

SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DE CARBETO DE SILÍCIO EM PRESENÇA
DE CARBETO DE BORO, CARBONO E ZIRCÔNIA

Marília Sérgio da Silva Beltrão

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Dr^a. Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, D. Sc.

Prof. Marysilvia Ferreira, D. Sc.

Prof. Francisco José Moura, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2005

BELTRÃO, MARILIA SÉRGIO DA SILVA

Sinterização em Estado Sólido de Carbetto de Silício em Presença de Carbetto de Boro, Carbono e Zircônia [Rio de Janeiro] 2005

XV, 81 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Carbetto de Silício 2. Sinterização
3. Aditivos 4. Microestrutura

I. COPPE/UFRJ II. Título (série).

[...] Andei. Por caminhos difíceis, eu sei. Mas olhando o chão sob meus pés, vejo a vida correr. [...] hoje sinto em mim a emoção da despedida. Hoje é um ponto de chegada e, ao mesmo tempo, ponto de partida. [...] de tudo ficarão três coisas: a certeza de estar sempre começando, a certeza de que é preciso continuar e a certeza de ser interrompido antes de terminar. [...]

Fernando Sabino

A alguns os agradecimentos foram dispensados, devido a intermináveis motivos para fazê-los. Assim sendo, o mínimo que posso fazer é dedicar cada letra deste trabalho a estas pessoas:

Meus pais, João Sérgio e D. Tatá

E meu marido, Marcelo

Agradeço de maneira especial ao Senhor Deus, sem o qual nada seria possível.

Algumas pessoas auxiliaram, de alguma forma, para que este trabalho pudesse ser realizado. Gostaria de agradecer imensamente:

Ao meu orientador, Prof. Célio Costa, pela orientação (em tempo integral), pela amizade, participação ativa em todo o trabalho, e pelo estímulo inabalável, sobretudo diante de cada dificuldade encontrada;

A co-orientadora Maria Aparecida (Cida), pela fundamental ajuda na parte experimental e pelo incentivo constante;

À Prof^a. Marysilvia Ferreira e ao Prof. Francisco Moura pela participação na banca e pelas significativas contribuições ao trabalho.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelos conhecimentos transmitidos;

Aos professores da Universidade Federal de Sergipe, Djalma Andrade, Nivan Costa, Luiz Eduardo Almeida (“Dudu”), Marina Menezes, pelos conhecimentos transmitidos e especialmente à orientadora da iniciação científica, Prof. Ledjane, que literalmente iniciou-me no mundo da ciência, ajudando-me a encontrar um caminho para seguir;

Ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), pelo apoio técnico, especialmente a Magali Pinho, Márcia Cavaco, Roberto Lima, Emilson Paulo, Márcio Baptista e Júlio;

Ao pessoal do laboratório de Microscopia Eletrônica: Márcia Sader (pelo brilhante olhar microscópico, pela contribuição significativa, por suas sugestões e dicas sempre bem vindas), Felipe, Reinaldo e Adriana (pelos pontuais encontros às 08:00 de toda quinta-feira).

Ao estagiário Leonardo Moraes, para quem não há empecilhos para que qualquer trabalho seja feito;

Aos funcionários do PEMM: Sr. Júlio, Sr. Nelson, Sr. Roberto, Sr. Jacinto e Elias, pela colaboração sempre prestativa; À Cláudia Lauria pela amizade e colaboração.

Ao prof Luiz Marcelo, a Sebastião, Marko, Carlos e todo o pessoal do LTM pela disponibilização e ajuda com o moinho planetário.

Ao prof Massarani (*in memorian*) e ao Hudson pela disponibilização do equipamento Malvern.

Ao Nucatec pela disponibilização do equipamento de Difração de raios X e BET, especialmente à ajuda de Ricardo e Leila.

Ao Centro de Tecnologia da Aeronáutica (CTA), especialmente ao prof. Francisco Cristóvão e aos técnicos Gil, João e Vavá.

Aos amigos ceramicamente avançados, Jefferson, Valeska, Pedro Cosentino, E. Souza Lima e Cláudio Rocha, pela amizade, incentivo constante e toda ajuda prestada.

Às amigas de toda a vida: Paula, Juliana e Cristiane. Por perdoarem à ausência.

A Shirleny (Noca), Michelle Caridinalle (Maga) e Isabel Santana (Bel), por essa amizade que diariamente têm tornado-as pessoas tão importantes em minha vida.

Aos Sergipanos que por aqui nos fizeram estar mais próximos de lá, Euler e Fabiane. Pela imensa amizade.

Aos amigos do PEMM, pelos incontáveis momentos de descontração, pela ajuda com as matérias e pela ajuda em alguma parte desse trabalho, notadamente a Walney, Camila, Gabi, Luciano, Emanuel, Fernando Stavale, Tais, Michelle Vionet, Geronimo, Wanderley (“in the battle field”), Aline Raybolt, Cosmelina, Alysson, Vinícius, Marcus Bica, Raquel, Bianca, Renata, Carlos, Iranildes, Ledjane, Vânia, Patrícia, Gilberto, Cristiane Evelise e Isabel. Não necessariamente nessa ordem...

Ao pessoal do suporte Metalmat: Lucas, Leonardo, Cláudio e Tiago.

Sobretudo ao meu tio Jorge, tia Sallette, Jorge (Binha) e Rildo (José), pela família amorosa que são e foram no primeiro ano de mestrado, sem a qual não teria conseguido, de maneira especial ao Rildo, que passou um ano dormindo no sofá da sala... Ao meu irmão Mauro, às demais tias: Lygia, Raquel e Flor e aos meus primos (meus irmãos) por todo o recíproco amor.

A Capes e à empresa Dprocer pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DE CARBETO DE SILÍCIO EM PRESENÇA DE CARBETO DE BORO, CARBONO E ZIRCÔNIA

Marília Sérgio da Silva Beltrão

Fevereiro/2005

Orientadores: Célio Albano da Costa Neto

Maria Aparecida Pinheiro dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho teve por objetivo avaliar a sinterização do carbetto de silício na presença de carbetto de boro, carbono e zircônia. A mistura de aditivos foi realizada em moinho de bolas e a temperatura utilizada na sinterização foi de 2200°C, durante 30 minutos. As amostras foram caracterizadas quanto ao tamanho de partícula, fases cristalinas, densidade, perda de massa, retração linear e a microestrutura. Foi observado que o comportamento de densificação do carbetto de silício depende não somente do tipo, quantidade e distribuição dos aditivos utilizados, mas também das impurezas presentes. O aditivo carbono formou inclusões na matriz de carbetto de silício e densidades de cerca de 80% foram alcançadas. Quando maior o teor de carbetto de boro adicionado a estas composições, menores tamanhos de grão foram observados, sem, contudo, influenciar a densificação. Acredita-se que impurezas como os óxidos de silício impedem a densificação por impedir contato entre partículas da matriz e induzir mecanismos de evaporação-condensação. Composições contendo adições de zircônia demonstraram maiores valores de perda de massa após a sinterização devido à extensiva volatilização de gases formados na temperatura de sinterização; entretanto, ocorreu a formação de carbetto de zircônia.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SOLID STATE SINTERING OF SILICON CARBIDE WITH THE ADDITION OF
BORON CARBIDE, CARBON AND ZIRCONIA

Marília Sérgio da Silva Beltrão

February/2005

Advisors: Célio Albano da Costa Neto

Maria Aparecida Pinheiro dos Santos.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The solid state sintering of silicon carbide with addition of boron carbide, carbon and zircônia was studied. The mixtures were homogenized in a ball mill and the sintering temperature was 2200°C, during 30 minutes. The product was characterized by particle size analysis, crystalline phases, weight lost, and linear shrinkage measurements and the microstructures were observed by scanning electronic microscopy. It was observed that sintering behavior depends on the type, quantity, distribution of the sintering additives and, moreover, on the impurities presents in the original powder. For instance, the carbon additive resulted in inclusions in the silicon carbide matrix, even tough densities around 80% was obtained. Also, as higher the amount of boron carbide added, smaller was the grains size observed; with no difference in the density measured. The presence of silicon oxides, as impurity, hinders the densification process since it inhibits the contact between the particles leading to the mechanism of evaporation-condensation. The presence of zirconia generated high loss of mass due to extensive volatilization in the sintering temperature; however, zirconium carbide was formed.

ÍNDICE

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
1 Introdução.....	1
2 Revisão da Literatura.....	4
2.1 Síntese do Carbetto de Silício	4
2.1 Propriedades e Microestrutura	5
2.3 Sinterização	7
2.3.1 Sinterização em Estado Sólido	11
2.3.2 Sinterização em Presença de Fase Líquida	20
3 Materiais e Métodos	23
3.1 Materiais	23
3.2 Métodos	23
3.2.1 Caracterização das Matérias-primas	24
3.2.1.1 Composição Química.....	24
3.2.1.2 Composição das Fases Cristalinas das Matérias-Primas.....	25
3.2.1.3 Análise Granulométrica.....	25
3.2.1.4 Área Superficial Específica (B.E.T.).....	25
3.2.1.5 Observação da Microestrutura das Matérias-Primas.....	26
3.2.1.6 Medidas de Densidade dos Pós	26
3.2.2 Preparação do Corpo Verde	26
3.2.2.1 Homogeneização das Misturas.....	26
3.2.2.2 Prensagem.....	27
3.2.2.3 Densidade Aparente do Corpo Verde.....	27
3.2.3 Sinterização	28
3.2.3.1 Caracterização das Peças Sinterizadas	28
3.2.3.2 Determinação da Densidade Aparente.....	28
3.2.3.3 Observação da Microestrutura.....	29
4 Resultados e Discussão	30
4.1 Análise das Matérias Primas	30
4.1.1 Carbetto de Silício	30
4.1.2 Carbetto de Boro	34
4.1.3 Zircônia	36
4.1.4 Carbono	38
4.1.5 Composição Química.....	40
4.2 Homogeneização das Misturas	44

4.3 Sinterização	46
4.3.1 Efeito da Fase Cristalina do Pó	46
4.3.2 Efeito dos Aditivos	57
4.3.2.1 Carbono	57
4.3.2.2 Carbeto de Boro.....	61
4.3.2.3 Zircônia	63
5 Conclusões	72
6 Sugestões para Trabalhos Futuros	73
7 Referência Bibliográficas	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Variedades de peças de carbetos de silício.....	3
Figura 2: Representação esquemática da síntese do carbetos de silício antes e após a reação de síntese.	4
Figura 3: Unidade primária básica do carbetos de silício.....	6
Figura 4: Exemplos da organização espacial de politipos do carbetos de silício.....	7
Figura 5: Aditivos de sinterização para carbetos de silício. (a) óxidos e (b) metais.....	10
Figura 6: Sinterização de um sistema de partículas esféricas representado mecanismos de difusão: (1) difusão através do volume do contorno de grão; (2) difusão pelo contorno de grão; (3) difusão na superfície; (4) difusão através do volume; (5) evaporação-condensação.....	12
Figura 7: Estágios da sinterização no estado sólido. (a) partículas soltas, (b) 1º. estágio, (c) 2º. estágio e (d) 3º. estágio.....	13
Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura de materiais contendo: a) 1 %, b) 4 % c) 16 % em peso de carbono (todos os materiais contém 0,5 % em peso de boro)	16
Figura 9: Densidade relativa do carbetos de boro prensado a quente em função da quantidade de zircônia.....	18
Figura 10: Densidade Relativa do carbetos de boro sinterizado de maneira convencional em função da quantidade de zircônia.....	19
Figura 11: Diagrama de fases Y_2O_3/Al_2O_3	22
Figura 12: Difratoograma de raios X do pó α -SiC. (a) Carbetos de silício <i>Saint Gobain</i> e (b) Padrão cartões JCPDS 29-1131 e 42-1091.....	31
Figura 13: Difratoograma de raios X do pó β -SiC. (a) Carbetos de silício H.C. Starck e (b) Padrão cartão JCPDS 29-1129.	31
Figura 14: Distribuição granulométrica dos pós de α e β carbetos de silício.	32
Figura 15: Curva de distribuição granulométrica do α -SiC preto utilizado por SANTOS [49] e dos pós α -carbetos de silício e β -carbetos de silício utilizados neste trabalho.	33
Figura 16: Microscopia eletrônica dos pós de carbetos de silício. (a) α -SiC e (b) β -SiC	34
Figura 17: Difratoograma de raios X do pó B_4C : (a) Carbetos de boro ESK e (b) Padrão do cartão JCPDS 35-0798.....	35
Figura 18: Distribuição de tamanho de partícula do carbetos de boro.....	35
Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura do carbetos de boro como recebido....	36
Figura 20: Difratoograma de raios X do pó de zircônia: (a) ZrO_2 IPEN e (b) Padrão referente ao cartão JCPDS 37-1484.....	37
Figura 21: Distribuição de tamanho de partícula da ZrO_2	37

Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura do pó de ZrO_2 como recebido.	38
Figura 23: Difratoograma de raios X do pó de Carbono.....	39
Figura 24: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X do α -SiC.	41
Figura 25: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X do β carbeto de silício. .	41
Figura 26: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X do Carbeto de Boro	42
Figura 27: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X da Zircônia.....	42
Figura 28: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X do Carbono.....	43
Figura 29: Difração de raios X das composições de α -SiC após a homogeneização: (a) α -SiC como recebido; (b) α -SiC + 0,5% B_4C + 1,0% C; (c) α -SiC + 0,5% B_4C + 1,0% C + 3,0% ZrO_2 e (d) α -SiC + 0,5% B_4C + 1,0% C + 9,0% ZrO_2	44
Figura 30: Difração de raios X das composições de β -SiC após a homogeneização: (a) β -SiC como recebido; (b) β -SiC + 0,5% B_4C + 1,0% C; (c) β -SiC + 0,5% B_4C + 1,0% C + 3,0% ZrO_2 e (d) β -SiC + 0,5% B_4C + 1,0% C + 9,0% ZrO_2	45
Figura 31: Difratoograma de raios X do α -SiC: (a) α -SiC como recebido e (b) α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C e 1,0% C, DR = 53,63%.....	48
Figura 32: Difratoograma de raios X: (a) β -SiC como recebido e (b) β -SiC sinterizado a 2200°C + 0,5% B_4C + 1,0% C, DR = 83,35%.	48
Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura do α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C e 1,0% C. DR = 53,63%.....	50
Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura do β carbeto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C e 1,0% C. DR = 83,35%	50
Figura 35: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de discos sinterizados a 2200°C: (a) Pó de partida: alfa carbeto de silício; (b) Pó de partida: beta carbeto de silício.....	51
Figura 36: Identificação de óxidos de silício no pó de carbeto de silício como recebido.	53
Figura 37: Comparação entre os difratogramas dos pós de carbeto de silício fabricados por: (a) <i>Saint Gobain</i> ; (b) <i>Superior Graphite</i> e (c) <i>Alcoa</i>	55
Figura 38: Microscopia eletrônica de Varredura do carbeto de silício sinterizado a 2050°C, com adição de 3,0% de carbeto de Boro e 1,0% de carbono. (a) carbeto de silício <i>Saint Gobain</i> (DR = 52,81%), (b) carbeto de silício <i>Alcoa</i> (DR = 66,76 %) e (c) carbeto de silício <i>Superior Graphite</i> (DR = 72,69%).	56
Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C e 1,0% C. As setas indicam partículas de segunda fase, ampliada no detalhe. DR= 53,63%.....	58

Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura da superfície da fratura do β carbetto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B ₄ C e 1,0% C. As setas indicam partículas de segunda fase, ampliada no detalhe. DR= 83,35%.....	59
Figura 41: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5%B ₄ C e 1,0% C: (a) Matriz e (b) Partícula de segunda fase.....	60
Figura 42: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do β carbetto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B ₄ C e 1,0% C:(a) matriz e (b) partícula de segunda fase.....	60
Figura 43: Difratoograma de raios X: (a) α -SiC sinterizado a 2200°C + 0,5 % B ₄ C + 1,0% C (DR = 53,63%) e (b) α -SiC sinterizado a 2200°C + 3,0% B ₄ C + 1,0%C (DR = 53,85%)	62
Figura 44: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de amostras de α -SiC sinterizadas a 2200°C contendo 1,0 % C e (a) 0,5% B ₄ C (DR = 53,63%); (b) 3,0% B ₄ C (DR = 53,85%).....	63
Figura 45: Difratoogramas de Raios X do α -SiC sinterizado a 2200°C. (a) com 0,5% B ₄ C e 1,0% C; (b) com 0,5% B ₄ C e 1,0% C e 3,0% ZrO ₂ e (c) com 0,5% B ₄ C e 1,0% C e 9,0% ZrO ₂	64
Figura 46: Difratoogramas de Raios X do β -SiC sinterizado a 2200°C. (a) com 0,5% B ₄ C e 1,0% C; (b) com 0,5% B ₄ C e 1,0% C e 3,0% ZrO ₂ e (c) com 0,5% B ₄ C e 1,0% C e 9,0% ZrO ₂	65
Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura da superfície da fratura do carbetto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B ₄ C, 1,0% C e diferentes teores de ZrO ₂ . (a) Matriz α -SiC; 3,0% ZrO ₂ (b) Matriz α -SiC; 9,0% ZrO ₂ , (c) Matriz β -SiC; 3,0% ZrO ₂ e (d) Matriz β -SiC; 9,0% ZrO ₂ . (micrografias em elétrons retroespalhados).....	67
Figura 48: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de segunda fase no α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B ₄ C, 1,0% C e 3,0% ZrO ₂	68
Figura 49: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de segunda fase no α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B ₄ C, 1,0% C e 9,0% ZrO ₂	68
Figura 50: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de segunda fase no β carbetto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B ₄ C, 1,0% C e 3,0% ZrO ₂	69

Figura 51: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de segunda fase no β carbeto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C , 1,0% C e 9,0% ZrO_2	69
Figura 52: Microscopia eletrônica de varredura do α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C , 1,0% C e (a) 3,0% ZrO_2 DR=52,19% e (b) 9,0% ZrO_2 DR=54,39%.	70
Figura 53: Microscopia eletrônica de varredura da superfície da fratura do β carbeto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C , 1,0% C e (a) 3,0% ZrO_2 , DR=56,73% e (b) 9,0% ZrO_2 , DR=52,90%.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as propriedades de cerâmicas estruturais de alto desempenho e metais convencionais.....	1
Tabela 2: Aplicações e Benefícios no uso das cerâmicas estruturais.....	2
Tabela 3: Propriedades do Carbeto de Silício à Temperatura Ambiente	6
Tabela 4: Mudanças microestruturais observadas nos estágios inicial, intermediário e final da sinterização no estado sólido.....	14
Tabela 5: Matérias-primas utilizadas.....	23
Tabela 6: Teor de aditivos utilizados nas composições e nomenclatura da amostras	24
Tabela 7: Características físicas das matérias-primas.....	39
Tabela 8: Composição química obtida por espectroscopia de energia dispersiva por raios X das matérias-primas	43
Tabela 9: Características do Corpo Verde após Prensagem Isostática	46
Tabela 10: Comparação entre α e β carbeto de silício com os aditivos 0,5% B ₄ C e 1,0% C sinterizados a 2200°C.....	47
Tabela 11: Comparação entre o comportamento de sinterização de pós de α -SiC	57
Tabela 12: Comparação entre α e β carbeto de silício com os aditivos 0,5% B ₄ C, 1,0% C e ZrO ₂ , sinterizados a 2200°C.....	64

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais com elevado desempenho mecânico resultou na pesquisa das cerâmicas estruturais. A crescente procura por estes materiais encontra justificativa em face de, além de propriedades mecânicas elevadas, também apresentarem propriedades como estabilidade dimensional, bom comportamento em meios erosivos e desgastantes, elevados módulos de elasticidade, baixa densidade e manutenção da maioria destas propriedades em altas temperaturas. São promissoras suas aplicações como substitutas de materiais convencionalmente usados, especialmente como ferramentas de corte, produtos abrasivos, biocerâmicas para enxertos ósseos e substituição dental, além do também crescente uso na proteção balística pessoal e de equipamentos [1,2]. A fim de exemplificação, na Tabela 1 é apresentada uma comparação entre as propriedades das cerâmicas estruturais e alguns metais.

Tabela 1: Comparação entre as propriedades de cerâmicas estruturais de alto desempenho e metais convencionais [2]

Material	Resistência a 25°C (MPa)	Resistência a 1095 °C (MPa)	Densidade (g/cm ³)	Condutividade térmica (W/m.°C ⁻¹)	Expansão térmica (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
SiC	340 – 550	340 – 550	3,2	85	4,5
Si ₃ N ₄	205 – 700	205 – 700	2,7 – 3,2	17	2,25
ZrO ₂ tenacificada	345 – 620	150 – 400	5,8	1,7	7,2
Aços liga	1035 – 1380	--	7 – 8	42	10,8
Ferro fundido	205 – 550	--	7 – 7,5	140	18
Liga de alumínio	415 – 895	--	2,5	140-225	21,6

Como se pode observar, as cerâmicas estruturais apresentam boas propriedades e chegam a alcançar, em determinadas aplicações, desempenho melhor que metais convencionais.

Deve-se destacar que dentro de uma família de cerâmicas estruturais há uma grande variedade de propriedades e, otimizar o desempenho destes materiais é uma tarefa em desenvolvimento, sendo as principais cerâmicas estruturais aquelas à base

de nitretos, carbetos, zircônia e alumina. A ampla variedade de matérias-primas, processos e produtos justificam o empenho cada vez mais crescente em pesquisa e desenvolvimento nesta área. Algumas das aplicações e benefícios podem ser visualizados na Tabela 2:

Tabela 2: Aplicações e Benefícios no uso das cerâmicas estruturais[2].

Aplicação	Benefício	Materiais
Motores à Diesel de pequeno porte	10-15% redução de combustível	ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, Al ₂ O ₃
Motores à Diesel de grande porte	22% de redução de combustível	ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, Al ₂ O ₃
Turbinas à Gás automotivas	27% redução de combustível	Si ₃ N ₄ , SiC
Recuperador de forno de forjamento	42% redução de combustível	SiC
Usinagem de Ferro fundido Cinzento	220 % de aumento na produtividade	Si ₃ N ₄ , SiAlON
Matrizes de extrusão de Bronze	200 % de aumento na produtividade	ZrO ₂

Dentre estes benefícios, ainda se pode destacar os fatores econômicos (economia de combustível), fatores ambientais (redução de poluentes) e ainda a redução na dependência de metais refratários[2].

Dentre as famílias das cerâmicas estruturais, poucos apresentam tão boas propriedades quanto o carbetos de silício (SiC). As propriedades singulares do carbetos de silício permitem a sua utilização, com sucesso, como sede de selos mecânicos, tubos para sistemas trocadores de calor, aletas para turbinas a gás, sistemas de conversão de energia em altas temperaturas, ferramentas para usinagem e pós abrasivos, entre outras aplicações [2,3], que podem ser observadas na Figura 1.



Figura 1: Variedades de peças de carbeto de silício [Fonte: Saint Gobain/Carborundum].

Nos últimos anos, tem-se buscado o entendimento de materiais à base de carbeto de silício tanto com densificação elevada (onde estão concentrados o maior número de estudos) quanto poroso, com aplicação especialmente em materiais resistentes ao choque térmico e filtração em altas temperaturas. Vários obstáculos tornam estes estudos mais complexos que vão desde a pureza do pó de partida à correta seleção do tipo e quantidade de aditivos empregados, uma vez que carbeto de silício sem aditivos não densifica.

Diante deste contexto, este trabalho objetivou o estudo da sinterização em estado sólido do carbeto de silício com a adição de carbono, carbeto de boro e zircônia. O sistema constituído por carbono e carbeto de boro já vem sendo estudado, no entanto, a adição de zircônia ao carbeto de silício é ainda pouco conhecida em literatura aberta e experimental, apesar de citada em estudos teóricos.

Deste modo, a sinterização em estado sólido do carbeto de silício foi estudada mediante a análise do tipo de pó e aditivos empregados. Para tal fim, as amostras foram investigadas quanto as suas propriedades químicas e físicas. Foram analisadas a composição química, área superficial específica, composição de fases, distribuição de tamanho e forma de partícula, densidade e microestrutura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SÍNTESE DO CARBETO DE SILÍCIO

A rota de fabricação de um pó cerâmico irá determinar suas características principais, entre elas: tamanho, forma e distribuição de partículas, pureza e cristalinidade. O carbetto de silício tem sido obtido desde o século XIX por redução carbotérmica da sílica, sendo este procedimento denominado de processo Acheson. Este método de síntese consiste em misturar-se areia de sílica com carvão (ou coque de petróleo), fazendo-se passar corrente elétrica entre grandes eletrodos de carbono que se situam em extremidades opostas, como mostrado na Figura 2.

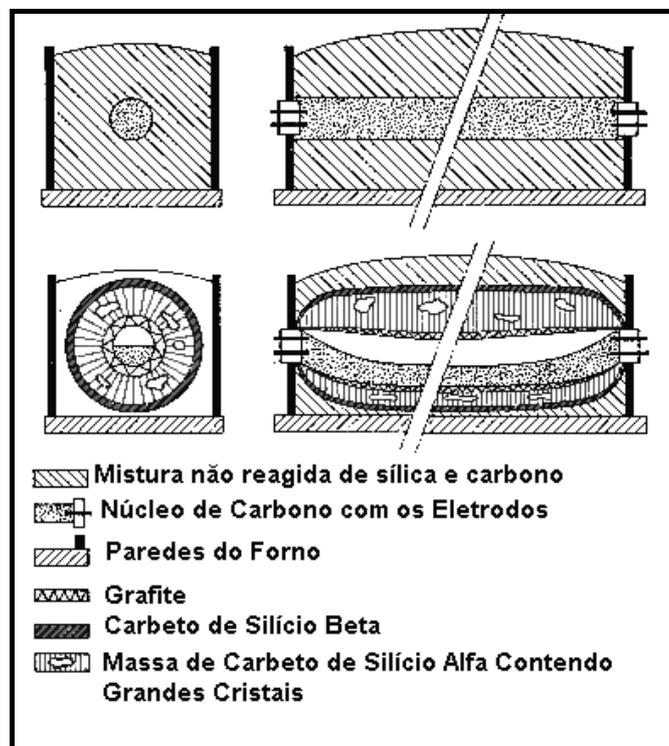


Figura 2: Representação esquemática da síntese do carbetto de silício antes e após a reação de síntese.

O coque é aquecido por resistência elétrica a temperaturas de cerca de 2600°C. Segundo MARTIN [4] a reação é fortemente endotérmica e pode ser dividida em dois passos principais, mostrados nas reações 1 e 2.



Estas duas reações resultam na reação global:



Qualquer fonte de carbono pode ser utilizada, mas em geral utiliza-se o carvão. Alguns trabalhos apontam para o uso de cascas de arroz [5] ou até mesmo açúcar [4] como fonte de carbono.

No processo Acheson obtém-se o carbetto de silício na forma de grandes blocos que necessitam ser cominuídos para que se obtenha o pó com reduzido tamanho de partícula. O tipo e o tempo de moagem adotados definirão a distribuição granulométrica do pó resultante. Além disso, impurezas como o oxigênio reduzem a qualidade do pó obtido. Nestes casos, a remoção de impurezas é realizada mediante a lavagem com ácido fluorídrico, em temperatura ambiente.

Existem outros métodos de obtenção de carbetto de silício, como a decomposição térmica de organosilanos, como CH_3SiCl_3 ou $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, e a conversão química de polímeros organometálicos. Dados da literatura apresentam ainda métodos de produção de carbetto de silício por síntese em fase gasosa, utilizando gás metano como fonte de carbono, decompondo tetracloreto de silício, metiltriclorosilano ou dimetildiclorosilano por CVD (Sigla inglesa para Deposição Química por Vapor, *Chemical Vapour Deposition*) [6,7]. Apesar de haver uma variedade de rotas para a síntese do carbetto de silício, o processo Acheson ainda é o mais utilizado, produzindo-se a fase alfa carbetto de silício ($\alpha\text{-SiC}$) em temperaturas mais altas (2000 – 2600°C) ou a fase beta carbetto de silício ($\beta\text{-SiC}$) em menores temperaturas (1500 – 2000°C) [1,8].

2.1 PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA

Carbetto de silício tem sido largamente utilizado como material cerâmico estrutural para aplicações tecnológicas que requerem elevado desempenho. O sucesso do uso de carbetto de silício é devido a uma combinação única de propriedades como resistência à oxidação, elevada resistência à abrasão, condutividade térmica, baixa densidade, elevada dureza, boa resistência ao choque térmico e manutenção da maioria destas propriedades em temperaturas elevadas. Suas propriedades estão sumarizadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades do Carbeto de Silício à Temperatura Ambiente [7,8,9]:

Propriedade	Prensado à Quente	Sinterização Convencional
Densidade Teórica (g/cm ³)	3,2	3,2
Módulo de Elasticidade (GPa)	207 – 483	207 – 483
Limite de Resistência à Tração (MPa)	230 – 825	96 – 520
Tenacidade à Fratura (MPa√m)	4,8 – 6,1	4,8
Coefficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹)	4,6	4,5
Condutividade térmica (W/m.K)	85	71
Calor Específico (J/Kg.K)	670	590
Resistividade Elétrica (Ω.m)	1,0 x 10 ⁹	1,0 x 10 ⁹

A ampla variedade de propriedades do carbeto de silício é atribuída ao alto caráter covalente da ligação existente entre os átomos de carbono e silício. A ligação covalente é formada como resultado da sobreposição de orbitais eletrônicos de átomos vizinhos e ocorre tipicamente entre átomos não inertes de eletronegatividade similar [10,11]. Este tipo de ligação possui propriedades direcionais, o que implica que qualquer distorção significativa de um retículo covalente envolve a quebra de ligações covalentes, requerendo altas quantidades de energia, resultando assim em sólidos extremamente duros [11]. Outra característica dos sólidos covalentes está ligada à baixa densidade ocasionada pelo pequeno empacotamento oriundo da direcionalidade da ligação covalente. No carbeto de silício os átomos de carbono e silício são covalentemente ligados e estão arranjados em tetraedros coordenados, seja na forma SiC₄ ou CSi₄, conforme pode ser exemplificado na Figura 3.

