

Estudo da viabilidade de obtenção de cerâmicas de SiC por infiltração espontânea de misturas eutéticas de Y_2O_3 -AlN, Y_2O_3 - Al_2O_3 , R_2O_3 -AlN

(Study of the viability to produce SiC ceramics by Y_2O_3 -AlN, Y_2O_3 - Al_2O_3 , R_2O_3 -AlN spontaneous infiltration)

G. C. R. Garcia, S. Ribeiro

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMAR, Escola de Engenharia de Lorena - EEL
Universidade de S. Paulo, C.P. 116, Lorena, SP 12600-970
sebastião_eel@yahoo.com.br

Resumo

As cerâmicas de carbeto de silício, SiC, apresentam excelentes propriedades quando obtidas por infiltração de determinados líquidos. Na infiltração o tempo de contato entre o líquido e o SiC a temperaturas elevadas é muito curto, diminuindo a probabilidade de formação dos produtos gasosos que interferem negativamente na resistência da peça final, como ocorre na sinterização via fase líquida. O objetivo deste trabalho é mostrar uma correlação entre molhabilidade e capacidade de infiltração de alguns aditivos em compactos de SiC. Foram preparados compactos de SiC por prensagem isostática a frio e posterior pré-sinterização via fase sólida. Nesses compactos foram infiltradas misturas de Y_2O_3 -AlN, Y_2O_3 - Al_2O_3 , R_2O_3 -AlN, nas composições eutéticas, 10 °C acima da temperatura de fusão das respectivas misturas por 4, 8 e 12 min. Após infiltração, as amostras foram analisadas quanto à densidade aparente e real, fases cristalinas, microestrutura e grau de infiltração, sendo que as amostras infiltradas com Y_2O_3 -AlN apresentaram melhores resultados.

Palavras-chave: SiC, infiltração, molhabilidade.

Abstract

Silicon carbide ceramics, SiC, obtained by liquid infiltration have shown excellent properties. In infiltration process the contact time of the liquid with SiC at elevated temperature is short, decreasing the probability to form gaseous products that contribute negatively in the final product properties. This phenomenon occurs during SiC liquid phase sintering. The purpose of the present study was to investigate the correlation between wettability and infiltration tendency of some additives in SiC compacts. SiC compacts were prepared by cold isostatic pressing followed by solid phase pre-sintering. Into the compacts were introduced Y_2O_3 -AlN, Y_2O_3 - Al_2O_3 , R_2O_3 -AlN liquids with eutectic compositions at a temperature 10 °C higher than the melting point of each mixture for 4, 8 and 12 min. Before infiltration, the samples were analyzed by determining densities, crystalline phases, and degree of infiltration. The better results were presented by sample with infiltration with the Y_2O_3 -AlN mixture.

Keywords: SiC, infiltration, wettability.

INTRODUÇÃO

O carbeto de silício (SiC) é uma substância química inorgânica com massa específica 3,20 g/cm³ que apresenta duas fases cristalinas: β -SiC estável até 2000 °C e α -SiC estável até 2300 °C; acima desta temperatura decompõe-se em silício e carbono [1, 2]. Devido ao caráter covalente do SiC, suas cerâmicas só podem ser obtidas com densidades relativas altas por sinterização via fase sólida a temperaturas de 2050 a 2200 °C utilizando B ou Al e C como aditivos [2]. Sendo assim, para obter cerâmicas de SiC densas a temperaturas mais baixas, faz-se necessária a sinterização via fase líquida com o uso de aditivos, tais como óxidos, em quantidades razoavelmente grandes. Apesar dessas cerâmicas apresentarem propriedades adequadas para muitas aplicações estruturais [2-11], elas são obtidas em

temperaturas e tempos longos que produzem reações químicas gerando produtos voláteis e, conseqüentemente, provocando a formação de porosidade secundária, diminuindo sua resistência [4, 12, 13]. Uma alternativa para a produção dessas cerâmicas seria via infiltração da fase líquida em compactos de SiC utilizando tempos e temperaturas mais curtos.

