

Moagem de pós de carbeto de silício em moinho planetário

(Planetary milling of silicon carbide powders)

M. A. P. dos Santos¹, C. A. Costa²

¹Grupo de Materiais, Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM, R. Ipirú s/n, Ilha do Governador
Rio de Janeiro, RJ 21931-090

²Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE - UFRJ, CP 68505
Rio de Janeiro, RJ 21945-970

Resumo

Pó de alfa carbeto de silício (α -SiC) foi cominuído em moinho planetário durante os períodos de tempo de ½, 2, 4 e 6 h. A velocidade de rotação foi de 300 rpm, o meio de moagem foi álcool isopropílico e os corpos moedores foram esferas de zircônia estabilizada com céria. Os pós cominuídos foram caracterizados quanto ao tamanho e distribuição de tamanho de partícula, a composição química, as fases cristalinas e a morfologia. Observou-se uma grande redução no tamanho de partículas, que passaram de micrométricas para submicrométricas e até nanométricas, alteração da distribuição das mesmas de bimodal para unimodal, e a geração de aditivção secundária causada pelo meio de moagem.

Palavras-chave: moagem, nanopós, SiC, aditivção secundária.

Abstract

Alpha silicon carbide (α -SiC) powder was comminuted in planetary mill during ½, 2, 4 and 6 h. The rotation speed was 300 rpm, the medium of milling was isopropyl alcohol and the grinding bodies were spheres of ceria-stabilized zirconia. The milling powders were characterized concerning the size and particle size distribution, the chemical composition, the crystalline phases, and morphology. A large reduction of the particle size, that had changed from micrometrics to submicrometrics and even nanometrics, a change of their distribution from bimodal to unimodal, and the generation of secondary aditivtion caused by medium of milling were observed.

Keywords: milling, nanopowders, SiC, secondary activation.

INTRODUÇÃO

As propriedades de um produto cerâmico são dependentes das matérias primas utilizadas, do método empregado no processamento do corpo a verde, do tipo e das condições de sinterização. As matérias-primas altamente covalentes, como carbeto e nitreto, possuem sinterabilidade inerentemente baixa, decorrente da alta energia da ligação atômica. Uma das maneiras mais eficientes de se aumentar a sinterabilidade é por meio da redução do tamanho de partícula, cujos efeitos terão forte influência sobre as demais etapas do processamento e nas propriedades finais do material [1, 2].

Uma grande variedade de métodos físicos, químicos e mecânicos são disponíveis para a preparação de pós finos e ultrafinos [3]. Os métodos mecânicos que produzem pós submicrométricos e nanométricos são comumente classificados de moagem de alta energia e alguns equipamentos típicos empregados são moinho a jato, planetário e atritor. Esses processos têm sido utilizados tanto em escala laboratorial como industrial [3, 4].

Resumidamente, o processo de moagem a jato ocorre através da colisão entre partículas impulsionadas por um jato de gás sob alta pressão. Este se dá a seco, a contaminação é nula, baixo níveis de desgaste do equipamento e de ruído, sendo estas as grandes vantagens do processo. Todavia, a perda de produto é elevada, necessita de um sistema classificação de alta qualidade, o custo do equipamento é elevado e problemas de reaglomeração devido a cargas eletrostáticas estão sempre presentes [4-7]. Já a moagem, tanto em moinho planetário como em atritor, ocorre através do choque mecânico entre os corpos moedores e as partículas. Normalmente o processo se dá em meio úmido, possui elevado desgaste do equipamento e o grau de contaminação é bastante dependente do meio de moagem empregado, isto é, quando mais próxima de uma condição autógena, menor a contaminação. A perda de material é pequena e o custo do equipamento é significamente menor, especialmente quando comparada com a moagem a jato, a homogeneização é muito boa e partículas com elevada área superficial são facilmente geradas em um tempo muito curto [8-11].