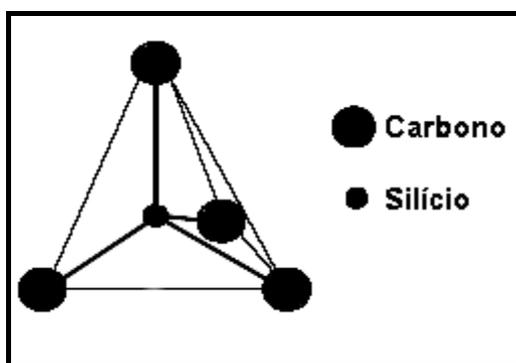


Figura 3: Unidade primária básica do carbeto de silício [12]

Estes tetraedros podem arranjar-se espacialmente de diferentes maneiras resultando nas formas polimórficas do carbeto de silício. O polimorfo de forma cúbica

(C), fase β -SiC, é a forma menos estável. A forma estável do carbeto de silício, fase α -SiC, possui estrutura espacial romboédrica (R) ou hexagonal (H). As modificações romboédrica e hexagonal podem ser derivadas da estrutura cúbica, mediante a rotação do tetraedro em camadas alternadas [8,13,14].

Ocorre ainda a acomodação destes polimorfos em diferentes seqüências de empilhamento, sendo identificados pelo número de camadas e a letra correspondente à geometria espacial referida, são os chamados politipos. Desta maneira quando se refere ao carbeto de silício 6H, por exemplo, está se referindo a um arranjo espacial de seis camadas de carbeto de silício com geometria hexagonal. Existem pelo menos 140 politipos do carbeto de silício. A visualização da organização espacial de alguns deles pode ser realizada observando-se a Figura 4.

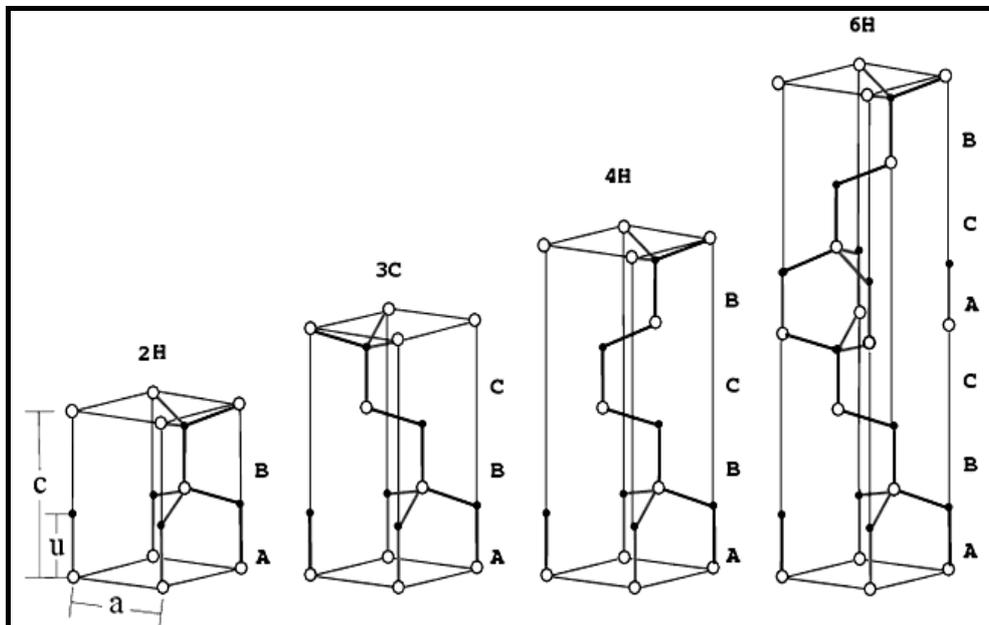


Figura 4: Exemplos da organização espacial de politipos do carbeto de silício [12]

A estabilização de cada um desses politipos é determinada por condições experimentais como temperatura de sinterização, pressão externa e impurezas.

2.3 SINTERIZAÇÃO

A obtenção de corpos cerâmicos densos se dá essencialmente através do processo de sinterização. Neste processo ocorre a conversão de um corpo cerâmico verde em um sólido mediante aquecimento. A sinterização pode então ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência

mecânica [15,16,17].

A força motriz da sinterização é a diminuição da energia livre superficial do sistema. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação de poros, resultando em um corpo rígido parcial ou completamente denso. A diminuição de energia superficial ocorre porque, com o desaparecimento da porosidade, a interface material/poro (sólido/gás) é substituída pela interface material/material (sólido/sólido)[18].

As várias formas de carbetos de silício são processadas em altas temperaturas no processo de sinterização. Usualmente três técnicas de sinterização são utilizadas para a produção de carbetos de silício:

a) Sinterização com reação (RB-SiC, do inglês *Reaction Bonded SiC*)

Ocorre a reação de silício e carbono para formar o carbetos de silício. Neste processo, uma estrutura porosa constituída de carbetos de silício (previamente preparada pela mistura de carbetos de silício e uma resina termoplástica) e carbono é infiltrada com silício fundido ou vapor de silício, em atmosfera inerte ou vácuo, e então sinterizados. O carbono usado no processo é convertido a carbetos de silício, que é então ligado às partículas originais do carbetos de silício. A microestrutura é caracterizada pela presença dos grãos iniciais de α -SiC ou β -SiC, grãos recém formados de β -SiC (quando a temperatura for inferior a 2000°C), carbono ou grafite não reagidos, excesso de silício não reagido e poros que não foram preenchidos. A reação química que representa o processo é:



O tamanho de partícula obtido neste processo varia de 5 a 100 μm .

b) Prensagem à quente: (HP-SiC, do inglês *hot pressed SiC*)

Neste tipo de processo, o pó de carbetos de silício e os aditivos são prensados, em temperaturas na faixa de 1850 a 2000°C. Somente é possível a ocorrência da sinterização com a aplicação de pressão devido ao alto caráter covalente da ligação Si-C e o baixo coeficiente de difusão do carbetos de silício. Diversos sistemas de aditivos são utilizados para auxiliarem na sinterização. Peças com geometria complexa são difíceis de obter neste processo e usinagem posterior é requerida. Os aditivos

comumente utilizados em prensagem a quente são alumínio, alumina, boro e carbono [8].

c) Sinterização Convencional (ou sinterização sem pressão):

É o processo mais complexo, uma vez que os sólidos covalentes apresentam dificuldade de sinterização sem aplicação de pressão. Para que isto seja possível são utilizados os aditivos de sinterização. Ocorre em atmosfera inerte e em temperaturas que dependem do tipo e quantidade de aditivos utilizados.

Embora o carbeto de silício apresente excelentes propriedades físicas e químicas, o aproveitamento completo de todos os seus benefícios não tem sido realizado por causa da sua baixa sinterabilidade, daí a importância de se utilizar os aditivos de sinterização. Estes compostos são metais ou combinações de um ou mais óxidos que são adicionados, inicialmente, com a função de aumentar a difusividade no sistema e controlar o crescimento de grão, melhorando a densificação. Aditivos ou combinação de aditivos contendo boro, carbeto de boro, carbono, alumínio, alumina, ítria, óxidos de terras-raras e berílio vêm sendo utilizados com sucesso na densificação do carbeto de silício.

Os aditivos de sinterização são adicionados em quantidades que excedem seu limite de solubilidade no cerâmico a ser densificado. Seu mecanismo de ação se dá mediante a modificação da energia superficial do sistema, minimizando em geral o exagerado crescimento de grão e aumentando a taxa de dissolução/reprecipitação para melhorar a interação reativa durante a sinterização [19].

Inicialmente, a escolha dos aditivos de sinterização se dava de maneira empírica. No entanto, o trabalho desenvolvido por NEGITA [20] propôs a escolha dos aditivos com base na reatividade dos óxidos e metais com o carbeto de silício. Seus resultados estão ilustrados na Figura 5. Os aditivos que se encontram na parte destacada em cada figura são aqueles que, segundo NEGITA, apresentam maior reatividade com o carbeto de silício.

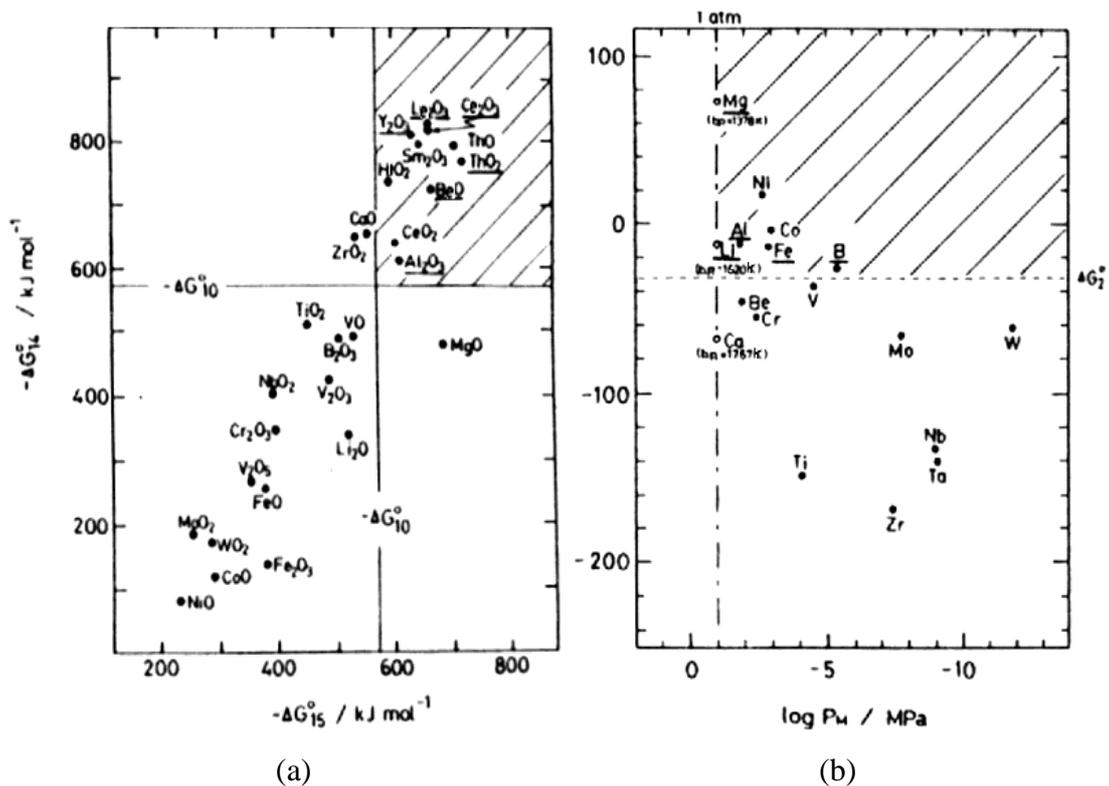
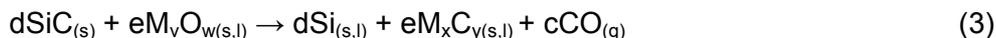
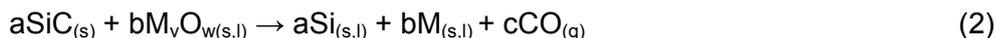


Figura 5: Aditivos de sinterização para carbeto de silício. (a) óxidos e (b) metais [20]

Os principais problemas quando da utilização de aditivos é a sua interação química com o carbeto de silício na temperatura de sinterização. NEGITA [20] propôs duas possíveis reações para explicar a interação de óxidos metálicos com o carbeto de silício, expressas a seguir:



A análise termodinâmica destas reações demonstrou que um número limitado de óxidos metálicos não decompõe o carbeto de silício nas temperaturas de sinterização situadas entre 2000 e 2200°C. Pesquisas mais recentes [21] já demonstraram que combinações de aditivos permitem obter carbeto de silício em temperaturas menores e com densificação elevada, abrindo um leque de variedades para o uso de um maior número de aditivos de sinterização.

Existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização em presença de fase líquida. Os mecanismos que favorecem e produzem um ou outro tipo de sinterização são diferentes, mas o principal objetivo de ambos os processos é densificar o material. Tanto a sinterização em fase sólida como em

presença de fase líquida são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida [15,16,22].

O que diferencia estes dois tipos de sinterização é basicamente a maneira como o material é transportado para preencher os poros do material. Na sinterização por fase sólida, ocorre transporte geralmente por difusão. Na sinterização por fase líquida, o transporte ocorre através do líquido presente na estrutura. A seguir será dada uma visão geral sobre estes dois tipos de sinterização.

2.3.1 Sinterização em Estado Sólido

Na sinterização em estado sólido, o transporte de material é realizado por difusão. Esta difusão pode ser realizada através do movimento de átomos ou de vacâncias ao longo de uma superfície ou contorno de grão, ou ainda através do volume do material. Para que estes mecanismos ocorram, é necessária a diminuição da energia livre superficial do sistema.

Segundo SHAW [23], a redução na energia livre superficial do sistema em fase sólida é oriunda da combinação de dois processos, sendo eles o coalescimento de partículas (*coarsening*) e a densificação. No coalescimento, as partículas pequenas são convertidas em partículas maiores, e na densificação ocorre a substituição da interface sólido-gás por uma interface sólido-sólido de menor energia.

Várias trajetórias para o transporte de matéria durante a sinterização são sugeridas na literatura [15,16,22], sendo as principais apontadas: evaporação-condensação, difusão na superfície, difusão através do volume, difusão através do contorno de grão (mecanismos estes apresentados na sinterização em fase sólida), evaporação-condensação e fluxo viscoso ou fluência (mecanismos comumente apresentados na sinterização em presença de fase líquida). Na Figura 6 se pode observar as trajetórias que geram cada um dos mecanismos de transporte de matéria.

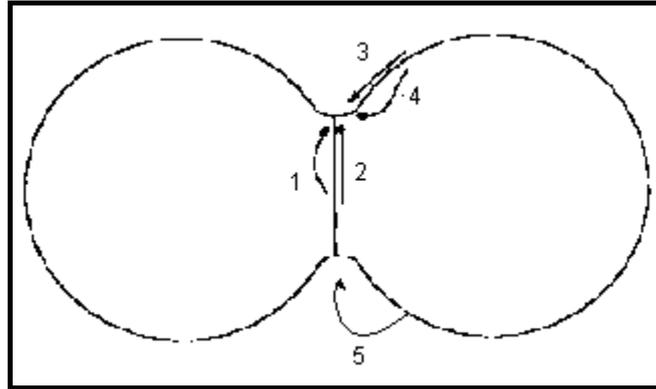


Figura 6: Sinterização de um sistema de partículas esféricas representado mecanismos de difusão: (1) difusão através do volume do contorno de grão; (2) difusão pelo contorno de grão; (3) difusão na superfície; (4) difusão através do volume; (5) evaporação-condensação [18].

É importante ressaltar que mecanismos como difusão na superfície e evaporação-condensação não promovem a densificação do material. Para que densificação ocorra é necessário que a fonte de matéria seja o contorno de grãos ou a região entre partículas do pó.

Observações experimentais demonstram que pescoços são formados e crescem nos locais onde inicialmente existia contato. Este processo de formação e crescimento de pescoço leva à redução da energia superficial.

Durante a sinterização no estado sólido diversas mudanças geométricas ocorrem, permitindo a divisão deste processo em estágios. Os estágios de sinterização são observados a partir de mudanças geométricas nas quais os poros têm sua forma totalmente definida enquanto diminuem de tamanho. São três os estágios de sinterização em estado sólido, exemplificados na Figura 7:

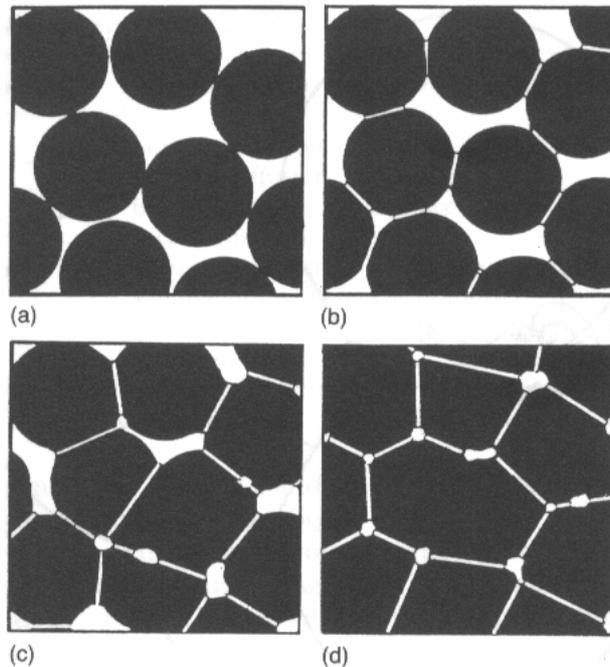


Figura 7: Estágios da sinterização no estado sólido. (a) partículas soltas, (b) 1º. estágio, (c) 2º. estágio e (d) 3º. estágio [24]

No primeiro estágio da sinterização em fase sólida ocorre o que se chama de sinterização inicial. As partículas de pó são rearranjadas e ocorre a formação de uma ligação forte, ou pescoço, nos pontos de contato entre as partículas. A microestrutura apresenta um grande gradiente de curvatura e pequena retração do material. A densidade relativa aumenta em aproximadamente 10%, com uma redução da área superficial superior a 50% do valor original.

A sinterização intermediária acontece no segundo estágio. O tamanho dos contatos aumenta enquanto ocorre uma diminuição na porosidade. As partículas se aproximam levando então à retração da peça, quando então os contornos de grão são formados, crescendo lentamente. A densidade relativa pode chegar a aproximadamente 90% neste estágio e quando os poros estão isolados tem início o terceiro estágio.

O terceiro estágio é a sinterização final. Os poros se fecham e são eliminados lentamente com pouca densificação e aumento do tamanho de grão. Neste estágio a atmosfera de sinterização apresenta um efeito acentuado, pois a eliminação da porosidade depende de que o gás aprisionado nos poros (durante o segundo estágio) se difunda até uma superfície livre.

As mudanças microestruturais que são observadas nestes estágios estão sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4: Mudanças microestruturais observadas nos estágios inicial, intermediário e final da sinterização no estado sólido[16].

Estágio	Mudanças Microestruturais
Inicial	Formação dos Contornos de grão, crescimento do pescoço. Segregação de dopantes Porosidade aberta
Intermediário	Contração de poros abertos cruzando contornos de grão A porosidade diminui significativamente Lento crescimento de grão
Final	Poros fechados aparecem quando a densidade é aproximadamente 92% Aparecimento de poros intragranulares Alguns poros são contraídos a um tamanho reduzido ou desaparecem Os poros que são maiores que os grãos contraem com maior lentidão Aparecem grãos maiores

Parâmetros como temperatura, tempo, composição química (incluindo aditivos e atmosfera de sinterização) e tamanho de partícula são os principais responsáveis pela ocorrência do processo de densificação ou coalescimento, observados por SHAW [23]. Vários trabalhos apresentados na literatura confirmam estas observações [29-41].

O tamanho de partícula desempenha um papel crucial na sinterização, uma vez que a força motriz do processo é guiada por forças de superfície. Os primeiros trabalhos de sinterização em estado sólido do carbetto de silício [25,26] já indicam que a utilização de matriz com reduzido tamanho de partícula permite a obtenção de materiais com alta densidade. Analogamente, KANTERS *et al.* [27], simularam trajetórias de sinterização para diferentes tamanhos dos pós de partida (entre 10 e 250 nm) assumindo autodifusão no contorno de grão como mecanismo de densificação. O fim do processo foi alcançado mais rapidamente nas amostras com menor tamanho de partícula inicial, concluindo-se desta forma que a redução no tamanho das partículas dos pós de partida pode ser benéfica para a densificação. Embora os tamanhos de partícula sejam nanométricos, estes resultados também concordam com os obtidos por KIM e colaboradores [28] onde foi avaliado o efeito do tamanho inicial de partículas na sinterização do carbetto de silício. Partículas com tamanho de 0,42, 0,50 e 0,71 μm foram avaliadas e se observou que o crescimento anormal de grão nos materiais sinterizados foi diretamente dependente do diâmetro das partículas.

A formação de carbetto de silício altamente densificado é inibida pela sua natureza altamente covalente e insuficiente difusão no estado sólido. A fim de corrigir estes problemas, lança-se mão dos aditivos de sinterização. Em um dos primeiros

trabalhos publicados sobre a aditivação do carbeto de silício a fim de melhorar a sinterização, PROCHAZKA [29] sinterizou por fase sólida pós submicrométricos de carbeto de silício com a adição de boro e carbono como aditivos de sinterização, conseguindo densificar os pós até uma densidade próxima da teórica, sem a utilização de pressão. Isto se deve ao fato de que a tensão superficial no contorno de grão (γ_{GB}) do carbeto de silício é alta devido à forte direcionalidade da ligação covalente Si-C, desta maneira a razão tensão superficial do contorno(γ_{GB})/tensão superficial sólido-vapor (γ_{SV}) é bastante alta e assim a sinterização é dificultada. Quando o boro é adicionado segrega nos contornos de grão, diminuindo γ_{GB} e, logicamente, diminuindo a razão γ_{GB}/γ_{SV} . Já o carbono remove a sílica, mediante a reação 3:



Os mecanismos que justificam a adição de carbono estão relacionados à redução da sílica. Uma vez que γ_{SV} é alta para o carbeto de silício, impurezas tendem a ser adsorvidas na superfície, que é justamente onde se concentra a sílica. Logo, a adição do carbono promove indiretamente a diminuição de γ_{SV} pela remoção de sílica, facilitando a densificação [29]. Ademais, estando presente na superfície das partículas de carbeto de silício, a sílica impede o contato entre elas.

Os primeiros trabalhos com sinterização do carbeto de silício utilizavam a fase β -SiC porque, obtido por rotas que não a redução carbotérmica do processo Acheson, continham pouca quantidade de camada superficial de óxido de silício, e assim, a sinterização convencional é mais favorável. No entanto, o pó β -SiC tem um custo mais elevado e esforços têm sido realizados a fim de se utilizar a fase α -SiC. A microestrutura constituída por grãos alongados, freqüentemente obtida pela transformação de fases $\beta \rightarrow \alpha$, que resulta em excelentes propriedades mecânicas, vem sendo obtida através do uso de sementes (partículas com tamanho diferentes da matriz) e bons resultados têm sido alcançados como visto por LEE et al. [30] e THÉVENOT et al. [31].

PROCHAZKA E SCANLAN [32] estabeleceram que a adição de um teor de boro tão pequeno quanto 0,3% e de carbono igual a 0,25% permitem densificar β -SiC a 2100°C. Segundo os autores, estes aditivos em conjunto induzem a força difusional necessária ao transporte de massa responsável pela densificação. Pouco mais tarde, GRESKOVICH E ROSLOLOWSKI [33] sinterizaram sem pressão β -SiC com a adição de 0,8% de carbono e 0,6% de boro a uma temperatura de 2000°C. Densidades maiores que 95% foram alcançadas. Foi atribuída aos aditivos a função de ter impedido o transporte de massa por difusão na superfície. Recentemente, RACZKA et

al. [34] avaliaram o efeito da quantidade de carbono na microestrutura do α -SiC. Percebeu-se que teores de carbono de cerca de 6% promovem a formação da fase grafite e grãos pequenos, enquanto que um teor de carbono de 1% induz ao crescimento de grão. A densidade alcançada foi cerca de 97%.

ERMER e colaboradores [35] examinaram, com sinterização por prensagem a quente, as mudanças estruturais no carbetto de silício causadas pela adição de carbono e/ou boro. A temperatura de sinterização foi de 2150°C e a pressão foi de 25MPa. O nível de densificação e o tamanho de grão demonstraram ser dependentes do tipo de aditivo utilizado. A presença de boro promoveu uma distribuição uniforme de grãos e poros no interior do material. A presença de carbono promoveu aumento na densificação de corpos sinterizados de carbetto de silício (95%). A adição em conjunto de boro e carbono levou a obtenção de um corpo sinterizado livre de porosidade aberta com 99% de densidade teórica, no entanto os grãos apresentaram-se alongados. Concluiu-se que a presença de boro modifica as propriedades de contorno de grão, enquanto que o carbono forma inclusões que restringem o crescimento do grão.

Estudos de microscopia realizados por STOBIERSKY e GUBERNAT [36,37] confirmam as observações feitas por ERMER. Na Figura 8 estão mostradas fotomicrografias de amostras de carbetto de silício sinterizadas com adição de 1%, 4% e 16% de carbono (Figura 8a, 8b e 8c respectivamente). Percebe-se que um aumento na quantidade de carbono influencia na forma e no tamanho de grão do carbetto de silício, que gradativamente diminuem e passam de alongados a equiaxiais.

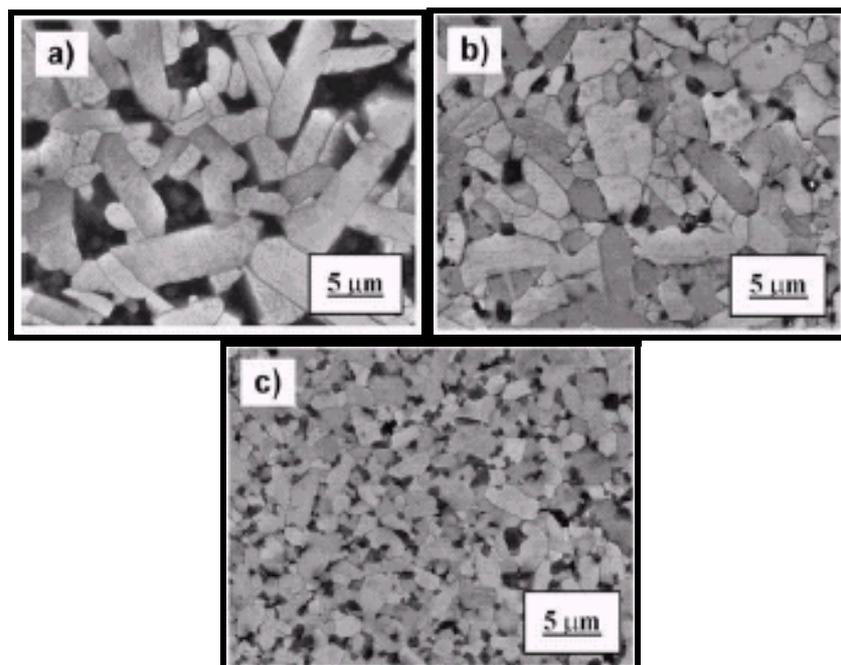


Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura de materiais contendo: a) 1 %, b) 4 % c) 16 % em peso de carbono (todos os materiais contém 0,5 % em peso de boro)[36]

DATTA e colaboradores [38] sinterizaram sob pressão carbeto de silício pela adição de carbono e carbeto de boro como aditivos de sinterização. A fim de verificar o papel do carbeto de boro fixou-se a quantidade de carbono em 1% em peso e variou-se a quantidade de carbeto de boro. Os resultados demonstraram que a solubilidade do carbeto de boro no carbeto de silício é de 0,5% em peso, alcançando assim densidade de 99%. Num segundo momento fixou-se a quantidade de carbeto de boro e variou-se a quantidade de carbono até 5%. Corpos com densidade de 99% da densidade teórica foram obtidos para um percentual de carbono de 1% em peso. A temperatura utilizada situou-se na faixa entre 2000 e 2100°C. Isto ocorreu porque o carbono reduz a sílica superficial e melhora o coeficiente de difusão do carbeto de silício consideravelmente. Estudos de microscopia eletrônica de varredura confirmaram que os mecanismos que governaram este processo foram aqueles característicos da sinterização em estado sólido.

Perdas de massa iniciais em sistemas C-B₄C-SiC foram atribuídas à gaseificação de pós de carbono na superfície por ZHANG et al. [39]. Com o decorrer da sinterização e aumento na temperatura, a reação de oxidação do carbeto de boro acelera rapidamente. Observou-se a ocorrência de um processo de autoproteção contra a oxidação, em temperaturas de 500 a 1300°C.

Ainda em sinterização sob pressão, YOSHIMURA et al. [40] estudaram o comportamento de sinterização de pós de α e β carbeto de silício com a adição de carbeto de boro e carbono, em temperaturas que variaram entre 1950 e 2250 °C em um dilatômetro. As quantidades de aditivos foram de 0,4 % em peso de carbeto de boro e 1,8 % em peso de carbono. O carbono utilizado foi proveniente da decomposição de uma resina fenólica, adicionada em quantidade de 5% em peso. Os resultados obtidos demonstram que tanto a fase α quanto a fase β apresentaram comportamentos de sinterização semelhantes, com crescimento anormal de grão.

Não foram encontrados dados na literatura que tratam da adição de zircônia ao carbeto de silício, no entanto, PLAZANET *et al.*[41] fabricaram compósitos de NiAl reforçados com ZrO₂ utilizando prensagem à quente e investigaram os efeitos da quantidade deste aditivo nas propriedades mecânicas sob temperatura ambiente. Valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura de 735 MPa e 11,3 MPa \sqrt{m} , respectivamente, podem ser alcançados pela incorporação de 15% em volume de ZrO₂. Este aumento no desempenho advém de diferenças apresentadas entre a baixa expansão térmica do reforço cerâmico (ZrO₂) e o composto intermetálico (NiAl) e ainda da tensão induzida gerada na transformação de partículas metaestáveis de zircônia. Foi observado que a quantidade de aditivo influencia as propriedades mecânicas uma vez que a aditivação com teores de zircônia maiores que 30 % diminuiu a resistência.

Isto é atribuído a significativa quantidade de porosidade na microestrutura, o que impede a completa densificação do material.

No trabalho realizado por KIM e colaboradores [42] é apresentada a sinterização de carbeto de boro (tamanho de partícula de 1,3 μm) com adição de zircônia. A sinterização foi realizada por prensagem a quente e também através de sinterização convencional. Observou-se a formação de boreto de zircônio (ZrB_2) nos dois processos, claramente demonstrado através de ensaios de difração de raios-X. Na prensagem a quente sob uma temperatura de 2000°C (Figura 9), uma quantidade de zircônia de apenas 2,5% em volume promoveu a densificação do material a 99 % da densidade teórica.