A velocidade de infiltração, v , depende da relação entre as forças viscosas, capilares e hidrostáticas, representada pela equação de Poiseuille [14-19]:

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{R_D^2}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{h} \quad (A)$$

na qual dh/dt é a taxa de variação da altura do líquido em um capilar em relação ao tempo, R_D o raio médio hidrostático dos poros do compacto, η a viscosidade do líquido, h a altura

do líquido no capilar, Δp a diferença de pressão que está relacionada à tensão superficial do líquido, γ^{LV} , ao ângulo de molhamento do líquido, θ , a massa específica do líquido, ρ , à aceleração da gravidade, g , à altura do líquido no capilar e do raio médio estático dos poros, R_s , sendo representado pela seguinte equação:

$$\Delta p = \frac{2\gamma^{LV} \cos \theta}{R_s} - \rho gh \quad (B)$$

Assumindo que o raio estático é igual ao raio geométrico dos poros, constatado experimentalmente, que o raio hidrodinâmico depende também da tortuosidade dos poros e que a pressão hidrostática pode ser negligenciada nos primeiros instantes do processo de infiltração, ou seja, quando $h \ll h_{eq}$, em que h_{eq} é a altura máxima da infiltração ou altura de equilíbrio, a integração da equação (A) toma a forma da equação de Washburn, em que h fica dependente da relação $\frac{R^2_D}{R} = r$, da tensão superficial do líquido, do ângulo de molhamento, da viscosidade do líquido e do tempo, como descrita a seguir [14-18, 20, 21]:

$$h^2 = \frac{r \cos \theta}{2\eta} \cdot t \quad (C)$$

Atualmente r pode ser determinado facilmente a partir de técnicas precisas, como BET (Brunauer, Emmett e Teller) e microscopia eletrônica acompanhada por análises de imagens e θ pelo método da gota séssil [22-24]. Ainda há dificuldade na determinação de η para temperaturas superiores a 1500 °C. Diante disso, percebe-se que a previsão de alturas de infiltração pode ser feita com certa precisão, utilizando a equação (C).

A infiltração pode ser espontânea ou forçada, dependendo fortemente da capacidade de molhamento do líquido no sólido, sendo a espontânea a mais atrativa [3, 25]. A Fig. 1 ilustra um esquema para realização do teste de infiltração espontânea.

Na Fig. 1a observa-se o “modelo de infiltração indireta”, no qual a parte que fica submersa no líquido deve ser descartada, pois o estudo da infiltração requer que esse processo seja unidirecional e contínuo, o que não acontece na região da amostra que fica em contato com o líquido. Os modelos das Figs. 1b e 1c são chamados “modelos de infiltração direta”, nos quais a amostra analisada entra em contato direto com o aditivo. Foi verificado que o método (a) apresenta maior grau de infiltração, enquanto que o (c) apresenta menor grau [3, 25]. O método da infiltração indireta consome o líquido em uma menor taxa possibilitando o espalhamento dele através dos poros do compacto, além da frente de infiltração ser de baixo para cima, que permite a expulsão dos gases alojados no interior dos poros, produzindo uma microestrutura mais adequada para aplicações estruturais. Por esse método o líquido infiltra até atingir o equilíbrio, h_{eq} . Na prática, a infiltração de um líquido num compacto é normalmente medida pelo grau de infiltração, f , representado pela equação (D). Essa equação define f como a porcentagem do volume de poros original preenchido com o líquido, sendo a relação entre a massa específica da amostra infiltrada, ρ_s (g.cm⁻³), a densidade relativa do compacto a verde, d , e a massa específica do aditivo, ρ_a (g.cm⁻³) [25].

$$f = \frac{\rho_s - 3,2d}{\rho_a(1-d)} \quad (D)$$

Para infiltração de silicetos em compactos de SiC, Pan e Baptista [25] encontraram resultados de grau de infiltração da ordem de 99%, para tempo de 2 h.

O SiC infiltrado pode ser analisado quanto a densidade relativa, utilizando o método geométrico, a microestrutura, via microscopia eletrônica de varredura, MEV, a dureza e a tenacidade à fratura por indentação Vickers.