Estudos de moagem de carbeto de silício utilizando moinho a jato, planetário e atritor não são encontrados com facilidade na literatura aberta. Dados do ISI webofscience mostraram a publicação de aproximadamente 300 artigos desde 1960 sobre moagem de alta energia, mas apenas um envolvendo carbeto de silício. Desta forma, há uma lacuna a ser preenchida no que toca a moagem de SiC utilizando moagem de alta energia. E, no sentido de suprir esta lacuna, realizou-se este trabalho em moinho planetário cujos parâmetros envolvidos foram a influência do tempo de moagem sobre a distribuição, tamanho, morfologia e contaminação dos pós moídos. O resultado final mostra que o processo gera pós submicrométricos com estreita distribuição de tamanho de partícula, além de possuírem elevada sinterabilidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se como matéria prima o carbeto de silício SiC-1000 (Alcoa Alumínio S.A., Brasil). A caracterização do pó mostrou que o mesmo apresenta fase cristalina alfa (α -SiC), densidade 3,211 g/cm³ e distribuição bimodal de tamanho de partícula, sendo os valores de d_{99} e d_{50} iguais a 14,22 e 1,77 μ m, respectivamente, enquanto a composição química é mostrada na Tabela I [12].

O processo de moagem foi realizado em moinho planetário (modelo PM-4, Retsch). Os jarros utilizados na moagem foram fabricados especialmente para suportar os elevados desgastes do processo e moer quantidades de material superiores a 100 g por jarro. Eles foram confeccionados em aço inoxidável, com 10 cm de diâmetro interno, capacidade de 500 mL, e revestidos internamente com carbeto de tungstênio (WC-Co) pelo processo HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). As condições de moagem foram: velocidade de rotação de 300 rpm, álcool isopropílico P.A, corpos moedores de zircônia estabilizada com céria (80% ZrO₂ + 20% CeO₂ - Zirconox®, Netzsch), cuja faixa granulométrica variou de 0,7 a 1,2 mm de diâmetro, densidade 6,1 g/cm³, e dureza Vickers 1200 kgf/mm².

Os jarros de moagem foram preenchidos pela metade (250 mL) e cerca de 60% deste volume (150 mL) foram preenchidos pelos corpos moedores, enquanto os 40%

restantes (100 mL) foram compostos pela polpa, na seguinte proporção: 100 g de SiC e álcool isopropílico em volume suficiente para cobrir o pó de SiC e os corpos moedores.

Os tempos de moagem foram de ½, 2, 4 e 6 h. Após as moagens, os pós foram colocados em bandejas pirex®, secos em estufa a 70 °C por 24 h e em seguida desaglomerados em gral de ágata.

A caracterização dos pós moídos, com respeito à distribuição e tamanho médio de partícula, foi feita em equipamento MAF 5001 (Malvern Mastersizer Micro Plus), que tem capacidade de medir partículas nas faixas de 0,05 até 500 μ m. A área superficial específica foi medida pela técnica de fisorção (Gemini III 2375, Micromeritics), enquanto a determinação da composição química foi feita com espectrômetro de fluorescência de raios X (Philips PW 2400 com tubo de Rh) e difração de raios X (Siemens modelo D 5005). A morfologia das partículas foi observada com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura (Leica Stereoscan, modelo S 440).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A obtenção de elevada densidade em materiais cerâmicos tem como um dos principais requisitos que os pós de partida sejam finos (pequeno tamanho de partícula) e possuam estreita distribuição granulométrica. Quando processos de moagem de alta energia são empregados para este fim, deve-se atentar para o grau de contaminação introduzido pelo mesmo, o qual normalmente é função do meio e do tempo de moagem [13]. A relação entre estes três itens será mostrada abaixo para o presente estudo da moagem do carbeto de silício.

A influência do tempo de moagem sobre a redução do tamanho médio (d_{50}) de partícula do α -SiC pode ser observada na Tabela II, frisando que as condições de moagem foram constantes: velocidade 300 rpm, corpos moedores de ZrO₂:CeO₂ e meio de moagem álcool isopropílico P.A.. Observa-se que 50% das partículas atingem rapidamente um limite de saturação de aproximadamente 0,4 μ m. Estes dados indicam que o processo usado foi extremamente eficiente em reduzir o tamanho de partícula em curtos espaços de tempo de moagem e que tempos mais longos

Tabela I – Composição química do pó como recebido [12].
[Table I – Chemical composition of the as received powder].

Composição	peso %
SiC	98,71
Si+SiO ₂	0,60
Fe	0,30
Al	0,19
Carbono Livre (CL)	0,20
S, Ca, Ti, V, Ni, Cu e Zr	Traço

Tabela II - Tamanho médio de partícula (d_{50}) em função do tempo de moagem em álcool isopropílico.