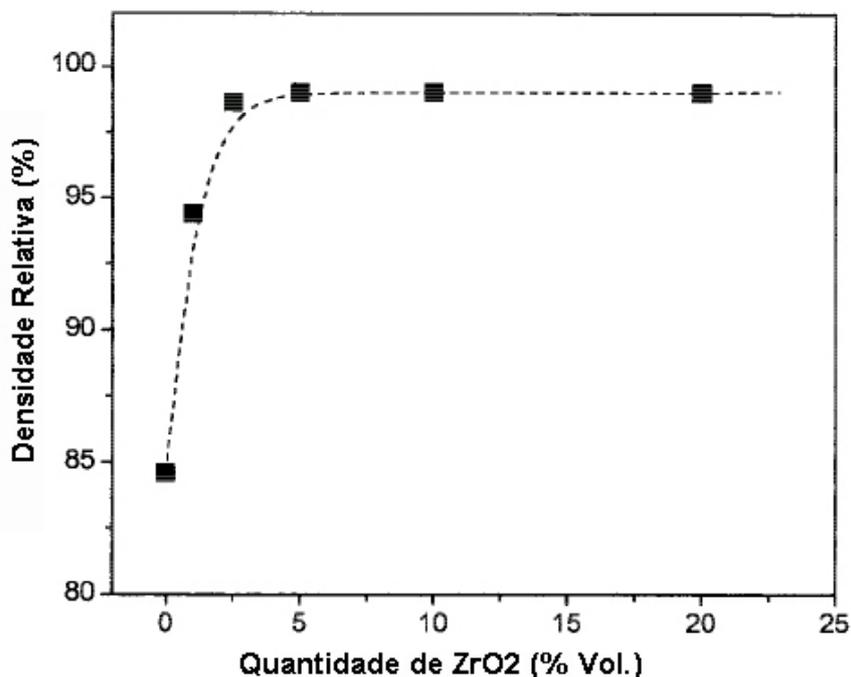


Figura 9: Densidade relativa do carbeto de boro prensado a quente em função da quantidade de zircônia [42].

Quando carbeto de boro foi sinterizado de maneira convencional sob uma temperatura de 2175°C (Figura 10) a densidade alcançada foi de 95% da densidade teórica para uma quantidade de zircônia de 10% em volume.

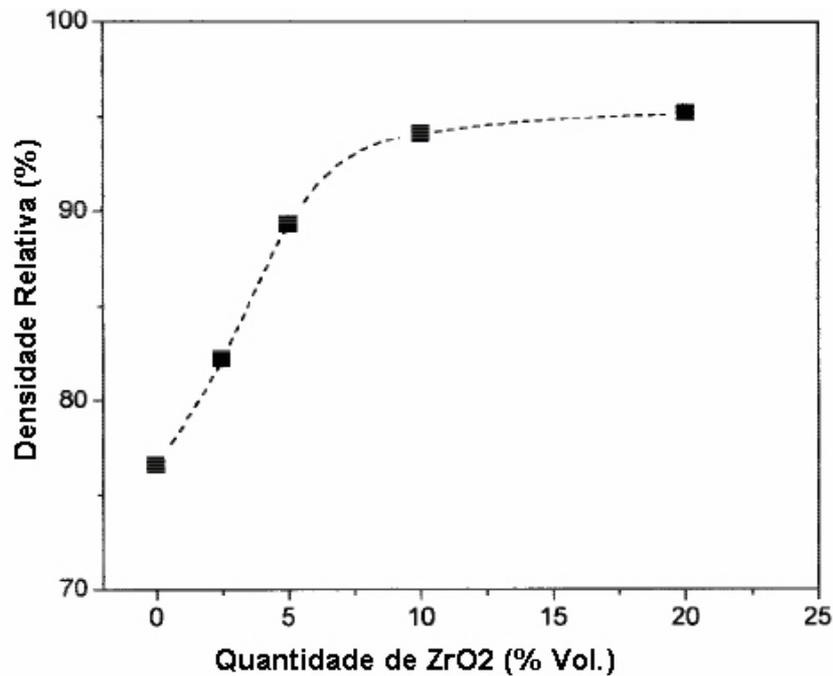


Figura 10: Densidade Relativa do carbeto de boro sinterizado de maneira convencional em função da quantidade de zircônia [42].

Os mecanismos que promoveram a densificação dos materiais nos dois casos não foram bem explicados, no entanto é notória a densificação do material em virtude da quantidade de zircônia adicionada, levando a crer que a ZrO_2 desempenha um importante papel na sinterabilidade de carbetos covalentes. Isto também foi confirmado no trabalho de GOLDESTEIN et al. [43] que sinterizaram carbeto de boro e zircônia em temperaturas que variaram de 1900 a 2200°C. Densidade de 91% foram atingidas quando da adição de 15% de ZrO_2 , alcançando um valor de 97,5% quando o teor de ZrO_2 foi aumentado para 30%. Formou-se ZrB_2 como fase secundária.

A atmosfera de sinterização desempenha um importante papel na densificação de materiais cerâmicos. CARVALHO, *et al.* [44] investigaram a sinterização de carbeto de silício com a adição de nitreto de alumínio em atmosfera de nitrogênio ou argônio. As amostras sinterizadas em atmosfera de argônio apresentaram maior densificação e melhores propriedades mecânicas que aquelas sinterizadas em atmosfera de nitrogênio. A maior microdureza observada ocorreu nas amostras sinterizadas em argônio e foi atribuída a maior densidade e a uma maior quantidade de fases cristalinas formadas.

Apesar de não se tratar de sinterização no estado sólido cabe apresentar aqui os resultados obtidos por MARCHI, *et al.* [45] que avaliaram a influência da atmosfera de sinterização adicionando ítria, alumina e sílica a β -SiC. A quantidade de cada mistura de aditivos variou entre 10 e 11%, sendo que as misturas apresentam composição formadora de fase vítrea. A sinterização foi realizada em forno de

resistência de grafite, variando a atmosfera de sinterização com nitrogênio ou argônio. Amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio não sofreram uma contração apreciável. Os autores afirmam que os átomos de nitrogênio são incorporados dentro do líquido, aumentando a viscosidade. Isto implica em menor molhabilidade já que o líquido mais viscoso não é capaz de dissolver as partículas de carbeto de silício. Estes resultados concordam com o trabalho desenvolvido por CARVALHO, *et al.*

2.3.2 Sinterização em Presença de Fase Líquida

Neste tipo de processo, líquido é formado seja pela fusão de um dos componentes do sistema, ou pela reação entre pelo menos dois componentes. Quando a molhabilidade do sólido pelo líquido for favorável, o líquido nos canais estreitos entre as partículas resulta em substancial pressão capilar, que ajuda a densificação pelos mecanismos:

- rearranjo das partículas para obter melhor compactação
- aumento da pressão de contato entre as partículas, o que aumenta a taxa de transferência de material por dissolução/precipitação, fluência, deformação plástica, transporte por vapor e crescimento de grão.

A sinterização em presença de fase líquida compreende os estágios de rearranjo de partículas, dissolução-reprecipitação e finalmente a coalescência de partículas, discriminados a seguir:

a) Rearranjo de partículas: formação e fluxo viscoso de um líquido que molha o sólido se espalha e junta as partículas por pressão capilar, causando alguma densificação.

b) Dissolução-reprecipitação: dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido e precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes; contatos partícula-partícula e precipitação em grãos não comprimidos; cantos agudos e precipitação em superfícies côncavas.

c) Coalescência: crescimento de grão ocorre de modo a formar um esqueleto sólido de partículas.

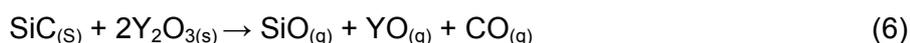
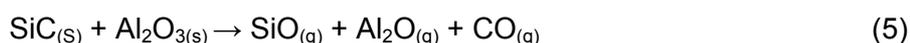
A sinterização em presença de fase líquida do carbeto de silício só ocorre mediante a utilização de aditivos de sinterização específicos, capazes de formarem líquido na temperatura de sinterização. Diversos dados da literatura registram a sinterização de carbeto de silício em presença de fase líquida [46-48].

GOMEZ, *et al.* [46] estudaram a sinterização em presença de fase líquida do carbeto de silício utilizando diferentes aditivos de sinterização com e sem a aplicação

de pressão. Altas densidades foram obtidas em todos os casos, independente da composição química da mistura e tipo de pós de carbeto de silício utilizado. Quando carbono foi adicionado a estas composições, materiais completamente densos foram obtidos, pois o carbono reduz a viscosidade do líquido pela redução da sílica, melhorando assim a molhabilidade. Composições contendo adições de sílica e ítria não mostraram densificação após a sinterização sob pressão devido à alta viscosidade e extensiva volatilização dos líquidos formados na temperatura de sinterização. Por outro lado, espécies completamente densas foram obtidas com adição de alumina como terceiro componente.

STRECKER *et al.* [47] investigaram a influência do sistema aditivo na sinterização em presença de fase líquida do carbeto de silício. Os aditivos utilizados foram mistura de ítria com AlN, Al₂O₃ e SiO₂. A quantidade total de aditivo foi fixada em 20% em volume, mantendo a quantidade de ítria constante em cada sistema em 35%. Amostras prensadas isostaticamente a frio foram sinterizadas a 1900, 2000 e 2100°C sob atmosfera de Argônio durante 30 minutos. Amostras contendo Al₂O₃/ Y₂O₃ e SiO₂/Y₂O₃ exibiram alta perda de massa por causa das reações de Al₂O₃ e SiO₂ com a matriz de carbeto de silício, formando espécies gasosas como Al₂O, SiO e CO, resultando num esgotamento da fase líquida e, conseqüentemente, inferiores propriedades mecânicas e densidade. Em relação ao sistema SiO₂/Y₂O₃, as reações se completam totalmente em temperaturas abaixo de 1900°C, tornando este sistema de aditivos impróprio.

SHE e UENO [48] sinterizaram carbeto de silício com tamanho de partícula de 0,60 µm usando alumina e ítria como aditivos de sinterização. A quantidade de aditivos variou de 5 a 25%, atingindo uma densidade teórica de 98%. Esta densificação foi atribuída a sinterização em presença de um líquido eutético formado entre alumina e ítria em cada temperatura de sinterização, que variaram de 1850 a 2000°C. A reação entre carbeto de silício e os aditivos promove perda de peso conforme se pode observar pela formação de gases demonstrada nas reações abaixo:



Como se pode notar, ocorre a formação de gases na reação entre carbeto de silício e aditivos, gerando, conseqüentemente, menor densificação.

O uso de misturas alumina/ítria na composição do eutético tem apresentado bons resultados. Existem três temperaturas para o eutético, sendo a menor delas

1760°C. As demais correspondem a 1865°C e 1940°C, exemplificadas no diagrama de fase apresentado na Figura 11:

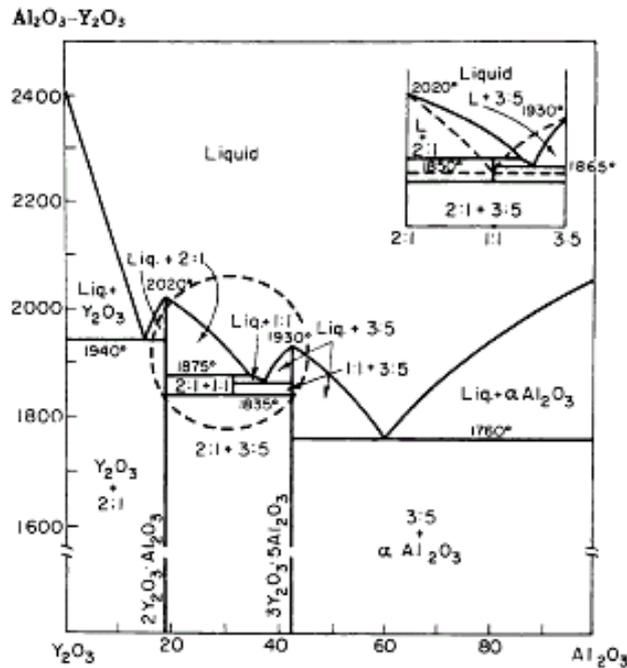


Figura 11: Diagrama de fases $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (% em peso) [46]

Amostras contendo composições próximas ao eutético mostram as maiores taxas de densificação, pois se garante que os dois aditivos estarão em uma única fase líquida. Utilizando o mesmo sistema de aditivos, SANTOS [49] sinterizou em fase líquida pó de $\alpha\text{-SiC}$ nacional, utilizando a temperatura de 1780°C. O teor de aditivos variou entre 5 e 10% em volume, resultando em densidades de até 99% da densidade teórica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram utilizados os pós de carbetto de silício, carbetto de boro, carbono e zircônia, discriminados na Tabela 5:

Tabela 5: Matérias-primas utilizadas

Material	Pureza	Fabricante	Função
α -SiC	97,72% (*)	<i>Saint Gobain</i> , micronizado pela μ -Service.	Matriz
β -SiC	99,99% (**)	H. C. Starck (BF12)	Matriz
B ₄ C	99,10% (*)	ESK	Aditivo
C amorfo	-	Degussa	Aditivo
ZrO ₂	98,06% (**)	IPEN	Aditivo

* Dados fornecidos pelo fabricante

** Dados obtidos por fluorescência de raios X

Foram ainda utilizadas esferas de zircônia (diâmetro médio de 10,20 mm) e álcool isopropílico na homogeneização das composições.

3.2 MÉTODOS

As etapas necessárias para o desenvolvimento deste estudo compreendem a caracterização das matérias primas, a preparação do corpo verde, a sinterização e a caracterização das peças sinterizadas.

A sinterabilidade do carbetto de silício foi investigada na presença de aditivos de sinterização. Em uma primeira etapa foi investigado o efeito da fase cristalográfica do pó na sinterização. Para tanto, teores iguais de carbetto de boro e carbono amorfo foram adicionados a cada pó (α ou β). As quantidades de carbetto de boro e carbono foram de 0,5 e 1,0% em peso, respectivamente. Em uma segunda etapa, além de carbetto de boro e carbono, também foi adicionado ZrO₂, nos teores de 3 e 9% em peso, mantendo-se os respectivos teores de carbetto de boro e carbono em 0,5 e 1,0%, a fim de se verificar a influência da zircônia na sinterabilidade do sistema SiC-B₄C-C. Utilizou-se ainda o α -SiC para testar uma quarta composição, contendo 3,0% de carbetto de boro e 1,0 % de carbono. A Tabela 6 apresenta um sumário das composições estudadas.

Tabela 6: :Teor de aditivos utilizados nas composições e nomenclatura da amostras

Pó	Teor de Aditivos (% em Peso)	Amostra
α -SiC	0,5% B ₄ C e 1,0% C	A0
	0,5% B ₄ C, 1,0% C e 3,0% ZrO ₂	A3
	0,5% B ₄ C, 1,0% C e 9,0% ZrO ₂	A9
	3,0% B ₄ C e 1,0% C	A03
β -SiC	0,5% B ₄ C e 1, 0% C	B0
	0,5% B ₄ C, 1,0% C e 3,0% ZrO ₂	B3
	0,5% B ₄ C, 1,0% C e 9,0% ZrO ₂	B9

Os itens a seguir descrevem os métodos empregados para o estudo da sinterização em estado sólido do carbetto de silício, explicitando as técnicas e os procedimentos adotados no preparo e análise das amostras.

3.2.1 Caracterização das Matérias-primas

Para caracterização das matérias-primas foram adotados as técnicas e procedimentos descritos a seguir.

3.2.1.1 Composição Química

A composição química dos pós foi identificada através de análise semiquantitativa em espectrômetros de fluorescência de raios-X Modelo PW 2400, Philips. As amostras foram prensadas com cera Wax e a seguir os elementos foram analisados com cristais LiF 200 e PET sob voltagem de 50kV com 50 mA e 24kV com 90mA, respectivamente, dependendo do elemento a ser detectado.

A análise por fluorescência por raios X foi utilizada em conjunto com a análise realizada por espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS). Dessa maneira, para análise em EDS, cada pó analisado foi disperso em acetona utilizando para tanto um vibrador ultra-sônico por um tempo de 10 minutos. Uma gotícula de cada suspensão foi colocada em suportes individuais de maneira que todo o suporte estivesse coberto com o pó, com aspecto semelhante a um filme.

3.2.1.2 Composição das Fases Cristalinas das Matérias-Primas

A identificação qualitativa das fases cristalinas foi realizada através da comparação dos dados relativos à posição e intensidade dos picos de difração das amostras com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (*ICDD – International Center for Diffraction Data*) mediante o uso dos cartões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Assim, medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando-se um equipamento Rigaku, modelo Miniflex (radiação $\text{CuK}\alpha$ -1,5418 Å, 30kV/15mA). A varredura ocorreu variando 2θ de 20° a 70° , num passo de $0,03^\circ$ e dois segundos por passo.

3.2.1.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica permite determinar o tamanho e a distribuição de tamanho de partícula em um dado sistema. Neste trabalho foi utilizado o equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001. Este equipamento baseia-se no princípio de difração da luz por uma partícula. Para medida, utiliza-se água como meio de dispersão e a quantidade de pó adicionada é a necessária para que o item “obscuração”, medido pelo aparelho, fique entre 20 e 30%.

Foram realizadas medidas de distribuição granulométrica de todas as matérias-primas empregadas. A análise de pós submicrométricos poderia ser comprometida pela aglomeração dos mesmos. Assim, um vibrador ultrassônico foi empregado por um tempo mínimo de 30 segundos antes da medida e foi mantido ligado durante toda a análise.

3.2.1.4 Área Superficial Específica (B.E.T.)

Para a medição da área superficial das partículas dos pós, foi utilizado o equipamento ASAP 2000, Micromeritics. A análise baseia-se na adsorção de gás nitrogênio por um material, e então é feita a relação entre o volume de gás adsorvido e o volume de gás que foi injetado.

O tubo de análise deve ser cuidadosamente limpo, seco e pesado. A seguir pesa-se a amostra que é transferida para o tubo de análise. Então, deixa-se estabelecer o vácuo e assim que o vácuo estiver estabelecido deve-se começar o

aquecimento para eliminação de gases adsorvidos na superfície das partículas e eliminar umidade superficial que também impediriam a adsorção do nitrogênio. Após o término do aquecimento, pesa-se novamente o tubo de análise para se obter a massa real de amostra, agora livre de impurezas e umidade. Inicia-se então a análise.

3.2.1.5 Observação da Microestrutura das Matérias-Primas

A microestrutura dos pós foi observada mediante o uso de um Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM-6460LV acoplado com o Espectrômetro de Energia Dispersiva por Raios X EDS - EDX Noran System SIX, Modelo 200. O procedimento para preparo das amostras foi semelhante ao utilizado para análise da composição química por EDS (ver 3.2.1.1). No entanto, após a secagem, cada amostra foi metalizada com ouro para melhorar a resolução da imagem.

3.2.1.6 Medidas de Densidade dos Pós

A densidade dos pós foi determinada utilizando-se o Picnômetro ACCUPYC 1330 Micromeritics. A densidade por picnômetro baseia-se na determinação da densidade aparente de sólidos por meio da medição indireta da massa e do volume do sólido em um meio líquido. Os pós são secos a 120°C por cerca de 3 h, resfriados em dessecador e então colocados na câmara de análise.

3.2.2 *Preparação do Corpo Verde*

A preparação do corpo verde compreende as etapas de homogeneização das misturas, prensagem e medidas geométricas para determinação da densidade aparente a verde e posterior cálculo de retração linear.

3.2.2.1 Homogeneização das Misturas

As misturas de pós nas composições apresentadas na Tabela 6 foram homogeneizadas em frascos de polietileno com capacidade de 1L. Assim, ao carbetto de silício foram acrescentados os aditivos, as esferas de zircônia e álcool isopropílico de forma que este conteúdo não ocupasse mais que 50% do volume do frasco. Levou-

se ao moinho de bolas por 24h. O conteúdo do frasco foi transferido para bandejas de vidro, tipo *pirex*[®], coberto com papel alumínio e levado à estufa para secagem a 70°C por 24h. Em seguida, os pós foram desaglomerados em grau e peneirados em peneira ABNT 60.

3.2.2.2 Prensagem

As composições estudadas foram compactadas a verde utilizando-se prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática.

Prensagem Uniaxial

Cerca de 3,0 g de cada amostra foram prensados uniaxialmente em uma prensa hidráulica, sob uma pressão de 30 MPa. Foi utilizada como molde uma matriz de aço temperado com 15 mm de diâmetro.

Prensagem Isostática

Após a prensagem uniaxial, os corpos verdes foram encapsulados a vácuo em dedeiras de látex e prensados isostaticamente a frio, em uma prensa isostática ABB Autoclave Systems, modelo CIP62330, sob pressão de 300 MPa.

3.2.2.3 Densidade Aparente do Corpo Verde

Determinou-se a densidade dos corpos verde utilizando a técnica de medida de densidade geométrica. Mede-se a massa da amostra em balança analítica e com o auxílio de um paquímetro mede-se o diâmetro e a altura de cada amostra. A seguir calcula-se a densidade através da relação entre massa e volume, seguindo-se a equação (7):

$$\rho_g = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{\pi \cdot \phi^2}{4} \times h} \quad (7)$$

onde:

ρ_g é a densidade geométrica (g/cm³), m corresponde à massa da amostra (g), V é o volume (cm³), ϕ corresponde ao diâmetro do disco (cm), π corresponde ao número pi ~ 3,141592 e finalmente, h corresponde à altura do disco (cm).

A densidade relativa é obtida mediante a razão entre a densidade geométrica calculada e a densidade obtida por picnometria de Hélio para cada pó de carbeto de silício.

3.2.3 Sinterização

Para sinterização dos sistemas estudados foi utilizado um forno Astro, modelo 1000-3560-FP20 (Thermal Technology Inc.) com resistência e cadinhos de grafite e temperatura controlada por pirômetro ótico e termopar de Tungstênio/Rênio (W5Re/W26Re). A temperatura de sinterização foi de 2200°C, por um tempo de patamar de 30 minutos, em atmosfera de Hélio 99,995% de pureza (P=1atm). Utilizou-se a taxa de aquecimento de 10°/min até 2150 °C e 5°/min de 2150 a 2200°C. A taxa de resfriamento foi de 10°/min até 800°C.

3.2.3.1 Caracterização das Peças Sinterizadas

Após a sinterização, as composições foram caracterizadas através da identificação das fases cristalinas (difração de raios X), determinação da densidade aparente (Método de Arquimedes), medidas de retração linear e perda de massa, observação da microestrutura (microscopia eletrônica de varredura – MEV) e identificação da composição química (espectroscopia por energia dispersiva de raios X – EDS).

3.2.3.2 Identificação das Fases Cristalinas

A partir das peças obtidas na sinterização foram cortados discos de 2,0 mm de espessura. Utilizou-se para tal uma máquina Isomet Buehler 4000, com velocidade da corte igual a 3000 rotações por minuto sob uma taxa de avanço de 1,5 mm/min. A camada de corte do disco utilizado é recoberta com diamante de granulometria fina, sendo assim, as superfícies dos discos mantêm-se planas, sem curvaturas, não causando efeito de rugosidade para a análise de raios X. Após o corte, as amostras foram submetidas a análise por difração de raios X, utilizando-se o mesmo equipamento e condições de análise empregados na caracterização dos pós.

3.2.3.2 Determinação da Densidade Aparente

As amostras sinterizadas tiveram sua densidade determinada utilizando-se o método de Arquimedes. Este método é um dos mais simples para determinar a densidade de um material, baseando-se no volume de líquido deslocado por um corpo sólido quando imerso em um líquido. As amostras são pesadas ainda secas, a seguir são imersas em água destilada, fervidas por 1 h e a seguir realiza-se a pesagem da amostra fervida, chamada de massa imersa, pois a pesagem realiza-se com a amostra imersa na água, sobre uma tela metálica. Após a retirada do excesso de água da superfície da amostra, realiza-se novamente a pesagem da amostra, chamada agora de massa úmida. A densidade aparente D_a é obtida pela equação (8):

$$D_a = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{H_2O} \quad (8)$$

Onde: M_s corresponde à massa da amostra seca, M_u corresponde à massa da amostra úmida, M_i corresponde à massa da amostra imersa e finalmente, ρ_{H_2O} corresponde à densidade da água na temperatura de trabalho. Foi utilizada uma balança Methler AE200, equipada com dispositivos apropriados para determinação de densidade.

3.2.3.3 Observação da Microestrutura

Para observação microestrutural das peças sinterizadas utilizou-se a superfície de fratura e a superfície dos discos cortados para análise de difração de raios X. Nestas amostras não houve necessidade de metalização uma vez que o carbetto de silício sinterizado é material condutor. As imagens foram obtidas por elétrons secundários ou elétrons retroespalhados a fim de verificar a morfologia dos grãos e identificar a presença de fases secundárias.

As amostras sinterizadas tiveram sua composição química investigada qualitativamente por meio de espectroscopia de raios-X, concomitante a análise da microestrutura. Para obtenção do espectro utiliza-se a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para selecionar as áreas ou pontos de análise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS

As características químicas e físicas dos pós utilizados para sinterização são de fundamental importância para este processo, uma vez que parâmetros como fases presentes, tamanho e forma de partícula, além de composição química, irão influenciar na densificação do sistema [50]. Assim, neste tópico, são apresentados os resultados e discussões a respeito das análises referentes à caracterização química e física dos materiais de partida.

4.1.1 Carbetos de Silício

O carbeto de silício apresenta um número bastante grande de polítipos e, para identificação precisa destes, utilizam-se métodos teóricos de refinamento, tais como RUSKA, RIETVELD, TANAKA, entre outros [51,52,53,54]. No entanto, a quantificação precisa não está entre os objetivos propostos para este trabalho, buscando-se, neste momento, a identificação das fases cristalinas presentes nos pós de carbeto de silício. Desta maneira, verifica-se se os mesmos são majoritariamente α ou β , e qual a influência da fase cristalina no comportamento de sinterização dos pós aqui estudados.

As intensidades observadas nos difratogramas apresentados são baseadas em intensidades relativas ao maior valor de intensidade obtido para cada caso. O difratograma de raios X apresentados na Figura 12 permitiu identificar que o carbeto de silício fabricado pela *Saint Gobain* apresentou o polítipo 6H como fase dominante (devido a maior intensidade observada) e também outros picos característicos do polítipo R de acordo com os cartões JCPDS 29-1131 e 42-1091 [55]. Desta maneira, este pó de carbeto de silício apresenta majoritariamente a fase α . Já o difratograma apresentado na Figura 13 permitiu identificar que o pó fabricado pela H.C. Starck apresentou os picos característicos da fase cúbica referentes ao cartão JCPDS 29-1129. Os pós fabricados pela *Saint Gobain* e H.C. Starck serão então identificados ao longo do texto como α e β carbeto de silício (α -SiC e β -SiC), respectivamente.

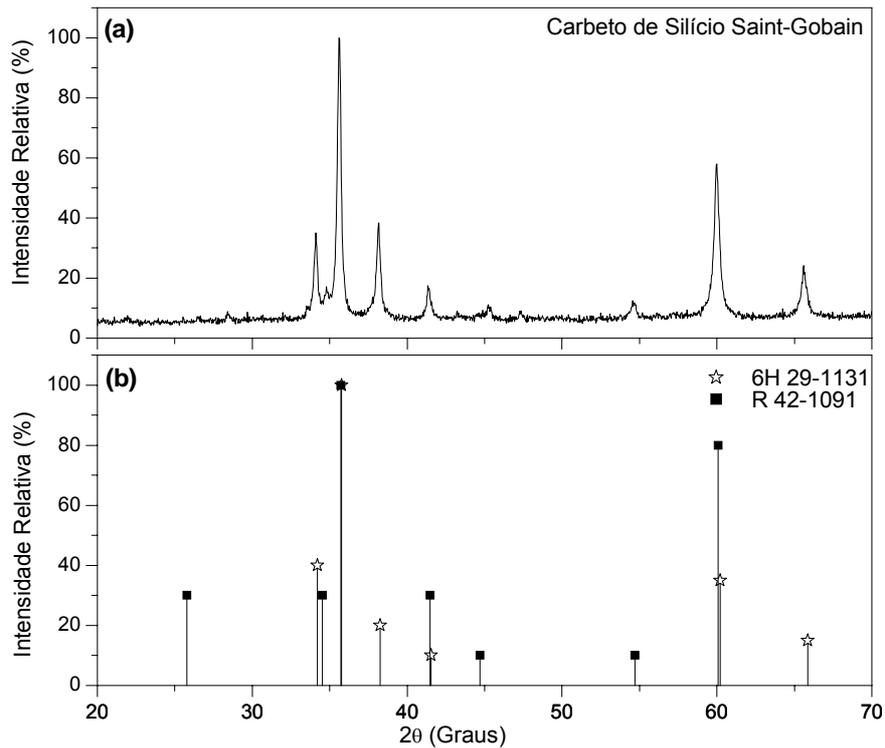


Figura 12: Difratoograma de raios X do pó α -SiC. (a) Carbeto de silício *Saint Gobain* e (b) Padrão cartões JCPDS 29-1131 e 42-1091.

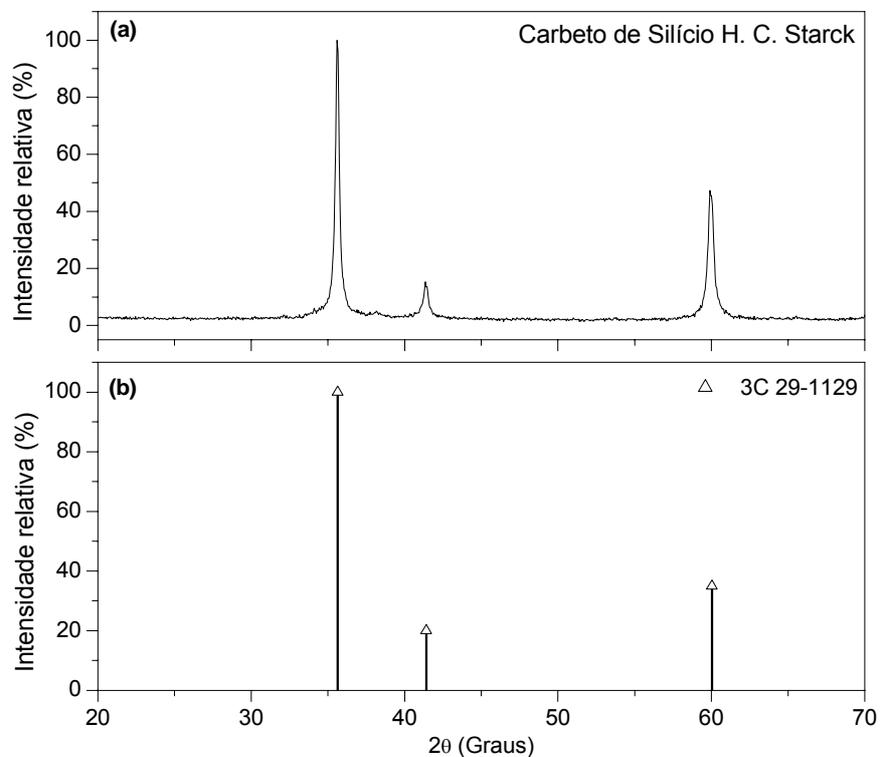


Figura 13: Difratoograma de raios X do pó β -SiC. (a) Carbeto de silício H.C. Starck e (b) Padrão cartão JCPDS 29-1129.

