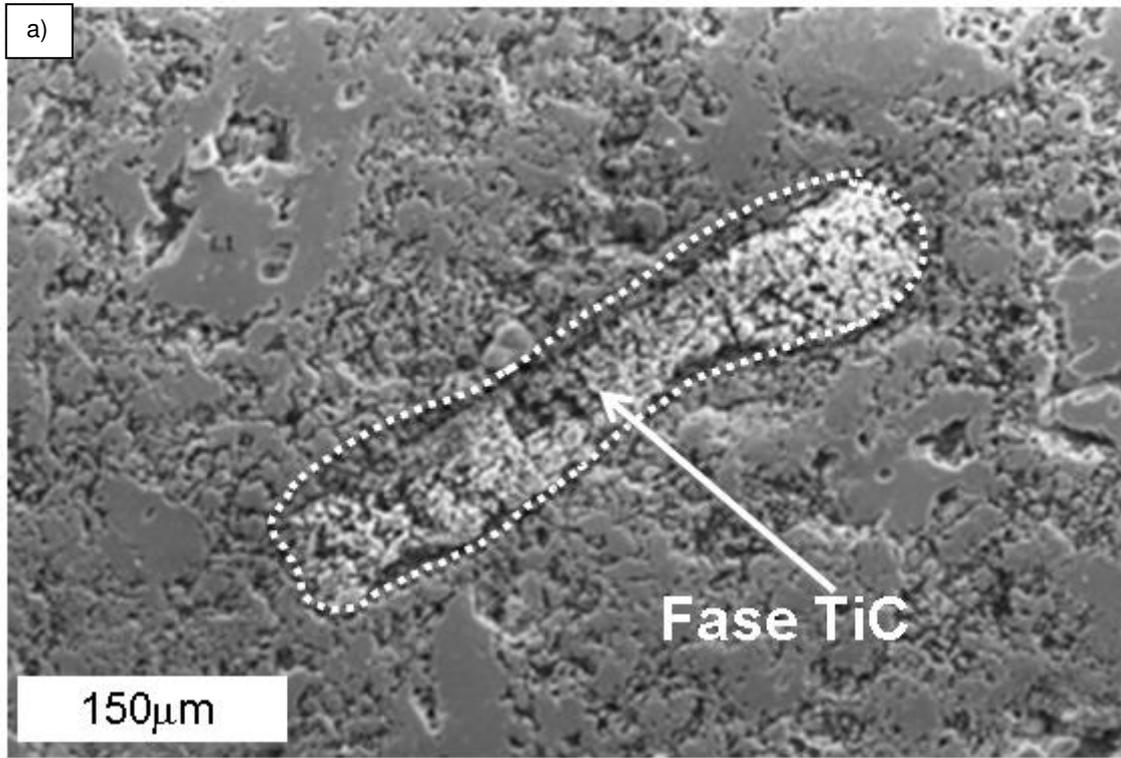
Por meio das imagens realizadas no MEV, pode-se observar as amostras tratadas termicamente usando processos CV e MO como mostrado na Figura 30 (a) e (d). E suas regiões correspondentes que caracterizam a porosidade mais profunda são demonstradas nas respectivas Figuras 30 (b) e 30 (e). Nas Figura 30 (c) e (f) mostram-se as imagens binárias correspondentes. As percentagens médias de porosidade para cada amostra examinada usando as rotas convencional e micro-ondas são mostradas na Figura 30 (g). Os resultados da análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) correspondentes às amostras tratadas termicamente com o processo de MO também são demonstrados na Figura 30 (h).

Com base nas imagens binárias resultantes (Figura 30 (c) e 30 (f)), foram determinadas as porcentagens médias de poros correspondentes para cada amostra examinada produzida utilizando sinterização CV e MO. Observa-se que os níveis de porosidade resultantes (~ 18 e 8%) são semelhantes aos resultados das densificações relativas obtidas, isto é, ~ 77% e 92%, respectivamente. Especula-se que uma maior densidade relativa seja obtida quando a sinterização por micro-ondas é realizada. Isto parece estar intimamente associado a uma maior absorção.

Isso leva a análise da amostra feita por micro-ondas, que apresenta uma pequena tendência ao refinamento dos grânulos dos pós. Resultado esperado, pois os estudos de Wang e colaboradores (2013) e Li e colaboradores (2014b) apontam que o micro-ondas favorece a formação de partículas finas, o que deixa o material com a menor de presença de poros, ficando mais denso.

Na Figura 31 (a) e (b) evidencia-se a micrografia de MEV da amostra de MO tratada termicamente com formação de arranjos microestruturais mais finos e com forma semelhante a uma fibra de fase de TiC incorporada na matriz da fase rica em Ti-Si. Na Figura 31 (a) representa-se fase TiC tipo fibra disposta longitudinalmente, enquanto uma secção transversal desta fase TiC é mostrada na Figura 31(b).

Figura 31 - Micrografias MEV mostrando (a) uma partícula de TiC semelhante a uma fibra disposta longitudinalmente. (b) seccionada transversalmente de uma amostra tratada termicamente por processo MO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) também foi realizada para verificar a formação da fase da TSC e observar a formação de impurezas (Figura 30 (h)). A análise de EDS aponta para a relação atômico de 3Ti:1Si

O elemento carbono não foi considerado devido à sua baixa energia espectral, fato esse que leva a uma imprecisão considerável. Em ambos espectros obtidos pelo EDS, ficou explícito a presença do Al que foi utilizado com aditivo no material de partida, além do mais, os resultados obtidos ficaram muito próximo aos da literatura para o Ti_3SiC_2 (LI et al., 2015).

Mediante análises de EDS, também se identificou a fase TiC, além das regiões com concentração de Si, que pode ser oriunda de alguma fase rica em Si, como o Ti_5Si_3 . Esta fase não foi identificada quando a análise de DRX foi realizada devido à sua baixa concentração nas amostras examinadas. Portanto, os resultados obtidos são satisfatórios, sendo possível afirmar que a proporção dos elementos aponta para fase Ti_3SiC_2 .

O processo de aquecimento por micro-ondas demonstrou ser promissor para a síntese do composto TSC. Por conseguinte, foram realizados os ensaios de microdureza com objetivo de comparar os processos de manufatura e comparar em relação aos dados obtidos na literatura. Desta forma, os valores de microdureza estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação entre os valores de dureza para carga de 0,98N para composto TSC.

	Convencional (GPa)	Micro-ondas (GPa)
1ºPonto	4,03 ± 0,25	7,99 ± 0,25
2ºPonto	4,21 ± 0,25	8,38 ± 0,25
3ºPonto	4,45 ± 0,25	8,64 ± 0,25
4ºPonto	4,24 ± 0,25	8,34 ± 0,25
5ºPonto	4,69 ± 0,25	7,35 ± 0,25
Média	4,3 ± 0,5	8,1 ± 0,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