Recentemente foi realizado um estudo da evolução da infiltração pelo método indireto desses aditivos em compactos de SiC, via MEV e espectrometria de energia dispersiva, EDS [26]. Os diagramas de fase das misturas

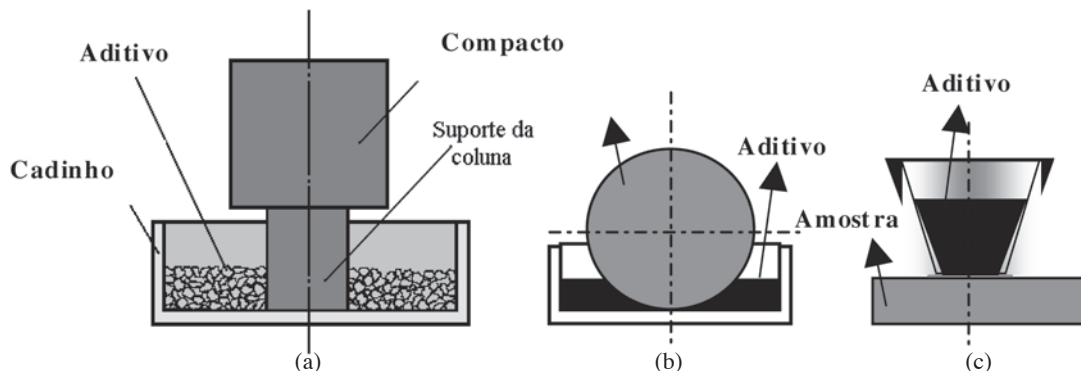


Figura 1: Esquema ilustrativo dos métodos de infiltração espontânea: (a) indireto, (b) e (c) direto [3, 25].

[Figure 1: Schematic representation of spontaneous infiltration methods: (a) indirect, (b) and (c) direct method [3, 25].]

Al_2O_3 - Y_2O_3 e AlN - Y_2O_3 são conhecidos [27, 28].

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade de obtenção de cerâmicas de SiC por infiltração espontânea de misturas eutéticas de Y_2O_3 - AlN , Y_2O_3 - Al_2O_3 , RE_2O_3 - AlN em tempos e temperaturas mais curtos em relação a sinterização via fase líquida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparados compactos de SiC puro com pressão de 200 MPa em prensa isostática. O SiC usado foi β -SiC, tipo GRADE BF-12, Hermann C. Starck. Os compactos após prensagem foram submetidos a pré-sinterização a 1500 °C por 30 min em forno de resistência de grafite, Astro, para adquirir resistência mecânica suficiente para usinagem. A Fig. 2 ilustra o compacto usinado e suas respectivas medidas.

As misturas dos pós, para a produção do líquido infiltrante, foram feitas em moinho de atrição com copo de poliéster e bolas de Si_3N_4 por 2 h a 1000 rpm em meio álcool isopropílico. Em seguida as suspensões foram secas em evaporador rotativo a 100 °C, passados em peneira (malha 45) para quebra dos aglomerados grandes e prensados na forma de pastilhas de 20 mm de diâmetro em prensa uniaxial a 30 MPa. O objetivo da prensagem dessas pastilhas é diminuir o volume a ser colocado no cadinho para fusão e posterior infiltração. O óxido de alumínio usado foi do tipo CR6 AS 250 KC, Baikalo; o óxido de ítrio do tipo GRADE C (fine), Hermann C. Starck; o nitreto de alumínio, da Hermann C. Starck; o óxido misto de terras raras (RE_2O_3)

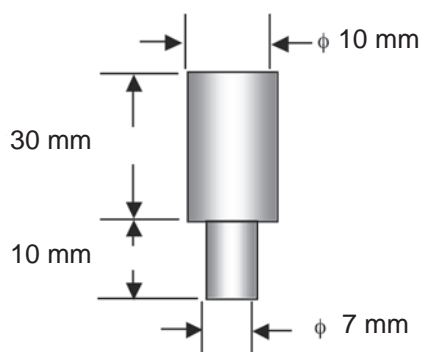


Figura 2: Compacto de SiC para os testes de infiltração.
[Figure 2: Illustration of porous SiC compacts for infiltration tests.]

foi obtido no DEMAR/EEL/USP; o argônio foi do tipo 5.0, White Martins, com pureza mínima de 99,999%.

A Tabela I apresenta os códigos das misturas de pós e suas respectivas composições, que foram escolhidas devido aos seus baixos ângulos de contato [22-24]. Os valores dos ângulos de contato θ_{eq} citados na Tabela I referem-se aos valores encontrados experimentalmente a 10 °C acima das suas respectivas temperaturas de fusões, cujas temperaturas foram adotadas para a realização deste trabalho.