O comportamento de sinterização de materiais cerâmicos é fortemente afetado pelo tamanho e forma das partículas, portanto, é de fundamental importância determinar estes parâmetros. Os dois pós de carbeto de silício utilizados como matriz apresentaram partículas com tamanho submicrométrico e diâmetros semelhantes, sendo o diâmetro médio das partículas de cerca de 0,40 μm . As curvas de distribuição granulométrica destes pós estão apresentadas na Figura 14.

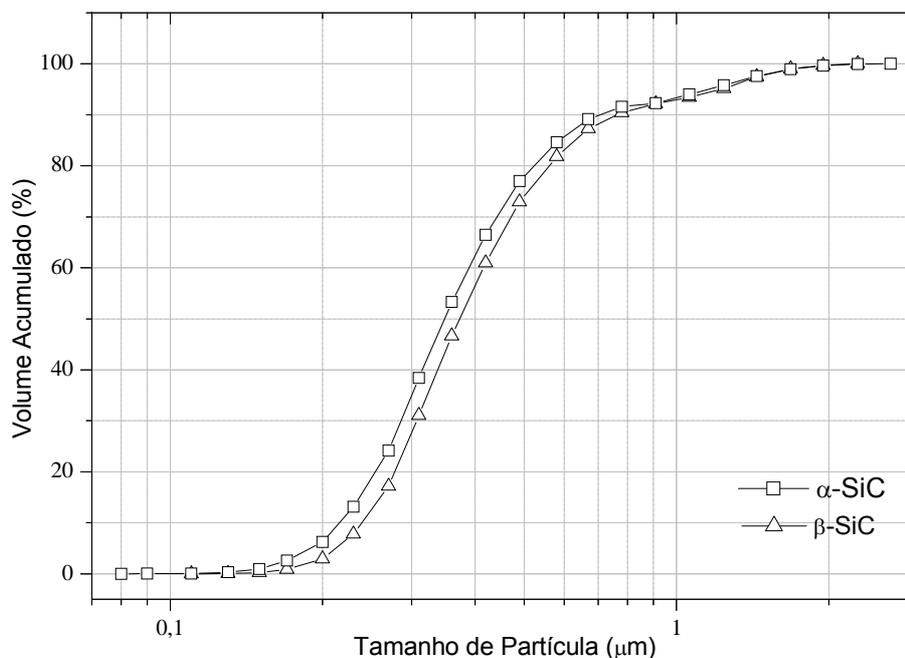


Figura 14: Distribuição granulométrica dos pós de α e β carbeto de silício.

Observa-se que o tamanho médio das partículas de carbeto de silício utilizado neste trabalho está situado na faixa de tamanho que vem sendo utilizada para sinterização no estado sólido com boa densificação [38, 56]. A área superficial específica dos pós α e β , medidas pelo método BET, são 7,29 e 11,12 m^2/g , respectivamente.

No trabalho desenvolvido por SANTOS [49], por exemplo, observou-se que pós com esta distribuição de tamanho de partícula apresentaram bom comportamento de sinterização em presença de fase líquida. Apesar de, no presente trabalho, ter-se realizado sinterização em estado sólido, deve-se considerar que esta condição granulométrica é favorável à sinterização, uma vez que ela também é coincidente com a condição citada acima. Uma comparação entre os tamanhos de partícula do pó de α -SiC preto utilizado por SANTOS e os pós utilizados neste trabalho pode ser observada na Figura 15.

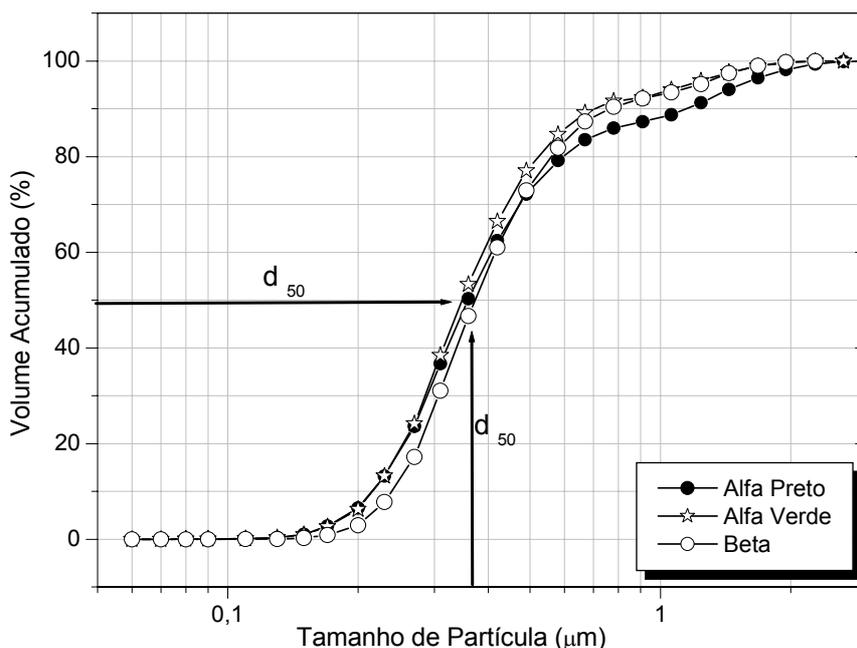


Figura 15: Curva de distribuição granulométrica do α -SiC preto utilizado por SANTOS [49] e dos pós α -carbeto de silício e β -carbeto de silício utilizados neste trabalho.

Uma vez que tanto o pó α quanto o β apresentaram semelhança no tamanho médio e distribuição de partículas, ressalta-se que a finalidade de se utilizar como matrizes estes dois pós, é a de se verificar o efeito que a natureza da fase cristalina do pó utilizado como matriz causa no comportamento de sinterização.

O tamanho médio de partículas observado nas curvas de distribuição granulométrica do pó de carbeto de silício também é confirmado através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, mostradas na Figura 16. Analisando-se a micrografia do α -SiC (Figura 16-a) pode-se perceber que as partículas apresentam-se angulares e de tamanho bastante variável. No caso do β -SiC (Figura 16-b) as partículas apresentam cantos arredondados e da mesma maneira, com tamanho variável. O tipo de distribuição de tamanho de partícula de ambos os pós é favorável à etapa de compactação, especialmente no preenchimento do molde, uma vez que as partículas menores vão preencher os vazios existentes entre as partículas maiores, acarretando maior empacotamento. Isto contribui para uma maior densidade à verde. A relação entre distribuição granulométrica e aumento da densidade à verde é assunto pouco abordado na literatura, no entanto, YOSHIMURA [40], GREENHUT [50], XING-ZHONG [56] e ALBARO [57] também observaram que uma distribuição granulométrica, semelhante a apresentada neste estudo, favorece a compactação.

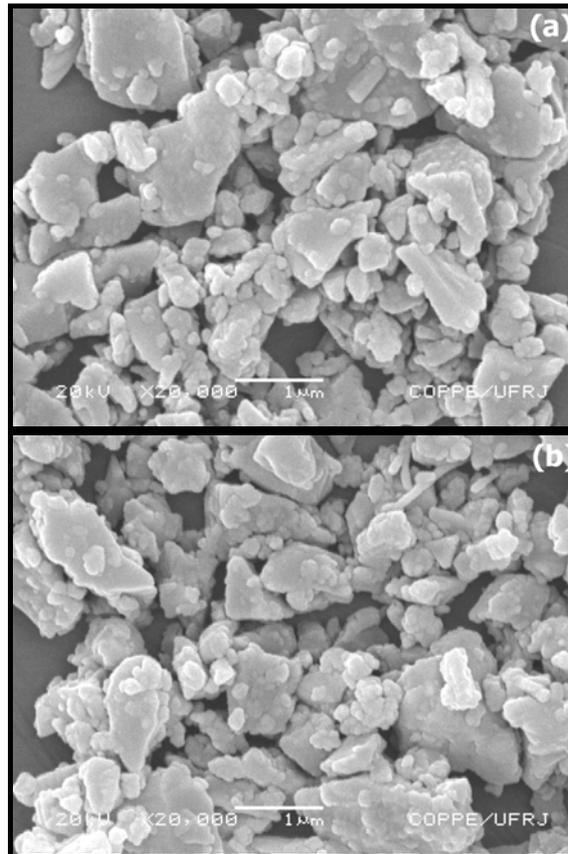


Figura 16: Microscopia eletrônica dos pós de carbeto de silício. (a) α -SiC e (b) β -SiC

4.1.2 Carbeto de Boro

As intensidades observadas nos difratogramas do carbeto de boro, assim como os pós de carbeto de silício, são baseadas em intensidades relativas. Foi observado um pico de difração por raios X em $28,05^\circ 2\theta$, ainda não identificado, contudo, os demais picos foram identificados com o cartão JCPDS 35-0798, referente ao padrão do carbeto de boro, fase romboédrica. Um pequeno pico em $26,6^\circ 2\theta$ foi atribuído ao carbono grafite (cartões 26-1080, 26-1079, 26-1077 e 26-1076). Uma vez que, segundo o padrão JCPDS, os demais picos do grafite apresentam intensidades abaixo de 10%, não sendo possível visualizá-los no difratograma do carbeto de boro, conforme observado. A presença de grafite no difratograma sugere que este carbeto de boro pode ter sido sintetizado por redução carbotérmica de óxido bórico, como aquele obtido no trabalho de ALIZADEH et al.[58]. O difratograma referente ao carbeto de boro ESK pode ser visualizado na Figura 17.

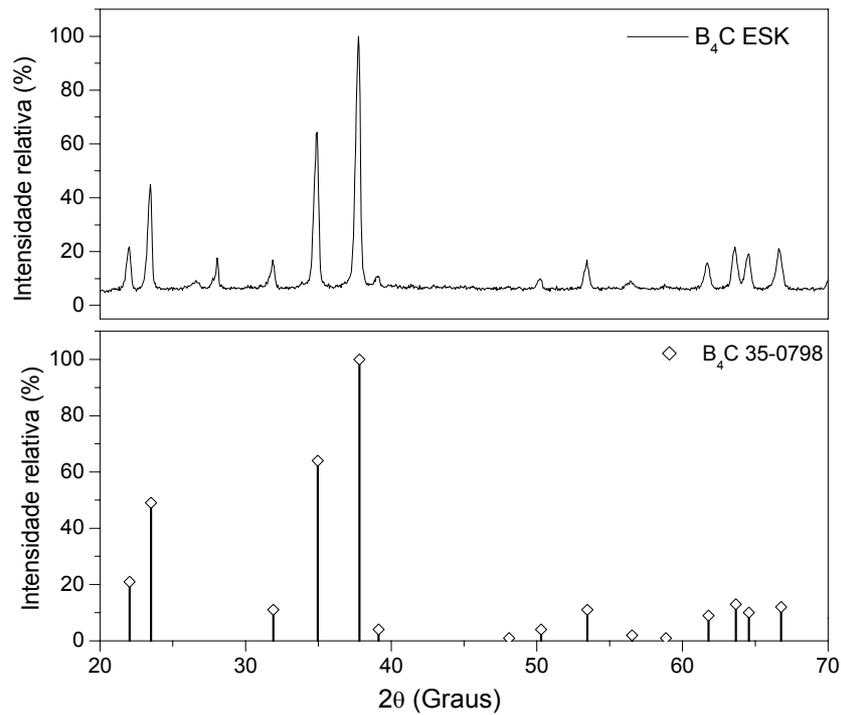


Figura 17: Difratoograma de raios X do pó B₄C: (a) Carbeto de boro ESK e (b) Padrão do cartão JCPDS 35-0798.

Em relação à granulometria, o carbeto de boro apresentou uma distribuição com tamanho médio de partícula de 0,35 μm, estando na faixa de tamanho comumente utilizada em alguns trabalhos em que foi utilizado como aditivo ao carbeto de silício [38,40,59] e até menor que em alguns outros [60,66]. Sua curva de distribuição pode ser visualizada na Figura 18.

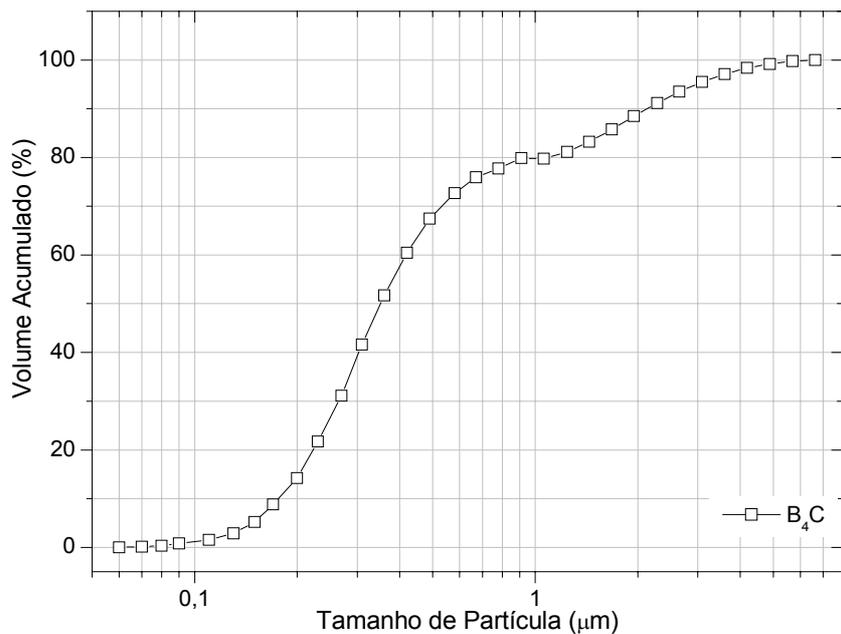


Figura 18: Distribuição de tamanho de partícula do carbeto de boro.

As partículas de carbeto de boro, mostradas na imagem de MEV na Figura 19, apresentaram-se bastante angulares e com arestas vivas, assim como as partículas de α -SiC. O tamanho de partícula também é confirmado nas micrografias. Acredita-se que, como as partículas apresentam-se bastante aglomeradas, a acetona não é um bom meio para dispersão do carbeto de boro. A área superficial específica (BET) do pó de carbeto de boro é de 5,16 m²/g.

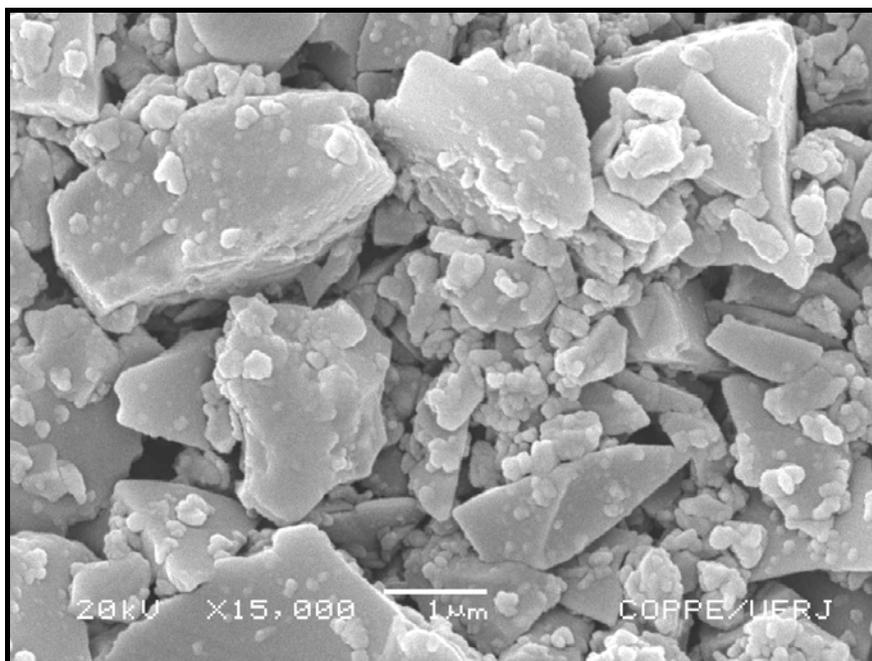


Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura do carbeto de boro como recebido.

4.1.3 Zircônia

A ZrO₂ utilizada no presente trabalho apresentou perfil de difração típico de uma zircônia monoclínica, fase badeleita, sendo identificada com o cartão 37-1484, como pode ser visualizado na Figura 20. O tamanho médio de partícula apresentado pela zircônia é cerca de 6,0µm, conforme se pode observar na curva de distribuição granulométrica apresentada pela Figura 21 e também confirmado pela imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, apresentada na Figura 22.

Dados da literatura [61] mostram que o tamanho de partícula de um pó é inversamente proporcional à área superficial específica. No caso da ZrO₂, contudo, observou-se o contrário já que o tamanho médio de partícula é de 6,0 µm e a área superficial específica (BET) é 71,48 m²/g. Este comportamento pode estar relacionado a partículas altamente irregulares ou porosas [61]. No presente trabalho, de acordo com a imagem de MEV mostrada na Figura 22, acredita-se que a irregularidade morfológica das partículas seja a razão para a alta área superficial específica medida.

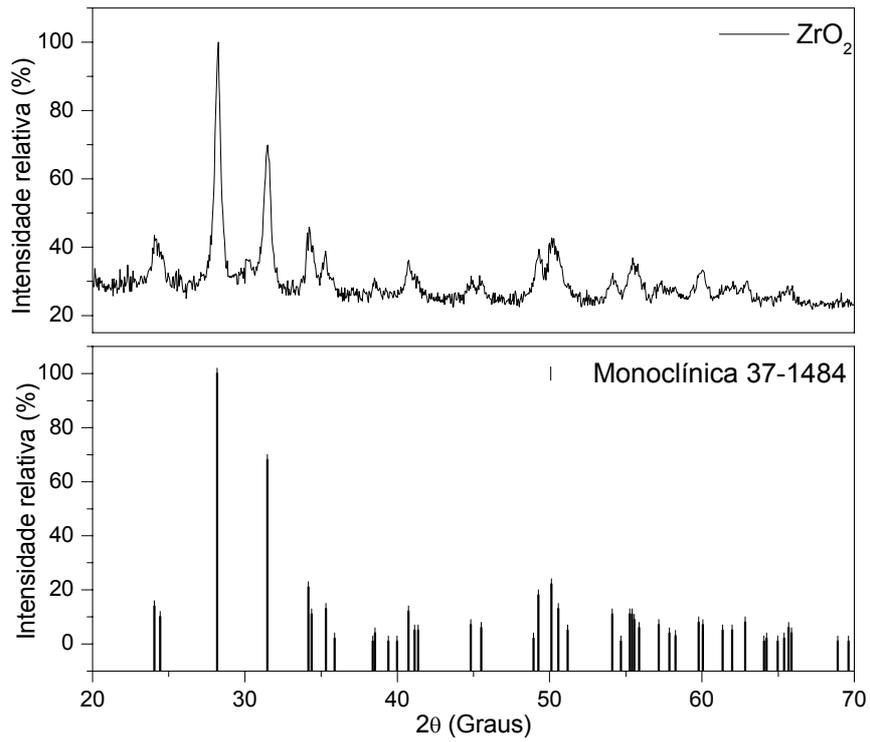


Figura 20: Difratoograma de raios X do pó de zircônia: (a) ZrO₂ IPEN e (b) Padrão referente ao cartão JCPDS 37-1484

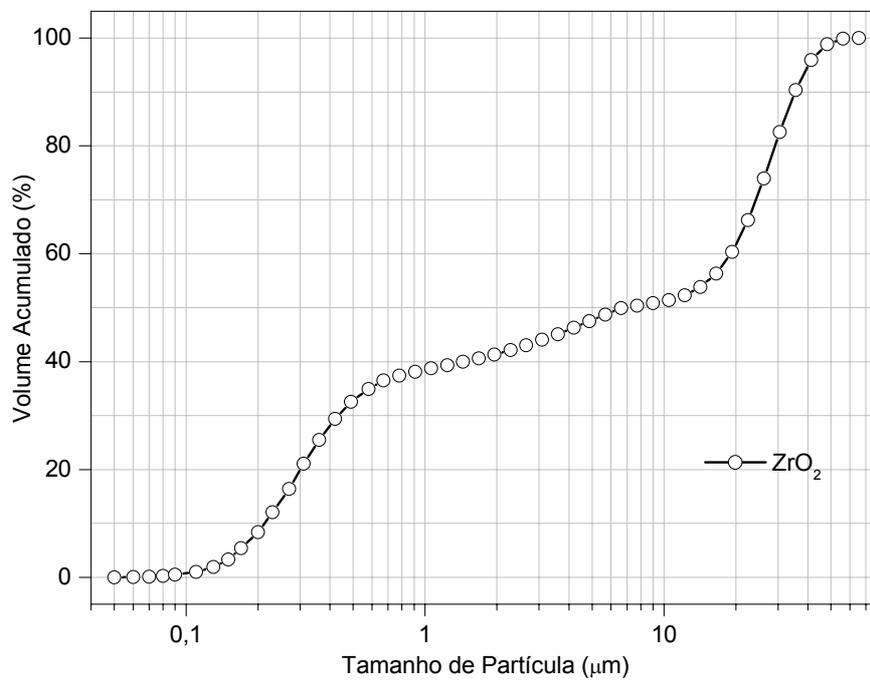


Figura 21: Distribuição de tamanho de partícula da ZrO₂.

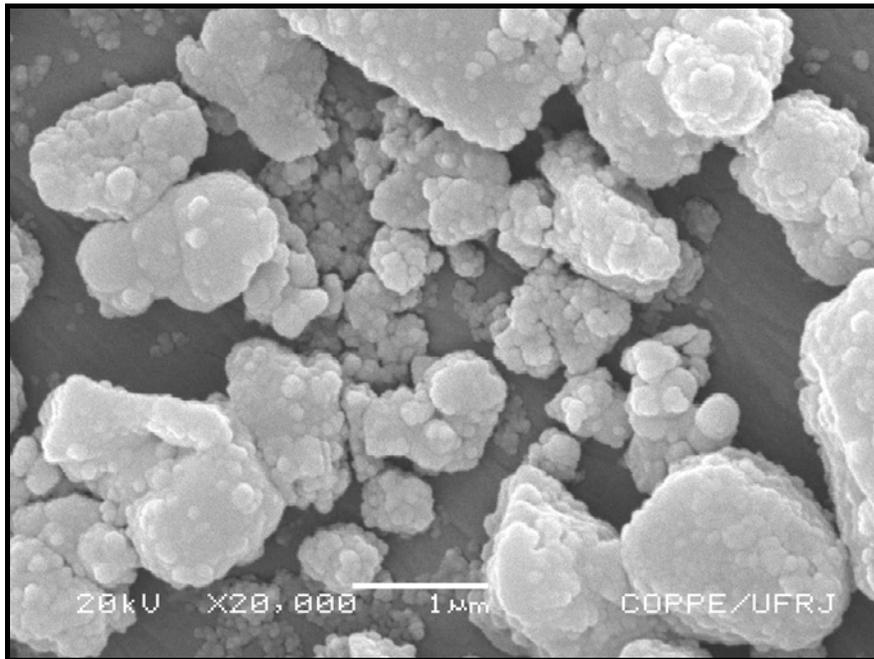


Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura do pó de ZrO_2 como recebido.

4.1.4 Carbono

Materiais com tamanho de partícula inferior a $1\mu m$ apresentam um menor número de planos que difratam raios X, justamente devido ao reduzido tamanho dos cristalitos. Isto causa efeito de alargamento nos picos de difração [62]. O difratograma do carbono, mostrado na Figura 23, apresenta um pico intenso e largo em $25,3$ graus e outro também largo em 44 graus de 2θ . Este efeito pode ser provocado pelo reduzido tamanho de partícula já que, segundo o fabricante, é da ordem de nanômetros. Porém, o aspecto serrilhado do difratograma e a existência de pequenos ombros (ou halos) aproximadamente em 14 e 80 graus 2θ , indicam que o material também pode vir a possuir fase amorfa.

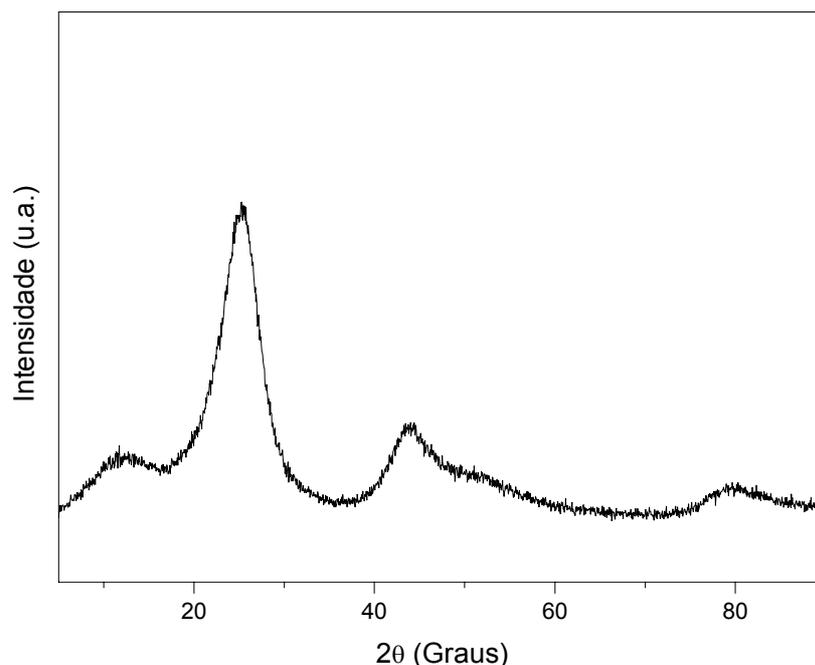


Figura 23: Difratograma de raios X do pó de Carbono

O equipamento Malvern utilizado para análise do tamanho de partícula dos pós é sensível a uma faixa de detecção de tamanho de partículas entre $0,05\mu\text{m}$ e $550\mu\text{m}$. Como o carbono utilizado apresenta tamanho de partícula nanométrico, não são confiáveis os dados de distribuição granulométrica para o carbono obtidos com este equipamento. Foram realizadas tentativas de visualização das partículas em microscopia eletrônica de varredura, no entanto os aumentos não foram suficientes. Aumentos de até 80.000 vezes foram tentados, sem sucesso. Assim, deduz-se que o tamanho de partícula apresentado pelo carbono realmente encontra-se na faixa de nanômetros. A área superficial específica do pó de carbono é de $108,86\text{ m}^2/\text{g}$.

A fim de agrupar as informações a respeito das características físicas relativas a dados de densidade, área superficial específica e tamanho médio de partícula dos pós, os resultados estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7: Características físicas das matérias-primas.

Matéria-Prima	Densidade (g/cm^3)	D_{50} (μm)	S (m^2/g)
α -SiC	3,2571	0,35	7,29
β -SiC	3,2854	0,37	11,12
ZrO ₂	5,4766	6,73	71,48
B ₄ C	2,4626	0,37	5,16
C	2,1667	-	108,86

Registros na literatura [40,63,64] atestam que pó de carbeto de silício com área superficial específica entre 4 e 20 m²/g, sinterizados em estado sólido com boro e carbono como aditivos, alcançam densidade relativa maior que 90%, sem contudo, ter sido apresentado uma relação direta entre área superficial e densificação. Assim, parece que a densificação em estado sólido do carbeto de silício é mais influenciada pelos aditivos do que propriamente pela área superficial do pó da matriz. Correlacionando os dados de área superficial específica com os dados de tamanho de partícula, não se observa uma relação linear entre ambos, corroborando a discussão apresentada em 4.1.3

4.1.5 Composição Química.

A pureza do pó cerâmico influencia diretamente a sinterização, especialmente na transformação de fases dos polítipos do carbeto de silício. Dados de fluorescência por raios X aliados a dados de EDS permitiram quantificar os elementos presentes nos pós utilizados como matriz e como aditivos.

Os espectros obtidos em EDS para cada pó estão mostrados nas Figuras 24, 25, 26, 27 e 28.

O espectro do α -SiC indica que, além de silício e carbono, elementos como oxigênio e alumínio também estão presentes, enquanto que o espectro do pó β apresenta somente os elementos silício e carbono. Cabe ressaltar que esta presença de oxigênio no α -SiC é preocupante, pois camada de óxidos na superfície das partículas de carbeto de silício pode impedir o contato interpartículas na sinterização.