[Table II - Average particle size (d_{50}) as a function of the milling time in isopropyl alcohol.]

Tempo de Moagem (h)	Tamanho de Partícula d_{50} (μ m)
Original (0)	1,77
½	0,41
2	0,38
4	0,36
6	0,36

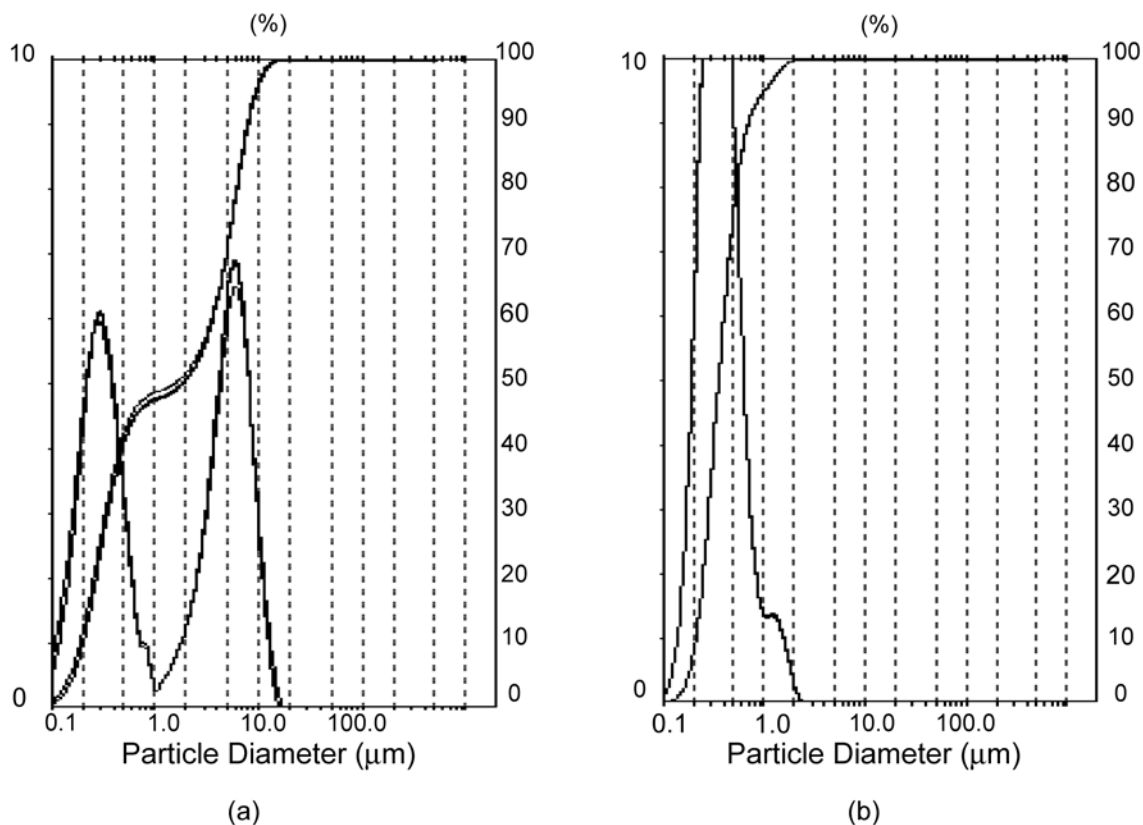


Figura 1: Distribuição bimodal do pó de SiC como recebido (a) e distribuição unimodal do pó de SiC cominuído por 6 h (b).
 [Figure 1: Bimodal distribution of the as-received SiC powder (a) and unimodal distribution of the SiC powder after milling for 6 h (b).]

estão associados, majoritariamente, a quebra de partículas grosseiras. Para fins comparativos, valores típicos de d_{50} de pós de SiC comercialmente disponíveis no mercado estão na faixa 3,0 a 1,8 μm [4, 12], o que torna o material moído propício para sinterização. Variações no meio de moagem, como já usado [13], velocidade de rotação e/ou dimensão dos corpos moedores podem melhorar o processo, mas estudos confirmativos precisam ser feitos.