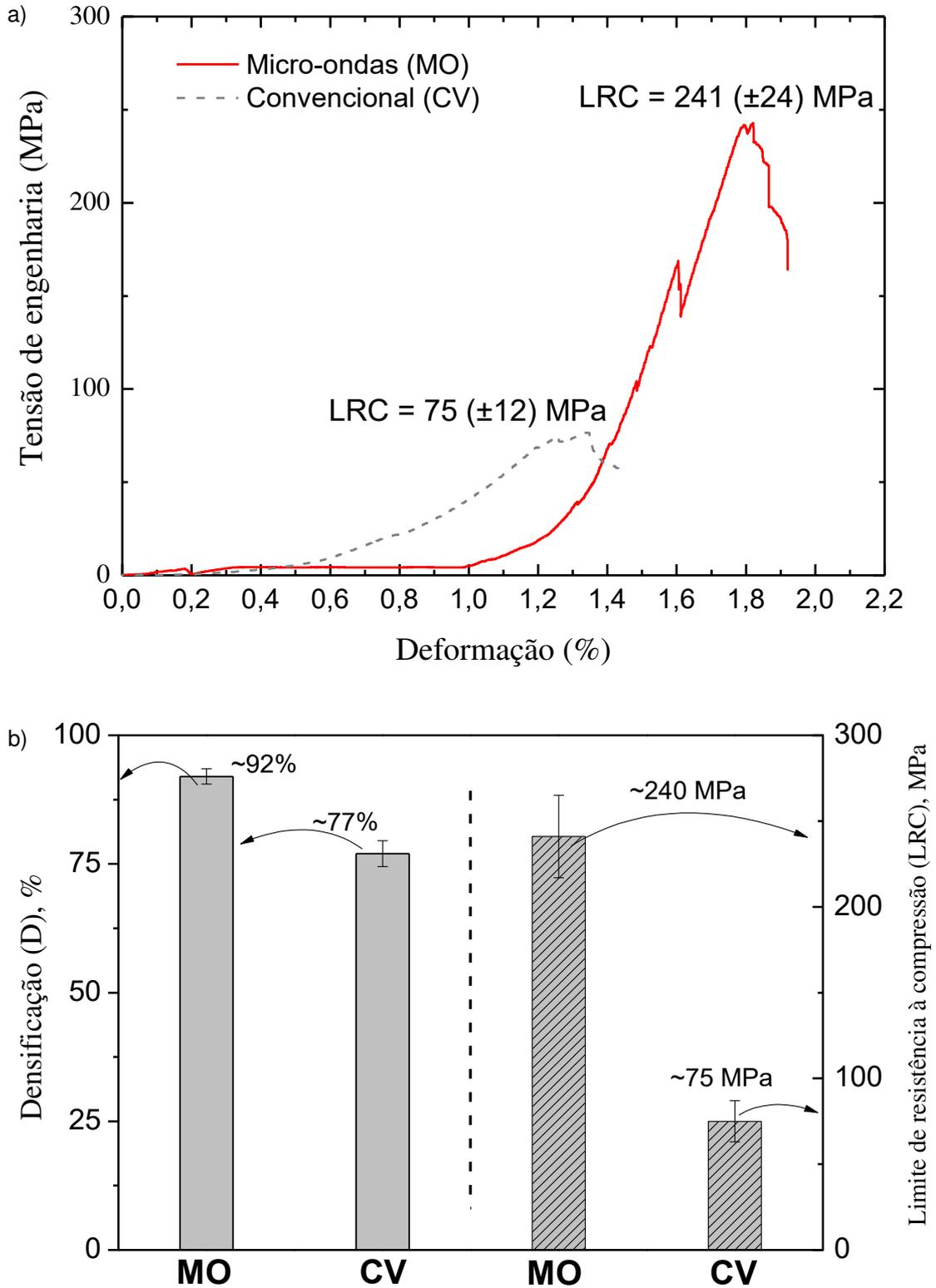
Através da análise do teste de microdureza foi possível demonstrar que o processo de sinterização por aquecimento convencional foi compatível com as durezas obtidas na literatura, para diversos tipos de processos como HIP, HP e HIP-SHS, que obtiveram valores para microdureza em torno de 4 GPa (LIS et al., 1995; BARSOUM; EL-RAGHY, 1996; ZHOU; SUN, 2001; YONGMING et al., 2002).

A sinterização via micro-ondas influenciou positivamente nas propriedades mecânicas do material produzido. De tal forma, que os valores de dureza foram duas vezes maiores em relação ao processo de aquecimento convencional. Esses resultados confirmam a expectativa de que o aquecimento via micro-ondas promove refinamento de partícula e, por consequência, contribui na melhoria nas propriedades mecânicas.

Vale ressaltar que os valores obtidos pelo ensaio de microdureza são maiores que aqueles reportados em literatura (BARSOUM; EL-RAGHY, 1996; ZHOU; SUN, 2001; YONGMING et al., 2002), o que mostra a efetividade do micro-ondas. Também foi realizado o ensaio de compressão nas amostras, no intuito de complementar os resultados já obtidos pelos ensaios de microdureza e verificar se a relação entre as propriedades mecânicas do processo convencional e micro-ondas era mantida.

Na Figura 32 (a) é apresentado os resultados obtidos para o ensaio de compressão para os corpos tratados termicamente pelas sinterizações convencional e micro-ondas. Analisando os dados obtidos, pode-se afirmar que a amostra produzida por micro-ondas atingiu o limite de resistência à compressão em torno de 241 (± 25) MPa, três vezes maior que a sinterização convencional, no qual a resistência à compressão do material ficou próximo de 75 (± 12) MPa.

Figura 32 - (a) Curvas de tensão de engenharia x deformação dos ensaios de compressão das amostras de Ti_3SiC_2 . (b) densificação e limite de resistência à compressão em função das sinterizações convencional e micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por conseguinte, o método por micro-ondas se mostrou mais eficiente que o convencional no aprimoramento das propriedades mecânicas, provavelmente pela densificação e pelo refinamento de partículas na microestrutura. Estes resultados são concordantes com materiais porosos de Ti_3SiC_2 também relatados anteriormente (VELASCO et al., 2018; YUE et al., 2018). É importante salientar que a deformação ocorreu sem redução perceptível na área da seção transversal. Além disso, para ambas as curvas, notou-se a formação de faixas de cisalhamento, inclinadas a 45° em relação ao eixo de carregamento (PAN; SATO; WATANABE, 2001; SUN et al., 2005). Esta é uma resposta típica do material MAX. Além disso, é perceptível que as forças de escoamento são $\sim 25 (\pm 5)$ MPa e $\sim 150 (\pm 10)$ MPa para as amostras tratadas termicamente usando o processamento CV e MO, respectivamente.

Na Figura 32 (b) mostra-se correlação entre a densificação relativa das amostras sinterizadas e os resultados de LRC para as amostras tratadas por CV e MO. É esclarecido que o comportamento mecânico examinado é mais suscetível ao nível de porosidade e sua distribuição, do que a microdureza. Isto, devido à penetração do indentador, não ser suficientemente profundo para envolver uma quantidade porosa razoável e podem indicar efeito prejudicial nos resultados da microdureza examinada. Por outro lado, quando a resistência à compressão foi avaliada, muitas superfícies e poros internos foram levados em consideração. Com base nisso, confirmou-se que as amostras com maior quantidade de porosidade apresentaram resultados com menor densificação, e conseqüentemente menor comportamento mecânico foi obtido.

Entretanto, mesmo com comportamento mecânico reduzido, a resistência à compressão das amostras não pode ser menosprezada. Pois, como citado anteriormente, os valores de LRC do Ti_3SiC_2 são compatíveis com os valores do Ti_3SiC_2 poroso, permitindo que o material pode ser utilizado nas amplas opções de aplicações possíveis do TSC poroso. Um exemplo de tais aplicações, é a utilização do TSC poroso como material de filtro na purificação de soluções de $ZnSO_4$, situação no qual, o TSC impede a passagem de íons metálicos como Cu, Cd, Co, As (LIU et al., 2015c).

Outra análise que fornece resultados interessantes é a avaliação da massa específica - LRC, comumente designada como resistência específica (RE). Esta análise fornece uma análise concatenada entre força efetiva e efeito leve de cada amostra examinada.

Quando um determinado intervalo de valores de LRC é considerado, a amostra feita por MO indica um intervalo resultante de RE entre 53 e 63 x 10³ m²s⁻², enquanto o processamento de CV fornece um intervalo entre 19 e 25 x 10³ m²s⁻². Isto significa que a resistência mecânica concatenada com o efeito leve favorece claramente as amostras tratadas termicamente pelo processamento MO proposto.

Além disso, um aspecto ambientalmente propício também pode ser alcançado quando outros processos de fabricação são comparados. Isto com base no fato de que menor nível de energia e simplicidade em equipamentos aplicados são levados em conta. Assim sendo, comprovada a qualidade, no âmbito de quantidade de fase obtida de Ti₃SiC₂, da rota de processamento para a fase TSC, passou-se a estudar a influência da dopagem de carbonato de cálcio.

4.2 Dopagem com CaCO₃

Conforme descrito anteriormente, o CaCO₃ pode agir como agente absorvente de micro-ondas o que poderia contribuir para a densificação, além do fato de que o carbonato de cálcio possui massa específica teórica de aproximadamente 1,97 g/cm³, o que tornaria o compósito mais leve. Para tal, foi utilizado CaCO₃ comercial de alta pureza nas proporções de 1%, 2%, 5%, 7,5% e 10%. Fazendo uso do conceito de regra de fases foi possível estimar a massa específica das amostras dopadas com CaCO₃, conforme Equação 6:

$$\rho_{liga} = V_A \cdot \rho_A + V_B \cdot \rho_B \quad (6)$$

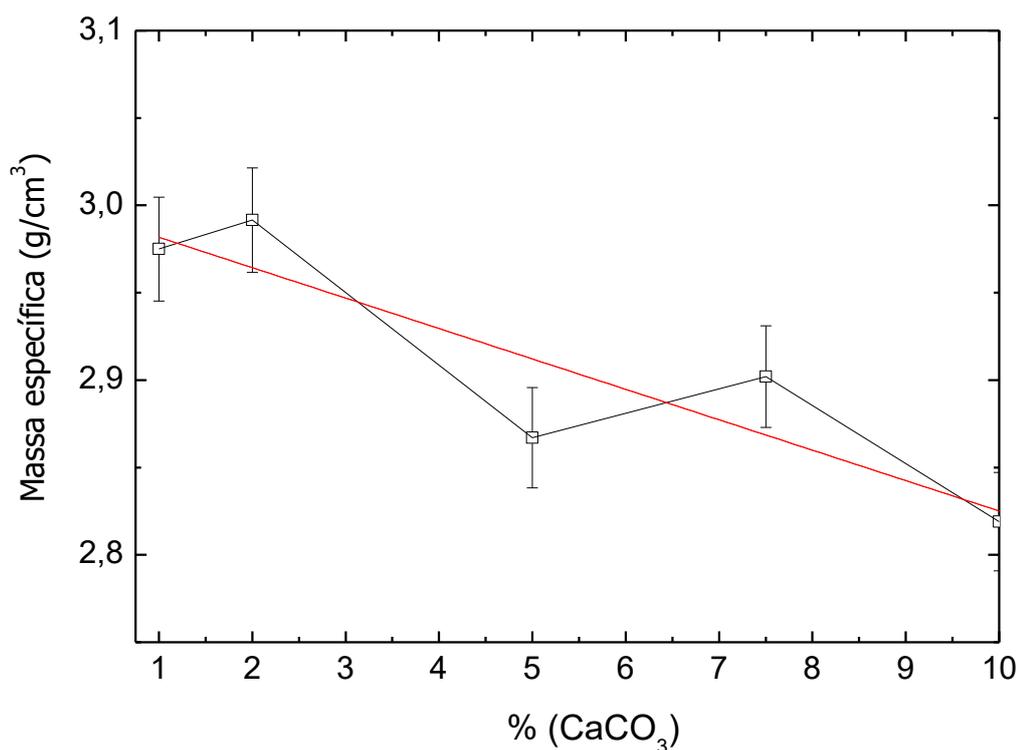
Onde V é fração volumétrica de cada fase e ρ é a massa específica.

Para as amostras dopadas com CaCO₃ é possível observar comportamento que tendência à diminuição da densificação do material, por meio dos dados da Tabela 5 e pela visualização da Figura 33. Fato esse que era esperado, uma vez que em altas temperaturas, o CaCO₃ se decompõe gerando CO_x.

Tabela 5 - Comparação entre as massas específicas teórica e medida pelo método CV.

Amostra	Fase contida em %		Massa Específica Teórica (g/cm ³)	Massa Específica Medida (g/cm ³)
	Ti ₃ SiC ₂	CaCO ₃		
TSC 1	100	0	4,51	3,47 ± 0,01
TSC 2	99	1	4,49	2,97 ± 0,01
TSC 3	98	2	4,47	2,99 ± 0,01
TSC 4	95	5	4,39	2,87 ± 0,01
TSC 5	92,5	7,5	4,33	2,90 ± 0,01
TSC 6	90	10	4,26	2,82 ± 0,01

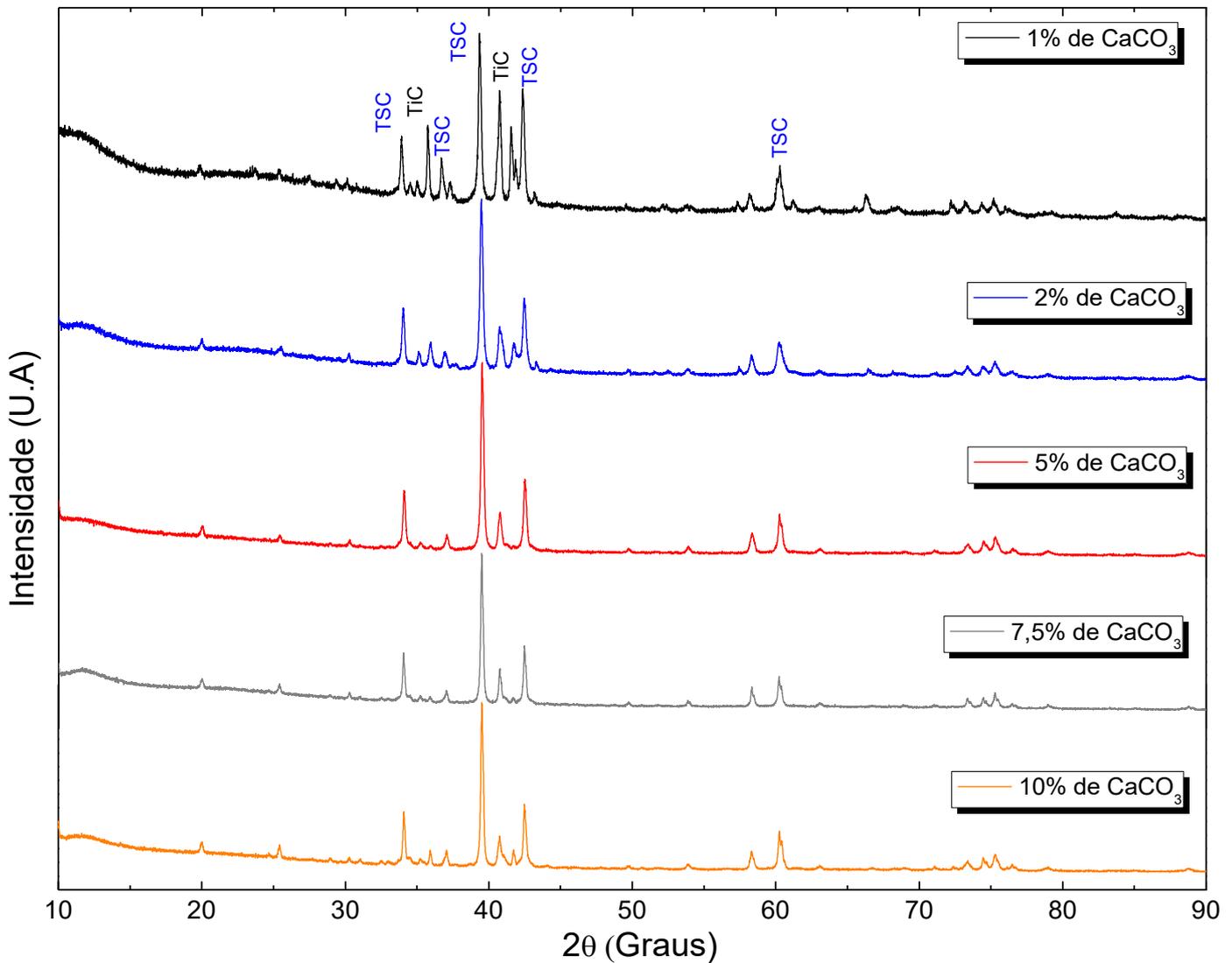
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - Massa específica do composto Ti₃SiC₂ em função da dopagem de CaCO₃.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para continuar os estudos da influência do CaCO₃, novas amostras foram preparadas com as dopagens mencionadas e tratadas termicamente utilizando a rota proposta por rampa. Na Figura 34 é apresentada a difratometria de raios X para todas as dopagens após o 2º tratamento térmico.

Figura 34 - Difratoograma do composto Ti_3SiC_2 sinterizadas com diferentes concentrações de $CaCO_3$ via convencional com 1º tratamento com rampas e o 2º tratamento à 1200°C por 2h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para proporções abaixo de 5% não se espera observar nenhuma reflexão referente ao $CaCO_3$ (CCO) devido ao fato dessas frações estarem abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios X. A fase CCO cristaliza-se em uma estrutura hexagonal de grupo espacial $P6_3/mmc$, a mesma estrutura da fase TSC, com parâmetros de rede $a = 0,499$ nm e $c = 1,706$ nm (KAMHI, 1963).