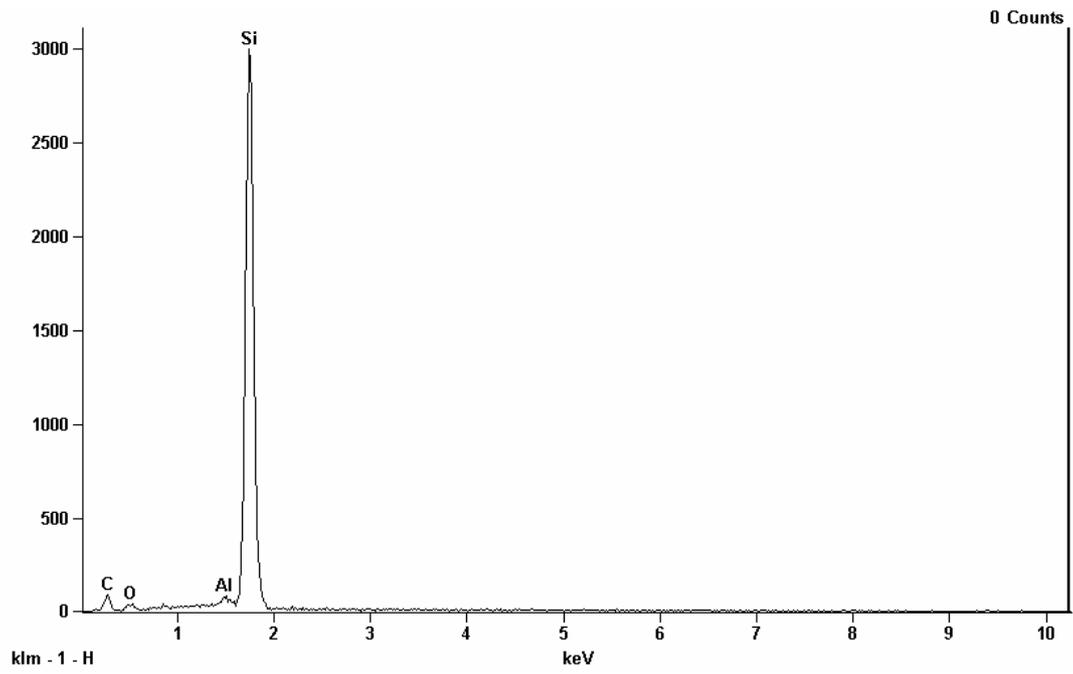


Figura 24: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X do α -SiC.

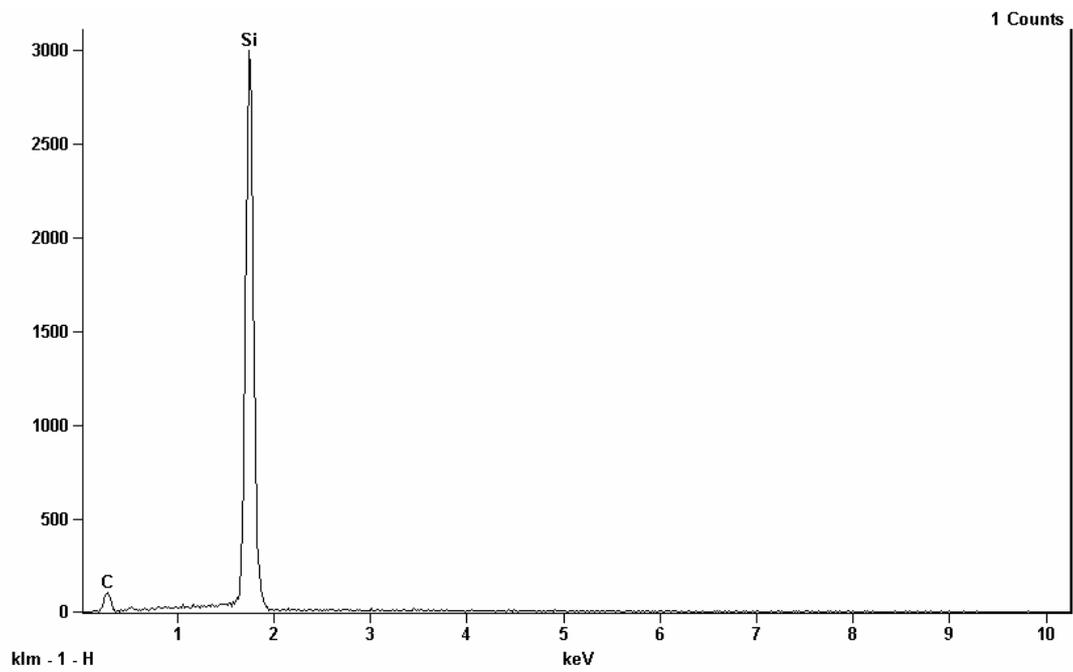


Figura 25: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X do β carbeto de silício.

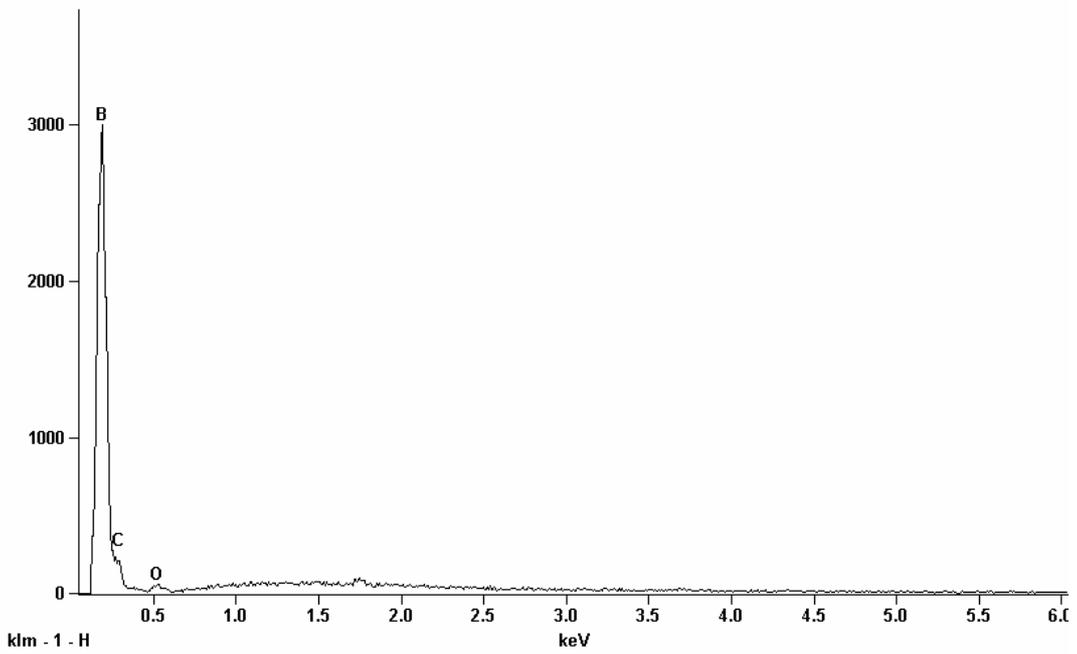


Figura 26: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X do Carbeto de Boro

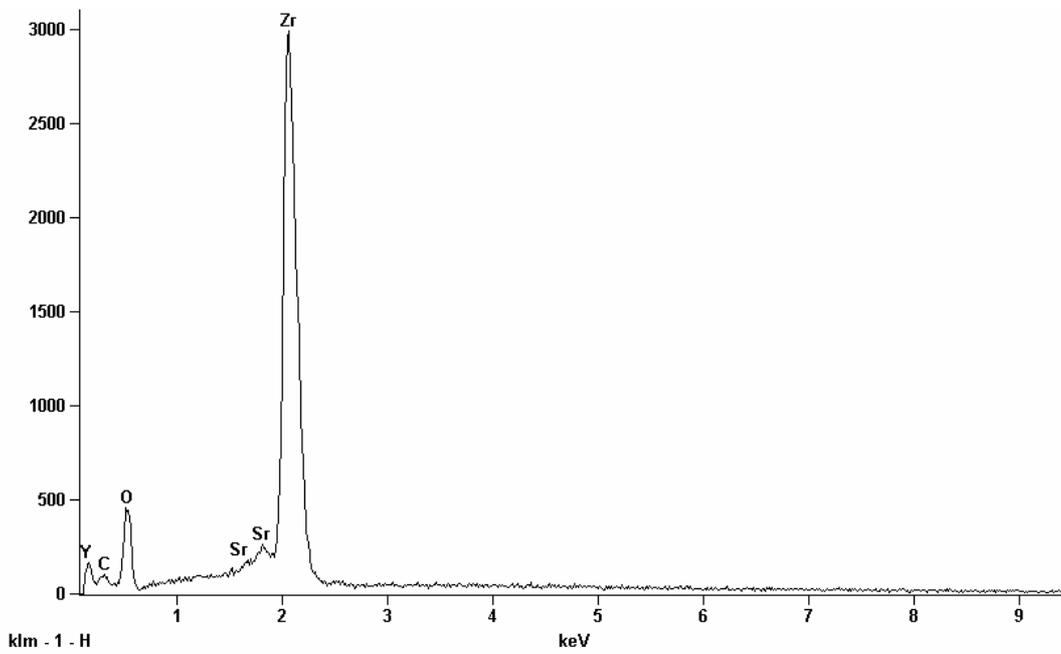


Figura 27: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X da Zircônia

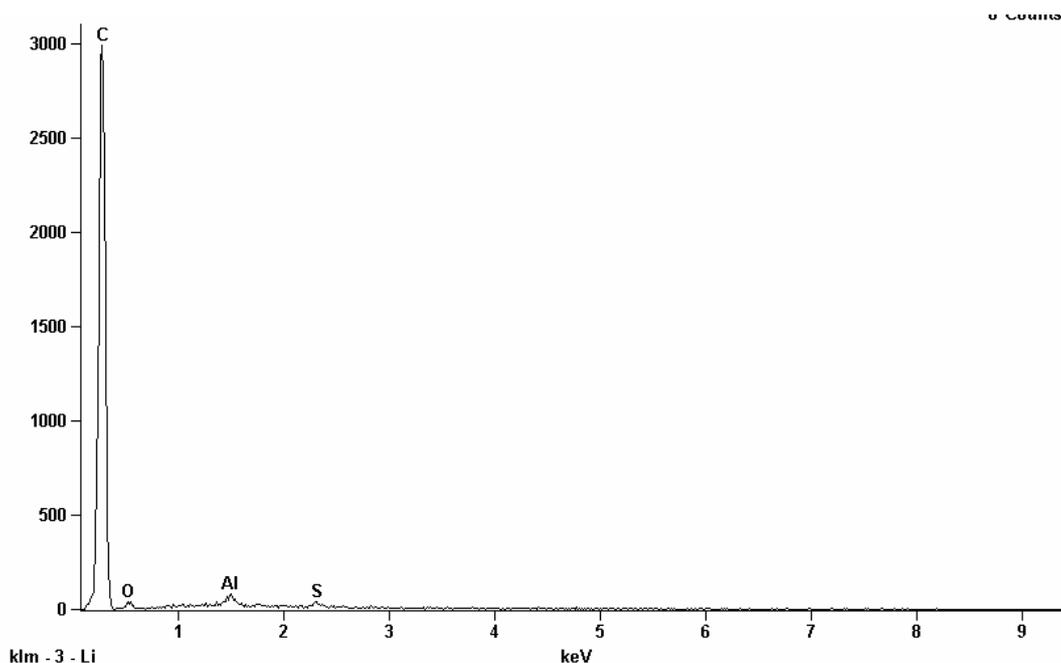


Figura 28: Espectroscopia de energia dispersiva por raios X do Carbono

A quantificação da composição química dos pós obtida por EDS, referentes aos espectros mostrados anteriormente está apresentada na Tabela 8:

Tabela 8: Composição química obtida por espectroscopia de energia dispersiva por raios X das matérias-primas

Pó	Elementos Químicos (%)								
	C	Si	Zr	B	Al	O	Sr	Y	S
α -SiC	23,94	72,26	-	-	0,55	3,25	-	-	-
β -SiC	31,19	68,81	-	-	-	-	-	-	-
B ₄ C	41,87	-	-	56,69	-	1,44	-	-	-
ZrO ₂	-	-	79,33	-	-	20,67	traços	traços	-
C	97,87	-	-	-	1,28	traços	-	-	0,85

Segundo a análise por fluorescência de raios X, o α -SiC apresenta 97,8% de silício total (não separando se este está ligado a oxigênio). O β carbetto de silício, assim como mostrado por EDS, não apresenta outros elementos. E para a zircônia, são apresentados traços de enxofre, titânio e cobre. Para o carbetto de boro e o carbono, o aparelho de fluorescência de raios X não apresentou sensibilidade, não detectando nenhum destes elementos. O limite de identificação no EDS é de 10^{-15} g [65]. Os resultados mostram que a espectroscopia de energia dispersiva por raios X pode ser uma importante ferramenta para quantificação química de pós. Além disso,

pode ser realizada concomitantemente a visualização das partículas e obtenção do espectro característico.

4.2 HOMOGENEIZAÇÃO DAS MISTURAS

Conforme especificado no capítulo 3, utilizou-se esferas de zircônia como meio auxiliar na homogeneização. Em decorrência disto, verificou-se a possibilidade de contaminação das composições uma vez que o carbetto de silício é mais duro que a zircônia. No entanto, os picos referentes à presença de zircônia são observados apenas nas amostras contendo zircônia como aditivo, indicando que não houve contaminação significativa.

O difratograma de raios X das amostras homogeneizadas não indicou a mudança de fases com a realização do processo de mistura dos componentes, conforme se pode observar nas Figuras 29 e 30.

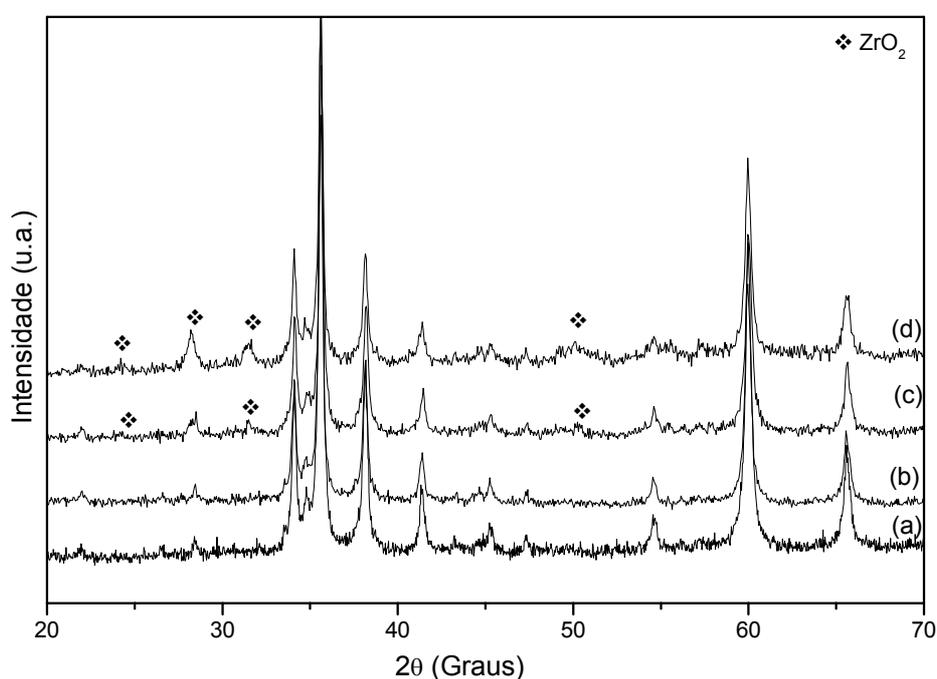


Figura 29: Difração de raios X das composições de α -SiC após a homogeneização: (a) α -SiC como recebido; (b) α -SiC + 0,5% B₄C + 1,0% C; (c) α -SiC + 0,5% B₄C + 1,0% C + 3,0% ZrO₂ e (d) α -SiC + 0,5% B₄C + 1,0% C + 9,0% ZrO₂.

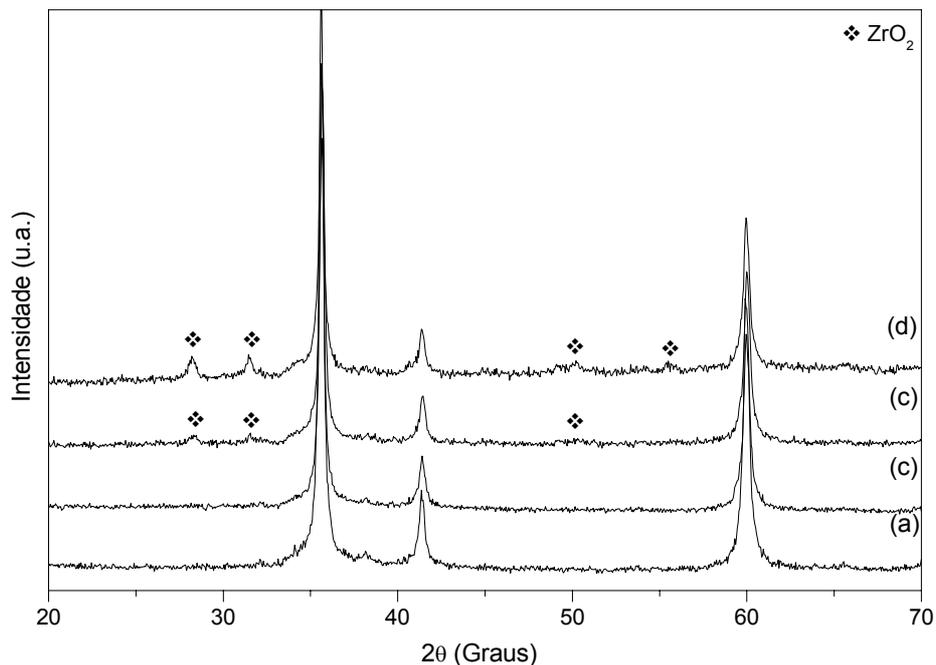


Figura 30: Difração de raios X das composições de β -SiC após a homogeneização: (a) β -SiC como recebido; (b) β -SiC + 0,5% B_4C + 1,0% C; (c) β -SiC + 0,5% B_4C + 1,0% C + 3,0% ZrO_2 e (d) β -SiC + 0,5% B_4C + 1,0% C + 9,0% ZrO_2 .

O pico que aparece em $\sim 28^\circ$ comum à fase α -SiC na Figura 29-a aumenta de intensidade conforme aumento no teor de ZrO_2 , de 3,0 para 9,0% (Figura 29-c e Figura 29-d). Isto não significa que houve mudança cristalina no α -SiC. Este pico também está relacionado ao plano de mais intensa difração da ZrO_2 (Plano (111) com difração em $28,17^\circ$) e um aumento no seu teor também provoca aumento na intensidade do pico. Cabe aqui a lembrança que este pico está presente no α -SiC como recebido.

Entre as características que um pó deve apresentar para que se alcance boa densificação é que a densidade do corpo verde seja a mais elevada possível, pois o contato entre as partículas estará mais facilitado. Materiais sinterizados com boa densificação têm apresentado valores relativos entre 50 e 65% da densidade teórica [38,40,56,66,67]. No presente estudo a densidade do corpo verde variou entre cerca de 53 e 56% como pode ser observado na Tabela 9.

Tabela 9: Características do Corpo Verde após Prensagem Isostática

Amostra	m(g)	h (mm)	Φ (mm)	V (cm ³)	d _{verde} (g/cm ³)	D _R (%)
A0	2,9790	9,27	15,42	1,73	1,72	54,37
A3	2,9860	9,06	15,37	1,68	1,78	54,54
A9	2,9410	8,72	15,27	1,60	1,84	56,54
A03 (*)	4,9870	10,67	18,60	2,90	1,72	53,77
B0	2,9900	9,17	15,35	1,70	1,76	53,63
B3	2,9900	9,22	15,23	1,68	1,78	54,18
B9	3,0100	9,04	15,19	1,64	1,84	55,92

(*) Para prensagem uniaxial desta peça foi utilizado um molde de aço de 20mm de diâmetro.

Deve-se destacar que os valores de densidade relativa (DR) apresentados nos trabalhos supracitados são baseados na densidade teórica do carbetto de silício que é de 3,2g/cm³, no entanto, no presente trabalho, os valores foram calculados com base na densidade obtida por picnometria de hélio que é de 3,2751 e 3,2854 g/cm³ para os pós alfa e beta, respectivamente.

Como era esperado, uma vez que a ZrO₂ apresenta densidade teórica maior que a matriz de carbetto de silício, as maiores densidades a verde foram observadas nas amostras contendo este aditivo.

4.3 SINTERIZAÇÃO

Na avaliação do comportamento de sinterização do carbetto de silício foram avaliados os efeitos da fase cristalina do pó e do sistema de aditivos utilizados. As amostras foram caracterizadas quanto à densidade, fases cristalinas, morfologia, retração linear e perda de massa.

4.3.1 Efeito da Fase Cristalina do Pó

Os dois pós utilizados como matriz, como dito anteriormente, apresentam tamanho de partícula semelhante, diferindo apenas na fase cristalina. Avaliando inicialmente o sistema constituído de matriz de carbetto de silício dopada com 0,5% B₄C e 1,0%C (Tabela 10), percebe-se que as amostras sinterizadas obtidas com α -SiC apresentaram menor densificação que aquelas obtidas com β carbetto de silício. Outro fator interessante é que a densidade relativa da peça sinterizada de α -SiC é bem

inferior à densidade do corpo verde. Isto foi acompanhado de pequena retração linear e elevada perda de massa, fatores estes que ocorreram de maneira inversa nas peças sinterizadas com o β carbeto de silício.

Tabela 10: Comparação entre α e β carbeto de silício com os aditivos 0,5% B_4C e 1,0% C sinterizados a 2200°C.

Matriz	Densidade Relativa do corpo verde (%)	Densidade Relativa da peça sinterizada a 2200°C (%)	Perda de massa (%)	Retração linear (%)
α -SiC	54,74	53,63	12,06	2,24
β -SiC	54,85	83,35	4,10	12,30

Freqüentemente são formadas fases secundárias na sinterização em estado sólido do carbeto de silício [35,60,68]. Neste trabalho, dados de difração de raios X, mostrados na Figura 31, mostram que fases secundárias cristalinas não foram formadas no α -SiC, ocorrendo somente transformação de politipos.

No difratograma de raios X do β -SiC sinterizado com adição de 0,5% B_4C e 1,0% C mostrado na Figura 32 percebe-se a mudança de fases do β -SiC para α -SiC. Este comportamento era esperado, uma vez que em 2000°C inicia-se a transformação de fases $\beta \rightarrow \alpha$ [1,40,70,71]. A presença do pico de maior intensidade em $\sim 38,2^\circ$ indica que o politipo predominante foi o 2H. Todos os demais picos são referentes às difrações em planos de politipos do carbeto de silício. Da mesma maneira que o α -SiC, não foram observadas presença de fases secundárias detectáveis por difração de raios X.

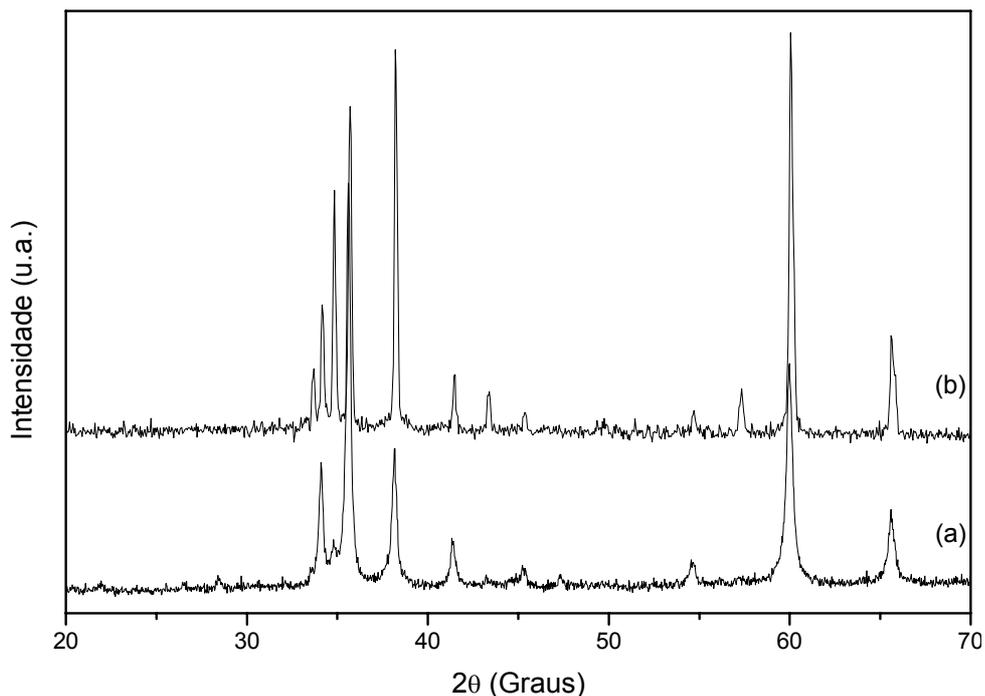


Figura 31: Difratoograma de raios X do α -SiC: (a) α -SiC como recebido e (b) α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C e 1,0% C, DR = 53,63%.

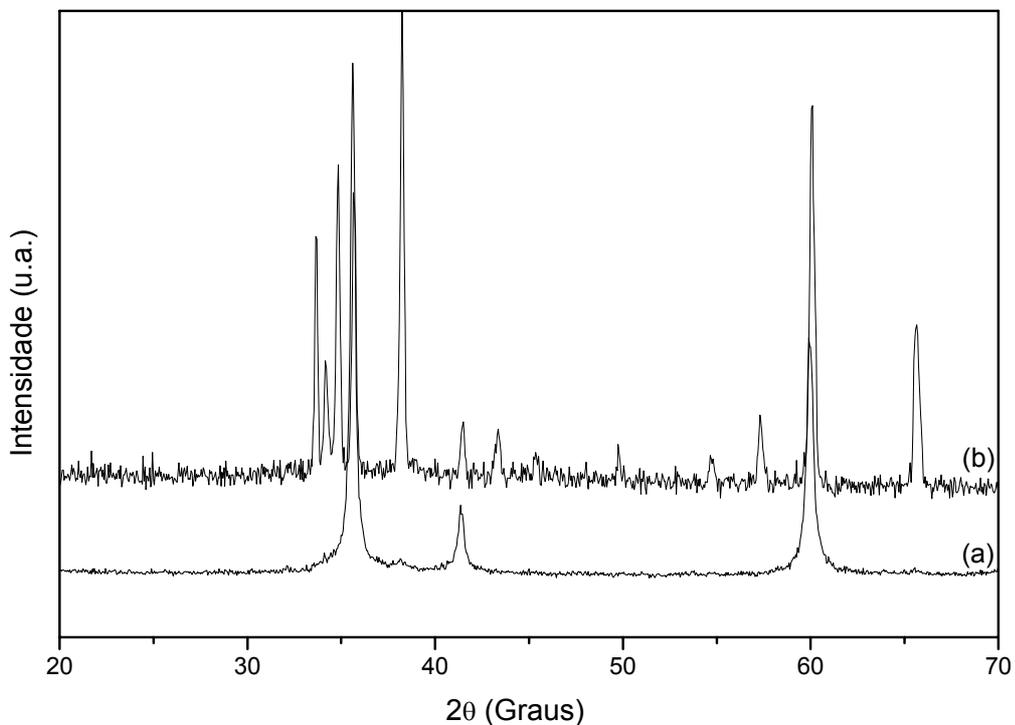


Figura 32: Difratoograma de raios X: (a) β -SiC como recebido e (b) β -SiC sinterizado a 2200°C + 0,5% B_4C + 1,0% C, DR = 83,35%.

A microestrutura das amostras de carbeto de silício sinterizadas a 2200°C, dopadas com 0,5% B₄C e 1,0% C (Tabela 10), podem ser visualizadas nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostradas nas Figura 33 e Figura 34. Em relação à microestrutura do α-SiC (Figura 33) observa-se que a mesma é interconectada, contendo regiões sólidas constituídas de aglomerados de grãos sinterizados, aleatoriamente distribuídas e separadas por poros largos. Os grãos apresentam microestrutura duplex, com alguns grãos esféricos e outros na forma alongada. Conforme TANAKA [69], carbeto de silício com microestrutura constituída por grãos esféricos indicam a ocorrência do polítipo 6H enquanto grãos alongados indicam a ocorrência do polítipo 4H. De fato, foi observado aumento na intensidade do pico referente ao polítipo 4H no difratograma mostrado na Figura 31.

Segundo GRESKOVICH e ROSOLOWSKI [33], este tipo de microestrutura indica que o transporte de matéria ocorreu através de mecanismos de evaporação-condensação. Isto se confirma também pela baixa retração do α-SiC. Mecanismos de evaporação-condensação levam a reações de sinterização sem contração de volume. De acordo com STOBIERSKI e GUBERNART [37], a adição de carbono impede a evolução de produtos gasosos nas reações químicas de decomposição do carbeto de silício. Confrontando esta informação com os valores de perda de massa observados para o α-SiC usado, percebe-se que a quantidade de carbono adicionada foi ineficiente e assim permitiu grande evaporação, levando a microestrutura observada.

No caso do β-SiC (Figura 34), observa-se que a densificação ocorreu de maneira heterogênea, com poros morfologicamente diferentes daqueles observados no α-SiC, grãos grosseiros e alongados com tamanho elevado. Esta morfologia de grão sugere que o crescimento ocorreu predominantemente na direção das placas ou ao longo do plano basal, fenômenos estes comumente relacionados à transformação de fases β→α [70, 71], tal como observado neste estudo.

Diferenças em relação ao crescimento de grão, apresentada pelos pós alfa e beta carbeto de silício, podem ser visualizadas na Figura 35 a e b, respectivamente. As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, visualizando-se a superfície dos discos sinterizados. Na matriz cujo pó de partida foi o alfa carbeto de silício (Figura 35-a), os grãos cresceram tanto ao longo do plano basal, quanto perpendicularmente a este. No caso da matriz cujo pó de partida foi o beta carbeto de silício (Figura 35-b), os grãos cresceram predominantemente ao longo do plano basal dos hexágonos.