Tabela I - Composição das misturas dos pós Al_2O_3/Y_2O_3 , AlN/Y_2O_3 e AlN/RE_2O_3 .

[Table I - Mixture compositions of the Al_2O_3/Y_2O_3 , AlN/Y_2O_3 e AlN/RE_2O_3 powders.]

Código	Composição (% massa)				θ_{eq} (°)	$T_{fusão}$ (°C)
	Al_2O_3	Y_2O_3	RE_2O_3	AlN		
AY	64,35	35,65	0,00	0,00	10	1840
NY	0,00	87,96	0,00	12,04	0	1840
NE	0,00	0,00	80,00	20,00	10	1943

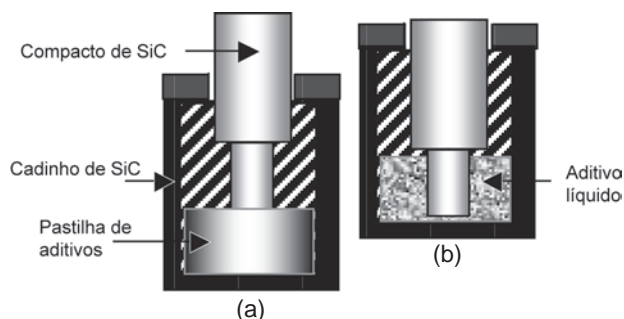


Figura 3: Esquema dos testes de infiltração: (a) conjunto cadinho-compacto-pastilha antes da fusão e (b) após fusão.

[Figure 3: Schematic illustration of the infiltration tests: (a) crucible-porous compact-tablet before melting and (b) after melting.]

Para cada teste uma pastilha de aditivo foi colocada no interior de um cadinho de SiC sinterizado e sobre a pastilha um compacto de SiC, conforme ilustra a Fig. 3. O conjunto cadinho-compacto-pastilha foi submetido ao aquecimento até a fusão do aditivo e sobreaquecido 10 °C por tempos variados: as amostras do tipo AY com tempos de 4 e 8 min e as demais com 4, 8 e 12 min, com o objetivo de avaliar o grau de infiltração.

Os testes de infiltração foram realizados em forno de resistência de grafite da Thermal Technology Inc. tipo 1000-4560-FP20-ASTRO, em atmosfera de argônio (0,1 MPa). As fotografias das amostras após infiltração foram obtidas com câmera analógica JVC.

Depois de infiltradas as amostras foram cortadas, lixadas e polidas com suspensões de diamante de até 3 μ m para as análises microestruturais por MEV. As análises de fases foram feitas por difração de raios X. A dureza e a tenacidade à fratura foram determinadas por indentação Vickers e medida da extensão da trinca, com carga 19,6 N e tempo 30 s. Para o cálculo da tenacidade à fratura, K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$), foi usada a equação E [1, 7, 9]:

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^3} \right) \quad (E)$$

em que E é o módulo de elasticidade (400 GPa), H_V a dureza

Vickers (GPa), P a carga aplicada (19,6 N) e c a semidiagonal da impressão somada ao comprimento da trinca (μm).

A densidade dos compactos não infiltrados foi determinada pelo método geométrico.

Para a medida de densidade da região infiltrada, as amostras foram cortadas, moídas e peneiradas em peneira de malha 400. O equipamento utilizado foi um Picnômetro Multivolume 1305, Micromeritics.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 4 ilustra a microestrutura do compacto prensado e pré-sinterizado antes da infiltração de aditivos. Pode-se verificar as partículas de SiC interconectadas (fase clara) e a rede de poros abertos (fase escura). A densidade relativa

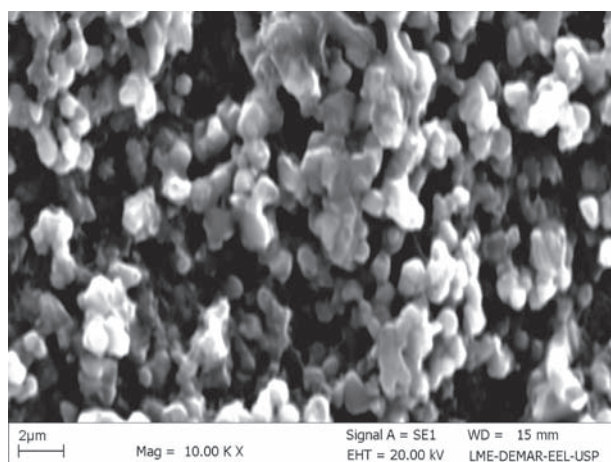


Figura 4: Fotomicrografia, obtida por MEV, do compacto de SiC pré-sinterizado a 1500 °C por 30 min, antes da infiltração de aditivos.