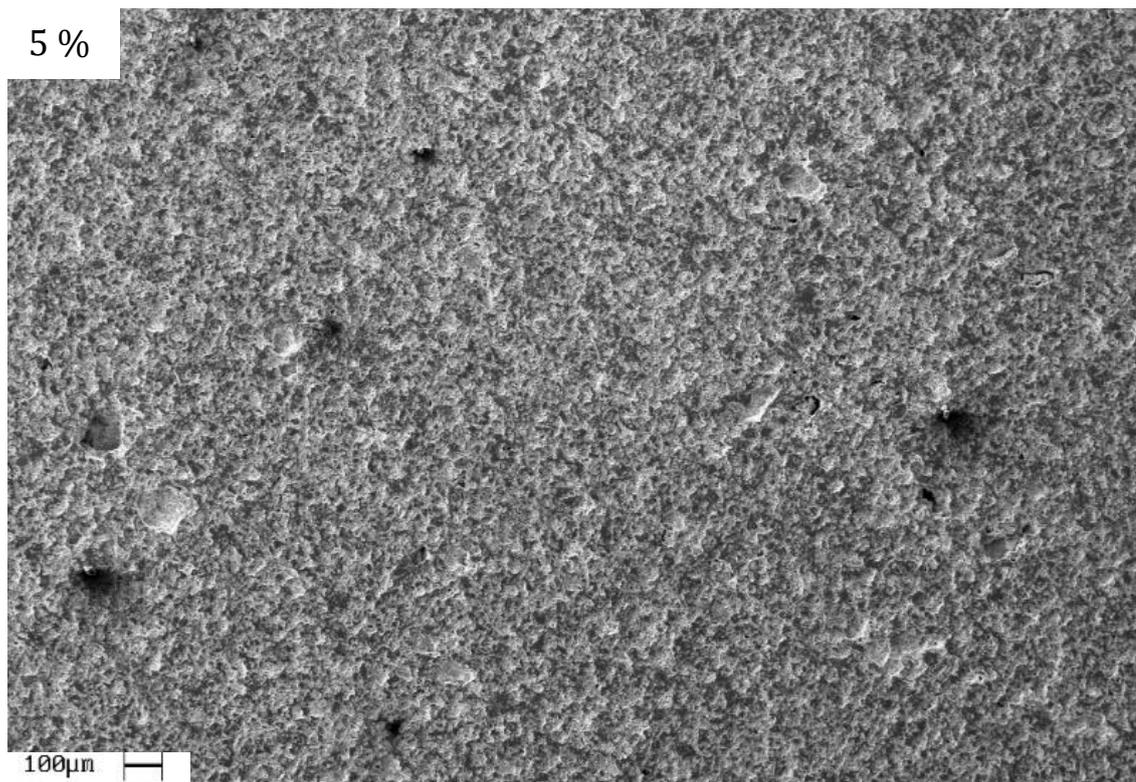
Analisando a Figura 34 fica evidenciado que o $CaCO_3$ não influenciou na formação da fase desejada. O plano de reflexão (104) foi o mais intenso para a estrutura $CaCO_3$ e possui ângulo de difração em $2\theta = 29,4^\circ$ e em $2\theta = 30,3^\circ$ onde está o plano (006) para a fase TSC.

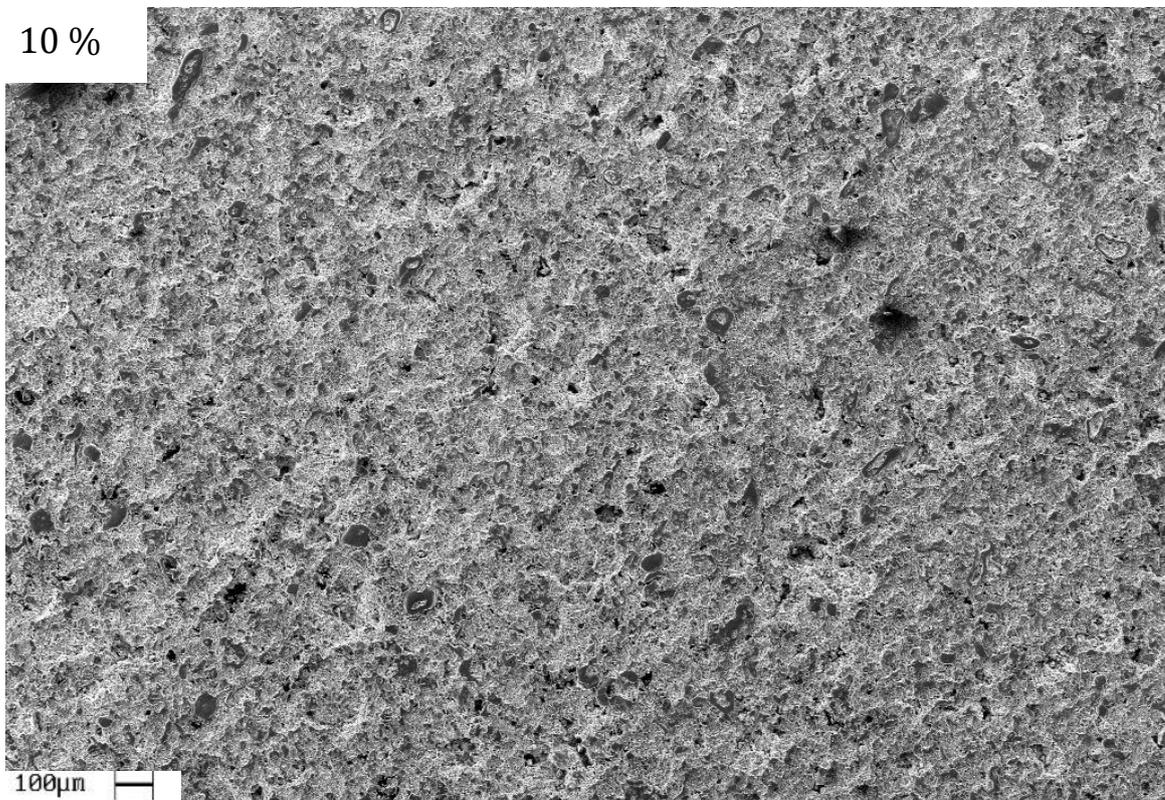
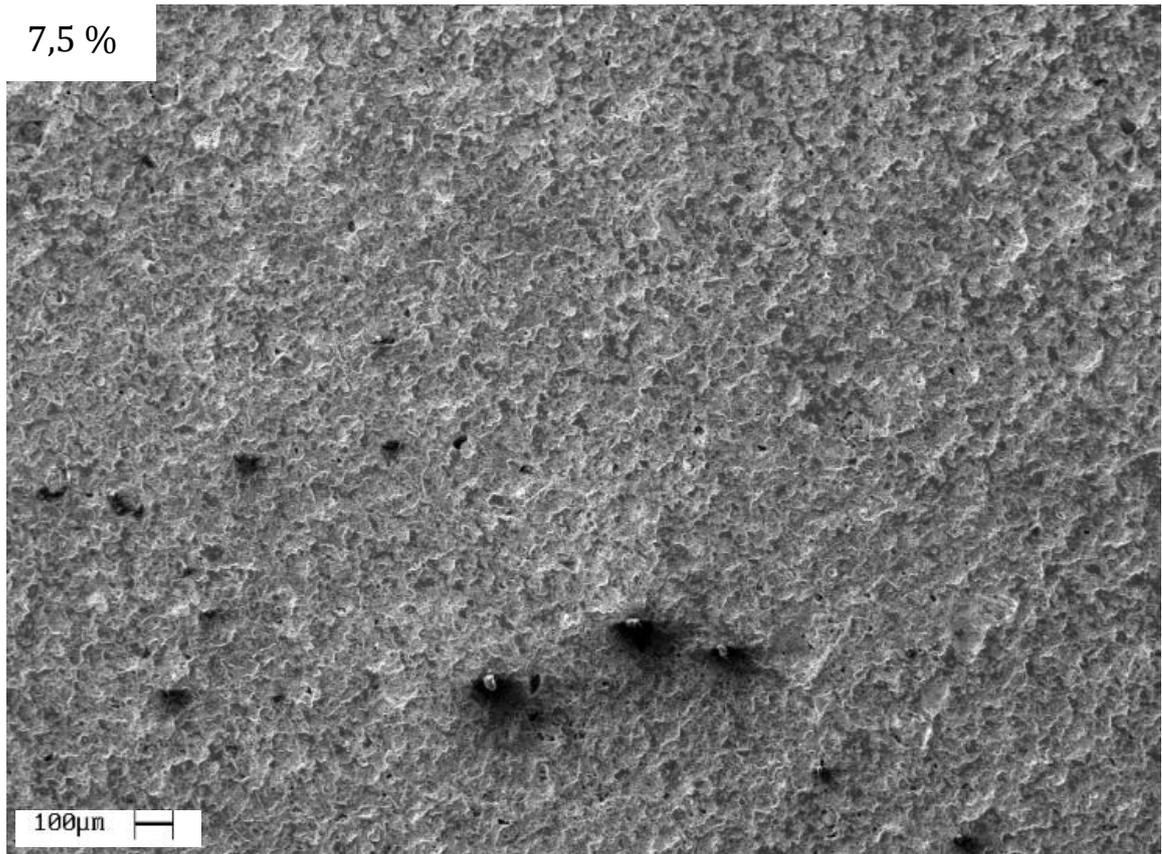
Nas proximidades desse ângulo nenhuma fase tem sido observada, como era de se esperar, uma vez que para altas temperaturas o carbonato de cálcio decompõe em CaO e CO_x.