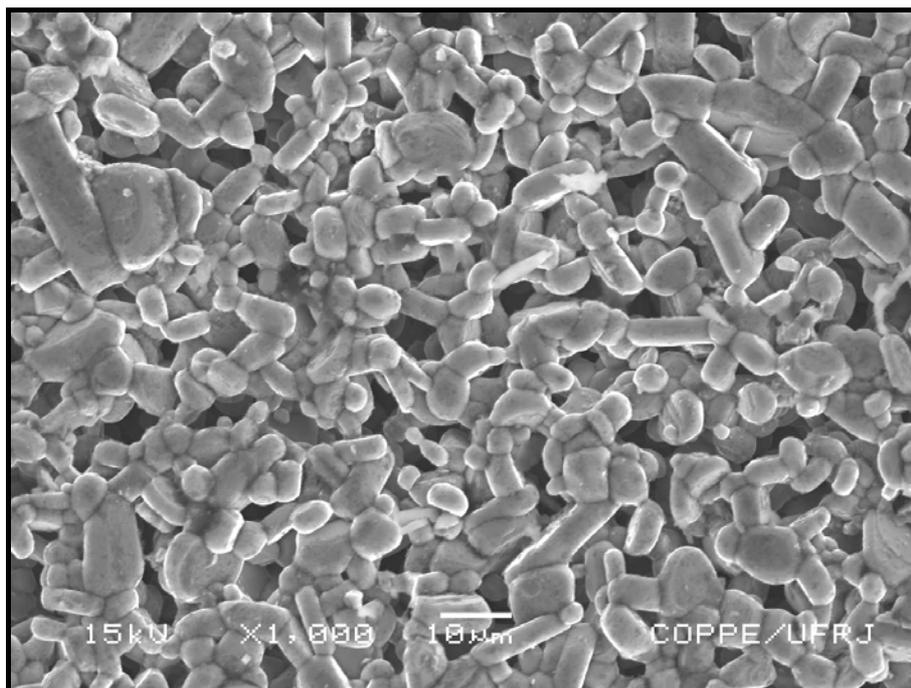


Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura do α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B₄C e 1,0% C. DR = 53,63%

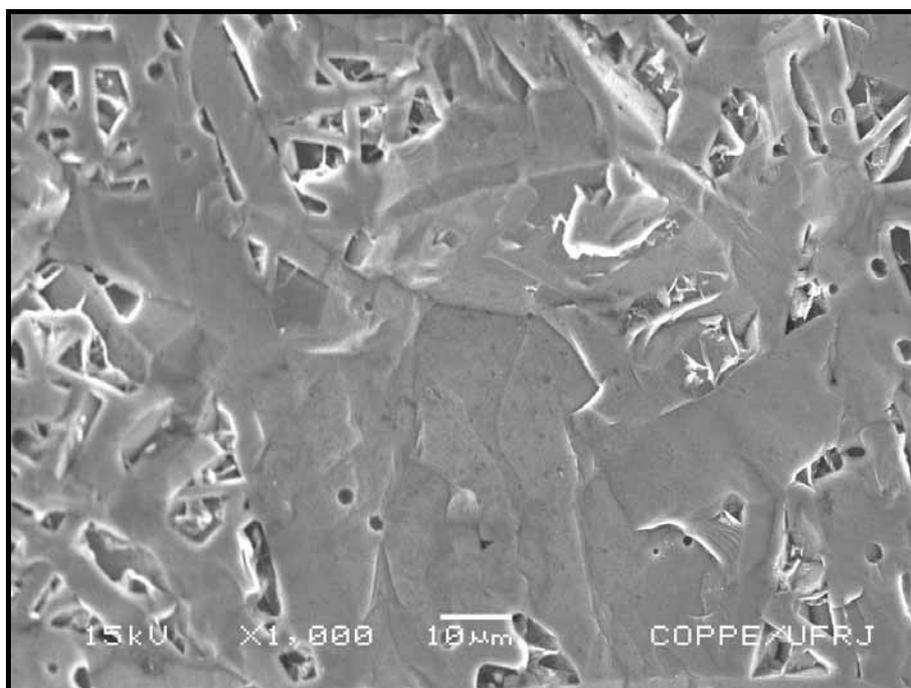


Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura do β carbeta de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B₄C e 1,0% C. DR = 83,35%

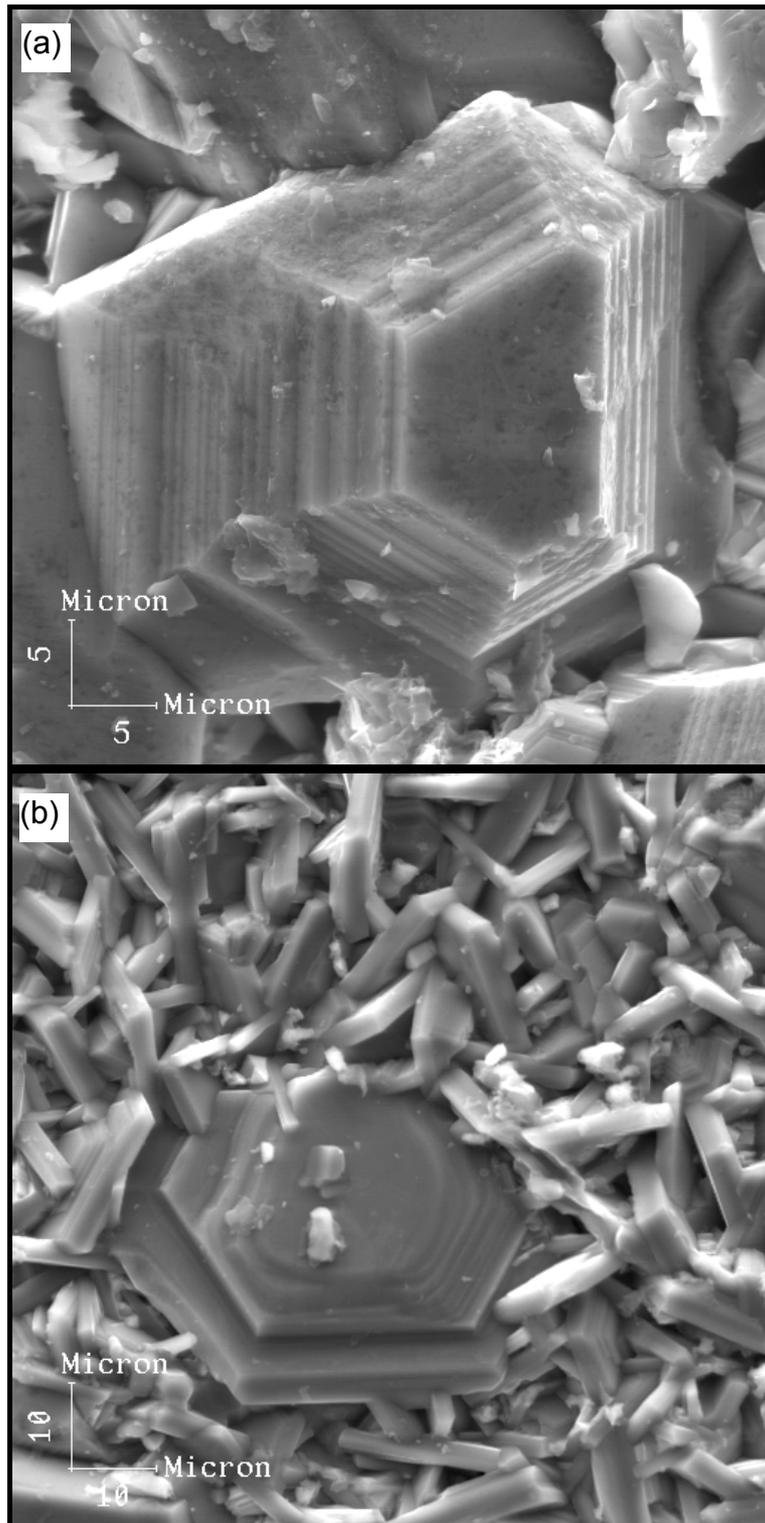


Figura 35: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de discos sinterizados a 2200°C: (a) Pó de partida: alfa carbeto de silício; (b) Pó de partida: beta carbeto de silício.

Materiais com esse tipo de morfologia de grão têm apresentado bons valores de tenacidade à fratura por ponteamto ou deflexão de trinca [31,71,72]. Grãos com morfologia duplex conferem aos materiais cerâmicos elevadas propriedades mecânicas, como é o caso do carbeto de silício reforçado *in situ* [30,73] e Si_3N_4

sinterizado em presença de fase líquida [74].

YOSHIMURA et al. [40] relatam que quando ocorre crescimento de grão antes que a amostra tenha alcançado a densificação total, este tipo de microestrutura, com grãos alongados e porosidade aberta, impede a posterior densificação. Isto ocorre por causa da expansão de gases gerada no crescimento de grão, pois a pressão de equilíbrio em poros maiores é menor que em poros menores, fazendo com que os poros menores sofram esta expansão para atingir o equilíbrio.

A transformação de fases $\beta \rightarrow \alpha$ não tem sido apontada como causa para diferenças tão significativas na densificação de pós de carbetos de silício [70,71,72], influenciando, no entanto, as propriedades mecânicas do material final.

Dados da literatura [40] apontam que diferenças na quantidade de dióxido de silício (sílica ou SiO_2) sejam a maior causa para a diferença de sinterização entre pós de carbetos de silício, sejam estes α ou β [40,75]. Na análise fornecida pelo fabricante do α -SiC registra-se que a quantidade de sílica é de 0,5%, carbono livre é 0,5% e de silício livre é de 0,93% em peso. Assim, baseados nestas informações, o teor de carbono adicionado, aliado ao teor de carbono livre corrigiria o teor de sílica e silício presentes no pó original. No entanto, isto não ocorreu. A análise semiquantitativa por fluorescência de raios X não permitiu quantificar a presença de óxido de silício no β -SiC uma vez que o espectro é obtido para o elemento silício, presente tanto no carbetos como nos óxidos. Porém, os dados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva por raios X (Tabela 8) indicam um teor de 3,25% de oxigênio no α -SiC.

A análise dos difratogramas por raios X aponta picos de pequena intensidade no pó do α -carbetos de silício como recebido, ausentes no pó como recebido do β -SiC. Confirmando a análise por EDS, estes picos não foram identificados em nenhum dos cartões JCPDS referente aos polítipos do carbetos de silício, mas foram identificados como sendo pertencentes ao monóxido de silício, segundo o cartão JCPDS 30-1127, e à sílica segundo o cartão 39-1425. As intensidades relativas entre os picos referentes ao monóxido de silício concordam com a intensidade relativa entre os picos mais intensos do padrão. Uma comparação entre os difratogramas do α -SiC e β -SiC pode ser vista na Figura 36.

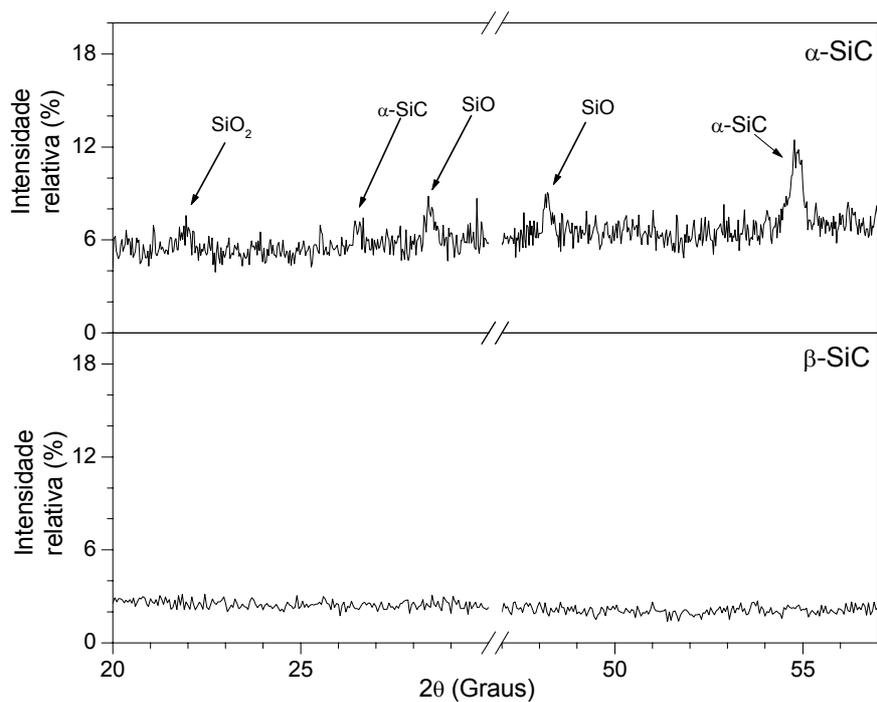


Figura 36: Identificação de óxidos de silício no pó de carbeto de silício como recebido.

A região entre 30 e 45 graus não foi considerada por ser exatamente a região dos picos de maior intensidade do carbeto de silício (α ou β), sobrepondo, portanto alguma possível difração de monóxido de silício ou sílica, presente em menor quantidade. A sílica, segundo o cartão 39-1425, apresenta somente este pico intenso em 22,003 graus, sendo os demais com intensidades menores que 10° não aparecendo, dessa maneira, no difratograma do carbeto de silício.

A presença de sílica no α -SiC pode ser oriunda de partes não reagidas durante o processo Acheson. Apesar de não ter apresentado picos no difratograma, o β -SiC também poderia conter sílica, no entanto, conforme os dados de composição química (Tabela 8), o β -SiC não apresentou oxigênio. Isto também é uma indicação de que este pó possivelmente foi obtido por rotas alternativas de síntese, que não o processo Acheson [1].

Dada a ocorrência da síntese no processo Acheson em ausência de atmosfera inerte, o monóxido de silício pode ser oriundo de uma possível oxidação do carbeto de silício pelo CO, conforme a reação 9:



A presença de monóxido de silício e sílica no α -SiC justifica a diferença no seu comportamento de sinterização quando comparado ao β -SiC. Sílica pode decompor o carbetto de silício gerando monóxido de silício gasoso (reação 10) e o monóxido de silício, tanto sólido (residual da síntese) quanto gasoso (gerado na decomposição), pode reagir com o carbono adicionado ou até mesmo carbono livre presente no pó como recebido segundo a reação 11. No entanto, a hipótese mais aceitável é que o monóxido de silício tenha volatilizado, dada a alta perda de massa apresentada pelo α -SiC.



Monóxido de silício pode também ter reagido com carbetto de silício, provocando sua decomposição (reação 12). Os produtos dessa reação novamente intensificam a perda de massa. Assim, extensivas reações que resultam em voláteis como Si, SiO e CO, são as possíveis causas da extrema perda de massa apresentada pelo α -SiC.



Segundo CLEGG [75], a formação de poros é de alguma maneira associada à evaporação da sílica da superfície, isto é confirmado dada a maior porosidade das amostras à base de α -SiC.

Em virtude da observação destes picos de monóxido de silício e sílica no α -SiC, efetuou-se também a sinterização de outros dois pós de carbetto de silício, também fase α , para avaliar se a ocorrência de monóxido de silício e sílica impede a densificação ou é mesmo inerente à fase α do carbetto de silício. Assim, efetuou-se a sinterização de três pós: o pó de α -SiC já utilizado e mais dois outros pós de outros fabricantes, sendo um deles fabricado pela *Alcoa* (atual *Treibacher*) e o outro, importado, fabricado pela *Superior Graphite*. Estes três pós foram sinterizados com a mesma quantidade de aditivos (3,0% B_4C e 1,0% C) e numa mesma temperatura de sinterização (2050°C, por um tempo de patamar de 30 minutos) Os difratogramas de raios X dos três pós como recebido estão apresentados na Figura 37.

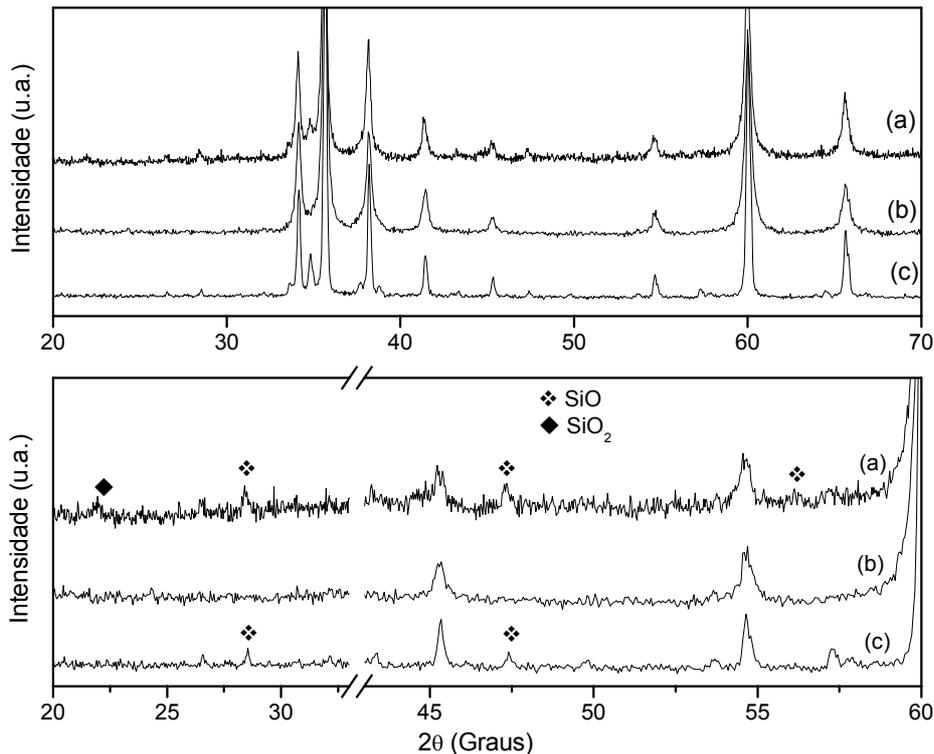


Figura 37: Comparação entre os difratogramas dos pós de carbeto de silício fabricados por: (a) *Saint Gobain*; (b) *Superior Graphite* e (c) *Alcoa*.

Nota-se que os pós apresentam a mesma fase cristalina, α -SiC, coincidindo até os polítipos observados. Os picos referentes à sílica presentes no α -SiC Saint Gobain, não são notados nos demais pós de carbeto de silício avaliados. Os picos de monóxido de silício também aparecem no difratograma do pó *Alcoa*, porém, com menor intensidade que no pó *Saint Gobain*, o que indica maior quantidade de monóxido de silício neste último.

Nas micrografias das peças sinterizadas com estes pós de carbeto de silício, mostradas na Figura 38, pode-se observar que a amostra cuja matriz é o carbeto de silício *Superior Graphite* apresenta regiões de densificação heterogênea com grãos de tamanho elevado. Deve-se recordar que a microestrutura do β carbeto de silício (vide Figura 34), cujo difratograma de raios X igualmente não apresentou picos de óxidos de silício (vide Figura 36), apresentou microestrutura indicativa de densificação heterogênea.

Outra interessante observação diz respeito a morfologia dos grãos (Figura 38), que apresentam-se mais angulares e com característica de crescimento anormal para o carbeto de silício *Superior Graphite*. Isto pode ter ocorrido porque, na ausência de óxidos de silício que impedem o contato interpartículas, as interfaces sólido vapor foram, em sua maioria, prontamente substituídas por área de contato entre os grãos,

seguida por crescimento de grão, sugerindo redução do excesso de energia associada com as superfícies. O que não parece ter ocorrido nos pós onde óxidos de silício foram identificados.

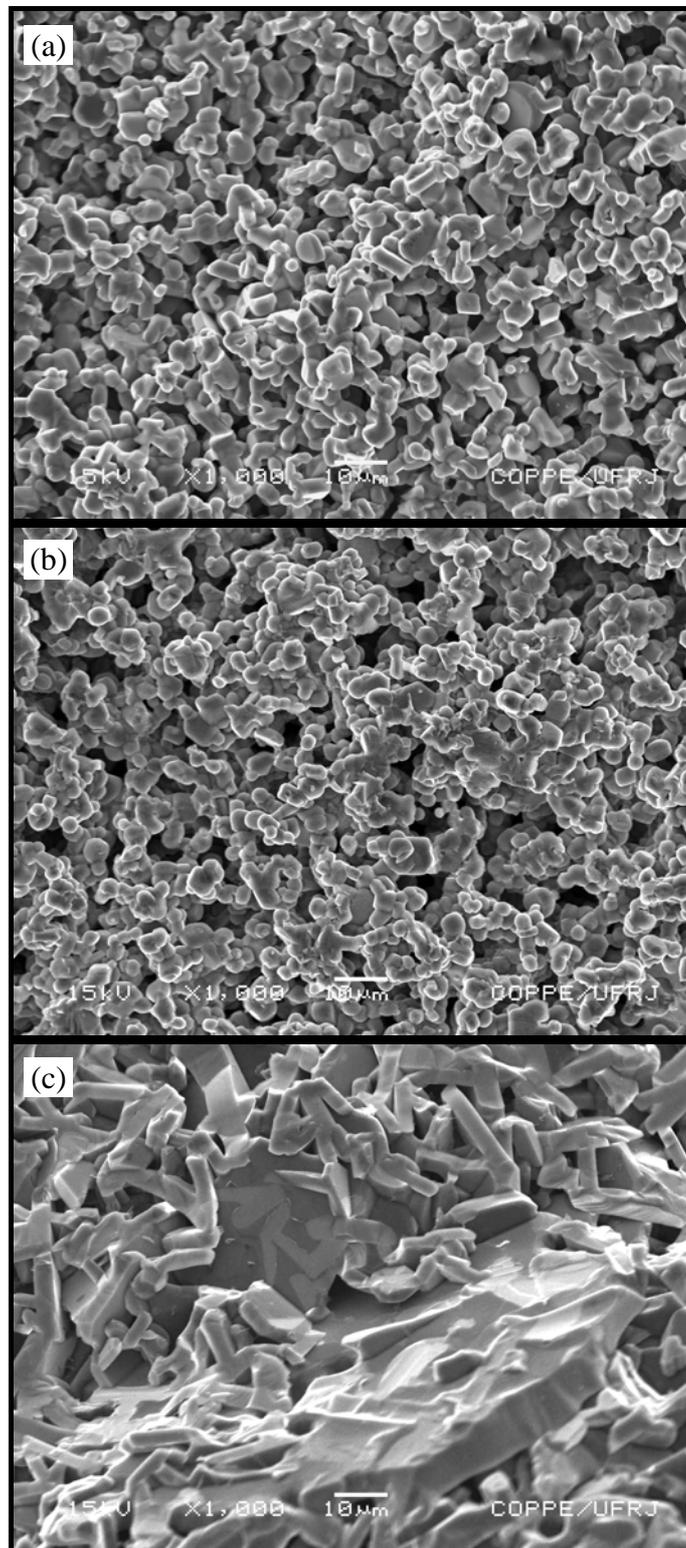


Figura 38: Microscopia Eletrônica de Varredura do carbetto de silício sinterizado a 2050°C, com adição de 3,0% de carbetto de Boro e 1,0% de carbono. (a) carbetto de silício *Saint Gobain* (DR = 52,81%), (b) carbetto de silício *Alcoa* (DR = 66,76 %) e (c) carbetto de silício *Superior Graphite* (DR = 72,69%).

As amostras sinterizadas com os diferentes pós de carbeto de silício, nas mesmas condições, também não apresentaram densificação elevada, no entanto, como se pode observar na Tabela 11, a perda de massa foi maior para as amostras cuja matriz foi de carbeto de silício verde da *Saint Gobain*.

Tabela 11: Comparação entre o comportamento de sinterização de pós de α -SiC .

Matriz	Densidade Aparente (%)	Perda de massa (%)	Retração linear (%)
SiC <i>Saint Gobain</i>	52,81	16,51	3,54
SiC <i>Alcoa</i>	66,76	10,28	3,40
SiC <i>Superior Graphite</i>	72,69	8,76	9,95

Acredita-se, dada a maior perda de massa apresentada pelos pós que apontaram a presença de monóxido de silício, que a volatilização deste óxido tenha contribuído significativamente para os valores observados, fato este confirmado pelos respectivos valores de retração linear novamente ratificando os mecanismos de evaporação-condensação.

4.3.2 Efeito dos Aditivos

4.3.2.1 Carbono

O carbono é essencial para a sinterização em estado sólido do carbeto de silício, conforme atestado na literatura [69-79]. A maneira mais comum de se adicionar carbono é através de resinas, pois dessa forma o carbono estará homogeneamente distribuído ao longo da matriz de carbeto de silício. Também existe na literatura o uso de carbono elementar adicionado de forma direta [66,33,76], tendo estes estudos apresentado resultados de densidade próximas à densidade teórica (superior a 90%) o que mostra que esse processo também é eficiente. Neste trabalho optou-se pela adição direta, visto simplificar o processo e evitar problemas comumente encontrados quando se adiciona resina. Estes problemas estão relacionados ao exato controle da quantidade de carbono resultante após a pirólise e também à seleção da resina, que implica no uso de compostos que não cristalizam a partir de soluções. Contudo os resultados mostraram que partículas de carbono permaneceram como fase secundária, indicando que houve problemas relativos à dispersão, conforme as

micrografias apresentadas nas Figuras 39 e 40 para os materiais obtidos com alfa e beta carbeto de silício, respectivamente.

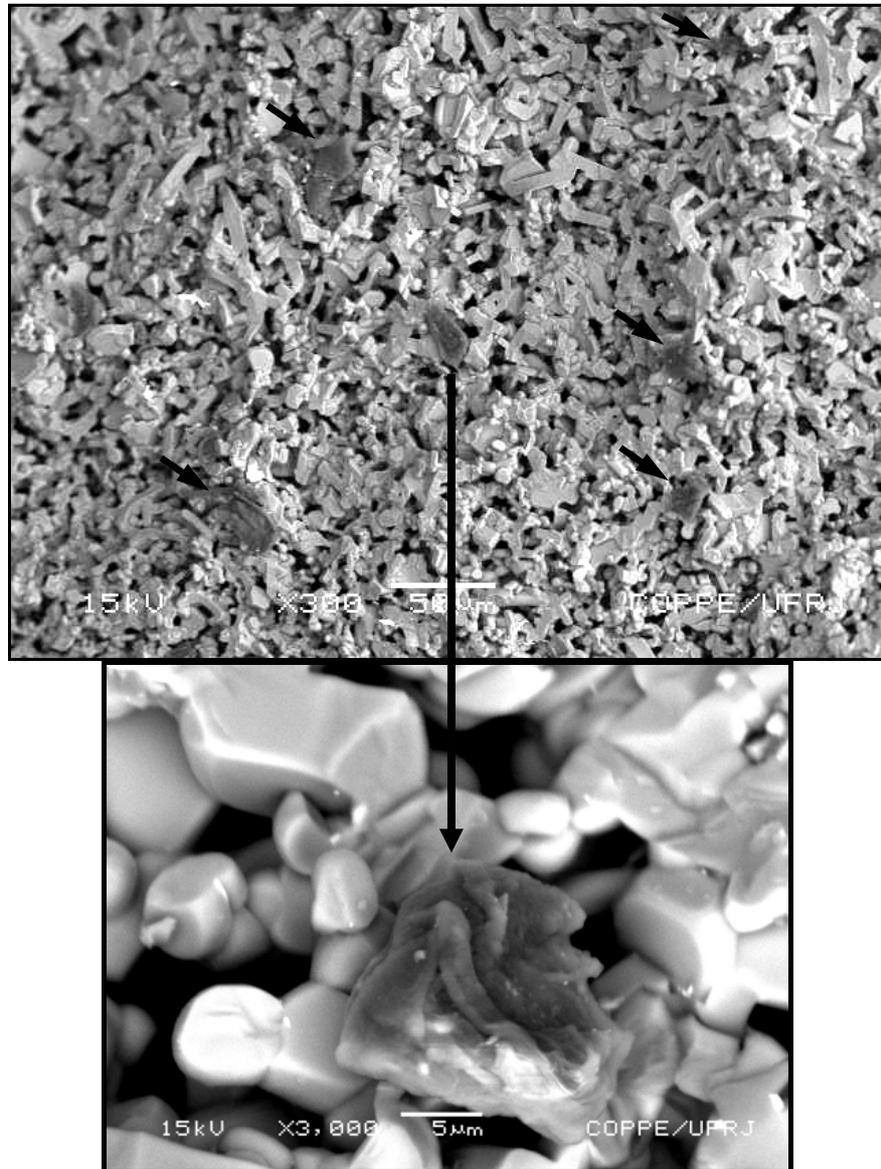


Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B₄C e 1,0% C. As setas indicam partículas de segunda fase, ampliada no detalhe. DR= 53,63%

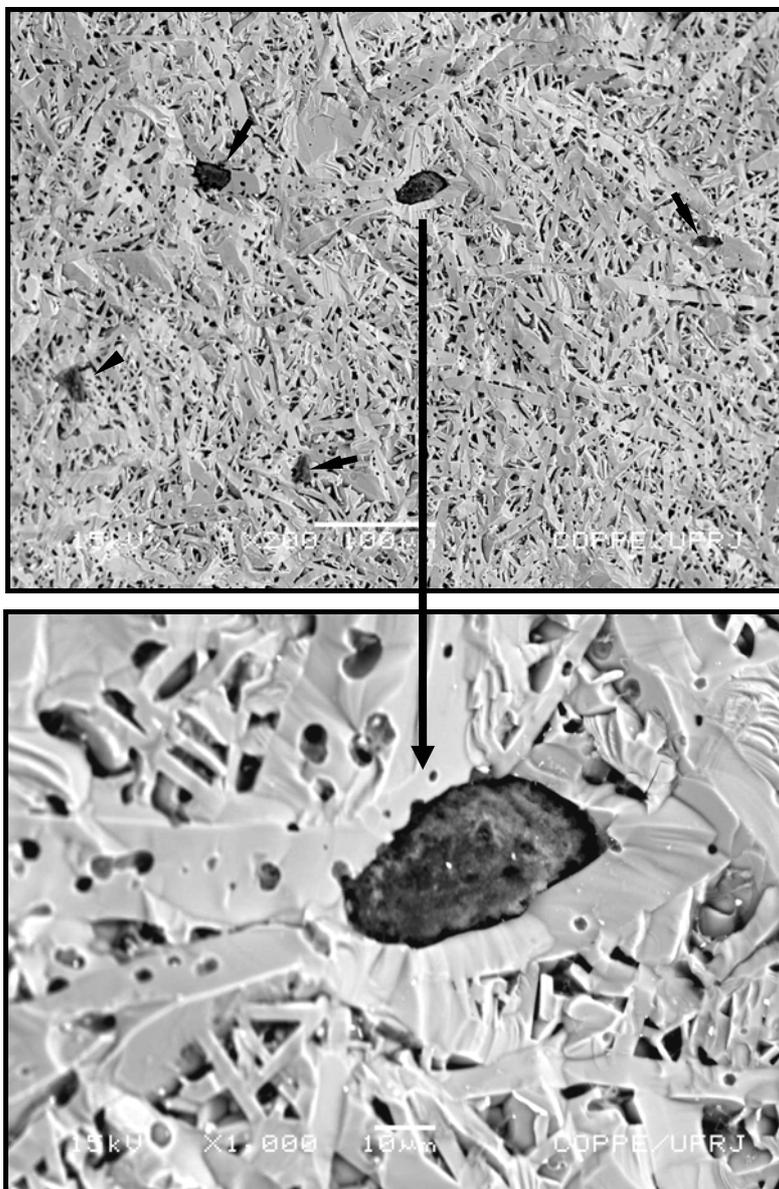


Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura da superfície da fratura do β carbeto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C e 1,0% C. As setas indicam partículas de segunda fase, ampliada no detalhe. DR= 83,35%

A fim de avaliar a composição química desta fase secundária foi realizada espectroscopia dispersiva de energia por raios X. Os espectros obtidos, mostrados nas Figuras 41 e 42 para o α -SiC e β -SiC, respectivamente, confirmam que estas partículas são constituídas principalmente de carbono.