[Figure 4: SEM micrograph of the SiC porous pre-sintered compact at 1500 °C for 30 min before infiltration.]

desse compacto é de 46,2%, determinada pelo método geométrico.

Na Fig. 5 estão as fotografias dos vários compactos submetidos a infiltração. A parte clara das amostras, indicadas por 1, mostra a região não infiltrada, e a escura, 2, a região infiltrada. Todos os compactos tinham 30 mm na parte mais grossa, porém na hora da montagem na resina

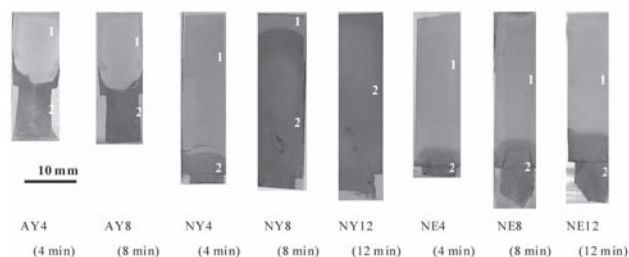


Figura 5: Fotografias das amostras de SiC após testes de infiltração.

[Figure 5: Photographs of the SiC samples after infiltration tests.]

acrílica para corte, lixamento e polimento muitas delas quebraram nas seções relativas às partes não infiltradas. O mesmo se verifica na seção relativa ao menor diâmetro, todos tinham 10 mm antes da infiltração, mas a maioria deles quebraram ao serem retirados do cadinho após a infiltração. Esses imprevistos não causaram efeitos negativos na obtenção dos resultados.

Pode-se verificar que somente as amostras NY8 e NY12 permitiram infiltrações significativas, enquanto as demais apresentaram baixíssimas capacidades de infiltração com os seus respectivos aditivos infiltrantes.

Deve-se ressaltar que em todos os casos era esperado que houvesse infiltração significativa, pois todos os aditivos testados apresentaram ângulos de contato muito baixos (Tabela I), sendo esta uma das condições necessárias para infiltração espontânea. Esses resultados sugerem uma avaliação mais profunda das variáveis da infiltração, não levando em consideração somente o ângulo de contato conforme indicado na literatura, apesar de ser uma variável importante da equação C [19, 20, 24].

Os tamanhos originais dos compactos foram mantidos mesmo após infiltração, mostrando que o processo tem potencial para produção de cerâmicas com dimensões controladas.

A Tabela II mostra os resultados do grau de infiltração dos compactos de SiC, calculados utilizando a equação B. A massa específica do compacto medida pelo método geométrico foi $1,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e do SiC foi adotado $3,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. As densidades relativas das amostras infiltradas foram calculadas a partir

Tabela II - Grau de infiltração das misturas de aditivos nos compactos de SiC.

[Table II - Infiltration degree of the SiC samples submeded infiltration tests.]

Propriedades medidas	Amostras							
	AY4 (4 min)	AY8 (8 min)	NY4 (4 min)	NY8 (8 min)	NY12 (12 min)	NE4 (4 min)	NE8 (8 min)	NE12 (12 min)
f (%)	14,80	15,00	14,80	96,80	97,20	14,90	18,50	22,20
Densidade relativa (%)	Não medida	Não medida	Não medida	± 45%	± 0,33%	Não medida	Não medida	Não medida