O composto CaO possui estrutura protótipo NaCl de grupo espacial 225, sendo que o plano cristalográfico (200), que é o de maior intensidade, ocorre no ângulo de difração $2\theta = 37,3^\circ$. Para a fase TSC o plano (103) possui ângulo de difração em $2\theta = 37,1^\circ$ esse fato prejudica, em partes, a análise da segregação de CaO. Por essa razão foi feita a análise de microscopia que se torna importante nesse momento.

Na Figura 35 são ilustradas as microestruturas para as dopagens de 5%, 7,5% e 10% em peso de CaCO₃. A análise é idêntica a realizada para as amostras sem dopantes. O material ainda permaneceu com alta porosidade, fato esperado em função da decomposição do CCO.

Figura 35 - Micrografias do MEV para o composto Ti₃SiC₂ dopados com CaCO₃ sinterizados via aquecimento convencional.

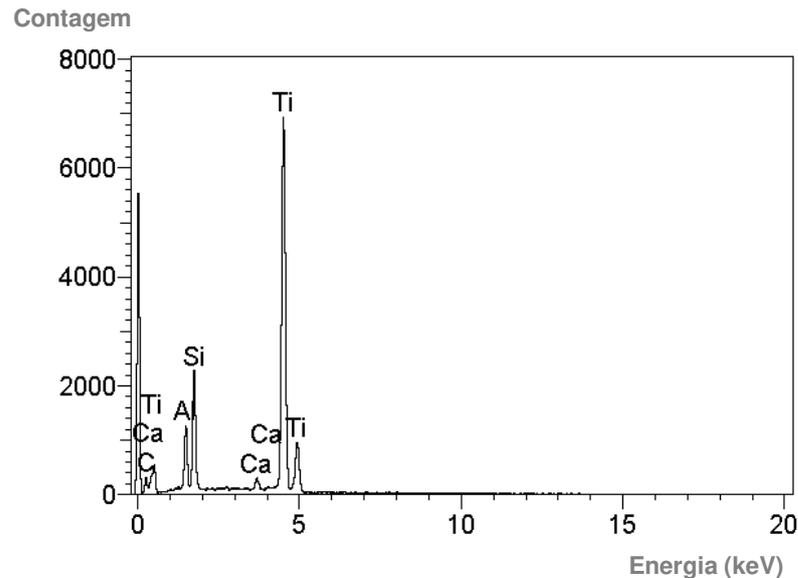




Fonte: Elaborado pelo autor.

Para determinar as fases presentes nas imagens foram feitas análises por EDS de modo geral e pontual para identificar o elemento químico Ca (Figura 36). E com a exceção da amostra com 10% de dopagem, em nenhuma outra foi identificado o Ca na análise de EDS. Uma vez que não há perda de massa, acredita-se que o CaO pode ter migrado para regiões onde não foram feitas as análises por EDS.

Figura 36 - EDS da amostra de Ti_3SiC_2 com 10% de $CaCO_3$ sinterizada via convencional.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a análise geral foi detectado aproximadamente 11,8% em peso de cálcio para a amostra com dopagem de 10% em peso. Para essas amostras foram detectadas alta concentração atômica de Ti (~50%) e baixa concentração atômica de Si (~14%), esse fato está condizente com as caracterizações por difratometria de raios X.

Essas frações atômicas correspondem a uma relação de aproximadamente 3,5Ti:1Si. Existe uma fase de composição Ti_3Si de estrutura protótipo Ti_3P , todavia a indexação com o experimental revela a impossibilidade de ser essa fase (MOROZKIN, 2002).

Todas as amostras apresentaram poros, uma vez que a decomposição do carbonato gera gases (CO_x), que pode coalescer com os poros já existentes no material, de tal forma que aumente a quantidade dos poros durante a processo de manufatura (RAHAMAN, 2003).

Uma vez realizadas as caracterizações microestruturais e determinado que o CaCO_3 não influencia na cinética de formação do composto em questão, faz-se necessário as medidas de propriedades mecânicas. Em seguida, foram feitos os ensaios de microdureza para as amostras com adição de CaCO_3 tratadas em forno convencional, para verificar a influência nas propriedades mecânicas. Após as medições, ficou notável que a dureza do material foi diminuindo (Tabela 6), conforme foi aumentando a quantidade do CaCO_3 no sistema, mostrando que o CaCO_3 influenciou de maneira negativa nas propriedades de dureza das amostras.

Tabela 6 - Comparação entre os valores de dureza para amostras com diferentes dopagens de CaCO_3 para carga de 0,98N.

	1% de CaCO_3 (GPa)	2% de CaCO_3 (GPa)	5% de CaCO_3 (GPa)	7,5% de CaCO_3 (GPa)
1ºPonto	$3,98 \pm 0,25$	$3,51 \pm 0,25$	$1,90 \pm 0,25$	$1,16 \pm 0,25$
2ºPonto	$4,20 \pm 0,25$	$3,64 \pm 0,25$	$1,84 \pm 0,25$	$0,97 \pm 0,25$
3ºPonto	$4,34 \pm 0,25$	$3,55 \pm 0,25$	$1,34 \pm 0,25$	$0,84 \pm 0,25$
4ºPonto	$3,37 \pm 0,25$	$2,55 \pm 0,25$	$1,25 \pm 0,25$	$1,09 \pm 0,25$
5ºPonto	$4,56 \pm 0,25$	$3,35 \pm 0,25$	$1,46 \pm 0,25$	$1,22 \pm 0,25$
Média	$4,0 \pm 0,6$	$3,3 \pm 0,6$	$1,6 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,3$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, reforçando os resultados obtidos pela análise microestrutural e medição de massa específica, que apontaram o CaCO_3 como responsável pelo aumento da porosidade do material, no qual ocasionou a redução dos valores dureza.

É notado que a adição de carbonato está prejudicando nas propriedades de dureza do material, como descrito anteriormente, e o carbonato proporcionou o aumento da porosidade.

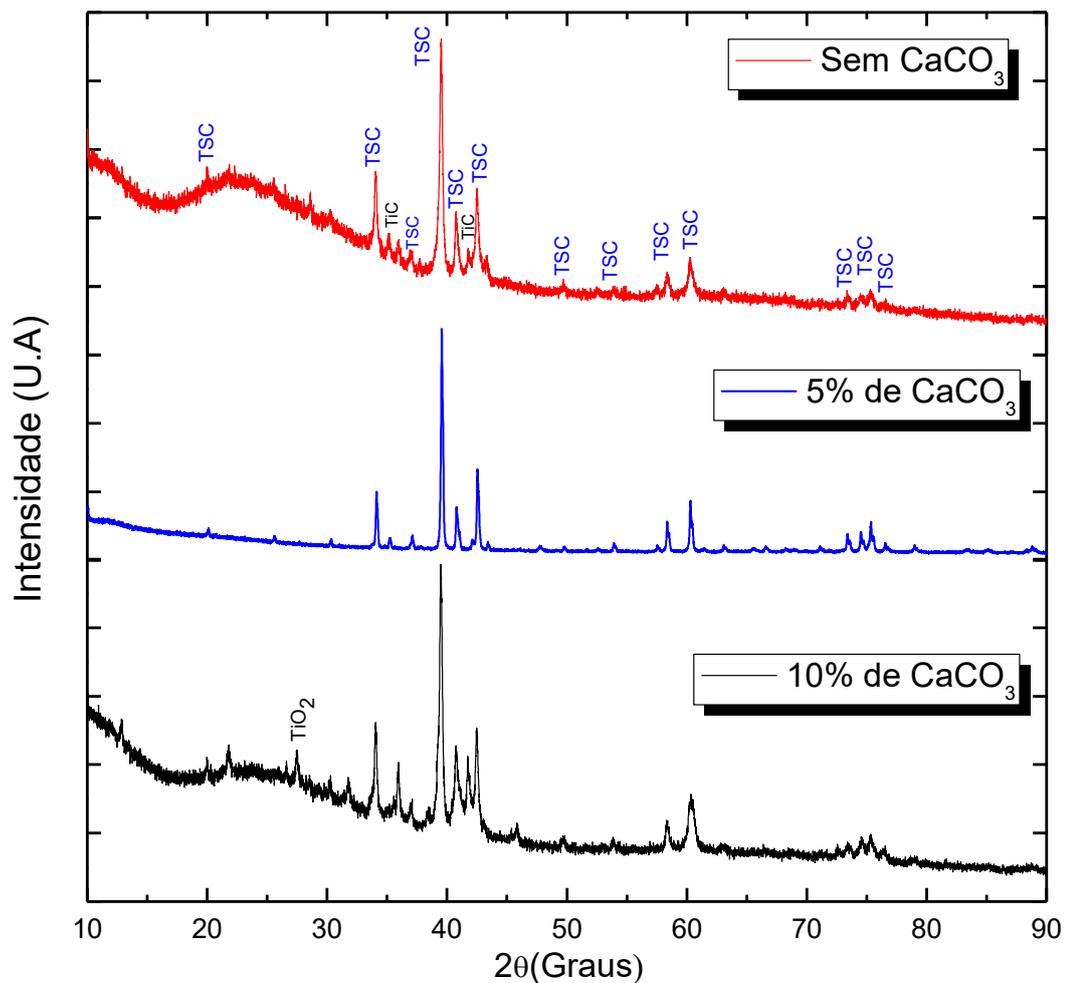
Uma alternativa para aumentar a densificação do composto TSC, foi sinterizar as amostras com a passagem de gás argônio dentro do tubo de quartzo, a fim de retirar o CO_2 do sistema. Desta forma este procedimento poderia diminuir os efeitos da reação de decomposição do CaCO_3 , um dos principais fatores para o aumento da porosidade dos corpos.