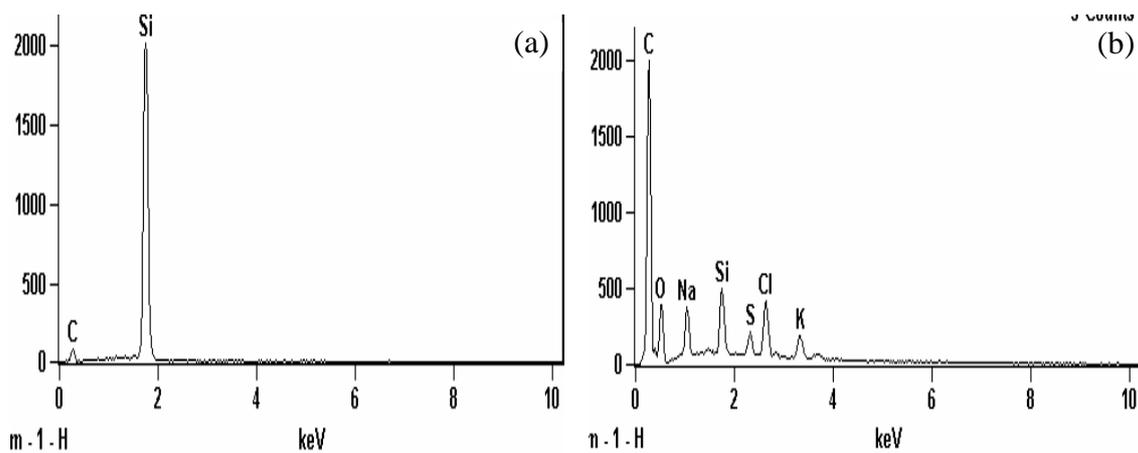


Figura 41: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5%B₄C e 1,0% C: (a) Matriz e (b) Partícula de segunda fase.

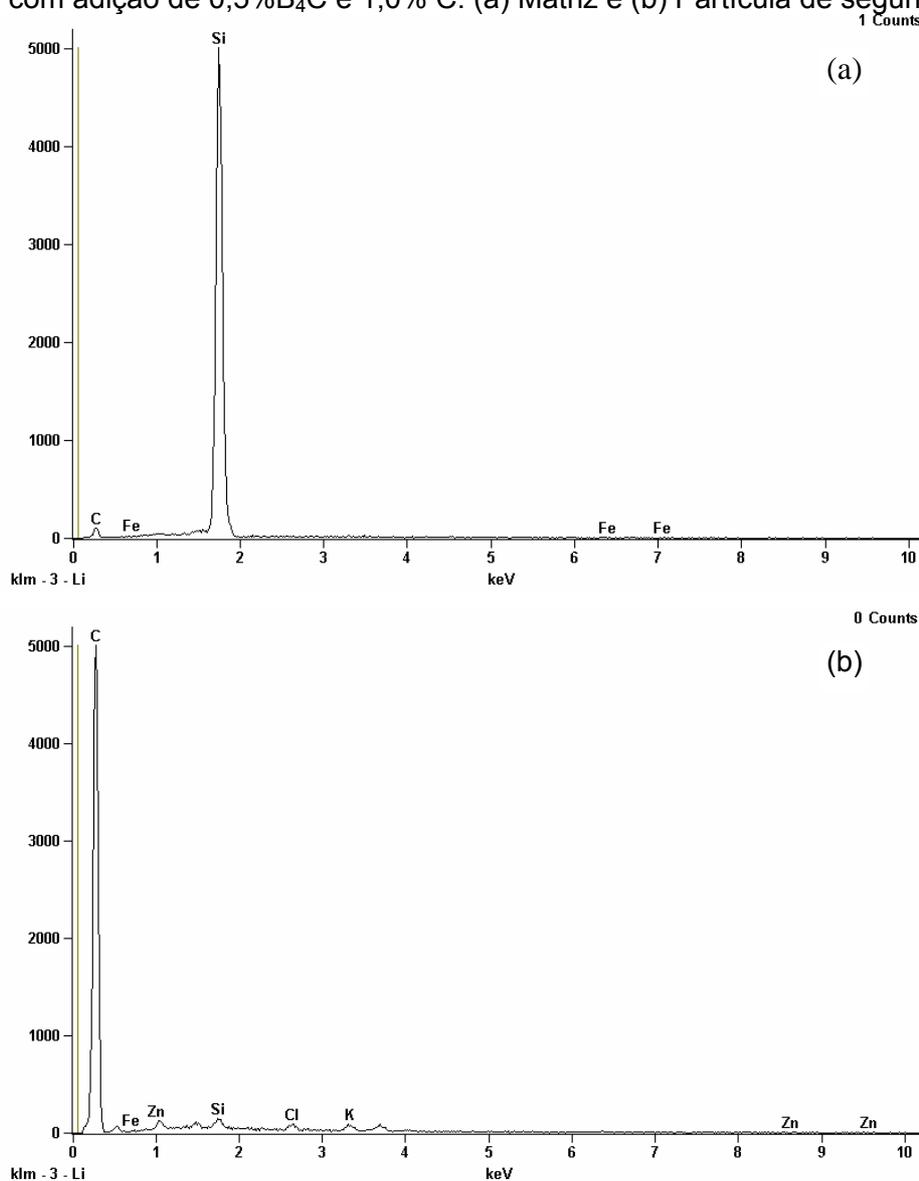


Figura 42: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do β carbeto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B₄C e 1,0% C:(a) matriz e (b) partícula de segunda fase.

Morfologicamente, as partículas de carbono encontradas no α -SiC e β -SiC são diferentes. Isto pode ter ocorrido devido a extrema volatilização ocorrida no α -SiC. Além disso, o espectro da partícula de carbono, mostrada na Figura 41-b, mostra a presença do oxigênio. Isto pode indicar que durante o mecanismo de evaporação-condensação, resíduos de algum óxido podem ter condensado junto a partícula.

As regiões da matriz de α -SiC contendo o carbono aglomerado como segunda fase são as mais porosas apresentadas pelas amostras analisadas. Isto sugere que a heterogeneidade na distribuição do carbono ativou somente o 1º estágio da sinterização, e dessa maneira não permitiu elevada densificação. No caso do β -SiC, há regiões que chegaram ao 2º estágio. De acordo com Prochazka [77,78], excesso de carbono poderia formar grãos volumosos na matriz de carbeto de silício agindo como poros permanentes que impedem a densificação. No caso do presente trabalho, estes grãos volumosos foram formados pela heterogênea dispersão do carbono na matriz de carbeto de silício.

4.3.2.2 Carbeto de Boro

Como o teor de carbeto de boro adicionado aos sistemas foi bastante reduzido, sentiu-se a necessidade de avaliar separadamente que efeito este aditivo estava provocando no sistema, assim, foi testada uma nova composição contendo 3,0% de carbeto de boro e mantendo-se fixa a quantidade de carbono. Este teste foi realizado apenas no α -SiC (pó Saint Gobain), uma vez que apresentou menor densificação que o β -SiC, podendo-se, desta maneira, avaliar se o carbeto de boro exerce alguma influência na densificação da fase α .

Pôde-se observar por meio de difração de raios-X (Figura 43) que a composição com menor teor de carbeto de boro apresentou majoritariamente o politipo 2H, uma vez que os picos de difração no plano (101) apresentaram-se como de maior intensidade. No caso da amostra contendo 3,0% de carbeto de boro, o politipo 15R foi predominante dada a ocorrência do pico de maior intensidade no plano (0 1 20) em $\sim 60,10^\circ$. Dados da literatura sugerem que a presença de carbeto de boro favorece a formação do politipo 6H [79], que no entanto, não foi o observado neste trabalho. Outra observação a ser feita é em relação à intensidade de difração. A amostra com maior teor de carbeto de boro apresentou picos bem mais intensos, o que sugere que este aditivo favorece maior ordenamento atômico do material, uma vez que a intensidade dos picos está relacionada ao tipo de arranjo dos átomos na estrutura cristalina [62].

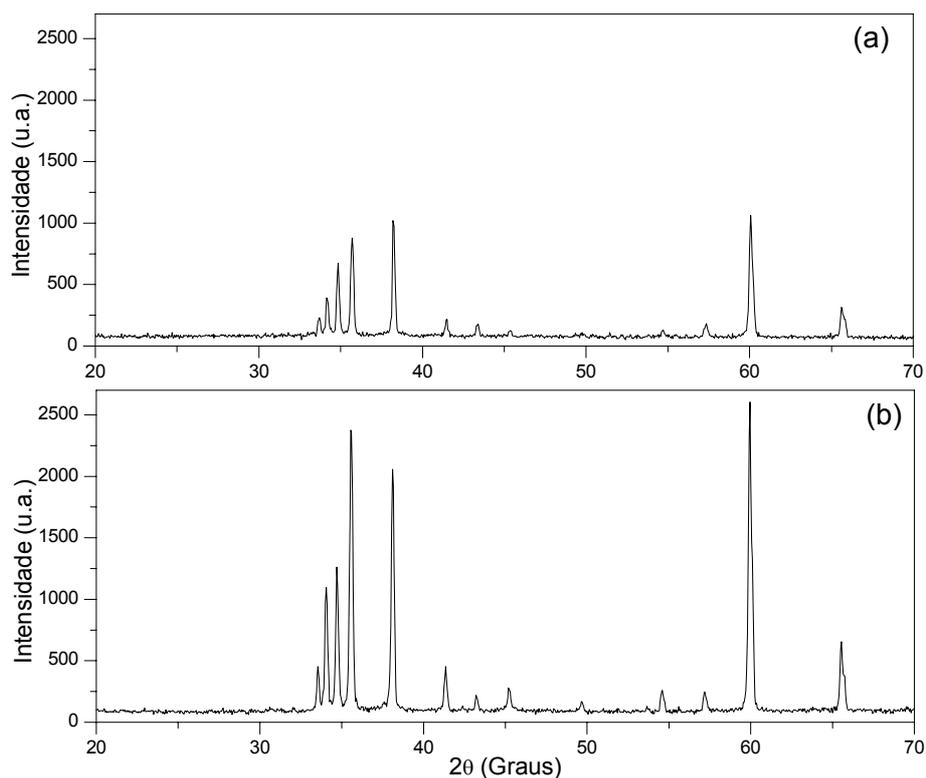


Figura 43: Difratoograma de raios X: (a) α -SiC sinterizado a 2200°C + 0,5 % B_4C + 1,0% C (DR = 53,63%) e (b) α -SiC sinterizado a 2200°C + 3,0% B_4C + 1,0% C (DR = 53,85%)

De acordo com ERMER e colaboradores [35] a presença de boro ativa o crescimento de grão. Neste trabalho, porém, como pode ser visualizado na Figura 44, um aumento no teor de boro causou efeito contrário. Como o boro contribui para a mobilidade dos átomos ao longo dos contornos de grãos, espera-se um aumento na eficiência da densificação com aumento do teor de carbeto de boro. No entanto, o aumento no teor de carbeto de boro parece ter favorecido o contato entre partículas e a diminuição de poros largos. A diminuição de poros largos em matriz de carbeto de silício foi atribuída por GUBERNAT [80] a um mecanismo de crescimento de grãos causado por deslizamento intergranular, sugerindo a ação do boro neste sentido.

Materiais que apresentam microestrutura como aqueles à base da α -SiC, aqui obtidos, são promissores candidatos para aplicação em filtração sob altas temperaturas, devido à excelente condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência à oxidação [81].

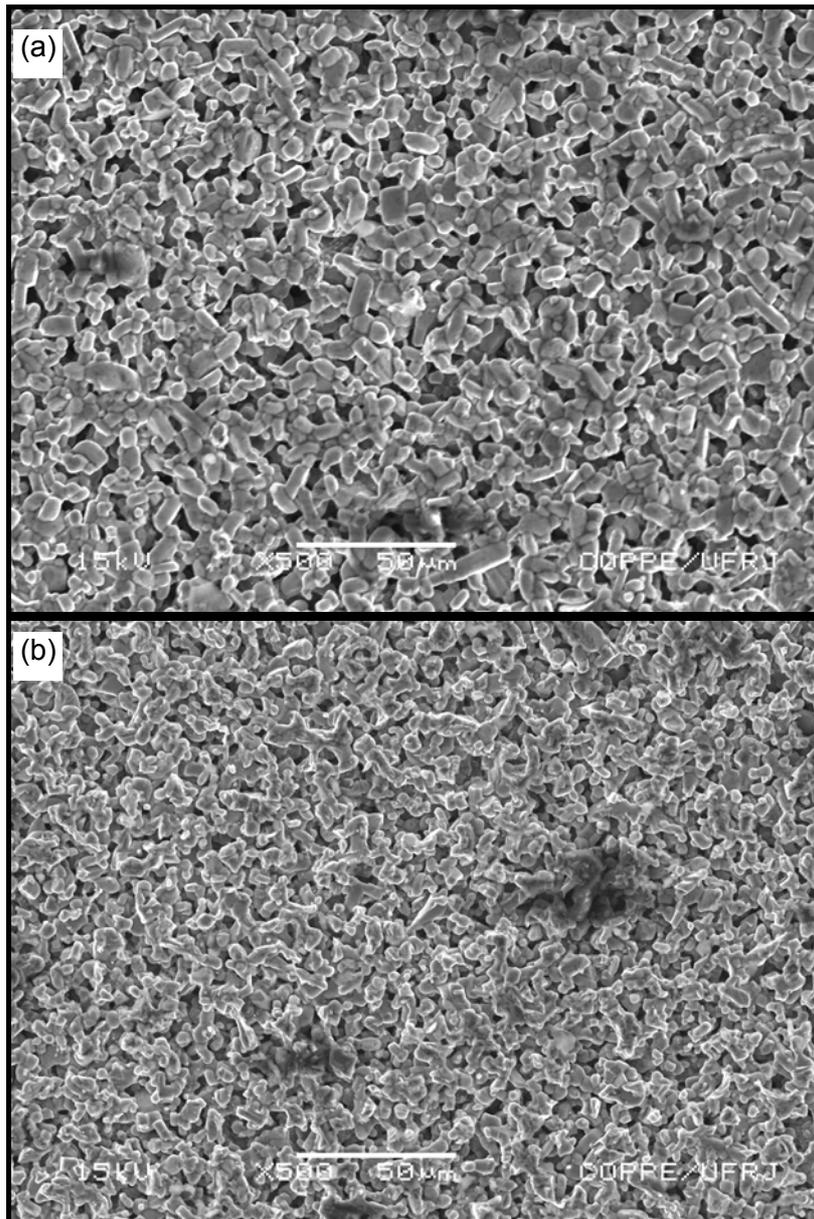


Figura 44: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de amostras de α -SiC sinterizadas a 2200°C contendo 1,0 % C e (a) 0,5% B₄C (DR = 53,63%); (b) 3,0% B₄C (DR = 53,85%).

4.3.2.3 Zircônia

A adição de ZrO₂ ao carbetto de silício foi avaliada a partir da microestrutura resultante, das fases cristalinas, da densidade, da retração linear e da perda de massa.

A Tabela 12 apresenta os dados de densidade, de retração e de perda de massa em função do teor de ZrO₂ adicionado.

Tabela 12: Comparação entre α e β carbeto de silício com os aditivos 0,5% B_4C , 1,0% C e ZrO_2 , sinterizados a 2200°C.

Matriz	Teor de ZrO_2 (%)	Densidade do Corpo Verde (%)	Densidade aparente (%)	Perda de massa (%)	Retração linear (%)
α -SiC	3,0	54,54	52,19	9,03	2,53
	9,0	56,54	54,39	15,72	2,73
β -SiC	3,0	54,18	56,73	3,68	0,66
	9,0	55,92	52,90	6,64	0,59

Analisando os dados de densidade aparente percebe-se que em nenhum dos sistemas estudados a sinterização ultrapassou o estágio inicial de sinterização. Pode-se perceber que com o aumento do teor de ZrO_2 , aumenta também a perda de massa, indicando que pode ter havido volatilização do óxido. Dados de difração de raios X, mostrados nas Figuras 45 e 46, mostram que a ZrO_2 reagiu com o sistema existente, formando carbeto de zircônia (ZrC). Assim, comparando com os dados da Tabela 12, nota-se que nem toda a ZrO_2 adicionada pode ter evaporado. E, de acordo com os difratogramas, os picos referentes ao ZrC foram mais intensos nas amostras com maior quantidade de ZrO_2 , indicando que a quantidade formada também foi maior.

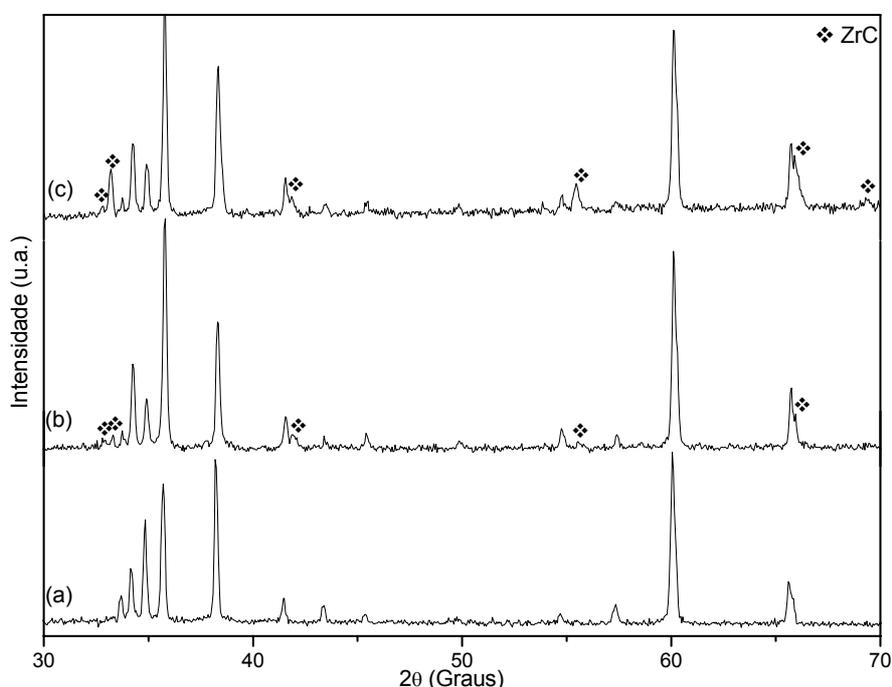


Figura 45: Difratogramas de Raios X do α -SiC sinterizado a 2200°C. (a) com 0,5% B_4C e 1,0% C; (b) com 0,5% B_4C e 1,0% C e 3,0% ZrO_2 e (c) com 0,5% B_4C e 1,0% C e 9,0% ZrO_2

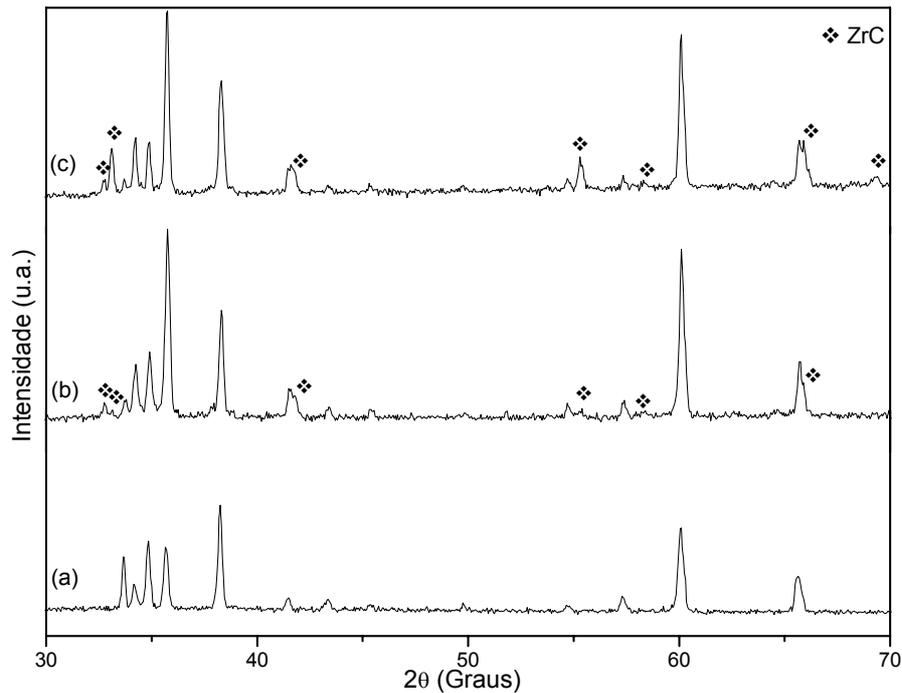


Figura 46: Difratoigramas de Raios X do β -SiC sinterizado a 2200°C. (a) com 0,5% B_4C e 1,0% C; (b) com 0,5% B_4C e 1,0% C e 3,0% ZrO_2 e (c) com 0,5% B_4C e 1,0% C e 9,0% ZrO_2

Existem três possíveis fontes de carbono que reage com a ZrO_2 na formação de ZrC: o carbono livre existente no pó original, o carbono adicionado e o carbono ligado ao carbeto de silício. Segundo NARULA [82] óxidos metálicos reagem com carbono, formando carbetos metálicos e gerando o gás oxigênio (reação 13) em temperaturas acima de 1240°C, bem abaixo da temperatura utilizada para sinterização no presente estudo, sendo, portanto, passível de ocorrer.



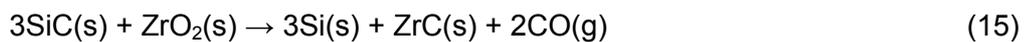
Acredita-se que a ZrO_2 possa ter reagido com as três formas de carbono disponíveis. Como a densificação foi extremamente baixa, sugere-se que o carbono adicionado e o carbono livre foram parcialmente consumidos na reação proposta por NARULA [82]. Como esta reação ocorre a 1240°C, o carbono teria sido consumido antes de ser necessário à sinterização, que ocorre em temperatura bem mais elevada. Ademais, conforme os difratogramas de raios X, com aumento do teor de ZrO_2 , aumenta também a fase ZrC. Como a quantidade de carbono adicionada foi a mesma em todos os casos, deduz-se que parte da ZrO_2 reagiu com o carbeto de silício decompondo-o.

O β -SiC, por exemplo, que atingiu cerca de 82% de densidade quando sinterizado somente com carbono e carbeto de boro, alcançou densidade de 56,73%,

para um teor de ZrO₂ igual a 3,0%, caindo a densidade para 52,90% quando o teor de zircônia foi de 9,0%. Dessa maneira, percebe-se que ocorreu a decomposição do carbeto de silício, que provavelmente evaporou na forma de sílica, conforme sugerido por SANTOS [49] que sinterizou α-SiC aditivado indiretamente com ZrO₂ em uma temperatura de 1780°C, alcançando densidade de 60% da densidade teórica, valor este na mesma ordem dos sistemas estudados no presente trabalho.

Tal como observado por NEGITA [20], o carbeto de silício pode sofrer decomposição por alguns óxidos metálicos. A zircônia somente decomporia o carbeto de silício na ausência de carbono.

NEGITA [20] presumiu que as reações 14 e 15 são possíveis para explicar a decomposição do carbeto de silício.



Como não foram observados nos difratogramas perfis de difração dos elementos Si e Zr, mas sim, ZrC, acredita-se que a reação 15 tenha ocorrido.

As amostras cuja matriz é o α-SiC apresentaram valores de perda de massa bem superiores ao teor de ZrO₂ adicionado, diferentemente do β-SiC. Assim, além de possivelmente ZrO₂ outras substâncias também podem ter evaporado. Este fato vem a corroborar a presença de óxidos de silício no α-SiC conforme discutido anteriormente em 4.3.1. Comparando os dados de perda de massa dos sistemas sinterizados somente com carbono e carbeto de boro, com aqueles sinterizados também com ZrO₂, deduz-se que alguma zircônia também evaporou.

A análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostradas na Figura 47a-d permite observar que no α-SiC a fase secundária permaneceu no contorno de grão, enquanto que no β-SiC não são aparentes pontos de contato com a matriz. Conforme se pôde notar no caso dos sistemas cujos aditivos foram carbeto de boro e carbono, o β-SiC apresentou melhor densificação, o que não ocorreu quando da adição de ZrO₂.

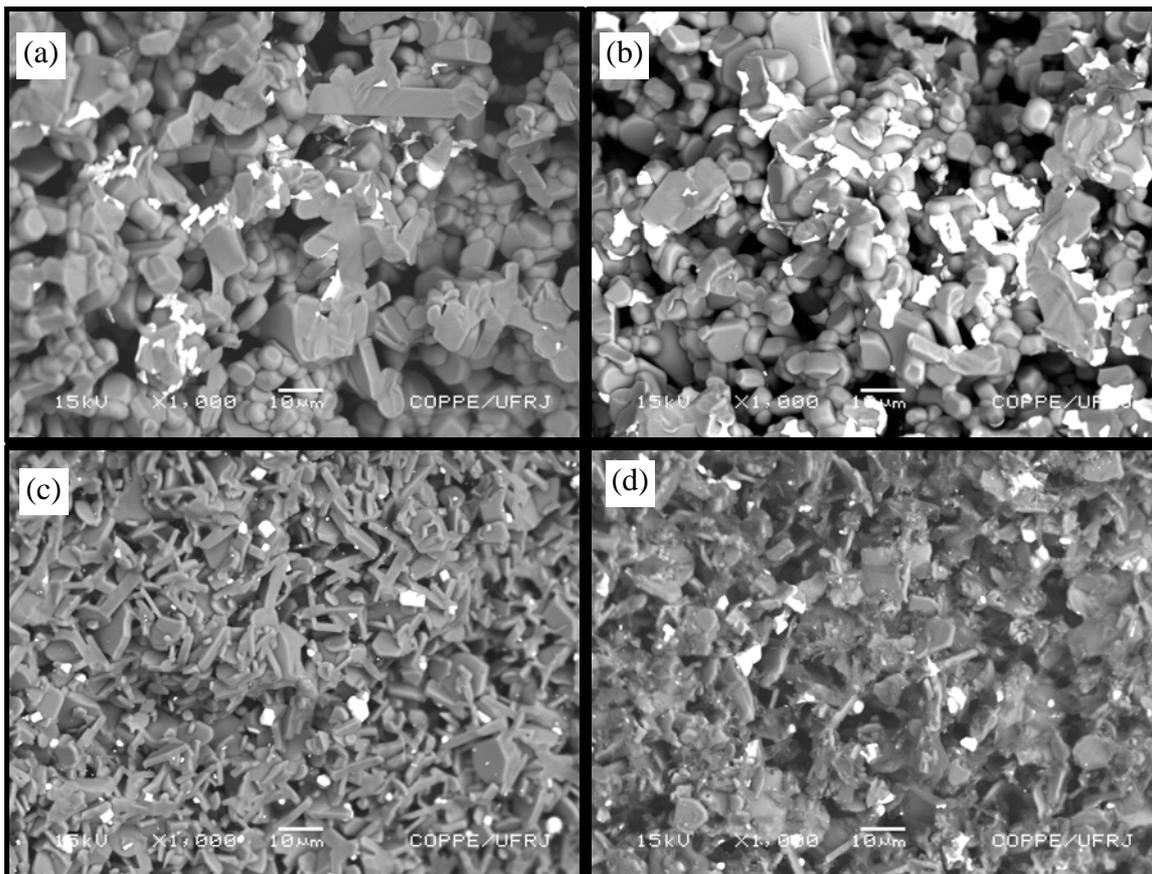


Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura da superfície da fratura do carbeto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B₄C, 1,0% C e diferentes teores de ZrO₂. (a) Matriz α-SiC; 3,0% ZrO₂ (b) Matriz α-SiC; 9,0% ZrO₂, (c) Matriz β-SiC; 3,0% ZrO₂ e (d) Matriz β-SiC; 9,0% ZrO₂. (micrografias em elétrons retroespalhados)

A diferença apresentada no comportamento de sinterização face à presença de zircônia, entre as matrizes de α e β carbeto de silício pode estar relacionada à presença dos óxidos de silício. Segundo Morita e colaboradores [83], a presença de sílica em quantidades maiores que 0,3% num sistema constituído por sílica e zircônia, promove a formação de precipitados de sílica na junção de múltiplos grãos. Na morfologia das amostras sinterizadas foram observadas fases secundárias unindo os grãos de carbeto de silício. Os difratogramas não apresentaram perfis de fases amorfas, sendo identificado somente ZrC.

A formação de carbeto de zircônia, além de identificada por difração de raios X também é confirmada pelo espectro de EDS das partes brancas presentes nas imagens de MEV em elétrons retroespalhados. Nas Figuras 48 e 49 observa-se os espectros de EDS obtidos para as amostras à base de α-SiC, enquanto que nas Figuras 50 e 51 e podem ser visualizados os espectros obtidos para as amostras cujo β-SiC é a matriz.

Dado que a espessura do feixe que atinge a amostra é de ~2,0 µm e as regiões de análise possuem tamanho inferior a esta medida, os picos referentes ao elemento

silício são atribuídos à matriz de carbeto de silício que estaria dentro da área do feixe incidente. Fato este corroborado pela análise de difração de raios X (Figura 45) que apresentou somente picos referentes ao α -SiC e ZrC.