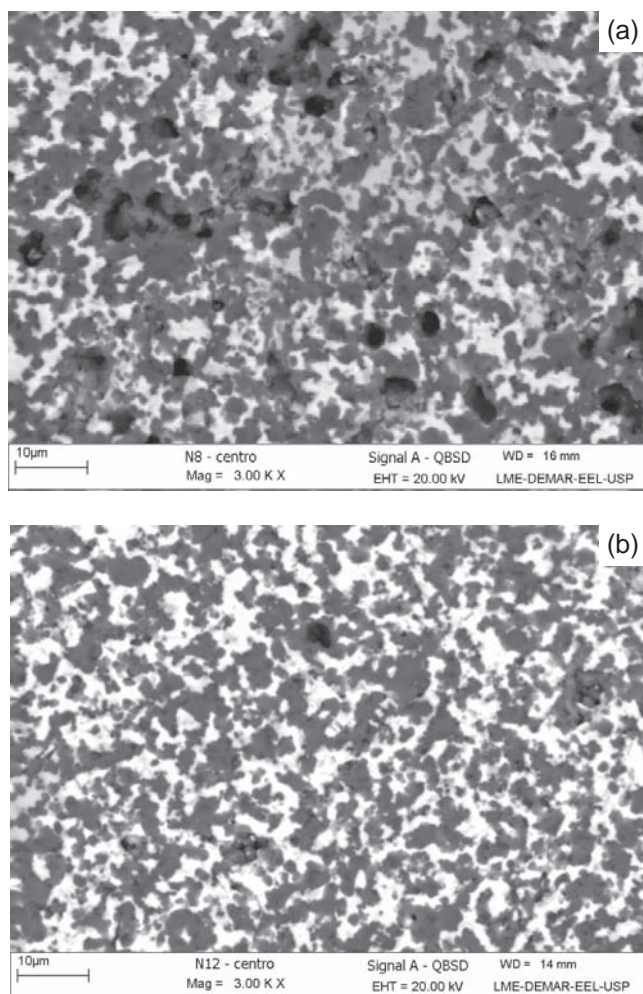


Figura 6: Fotomicrografias, obtidas por MEV, das amostras (a) NY8 e (b) NY12, após infiltração.

[Figure 6: SEM micrographs of the SiC samples: (a) NY8 and (b) NY12 after infiltration tests.]

das massas específicas das respectivas amostras infiltradas e sua massas específicas reais obtidas por picnometria de hélio. A aplicação da técnica da picnometria de hélio é muito importante nesses casos, pois o usual é se trabalhar com a massa específica calculada a partir da regra da mistura, o que não produz resultados verdadeiros quando os componentes de uma mistura reagem e formam novas substâncias. Não foram medidas as densidades das amostras AY4, AY8, NY4,

Tabela III - Resultados de dureza Vickers e de tenacidade à fratura da região infiltrada com o aditivo NY.

[Table III - Vickers indentation hardness and fracture toughness of the infiltrated NY samples.]

Amostra	Dureza (HV) (GPa)	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})
NY4	12,99 ± 0,095	4,40 ± 0,062
NY8	14,12 ± 0,23	6,58 ± 0,69
NY12	14,20 ± 0,23	5,89 ± 0,60