Com respeito a distribuição do tamanho de partícula, observou-se que o pó como recebido e os cominuídos por 1/2, 2 e 4 h apresentaram comportamento bimodal, enquanto o cominuído por 6 h mostrou comportamento unimodal, conforme exemplificado na Fig. 1. O pó como recebido (Fig. 1a) possui os dois picos da distribuição centrados em 0,2 e 5 μm , enquanto o pó moído por 6 h (Fig. 1b) teve seu único pico centrado em 0,2 μm . Os gráficos de distribuição de tamanho de partícula para os vários tempos de moagem confirmam que a redução do tamanho das partículas se dá unicamente pela quebra das partículas maiores, uma vez que o pico de 0,2 μm mantém-se fixo em todos eles. Este valor sugere que há um limite abaixo do qual não é mais possível reduzir o tamanho das partículas com as condições de moagem usadas.

O processo de moagem empregado neste trabalho mostrou-se altamente eficiente em produzir partículas

submicrométricas e até nanométricas. Contudo, faz-se necessário verificar se a redução de tamanho de partícula foi acompanhada pela introdução de outros compostos/

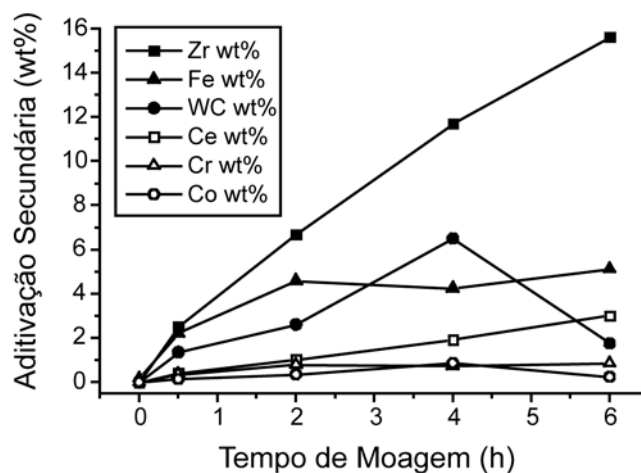


Figura 2: Quantificação dos elementos introduzidos pelo processo de moagem em função do tempo moagem do α -SiC. Técnica: fluorescência de raios X.

[Figure 2: The quantification of the elements introduced by the milling process as a function of the milling time for α -SiC. X-ray fluorescence technique.]

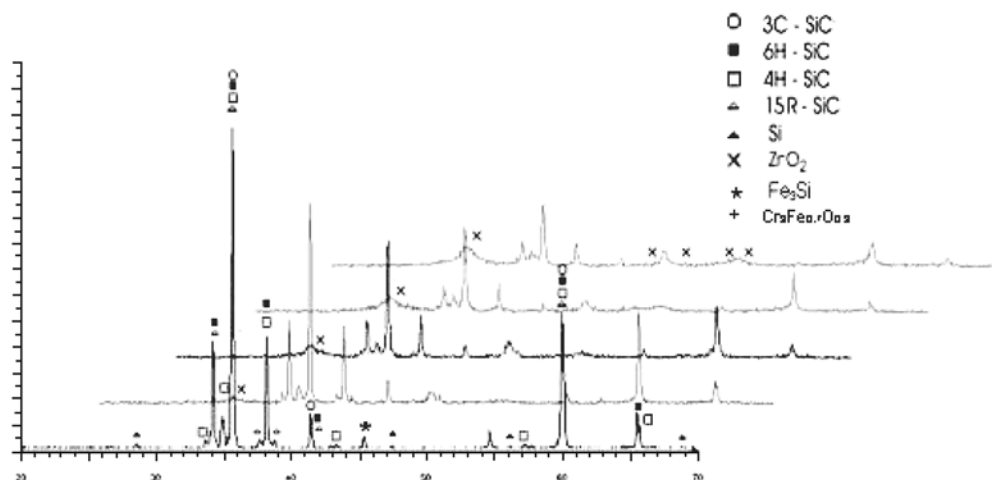


Figura 3: Difratomogramas do pó de SiC como recebido e resultantes de todos os tempos de moagem. O primeiro difratograma corresponde ao pó como recebido, o segundo ao pó moído por 1/2 h e os demais, em ordem consecutiva, aos tempos de moagem de 2, 4 e 6 h. [Figure 3: X-ray diffraction patterns of the as-received SiC powders and from all the milling times, in consecutive order.]