Produziu-se novas amostras com fluxo de gás argônio no forno convencional. Do mesmo modo das análises anteriores, foi feita a difração de raios X, assim foi obtido o difratograma para as amostras tratadas no forno convencional à

1200°C com rampas de permanência no primeiro tratamento (Figura 37), e com fluxo de argônio no tubo de quartzo e o segundo tratamento à 1200°C por 2h. Nota-se a formação da fase desejada TSC para ambos corpos. Evidenciando que o fluxo não influenciou na formação cinética do material.

Após a medição das massas específicas das amostras sem dopagem e com 10% de CaCO_3 dopado, foram obtidos os valores de massa específica de $3,81 (\pm 0,01) \text{ g/cm}^3$ para amostra sem dopante e $3,34 (\pm 0,01) \text{ g/cm}^3$ para amostra com 10% de CaCO_3 , o que representa a densificação de 84% e 78%, respectivamente. Valores que são superiores aos obtidos anteriormente, mostrando que o tratamento térmico com fluxo de argônio foi efetivo no favorecimento da densificação do material.

Figura 37 - Difratograma do composto Ti_3SiC_2 tratado termicamente o 1° tratamento com rampas e o 2° tratamento por 2 h à $1200 (\pm 10) ^\circ\text{C}$.

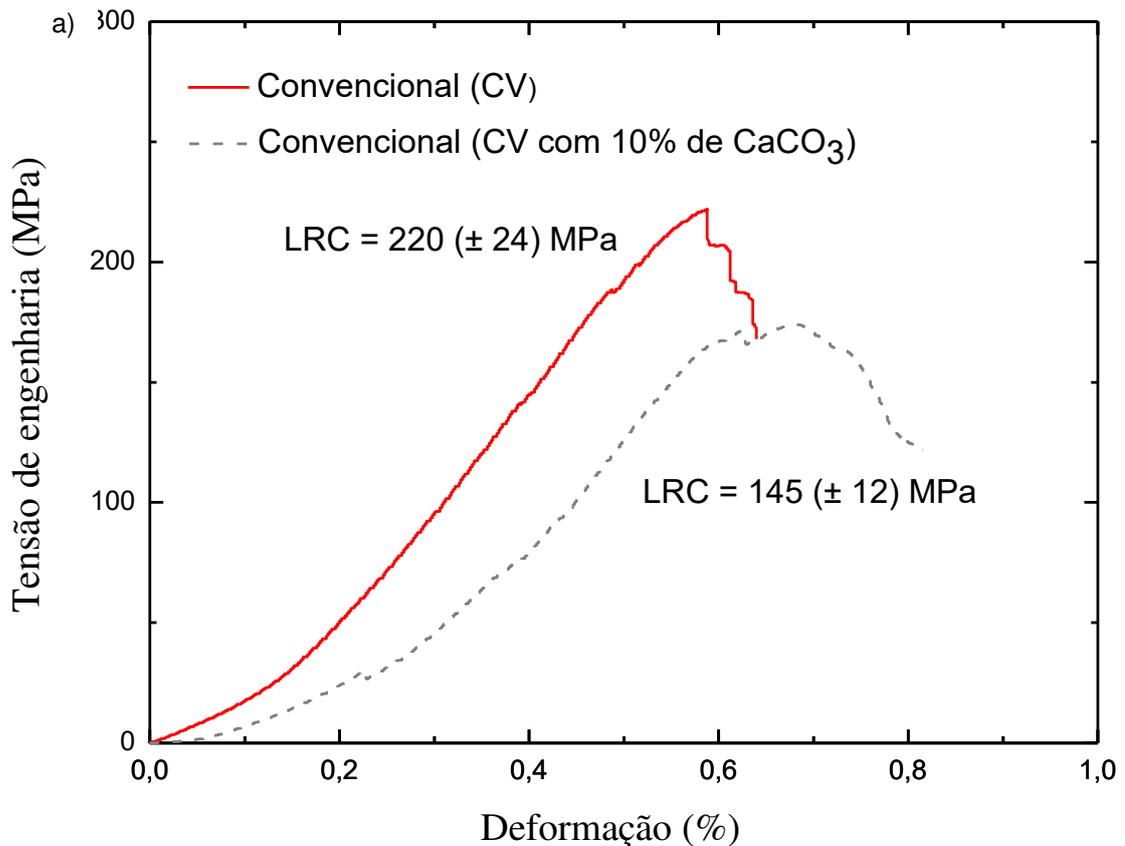


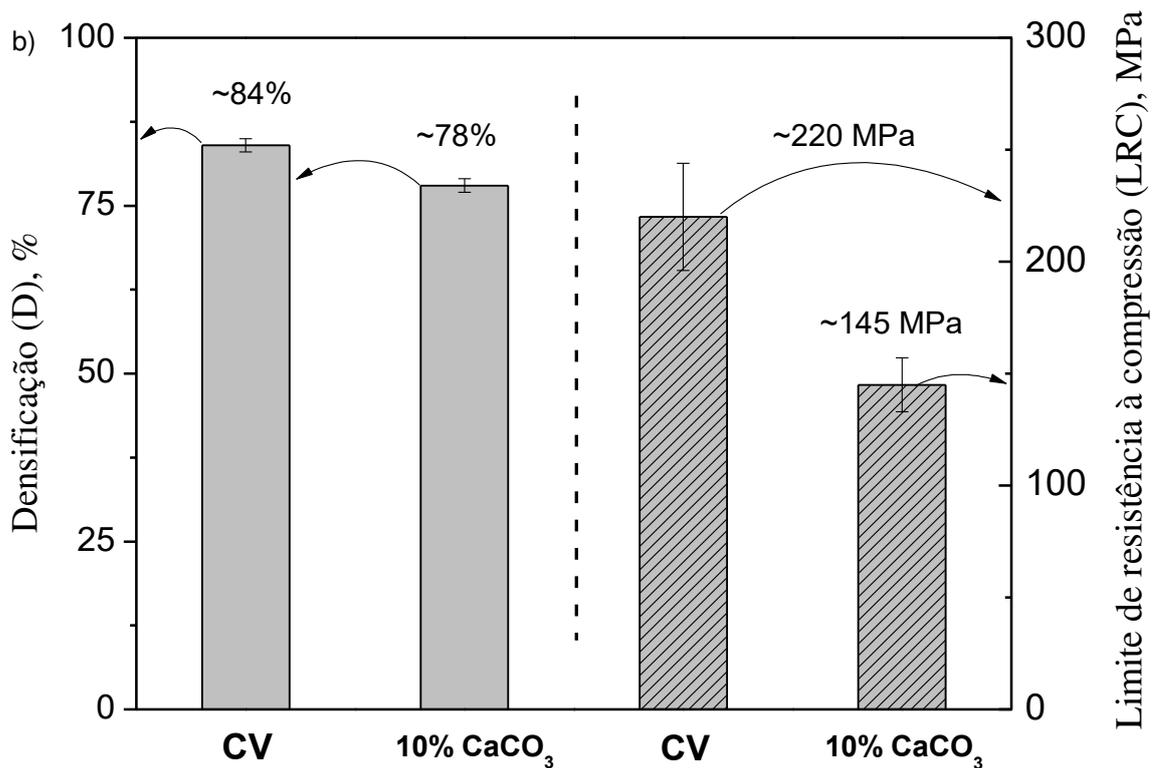
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 38 (a) é apresentado os valores obtidos para o ensaio de compressão. Com tais dados, foi possível observar que a amostra sem dopante atingiu o limite de resistência à compressão em torno de 220 (± 24) MPa, sendo aproximadamente três vezes maior que o valor obtido sem o fluxo de gás argônio, que foi de 75 (± 12) MPa. Enquanto, o limite de resistência à compressão da amostra com 10% de CaCO_3 foi de 145 (± 15) MPa, que também é superior aos valores obtidos com o tratamento térmico sem o gás argônio pelo aquecimento CV.