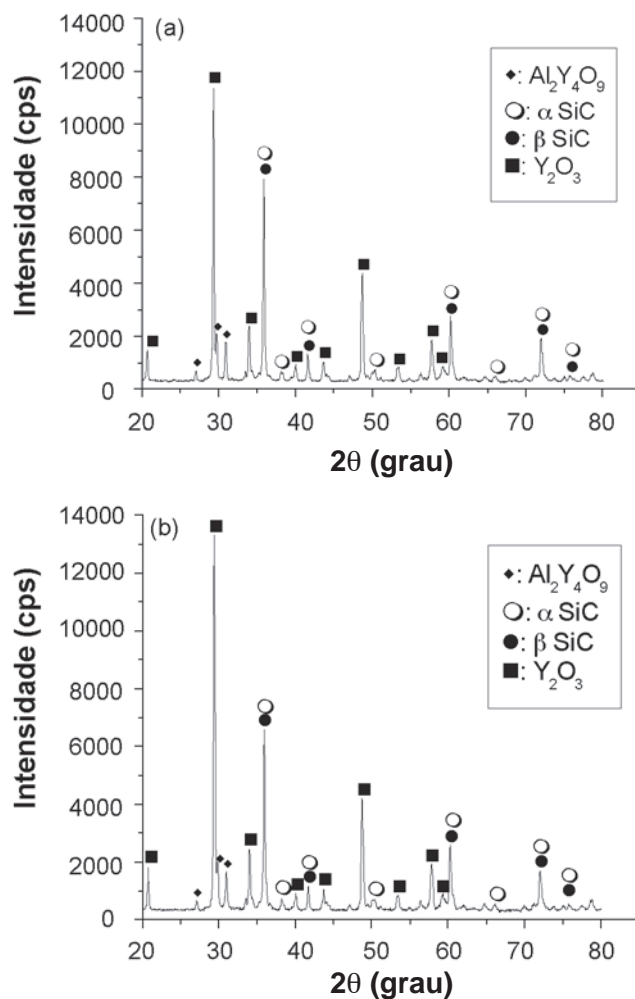


Figura 7: Difratoogramas de raios X das amostras (a) NY8 e (b) NY12. [Figure 7: X-ray diffraction patterns of the (a) NY8 and (b) NY12 infiltrated samples.]

NE4, NE8 e NE12 por causa dos seus baixos resultados de grau de infiltração, motivo pelo qual as mesmas foram descartadas para o presente estudo.

Como pode ser observado na Tabela III, somente o aditivo NY, infiltrado por 8 e 12 min, apresentou grau de infiltração significativo, acima de 96%. Esses resultados juntamente com os resultados de densidade relativa estão coerentes, apesar de a densidade não estar tão alta.

Na Fig. 6 são observadas as microestruturas das amostras após infiltração, referente à região infiltrada.

Nessas fotomicrografias podem ser observadas três fases distintas: a preta que é poros, onde não houve preenchimento pelo líquido infiltrante, a cinza, constituída pelos grãos de SiC e a branca, que é formada essencialmente pelo infiltrante. Nota-se uma porosidade relativamente aceitável para cerâmicas de SiC para várias aplicações.

A fotomicrografia (b) apresenta uma microestrutura com uma quantidade de poros inferior à (a), mostrando que o tempo de infiltração não só contribui para o aumento da altura infiltrada, conseqüentemente o grau de infiltração, mas também permite a elaboração de um material com

melhores qualidades microestruturais utilizando um mesmo infiltrante.

A Tabela III mostra os resultados de dureza e de tenacidade à fratura da região infiltrada nos compactos de SiC.

Os resultados de dureza encontrados foram comparáveis aos das cerâmicas de SiC obtidas convencionalmente por sinterização via fase líquida, e os valores de tenacidade à fratura foram pouco maiores do que os resultados apresentados pelas cerâmicas de SiC conhecidas atualmente. Isso indica, sob o ponto de vista de dureza e tenacidade à fratura, que o método da infiltração é promissor.

A Fig. 7 mostra os difratogramas de raios X das amostras NY8 e NY12 em que foram detectadas as fases β -SiC, α -SiC, $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ e Y_2O_3 . A fase α -SiC é atribuída a transformação β - α -SiC que ocorre com uma certa facilidade na presença dos aditivos utilizados, mistura de Y_2O_3 e AlN. A fase $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ é fruto da reação em temperatura elevada dos aditivos originais AlN e Y_2O_3 , e a fase Y_2O_3 corresponde a quantidade em excesso para formar o respectivo aluminato. A fase $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ é prevista no diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 , com formação congruente, de estequiometria 66,70% em mol de Y_2O_3 . Existe também a possibilidade dos produtos de decomposição do AlN e Y_2O_3 formar Al_2O_3 e, conseqüentemente, reagir com o Y_2O_3 e formar o $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ [4, 7, 8, 28]. Essas fases aparecem nas cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida quando esses aditivos são usados.

Os resultados encontrados para NY8 e NY12 são semelhantes aos encontrados para SiC sinterizado via fase líquida, indicando que aditivos do tipo NY com esses tempos possibilitam a produção de cerâmicas de SiC via infiltração espontânea.

Para obtenção de cerâmicas de SiC via infiltração espontânea pode-se escolher as condições de infiltração das amostras NY8 ou NY12, pois os resultados foram satisfatórios.

CONCLUSÕES

É viável a obtenção de cerâmicas de SiC por infiltração indireta de aditivos compostos de AlN e Y_2O_3 .

O ângulo de contato isolado não é um parâmetro decisivo para previsão de infiltração espontânea de líquidos em compactos cerâmicos visando produção de cerâmicas por infiltração espontânea como era esperado e amplamente divulgado na literatura.