elementos provenientes da elevada abrasividade do processo de moagem. Para tal fim, utilizou-se a combinação das técnicas de fluorescência e de difração de raios X, pois identificam elementos químicos e fases cristalinas, respectivamente. A caracterização por fluorescência de raios X (Fig. 2) mostrou que houve elevada aditivção secundária em relação ao SiC. O termo aditivção secundária será usado ao invés de contaminação, visto que esta não prejudicou a sinterização [12] e melhorou a tenacidade à fratura do material sinterizado [14].

A maior aditivção foi de ZrO_2 , que aumentou continuamente com o tempo de moagem, atingindo valores da ordem de 15% em peso para o tempo de 6 h. Em seguida, o Fe, teve seu valor elevado para aproximadamente 5% em peso após 2 h de moagem e, doravante, se manteve praticamente constante. O teor de WC aumentou de forma descontínua até 6,5% em peso para 4 h de moagem e, posteriormente, teve seu valor reduzido para 2% em peso. Outros compostos que aditivaram as amostras foram o CeO_2 , Co e Cr, como era de se esperar, visto que esses elementos já faziam parte das esferas de moagem (80% ZrO_2 + 20% CeO_2), do recobrimento (WC+Co) aplicado por HVOF e do aço inox, respectivamente. As curvas de comportamento do CeO_2 , Co e Cr foram similares às observadas do elemento parente, isto é, as curvas de Zr e Ce subiram continuamente, enquanto as do WC e Co atingiram um máximo em 4 h de moagem e depois diminuíram, e as de Fe e Cr alcançaram o máximo em 2 h de moagem e permaneceram praticamente constantes.

O comportamento regular dos elementos permite a seguinte explicação: no início da moagem (até 2 h) os teores dos compostos/elementos aumentam continuamente em função do forte atrito entre as esferas de moagem, o pó, o revestimento e pequenas regiões da parede sem

revestimento, que resulta na introdução contínua de pequenos fragmentos oriundos de cada um destes locais. Para tempos superiores a 2 h, cada região necessita ser avaliada isoladamente. O contínuo aumento dos teores de ZrO_2 e CeO_2 é proveniente das esferas de moagem que por serem excessivamente finas estão sujeitas a uma maior taxa de desgaste abrasivo, devido à sua maior área superficial; todavia, estas também causam desgaste do revestimento interno (WC+Co) dos vasos de moagem. O comportamento do WC e Co sugere a existência de dois efeitos combinados, quais sejam: i) o revestimento de WC+Co passaria a ter uma camada superficial de pós muito finos de SiC ou de zircônia cominuídos e, assim, impedindo novos choques e atritos dos corpos moedores com o revestimento, e ii) observou-se que o revestimento tornava-se mais e mais polido conforme o tempo de moagem aumentava, diminuindo progressivamente a rugosidade da superfície. Com respeito a contaminação com Fe e Cr as seguintes colocações podem ser feitas: o α -SiC como recebido apresentou um percentual de Fe de 0,30 peso%, porém sua quantidade após 2 h de moagem ficou constante em aproximadamente 5%. Provavelmente, esta enorme contaminação pode ser devida a pequenas fendas que não foram completamente revestidas com WC+Co durante a aplicação com HVOF. Neste caso, o contato do pó, extremamente abrasivo, com o aço inoxidável macio, resultaria na contaminação tanto pelo Fe como pelo Cr. Coincidentemente, ambos os elementos apresentam comportamento idênticos durante a moagem, isto é, elevam os seus teores até 2 h e depois permanecem constantes, possivelmente, devido a deposição de uma camada protetora superficial de SiC, tal como proposto para o revestimento.