Sendo assim, a densificação do material influenciou diretamente nas propriedades mecânicas das amostras sinterizada como pode ser visto na Figura 38 (b), que mostra a correlação entre a densificação e os resultados de LRC para as amostras tratadas.

Figura 38 - (a) Curvas de tensão de engenharia x deformação dos ensaios de compressão das amostras de Ti_3SiC_2 . (b) densificação e limite de resistência à compressão em função das amostras com e sem dopante.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os dados obtidos, notou-se que a deformação e a formação de faixas de cisalhamento se assemelham em relação aos comportamentos obtidos anteriormente, como material da família MAX (PAN; SATO; WATANABE, 2001; SUN et al., 2005). Outro ponto observado, foi a influência do fluxo do gás argônio, que favoreceu a densificação em ambas as amostras, principalmente para a amostra com dopante, no qual tinha o valor de $2,82 (\pm 0,01) \text{ g/cm}^3$, o que representava somente 66% de densificação. Indicando aprimoramento de 12% em relação ao processamento do material. Portanto, fica claro que por meio do fluxo de argônio, foi possível retirar do sistema gases indesejados como CO_2 , que proporcionou as amostras com melhorias na densificação e nas propriedades mecânicas do composto.

5 CONCLUSÕES

Esse trabalho apresentou a influência do aquecimento por micro-ondas na cinética de formação da fase Ti_3SiC_2 . Os resultados demonstraram a possibilidade de obter mais de 90% de fração volumétrica, sendo compatível com os outros métodos de manufatura. Conjuntamente, pode-se afirmar que o Al atua como agente aditivo na formação do composto Ti_3SiC_2 . Além disto, ficou evidente a superioridade da rota via micro-ondas em relação à via convencional, pois as amostras feitas por micro-ondas apresentaram 92% de densificação, enquanto para o convencional foi em torno de 77%. Além de apresentar partículas mais finas e melhorar as propriedades mecânicas do material como mostrou os ensaios de dureza e de compressão.

Os resultados dos ensaios de dureza apresentaram valores expressivos da ordem de 8,1 GPa para o micro-ondas, valor duas vezes maior que o convencional (4,3 GPa), que também são superiores aos reportados em literatura. E no ensaio de compressão, os valores da amostra sinterizada via micro-ondas se manteve superior ao convencional, onde o limite de ruptura do material feito pela sinterização por micro-ondas foi de aproximadamente 241 MPa, isso corresponde a quase duas vezes o valor do obtido pelo método convencional. Desta forma, todos os resultados reforçam a ideia que o tratamento térmico por micro-ondas tem se demonstrado o mais adequado para produção do Ti_3SiC_2 , devido as suas vantagens em comparação ao convencional em todos os aspectos.

Outro ponto importante a se ressaltar, foi a dopagem do $CaCO_3$ não ter afetado a formação do material como demonstraram as análises de difratometria de raios X. Porém, o $CaCO_3$ influenciou no aumento da porosidade nas amostras, como foi mostrado através das imagens obtidas pelo MEV. No entanto, por meio do fluxo de gás argônio no aquecimento via convencional houve aumento da densificação, chegando em valores próximos de 78% com uso do $CaCO_3$, o que proporcionou valor de aproximadamente 145 MPa para o limite de resistência à compressão da amostra com 10% de $CaCO_3$.

Logo, os resultados obtidos apresentaram melhorias consideráveis quando tratadas por meio de aquecimento via micro-ondas, mostrando-se uma rota alternativa para a produção o composto Ti_3SiC_2 .

Perspectivas futuras

Com os bons resultados obtidos para as propriedades mecânicas do TSC com a adição do CaCO_3 via convencional, foi considerada a possibilidade de explorar o compósito $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{CaCO}_3$ pelo processamento via micro-ondas, entretanto resultados preliminares foram muito abaixo do esperado. Sendo assim, uma possível rota alternativa a ser explorada é produzir o compósito $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{CaO}$ pelo processamento via micro-ondas. Esta rota ao longo do estudo foi evitada devido a necessidade de produzir o CaO , além do CaO ser instável, problemas estes que eram evitados com a dopagem do CaCO_3 . Logo, mesmo sem resultados prévios, o processamento apresenta alto potencial para ser realizado em estudos futuros, podendo melhorar as propriedades mecânicas do material, que por sua vez, pode aumentar e diversificar as opções possíveis de aplicações para o compósito.

6 REFERÊNCIAS

ABU, M. J.; MOHAMED, J. J.; AHMAD, Z. A. Effect of Excess Silicon on the Formation of Ti_3SiC_2 Using Free Ti/Si/C Powders Synthesized via Arc Melting. **International Scholarly Research Network Ceramics**, v. 2012, p. 1–11, 2012.

AGRAWAL, D. Microwave sintering of ceramics, composites and metal powders. In: FANG, Z. Z. (Ed.). **Sintering of Advanced Materials**. Cambridge UK. **Woodhead Publishing Limited**, p. 220–248, 2010.

ALIBABA GROUP. -. Alibaba - A maior plataforma de negócios B2B online do mundo. 2018. Disponível em: <<https://portuguese.alibaba.com/>>. Acesso em: 10 set. 2018.

ASM ALLOY PHASE DIAGRAMS CENTER, P. VILLARS, EDITOR-INCHIEF; H. OKAMOTO AND K. CENZUAL, SECTION EDITORS; Disponível em:<<http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd>> **ASM International**, Materials Park, OH, USA, 2006-2015. Acesso em: 27 set 2017.

BARSOUM, M.; EL-RAGHY, T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. **American Scientist**, v. 89, n. 4, p. 334, 2001.

BARSOUM, M. W. The $Mn+1 AX_n$ Phases : A New Class of Solids. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 28, p. 201–281, 2000.

BARSOUM, M. W. MAX Phases. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. v. 44

BARSOUM, M. W.; EL-RAGHY, T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . **Journal of American Ceramic Society**, 1996.

BASU, B.; BALANI, K. Toughness and Tribological Properties of MAX Phases. **Advanced Structural Ceramics**, p. 234–255, 2011.

BLAIS, C. Atmosphere sintering. In: FANG, Z. Z. (Ed.). **Sintering of Advanced Materials**. Cambridge UK. Woodhead Publishing Limited. p. 165–188, 2010.

CHENG, J.; AGRAWAL, D.; ZHANG, Y.; ROY, R. Microwave sintering of transparent alumina. **Materials Letters**, v. 56, n. 4, p. 587–592, 2002.

DAM-JOHANSEN, K.; ØSTERGAARD, K. High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone-I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 3, p. 827–837, 1991.

DAS, S.; MUKHOPADHYAY, A. K.; DATTA, S.; BASU, D. Prospects of microwave processing an overview. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 7, p. 943–956, 2008.

DERVOS, C. T.; MERGOS, J. A.; IOSIFIDES, A. A. Characterization of insulating particles by dielectric spectroscopy: Case study for CaCO₃ powders. **Materials Letters**, v. 59, n. 22, p. 2842–2849, 2005.

EKLUND, P.; BECKERS, M.; JANSSON, U.; HÖGBERG, H.; HULTMAN, L. The Mn + 1AX_n phases: Materials science and thin-film processing. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 8, p. 1851–1878, 2010.

EL-RAGHY, T.; ZAVALIANGOS, A.; BARSOUM, M. W.; KALIDINDI, S. R. Damage mechanisms around hardness indentation in Ti₃SiC₂. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, n. 2, p. 513–516, 1997.

GAO, N. F.; LI, J. T.; ZHANG, D.; MIYAMOTO, Y. Rapid synthesis of dense Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2365–2370, 2002.

GOPI, S.; SUBRAMANIAN, V. K.; PALANISAMY, K. Aragonite-calcite-vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO₃ in the presence of DTPA. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 5, p. 1906–1912, 2013.

GOTO, T.; HIRAI, T. Chemically vapor deposited Ti₃SiC₂. **Materials Research Bulletin**, v. 22, n. 9, p. 1195–1201, 1987.

JEITSCHKO, W.; NOWOTNY, H. Die Kristallstruktur von Ti₃SiC₂ - ein neuer Komplexearbid-Typ. **Monatshefte für Chemie**, v. 98, n. 2, p. 329–337, 1967.

KAMHI, S. R. On the structure of vaterite CaCO_3 . **Acta Crystallographica**, v. 16, n. 8, p. 770–772, 1963.

KONOPLYUK, S.; ABE, T.; UCHIMOTO, T.; TAKAGI, T. $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ composites prepared by PDS. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 3409–3413, 2005.