A medida do grau de infiltração, a análise por microscopia eletrônica de varredura, por difração de raios X e medidas de densidade são técnicas que se complementam na avaliação de processos de infiltração de líquidos em compactos cerâmicos.

As cerâmicas infiltradas possuem características microestruturais e mecânicas semelhantes às das cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida, sugerindo um novo processo de obtenção dessas cerâmicas a temperaturas mais baixas e tempos mais curtos.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq pela bolsa de Produtividade em Pesquisa,

Proc. 302612/2004-1. Ao INPE de Cachoeira Paulista, especialmente ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, pelas análises de massa específica via picnometria de hélio.

REFERÊNCIAS

- [1] G-D. Zhan, R-J. Xie, M. Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 5 (2001) 945.
- [2] K. Strecker, S. Ribeiro, R. Oberacker, M. J. Hoffmann, *Int. J. Refrac. Met. Hard Mater.* **22** (2004) 169.
- [3] Y. Pan, M. X. Gao, F. J. Oliveira, J. M. Vieira, J. L. Baptista, *Mater. Sci. Eng. A* **359** (2003) 343.
- [4] S. Baud, F. Thévenot, C. Chatillon, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 29.
- [5] J. H. She, K. Ueno, *Mater. Chem. Phys.* **59** (1999) 139.
- [6] G. Magnani, G. L. Minocari, L. Pilotti, *Ceram. Int.* **26** (2000) 495.
- [7] K. Biswas, G. Rixecker, F. Aldinger, *Mater. Sci. Eng. A* **374** (2004) 56.
- [8] D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 621.
- [9] K. Suzuki, M. Sasaki, *Ceram. Int.* **31** (2005) 749.
- [10] S. Guo, N. Hirosaki, H. Tanaka, Y. Yamamoto, T. Nishimura, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 2023.
- [11] K. Biswas, G. Rixecker, F. Aldinger, *Ceram. Int.* **31** (2005) 703.
- [12] A. K. Samanta, K. K. Dhargupta, S. Ghatak, *Ceram. Int.* **27** (2001) 123.
- [13] S. Mandal, K. K. Dhargupta, S. Ghatak, *Ceram. Int.* **28** (2002) 145.
- [14] A. Siebold, M. Nardin, J. Schultz, A. Walliser, M. Opplinger, *Col. Surf.* **161** (2000) 81.
- [15] M. Karoglou, A. Moropoulou, A. Giakoumaki, M. K. Krokida, *J. Col. Interf. Sci.* **284** (2005) 260.
- [16] M. Lago, M. Araujo, *J. Col. Interf. Sci.* **234** (2001) 35.
- [17] H. Caps, S. J. Cox, H. Decauwer, D. Weaire, N. Vandewalle, *Col. Surf.* **261** (2005) 131.
- [18] B. V. Zhmud, F. T. Tiberg, K. Hallstenson, *J. Col. Interf. Sci.* **228** (2000) 263.
- [19] C. G. Cordovilla, E. Louis, J. Narciso, *Acta Mater.* **47** (1999) 4461.
- [20] K. P. Trumble, *Acta Mater.* **46** (1998) 2363.
- [21] W-C. Tu, F. E. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 12 (1995) 3277.
- [22] R. M. Balestra, S. Ribeiro, S. P. Taguchi, F. V. Motta, C. B. Nunes, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1 (2006) 3881.
- [23] F. V. Motta, R. M. Balestra, S. Ribeiro, S. P. Taguchi, *Mater. Lett.* **58**, 1 (2004) 2805.
- [24] S. P. Taguchi, F. V. Motta, R. M. Balestra, S. Ribeiro, *Mater. Lett.* **58**, 1 (2004) 2810.
- [25] Y. Pan, J. L. Baptista, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 201.
- [26] S. P. Taguchi, S. Ribeiro, R. M. Balestra, D. Rodrigues, *Mater. Sci. Eng. A* **454-455** (2007) 24.
- [27] T. Noguchi, M. Mizumo, *Kogyo Kagaku Zasshi* **70**, 6 (1967) 839.
- [28] V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, *Cerâmica* **46**, 297 (2000) 4. (*Rec. 17/07/2007, Rev. 01/10/2007, Ac. 14/12/2007*)