A análise de difração de raios X do pó como recebido e dos cominuídos estão mostrados na Fig. 3. Observa-se que o pó recebido apresenta os picos correspondentes aos polítipos

3C, 6H, 4H e 15R, típicos do α -SiC [15]. Conforme o pó foi cominuído até 6 h, observa-se gradativo aumento da intensidade dos picos de ZrO_2 desde $\frac{1}{2}$ até 6 h de moagem, tal como observado na análise de fluorescência. Além disso, foram identificados picos referentes ao Fe, cujo teor em peso no pó como recebido é de 0,30%. Percebe-se também que as intensidades dos picos de SiC diminuem com o tempo de moagem, o que sugere, que a porção de partículas maiores, responsáveis por picos finos e mais altos [12], é cada vez menor. Este tipo de observação foi mais nítida para os tempos de moagem de 4 e 6 h, quando as partículas analisadas possuem dimensões submicrométricas e nanométricas. Estes dados indicam que o efeito de aglomeração de partículas finas, pode estar acontecendo, uma vez que tanto a diminuição da intensidade como a abertura dos picos de raios X estão correlacionados com dimensões nanométricas [16-19].

Tão importante quanto à redução do tamanho de partícula é observar se houve alteração da geometria das mesmas. Neste sentido, análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada nos pós após os tempos de moagem. As Figs. 4 e 5 mostram o pó como recebido e o moído por 6 h, respectivamente. Na Fig. 4, observam-se partículas não esféricas, várias faces marcadas por arestas vivas e não há aglomeração, enquanto a Fig. 5, com o mesmo aumento da Fig. 4, mostra a grande redução sofrida pelas mesmas e a formação de aglomerados. Na observação com maior aumento, do pó moído por 6 h (Fig. 6), notou-se que as partículas passaram a ter uma morfologia bem mais arredondada, além da constatação da presença de ZrO_2 nas mesmas, identificadas como partículas de cor clara (branca).

Os dados acima mostraram que a cominuição em moinho planetário foi muito eficiente em reduzir as partículas de carbeto de silício em curto espaço de tempo, apesar da

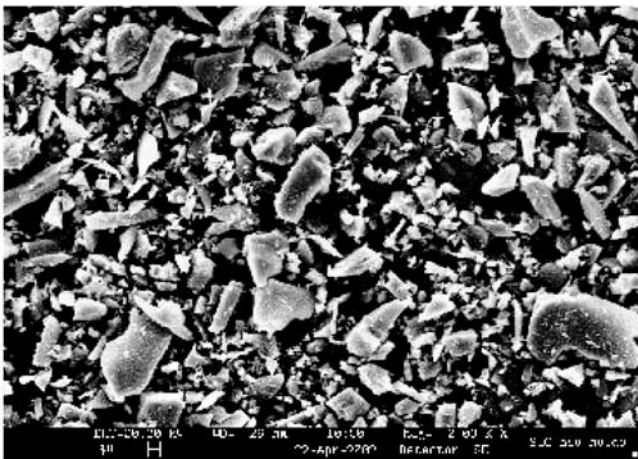


Figura 4: Fotomicrografia do α -SiC como recebido. O tamanho médio de partícula (d_{50}) é $1,77 \mu m$. Notam-se partículas não esféricas e várias faces marcadas por arestas vivas. Aumento de 2k X.

[Figure 4: SEM photomicrograph of the as-received α -SiC powder. The average particle size (d_{50}) was $1.77 \mu m$ and morphology showed marked sharp edges.]

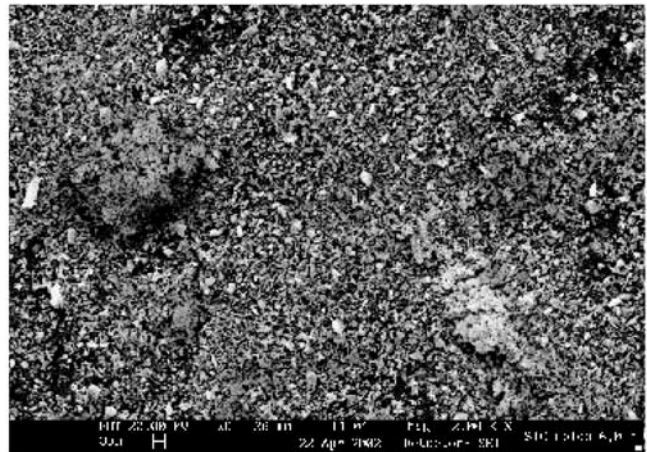


Figura 5: Pó α -SiC resultante de 6 h de moagem, com tamanho médio de partícula $0,38 \mu m$ e aspecto bastante aglomerado. Aumento de 2k X.