KRAUSS, Werner; NOLZE, Gert. **Powder Cell for Windows**: Powder diffracton. Version 2.3. Berlin: Federal Institute For Materials Research And Testing (BAM), 2000. Disponível em: <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/powdcell/Powder_Cell/pcw23.exe>. Acesso em: 25 maio 2015.

LI, F.; ZHANG, H.; WANG, Q.; QU, D.; ZHOU, T.; KIM, B.; SAKKA, Y.; HU, C.; HUANG, Q. Microwave Sintering of $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 9, p. 2731–2735, 2014b.

LI, H.; PENG, L. M.; GONG, M.; ZHAO, J. H.; HE, L. H.; GUO, C. Y. Preparation and characterization of Ti_3SiC_2 powder. **Ceramics International**, v. 30, n. 8, p. 2289–2294, 2004.

LI, J. F.; MATSUKI, T.; WATANABE, R. Fabrication of highly dense Ti_3SiC_2 ceramics by pressureless sintering of mechanically alloyed elemental powders. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 12, p. 2661–2666, 2003.

LI, S. B.; ZHAI, H. X.; ZHOU, Y.; ZHANG, Z. L. Synthesis of Ti_3SiC_2 powders by mechanically activated sintering of elemental powders of Ti, Si and C. **Materials Science and Engineering American**, v. 407, n. 1–2, p. 315–321, 2005.

LI, Z.; LUO, F.; HE, C.; YANG, Z.; LI, P.; HAO, Y. Improving the microwave dielectric properties of Ti_3SiC_2 powders by Al doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 618, n. 0, p. 508–511, 2015.

LI, Z.; WEI, X.; LUO, F.; ZHOU, W.; HAO, Y. Microwave dielectric properties of Ti_3SiC_2 powders synthesized by solid state reaction. **Ceramics International**, v. 40, n. 1 PART B, p. 2545–2549, 2014a.

LIANG, B. Y.; JIN, S. Z. Effect of alloying time on fabrication of $Ti_3Si(Al)C_2$ by spark plasma sintering. **Advances in Applied Ceramics**, v. 108, n. 3, p. 162–166, 2009.

LIDE, D. R.; DATA, S. R.; BOARD, E. A.; BAYSINGER, G.; CHEMISTRY, S.; LIBRARY, C. E.; BERGER, L. I.; GOLDBERG, R. N.; DIVISION, B.; KEHIAIAN, H. V.; KUCHITSU, K.; ROSENBLATT, G.; ROTH, D. L.; ZWILLINGER, D. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 86. ed. Internet Version 2006, Disponivel em: <<http://www.hbcnetbase.com>> Acesso em: 10 dez. 2017.

LIS, J.; MIYAMOTO, Y.; PAMPUCH, R.; TANIHATA, K. Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS techniques. **Materials Letters**, v. 22, n. 3–4, p. 163–168, 1995.

LIU, X.; JIANG, Y.; ZHANG, H.; YU, L.; KANG, J.; HE, Y. Porous Ti_3SiC_2 fabricated by mixed elemental powders reactive synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 4, p. 1349–1353, 2015a.

LIU, X.; ZHANG, H.; JIANG, Y.; HE, Y. Factors affecting the property of porous Ti_3SiC_2 metal ceramic fabricated through pressureless sintering. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 5, p. 1285–1290, 2015b.

LIU, X.; ZHANG, H.; JIANG, Y.; HE, Y. Characterization and application of porous Ti_3SiC_2 ceramic prepared through reactive synthesis. **Materials and Design**, v. 79, p. 94–98, 2015c.

LUO, Y.; LI, S.; PAN, W. E. I.; CHEN, J.; WANG, R. Machinable and mechanical properties of sintered Al_2O_3 - Ti_3SiC_2 composites. **Journal of Materials Science**, v. 9, p. 3137–3140, 2004.

MANOLI, F.; DALAS, E. Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of ethanol, isopropanol and diethylene glycol. **Journal of Crystal Growth**, v. 218, n. 2, p. 359–364, 2000.

MOROZKIN, A. V. Phase equilibria in the Dy-Ti-Si system at 1200 K. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 345, n. 1–2, p. 155–157, 2002.

NICKL, J. .; SCHWEITZER, K. .; LUXENBERG, P. Gasphasenabscheidung im system Ti_3SiC_2 . **Journal of the Less Common Metals**, v. 26, n. 3, p. 335–353, 1972.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1–2, p. 175–189, 2010.

PAN, W.; SATO, F.; WATANABE, R. Mechanical properties of polycrystalline Ti_3SiC_2 at ambient and elevated temperatures. **Acta Materialia**, v. 49, p. 937–945, 2001.

RACAULT, C.; LANGLAIS, F.; NASLAIN, R. Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti_3SiC_2 . **Journal Materials Science**, v. 29, p. 3384–3392, 1994.

RADOVIC, M.; BARSOUM, M. W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 92, n. 3, p. 20–27, 2013.

RAHAMAN, M. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. New York: CRC Press, 2003.

RASBAND, Wayne.S. ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 2016. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>, Acesso em: 12 mar 2018.

RIETVELD, H. M. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M_3UO_6 . **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 4, p. 508–513, 1966.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

RYBAKOV, K. I.; OLEVSKY, E. A.; KRIKUN, E. V. Microwave sintering: Fundamentals and modeling. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 4, p. 1003–1020, 2013.

SATO, K.; MISHRA, M.; HIRANO, H.; HU, C.; SAKKA, Y. Pressureless sintering and reaction mechanisms of Ti_3SiC_2 ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 5, p. 1407–1412, 2014.

SCHÜLER, T.; TREMEL, W. Versatile wet-chemical synthesis of non-agglomerated CaCO_3 vaterite nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 47, n. 18, p. 5208, 2011.

SUN, Z. M. Progress in research and development on MAX phases- a family of layered ternary compounds. **International Materials Reviews**, v. 56, n. 3, p. 143–166, 2011.

SUN, Z. M.; HASHIMOTO, H.; ZHANG, Z. F.; YANG, S. L.; TADA, S. Synthesis and Characterization of a Metallic Ceramic Material – Ti_3SiC_2 . **Materials Transactions**, v. 47, n. 1, p. 170–174, 2006.

SUN, Z. M.; MURUGAIAH, A.; ZHEN, T.; ZHOU, A.; BARSOUM, M. W. Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2 . **Acta Materialia**, v. 53, n. 16, p. 4359–4366, 2005.

SUN, Z.; YANG, S.; HASHIMOTO, H. Effect of Al on the synthesis of Ti_3SiC_2 by reactively sintering Ti-SiC-C powder mixtures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1–2, p. 321–325, 2007.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.

TONG, X.; OKANO, T.; ISEKI, T.; YANO, T. Synthesis and high temperature mechanical properties of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ composite. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 3087–3090, 1995.

VELASCO, B.; GORDO, E.; HU, L.; RADOVIC, M.; TSIPAS, S. A. Influence of porosity on elastic properties of Ti_2AlC and Ti_3SiC_2 MAX phase foams. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 764, p. 24–35, 2018.

WANG, Q.; HU, C.; HUANG, Q.; CAI, S.; SAKKA, Y.; GRASSO, S. Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 by microwave sintering. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 11, n. 5, p. 911–918, 2013.

YONGMING, L.; WEI, P.; SHUQIN, L.; JIAN, C.; RUIGANG, W.; JIANQIANG, L. Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 polycrystals by hot-pressing of the elemental powders. **Materials Letters**, v. 52, n. 4–5, p. 245–247, 2002.

YUE, Z.; YANG, L.; GONG, J.; GAO, J. Synthesis and Comparison of Two cBN Composites with Starting Ternary Carbide Binders. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, n. 5, p. 2124–2130, 2018.

ZHANG, H. B.; BAO, Y. W.; ZHOU, Y. C. Current status in layered ternary carbide Ti_3SiC_2 , a review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 25, n. 1, p. 1–38, 2009.

ZHOU, C. L.; NGAI, T. W. L.; LU, L.; LI, Y. Y. Fabrication and characterization of pure porous Ti_3SiC_2 with controlled porosity and pore features. **Materials Letters**, v. 131, p. 280–283, 2014.

ZHOU, Y.; SUN, Z. Electronic structure and bonding properties in layered ternary carbide Ti_3SiC_2 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, p. 457–462, 2000.

ZHOU, Y.; SUN, Z. Micro-scale plastic deformation of polycrystalline Ti_3SiC_2 under room-temperature compression. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1007–1011, 2001.

ZOU, Y.; SUN, Z.; TADA, S.; HASHIMOTO, H. Effect of Al addition on low-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1–2, p. 579–584, 2008.