[Figure 5: SEM photomicrograph of α -SiC powder milled for 6 h in planetary mill, showing an average particle size of $0.38 \mu m$ and in a very agglomerated form.]

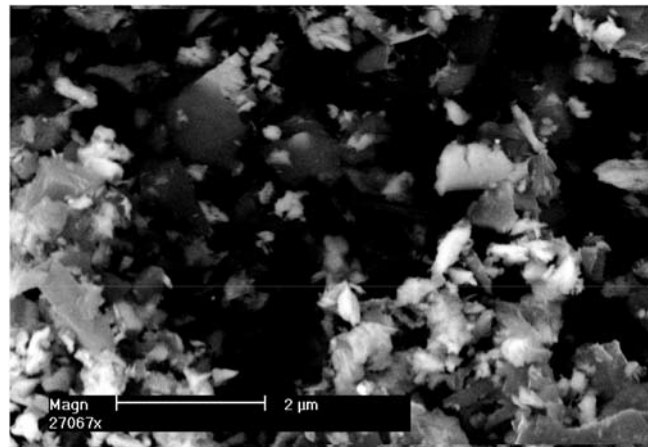


Figura 6: Magnificação da Fig. 5, mostrando que o pó possui partículas bem arredondadas, sem arestas vivas. As partículas brancas foram caracterizadas como ZrO_2 . Aumento de 2k X.

[Figure 6: Higher magnification of Fig. 5, showing very agglomerated particles, with rounded off edges. The white particles were characterized as ZrO_2 .]

contaminação secundária introduzida. Na análise de tamanho de partícula, considerou-se a presença única de SiC, mas cabe ressaltar a presença de partículas provenientes da aditivação secundária nesta análise, as quais devem ter a mesma ordem de grandeza ou serem ainda menores. Esta constatação pode ser tirada pelo fato da distribuição de partículas ter ocorrido de forma a torná-la unimodal e centrada nas partículas menores (com tamanho de $0,2 \mu m$). A separação do SiC dos demais elementos, sob a pura ótica de análise de moagem, a qual pode ser feita através de decantação, seria muito interessante para que a eficiência do processo pudesse ser

avaliada com parâmetros reais.

Do ponto de vista de efeito da alteração química sobre a sinterabilidade do SiC, cabe citar que a presença de aditivos pode beneficiar o processo de sinterização, sendo o caso mais típico a adição de carbono e boro na sinterização do SiC [20-22] e de ZrO₂ melhorando a sinterabilidade do B₄C através da formação de ZrB [23]. Como os trabalhos termodinâmicos de Negita [24] colocam a ZrO₂ próximo ao campo de sinterabilidade do SiC e como não foi encontrado na literatura situação similar a esta, procedeu-se os estudos de sinterabilidade e tenacidade à fratura dos presentes materiais. Os resultados mostraram que a aditivção secundária não prejudicou a sinterização e foi benéfica com a tenacidade à fratura, pois materiais com densidade de 99% e K_{IC} de 5,5 MPa.m^{1/2} foram obtidos [12, 14].

CONCLUSÃO

A moagem de SiC em moinho planetário, utilizando-se álcool isopropílico, resultou em grande e rápida redução do tamanho de partícula, com d₅₀ de 0,4 µm em apenas 30 min de moagem. Paralelamente, teores de ZrO₂, CeO₂ e Fe aumentam continuamente com o tempo de moagem até 6 h, atingindo valores de até 15% para ZrO₂. Já o composto WC-Co aumentou até 4 h de moagem e, então, sofreu redução drástica. Esta queda observada no WC-Co está provavelmente associada com o polimento das paredes do vaso (redução de rugosidade) e ao estabelecimento de uma camada fina de SiC que impede novos contatos diretos entre as bolas de moagem e a parede. A substituição de esferas pesadas de ZrO₂ por esferas leves de SiC talvez altere a eficiência de moagem, mas com certeza irá reduzir a contaminação final, tornando o material mais adequado para sinterização em estado sólido.

REFERÊNCIAS

- [1] A. G. P. Silva, C. A. Júnior, “Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação”, *Cerâmica* **44**, 286 (1998).
- [2] S. T. Buljan, A. E. Pasto, H. J. Kim, “Ceramic whisker and particulate composites: properties, reliability and applications”, *Am Ceram. Soc. Bull.* **68**, 2 (1989) 387-394.
- [3] V. S. Aranachalan, R. Sundaresan, *Powder Metallurgy*, pp.139-192, in *Processing of metals and alloys*, Ed. R. W. Cahn, Vol.151 (1991).
- [4] X.-Z. Guo, H. Yang, “Investigation of compaction and sintering behavior of SiC powder after ultra-fine treatment”, <http://www.zju.edu.cn/izus/preview/2003-B-53.doc>.
- [5] H. W. Henniscke, J. Stein, “Process of fine milling for ceramic materials”, *Mater. Sci. & Eng. A* **109** (1989) 3-7
- [6] H. Berthiaux, J. Dodds, “Modelling fine grinding in a fluidized bed opposed jet mill - Part I: batch grinding kinetics”, *Powder Technol.* **106** (1999) 78-87.
- [7] A. C. Bentham, C. C. Kwan, R. Boerefijn, M. Ghadiri, “Fluidised-bed jet mill of pharmaceutical powders”, *Powder Technol.* (2004) in press
- [8] H. Mio, J. Kano, F. Saito, K. Kaneko, “Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling”, *Mater. Sci. & Eng. A* **332** (2002) 75-80.
- [9] K. Shinohara, B. Golman, T. Uchiyama, M. Otani, “Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill”, *Powder Technol.* **103** (1999) 292-296
- [10] R. J. Rajamani, P. Songfack, B. K. Mishra, “Impact energy spectra of tumbling mills”, *Powder Technol.* **108** (2000) 116-121.
- [11] R. Hogg, A. J. Dynys, H. Cho “Fine grinding of aggregated powders”, *Powder Technol.* **122** (2002) 122-128.
- [12] M. A. P. Santos, “Processamento e sinterização de carbetos de silício nacional”, Tese de Doutorado, PEMM, COPPE, UFRJ (2003).
- [13] B. B. Matos, “Influência do meio na moagem ultrafina de carbetos de silício”, Projeto de Formatura, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ (2002).
- [14] E. S. Lima, L. P. Brandão, C. A. Costa, “Mechanical behavior of a-SiC-based nanocomposites”, II Encontro da SBPMat, Rio de Janeiro, RJ (2003).
- [15] P. E. Praes, M. M. da Silva, “Uma revisão da síntese de pós cerâmicos via alcóxidos - estudos de caso: alcóxidos de terras-raras”, *Série Tecnologia Mineral*, n. 71, CETEM/CNPQ, Rio de Janeiro (1995).
- [16] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, John Wiley and Sons, New York, (1974) pp. 643.
- [17] C. N. J. Wagner, E. N. Aqua, *Advances in X-ray analysis*, Plenum Press, New York, **7** (1964) pp. 88-96.
- [18] H. G. Jiang, M. Ruhle, E. J. Laverning, “On the applicability of the X-ray diffraction line profile analysis in extracting grain size and microstrain in nanocrystalline materials”, *J. Mater. Res.* **14**, 2 (1999) 549-559.
- [19] C. Suryanarayana, M. G. Norton, “X-ray diffraction: a practical approach”, D. L. Dorset, Plenum Press, New York, (1998) p. 207.
- [20] H.-W. Kim, Y.-H. Koh, H.-E. Kim, “Densification and mechanical properties of B₄C with Al₂O₃ as a sintering aid”, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 11 (2000) 2863-2865.
- [21] X. F. Zhang, Q. Yang, L. C. De Jonghe, “Microstructure development in hot-pressed silicon carbide : effects of aluminum, boron, and carbon additives”, *Acta Mater.* **51**, 13 (2003) 3849-3860.
- [22] Y. Zhou, H. Tanaka, S. Otani, Y. Bando, “Low temperature pressureless sintering of alpha-SiC with Al₄C₃-B₄C additions”, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 8 (1999) 1959.
- [23] G. Magnani, G. Beltrami, “Pressureless sintering and properties of alpha-SiC-B₄C composite”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, (2001). 633-638
- [24] K. Negita, “Effective sintering aids for silicon carbide ceramics: reactivities for silicon carbide with various additives”, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, (1986) 308-310. (*Rec. 22/04/2005, Ac. 26/05/2005*)