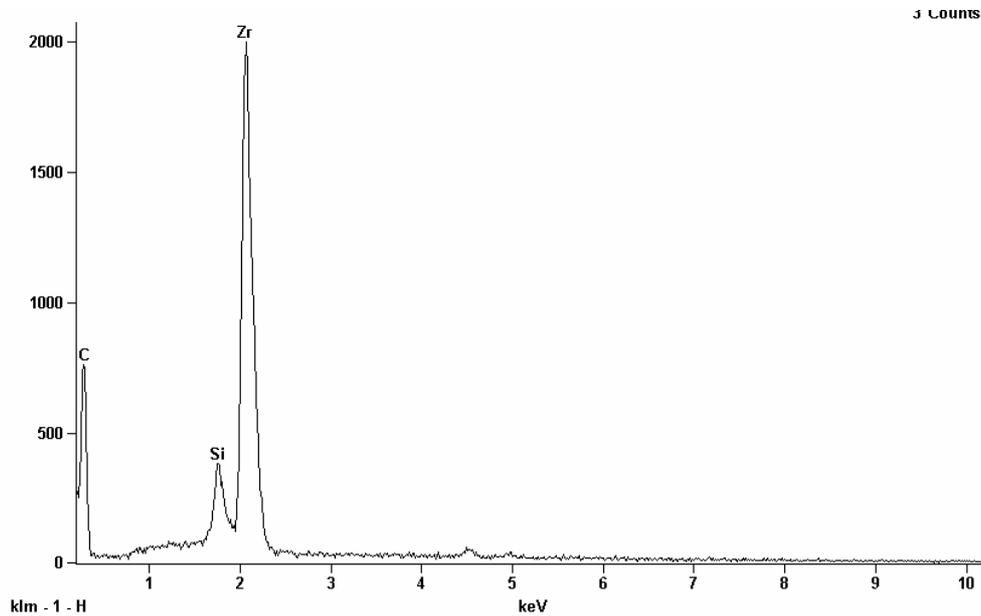


Figura 48: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de segunda fase no α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C , 1,0% C e 3,0% ZrO_2

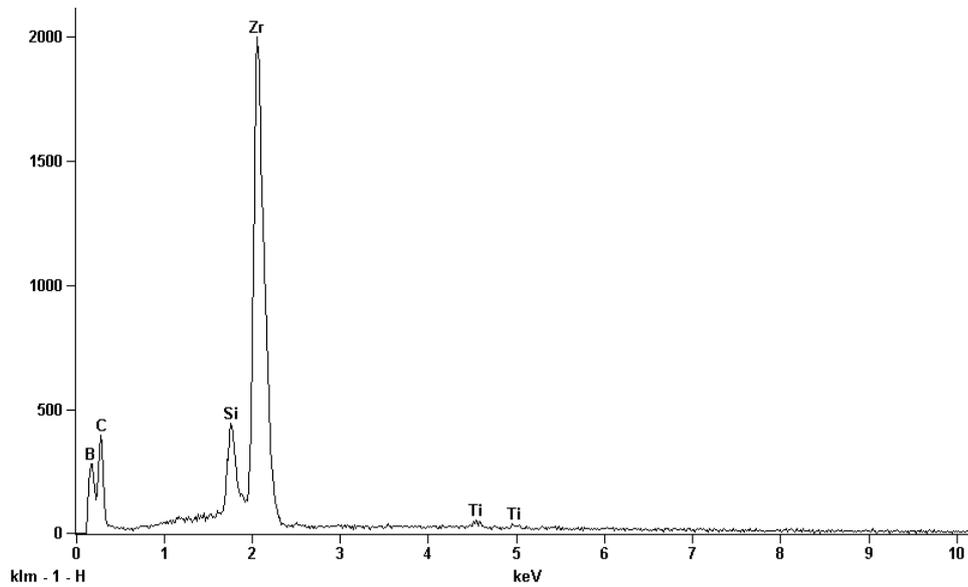


Figura 49: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de segunda fase no α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C , 1,0% C e 9,0% ZrO_2

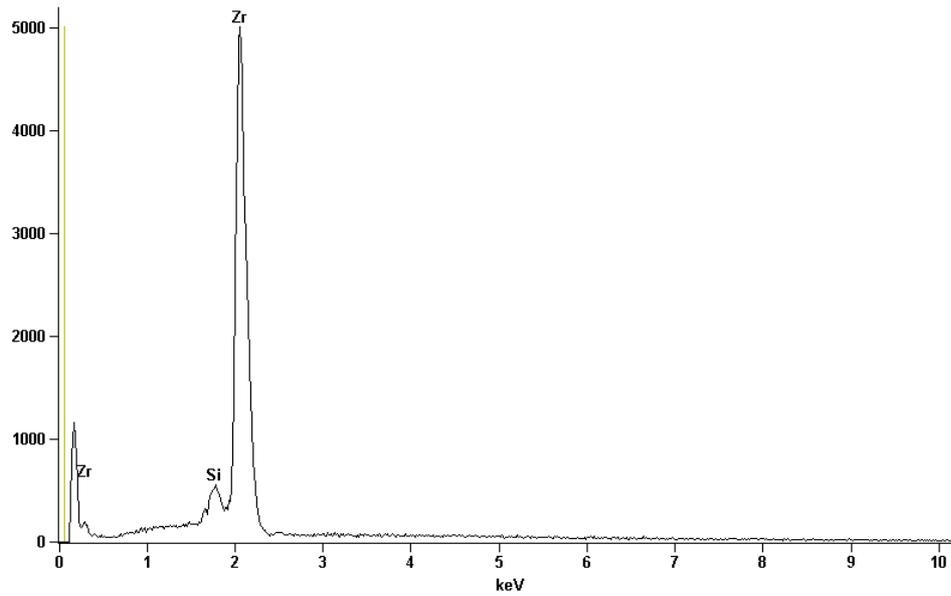


Figura 50: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de segunda fase no β carbeto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B₄C, 1,0% C e 3,0% ZrO₂

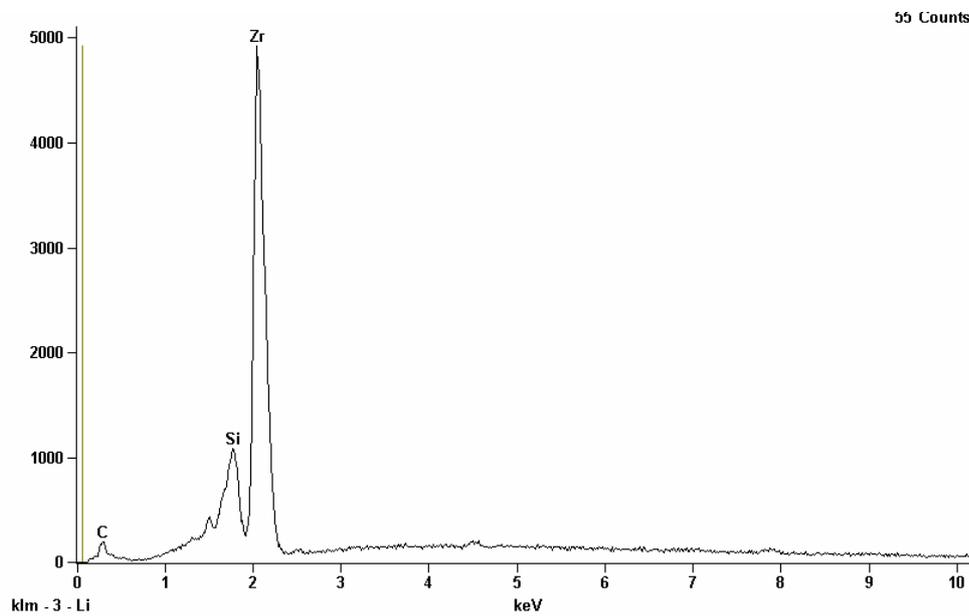


Figura 51: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X da partícula de segunda fase no β carbeto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B₄C, 1,0% C e 9,0% ZrO₂.

Nas imagens por microscopia eletrônica de varredura, em elétrons secundários, (Figura 52), percebe-se nas amostras à base de α -SiC grãos irregulares, com uma microestrutura constituída por grão esféricos e também grãos em forma de placas. A densidade aparente das amostras aditivadas com 9,0% de ZrO_2 é ligeiramente maior (cerca de 5%) que aquelas aditivadas com 3,0% de zircônia. Dessa maneira, não se pode afirmar que aumento no teor de ZrO_2 diferencia a densificação do α -SiC. No entanto, devido à elevada perda de massa do sistema com 9,0% de ZrO_2 a estrutura apresenta poros maiores, isto pode ser oriundo da extrema volatilização.

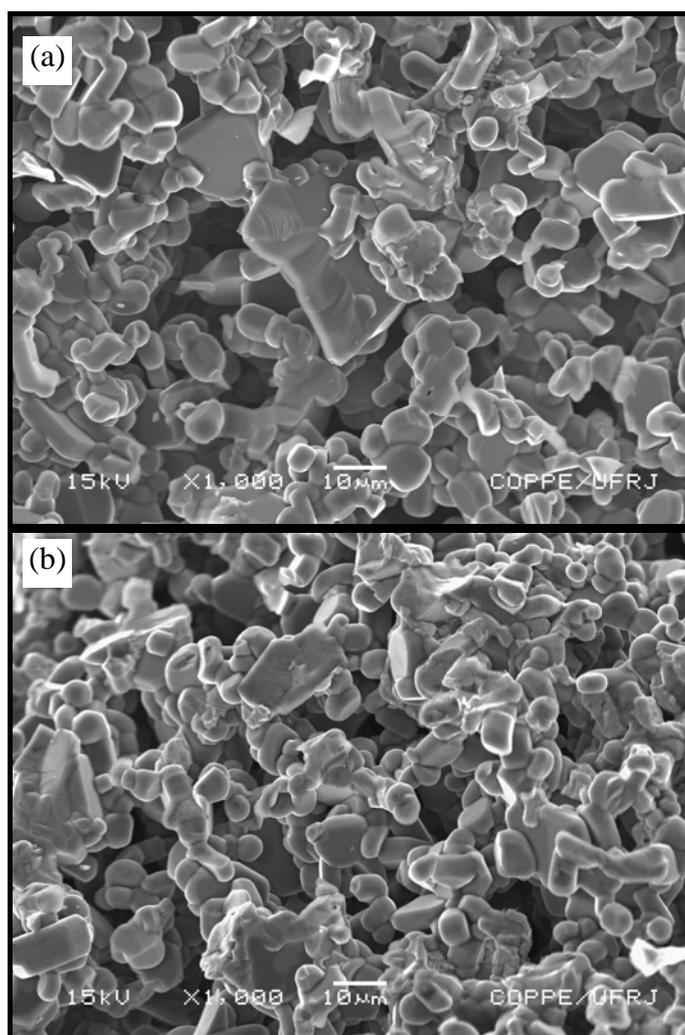


Figura 52: Microscopia eletrônica de varredura do α -SiC sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C , 1,0% C e (a) 3,0% ZrO_2 DR=52,19% e (b) 9,0% ZrO_2 DR=54,39%.

No caso do β -SiC (Figura 53), os grãos apresentam morfologia relacionada à transformação $\beta \rightarrow \alpha$ no carbeto de silício, com a presença de grãos em forma de bastonetes. O aumento no teor de ZrO_2 provocou uma diminuição de cerca de 7,0% na densificação. Neste caso, acredita-se que um teor ainda maior de zircônia provocaria

maior decomposição da matriz. Analogamente ao α -SiC, a composição β -SiC com maior perda de massa, também apresentou o maior tamanho de poro. Assim, confirma-se a observação de que altas perdas de massa resultam em vazios (poros) na estrutura. Isto sugere que o carbeto de silício tenha sofrido decomposição resultando em gases que evaporaram do sistema.

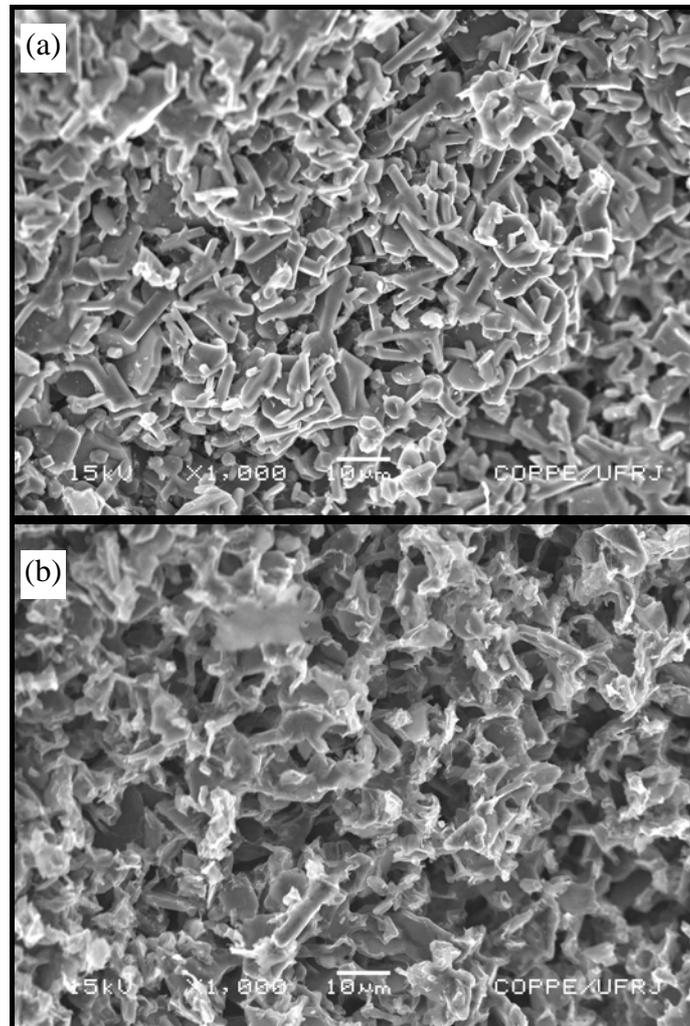


Figura 53: Microscopia eletrônica de varredura da superfície da fratura do β carbeto de silício sinterizado a 2200°C com adição de 0,5% B_4C , 1,0% C e (a) 3,0% ZrO_2 , DR=56,73% e (b) 9,0% ZrO_2 , DR=52,90%.

A pequena retração e a microestrutura apresentada pelas amostras sinterizadas com adição de ZrO_2 , indicam que a sinterização não passou do 1º. estágio. A baixa densificação sugere que, conforme observado por NEGITA [20], na ausência de carbono, óxidos metálicos podem decompor o carbeto de silício, tal como a ZrO_2 . Assim, pode-se afirmar que o carbono, mais que qualquer outro aditivo, é primordial à sinterização do carbeto de silício.

5 CONCLUSÕES

A partir dos dados analisados as conclusões são:

1- Sinterizou-se por fase sólida carbeto de silício a uma temperatura de 2200°C, utilizando-se como aditivos carbeto de boro, carbono e zircônia. As densidades alcançadas variaram de cerca de 50% a 85% da densidade teórica.

2- A mistura de carbeto de silício e os aditivos carbeto de boro, carbono e zircônia em moinho de bolas resultou em materiais com densidade a verde de cerca de 55% da densidade teórica, independente da fase cristalina do pó utilizado.

3- Análises realizadas por difratometria de raios X e espectroscopia de energia dispersiva de raios X indicaram que os pós de α -SiC apresentam óxidos de silício, os quais foram detrimenais para a densificação dos materiais. A remoção destes deve resultar em densidades mais elevadas do que as observadas.

4- A microestrutura dos materiais sinterizados cuja matriz foi o β carbeto de silício apresentou grãos alongados, marcando a transição de fase $\beta \rightarrow \alpha$, na temperatura de sinterização. Os materiais sinterizados com α -SiC apresentaram microestrutura duplex, constituída de grãos equiaxiais e grãos alongados na forma de bastonetes.

5- A distribuição heterogênea de carbono ao longo da matriz do carbeto de silício seja α ou β , formando partículas de segunda fase, impediu a densificação. Tal distribuição gerou porosidade nas peças sinterizadas. O α -SiC teve sua densificação inibida tanto pela distribuição heterogênea do carbono como pela alta quantidade de óxidos de silício no pó como recebido.

6- A presença do aditivo zircônia intensificou a decomposição do carbeto de silício nas temperaturas de sinterização estudadas mediante a formação da fase ZrC, detectada por difração de raios X e confirmada por espectroscopia de energia dispersiva por raios X.

7- A espectroscopia de energia dispersiva por raios X pode ser uma importante ferramenta para quantificação química de pós.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efetuar a purificação dos pós de carbeto de silício com ataques químicos e/ou tratamento térmico;
- Estudar a dispersão do carbono amorfo a fim de definir o melhor dispersante que facilite a sua homogênea distribuição ao longo da matriz de carbeto de silício;
- Avaliar a sinterização dos sistemas de aditivos adotados utilizando resinas orgânicas como fonte de carbono, como por exemplo, resinas fenol-formaldeído;
- Analisar as propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ISEKI, T., HASE, T., “*Fabrication and Properties of Silicon Carbide*”. In: *Fine Ceramics*, editado por Shinnoku Scuito, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., pp.188-196, 1985.
- [2] KATZ, R. N., “Opportunities and Prospects for the Applications of Structural Ceramics”. In: *Structural Ceramics*, Editado por John B. Wachtman Jr, Academi Press Inc., San Diego, pp. 163-196,1989.
- [3] MCLEAN, A. F., HARTSOCK, D. L., “Design with Structural Ceramics”. In: *Structural Ceramics*, Editado por John B. Wachtman Jr, Academi Press Inc., San Diego, pp. 27-95,1989.
- [4] MARTÍN, H. P., ECKE, R., MÜLLER, E., “Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder by Carbothermal Reduction”, *Journal of European Ceramic Society*, v. 18, pp. 1737-1742, 1998.
- [5] KRISHNARAO, R. V., et al. “Formation of SiC from Rice Rusk Silica-carbon Black Mixture: Effect of Rapid Heating”, *Ceramics International*, v. 22, pp. 489-492, 1995.
- [6] BANEY, R. H., GAUL JR, J. H., *Method for preparing Silicon Carbide*, Int. C08G 77/06, U.S. n. 4, 310,651. 31 Mar 1980, 12 Jan 1982.
- [7] KAMIGAITO, O., “Structural Ceramics”, In: *Fine Ceramics*, editado por Shinnoku Scuito, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., pp. 163-165,1985.
- [8] SRINIVASAN, M., The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics. In: *Structural Ceramics*, Editado por John B. Wachtman Jr, Academi Press Inc., San Diego, pp. 99-159,1989.
- [9] CALLISTER JR, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, trad. Sérgio M. S. Soares, 5a edição, LTC, Rio de Janeiro 2000.
- [10] RUSSELL, J.B., *Química Geral*, v. 2, trad. Márcia Guekezian et al., ed. Makron Books, São Paulo, 1994
- [11] MAHAN, B. H., *Química, Um Curso Universitário*, 2ª. edição, editora Edgard Blücher, São Paulo, 1990.

- [12] <http://www.surface-structure-growth.unimo.it/politipi.htm>
- [13] SHAFFER, P. T. B., "Engineering Properties of Carbides", In: *Engineered Materials Handbook*, v. 4, *Ceramic and Glasses*, Samuel J. Scheneider, ASM international, pp. 804-811, 1991.
- [14] IZHEVSKYI, V. A., GÊNOVA, L. A., BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A.H. A., "Review article: Silicon Carbide, Structure, Properties and Processing", *Cerâmica*, v. 46, 2000.
- [15] RICHERSON, D. W., *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel 1982.
- [16] REED, J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
- [17] SILVA, A. G. P. e JÚNIOR, C. A., "A Sinterização Rápida: sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização", *Cerâmica*, v. 44, no 290, 1998.
- [18] SILVA, A. G. P. e JÚNIOR, C. A., Teoria de Sinterização por Fase Sólida: uma Análise Crítica de sua Aplicação, *Cerâmica*, v. 44, no289, 1998
- [19] McHALE, A. E., Processing Additives, In: *Engineered Materials Handbook*, v. 4, *Ceramic and Glasses*, Samuel J. Schneider, ASM international, pp. 115-121, 1991.
- [20] NEGITA, K., *Journal of American Ceramic Society*, v 69, C308-C310, 1986, *apud in* ZHEVSKYI, V. A., GÊNOVA, L. A., BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A.H. A., Review article: Silicon Carbide, Structure, Properties and Processing, *Cerâmica*, v. 46, 2000.
- [21] HUANG, Z. H., JIA, D. C., ZHOU, Y., et al., "Effect a New Additive on Mechanical Properties of Hot-Pressed Silicon Carbide Ceramics", *Materials Research Bulletin*, v. 37, pp. 933-940, 2002.
- [22] BARSOUN, M. W., *Fundamentals of Ceramics*. New York, McGraw Hill, 1997
- [23] SHAW, N. J., "Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models. I. Densification", *Powder Metallurgy International*, v. 21, No 3, pp. 16-29, 1989.

- [24] GERMAN, R., "Fundamentals of Sintering", In: *Engineered Materials Handbook*, v. 4, *Ceramic and Glasses*, Samuel J. Schneider, ASM international, pp. 260-269, 1991.
- [25] PROCHAZKA, S., LAKE, B., Dense Polycrystalline Silicon Carbide, Int. C04B 35/52, U.S. n. 3,954,483. 8 jan 1974, 4 mai 1976.
- [26] PROCHAZKA, S., LAKE, B., *Sintered Dense Silicon Carbide*, Int. C04B 35/56, U.S. n. 4,004,934, 22 Abr 1976, 25 Jan 1977.
- [27] KANTERS, J., EISELE, U., E RODEL, J., "Effect of Initial Grain Size on Sintering Trajectories", *Acta Materialia*, v. 48, pp. 1239-1246, 2000.
- [28] KIM, Y., KIM, J., RHEE, S., KIM, D., "Effect of Initial Particle Size on Microstructure of Liquid-Phase Sintered α -Silicon Carbide", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, pp. 945-949, 2000.
- [29] PROCHAZKA, S., DONDALSKI, W. J., *Improvements in Silicon Carbide*, Int. C01B 31/36, U.S. Patent n. 1,473,911. 13 jul 1973, 2 may 1974.
- [30] LEE, C.S., KIM, Y.W., CHO, D.K., et al., "Microstructure and Mechanical Properties of Self-Reinforced Alpha Silicon Carbide", *Ceramics International*, v. 24, pp. 489-495, 1998
- [31] BAUD, S. THÉVENOT, F., "Microstructure and Mechanical Properties of liquid-Phase Sintered Seeded Silicon Carbide", *Materials Chemistry and Physics*, v. 67, pp. 165-174, 2001.
- [32] PROCHAZKA, S., SCANLAN, R. M., "Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC", *Journal of the American Ceramic Society – Discussion and Notes*, v. 58, n. 1-2, pp. 72, 1974.
- [33] GRESKOVICH, C., ROSOLOWSKI, J. H., "Sintering of Covalent Solids", *Journal of American Ceramic Society*, v. 59, N. 7-8 pp. 336-343, 1976
- [34] RACZKA, M., GÓRNY, G., STOBIERSKI, L., et al., "Effect of Carbon Content on the Microstructure and Properties of Silicon Carbide-Based Sinters", *Materials Characterization*, v. 46, pp. 245-249, 2001.
- [35] ERMER, E., WIESLAW, P., LUDOSLAW, S., "Influence of Sintering Activators on Structure of Silicon Carbide". *Solid State Ionics*, 141/142, pp. 523-528, 2001.

- [36] STOBIERSKI, L., GUBERNAT, A., "Sintering of Silicon Carbide I. Effect of Carbon", *Ceramics International*, v. 29, pp. 287-292, 2003.
- [37] Id. "Sintering of Silicon Carbide II. Effect of Boron", *Ceramics International*, v. 29, pp. 355-361, 2003
- [38] DATTA, M. S., BANDYOPADHYAY, A.K., e CHAUDHURI, B., "Sintering of Nanocrystalline α Silicon Carbide by Doping with Boron Carbide", *Bulletin of Materials Science*, v. 25, No 3, pp. 181-189, 2002.
- [39] ZHANG, et al., "The Effects of Nanoparticulate SiC Upon the Oxidation Behavior of C-SiC-B₄C Composites", *Carbon*, v. 36, No11, pp. 1591-1595, 1998.
- [40] YOSHIMURA, H. N., DA CRUZ, A. C., "Sintering of 6H (α) –SiC and e 3C (β) –SiC Powders with B₄C and C Additives", *Journal of Materials Science*, v 37, pp. 1541-1546, 2002.
- [41] PLAZANET, L., TETARD, D., NARDOU, F., "Effect of SiC and ZrO₂ Particles on the Mechanical Properties of NiAl", *Composite Science and Technology*, v. 59, pp. 537-542, 1999.
- [42] KIM, H., KOH, Y., E KIM, H., "Reaction Sintering and Mechanical Properties of B₄C with Addition of ZrO₂", *Journal of Materials Research*, v. 15, No 11, pp. 2431-2436, 2000.
- [43] GOLDESTEIN, A., GEFFEN, Y., GOLDENBERG, A., "Boron Carbide-Zirconium Boride In Situ Composites by the Reactive Pressureless Sintering of Boron Carbide-Zirconia Mixtures", *Journal of American Ceramic Society*, v.84, n. 3, pp. 642-644, 2001.
- [44] CARVALHO, M. T., DA SILVA, O. M. M., STRECKER, K., DA SILVA, C. R. M., "The Influence of Nitrogen and Argons Atmospheres on the Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide", *Key Engineering Materials*, v. 189-191, pp. 126-131, 2001.
- [45] MARCHI, J., BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A. H. A., "Densification Studies of Silicon Carbide-based Ceramics with Ytria, Silica and Alumina as Sintering Additives", *Materials Research*, v 4, No 4, pp. 231-236, 2001.
- [46] GOMEZ, E., ECHEBERRIA, J., ITURRIZA, I., CASTRO, F., "Liquid Phase Sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ e SiO₂". *Journal of the European Ceramic Society*, v 24, n. 9, pp. 2895-2903, 2004.

- [47] STRECKER, K., et. al., "Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with AlN/Y₂O₃, Al₂O₃/ Y₂O₃ and SiO₂/Y₂O₃ Additions". *Materials Research*, v. 2, No 4, pp. 249-254, 1999.
- [48] SHE, J. H., UENO, K., "Effect of Additive Content on Liquid-Phase Sintering on Silicon Carbide Ceramics". *Materials Research Bulletin*, v. 34, No 10/11, pp. 1629-1636, 1999.
- [49] SANTOS, M. A. P., *Processamento e Sinterização de Carbetto de Silício Nacional*, Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- [50] GREENHUT, V. A., "Characterization of Ceramics and Glasses: an Overview", In: *Engineered Materials Handbook*, v. 4, *Ceramic and Glasses*, Samuel J. Schneider, ASM international, pp. 115-121, 1991
- [51] RUSKA, L. J., GAUCKLER, J. L., REXER, H. U., "the Quantitative Calculation of SiC Politypes from Measurements of X-ray Diffraction Peak intensities", *Journal of Materials Science*, v. 14, pp. 2013-2107, 1979.
- [52] ORTIZ, A. L., CUMBRERA, F. L., SANCHEZ-BAJO, F. et al. "Quantitative Phase-Composition Analysis of Liquid-Phase-Sintered SiC Usinig the Rietveld Method," *Journal of American Ceramic Society*, v. 83, n.191, pp. 2282-2286, 2000.
- [53] ORTIZ, A. L., SANCHEZ-BAJO, F., PADTURE, N. P., et al. "Quantitative Politype-Composition Analyses of SiC Using X-ray Diffraction: A Critical Comparison Between the Polymorphic and the Rietveld Methods", *Journal of European Ceramic Society*, v. 21, pp. 1237-1248, 2001.
- [54] TANAKA, H., "Sintering of Silicon Carbide", in *Silicon Carbide Ceramics*, Editado por S. Somiya e T. Inomata, Elsevier Applied Science, London, 1991, *apud in* TANAKA, H. et al., "Nonequaxial Grain Growth and Politype Transformation of sintered α -Silicon Carbide and β -Silicon Carbide", *Journal of American Ceramic Society*, v. 86, n. 12, pp. 2222-2224, 2003.
- [55] *JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS*, International Center of Diffraction Data, Base de dados em CD Rom, 1995.
- [56] XING-ZHONG, G., HUI, Y., "Investigation of compaction and Sintering Behavior of SiC Powder after Ultra-fina Treatment", *Journal of Zheijang University Science*, v. 5, n. 8, 950-955, 2004

- [57] ALBARO, J. L. A., "A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem, *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 3, 2001
- [58] ALIZADEH, A., TAHERI-NASSAJ, E., EHSANI, E., "Synthesis of Boron Carbide Powder by a Carbothermic Reduction Method", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, pp. 3227–3234, 2004
- [59] SHINODA, Y., YOSHIDA, M., AKATSU, T., et al., "Effect of Amount of Boron Doping on Compression Deformation of Fine-Grained Silicon Carbide at elevated Temperature", *Journal of American Ceramic Society*, v. 87, n. 8, pp. 1525-1529, 2004
- [60] MAGNANI, G., BELTRAMI, G., MINOCCARI, G. L. et al., "Pressureless Sintering and Properties of α -SiC-B₄C Composite", *Journal of European Ceramic Society*, v. 21, pp. 633-638, 2001.
- [61] PAPELIS, C., UM, M., RUSSELL, C. E., et al., "Measuring the Specific Surface Area of Natural and Manmade Glasses: Effects of Formation Process, Morphology, and Particle Size", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 215, pp. 221-239, 2003.
- [62] CULLITY, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, 2ed. Addison Wesley Publishing Company Inc, 555p., 1978
- [63] SMOAK, R. H., *Method of Producing a High Density Silicon Carbide Ceramic*, Int. C04B 35/56, U.S. n. 4,237,085, 19 mar 1979, 2 dez 1980.
- [64] COPPOLA, J. A., LAWLER, H. A., MCMURTHY, C. H., *Silicon Carbide Powder Compositions*, Int. C01B 31/36, U.S. n. 4,123,286, 27 dez 1976, 31 out 1978.
- [65] MANNHEIMER, W. A., *Microscopia dos Materiais. Uma Introdução*, E-papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2002.
- [66] PROCHAZKA, S., LAKE, B., *Silicon Carbide-Boron Carbide Sintered Body*, Int. C04B 35/56, U.S. n. 4,081,284, 04 ago 1976, 28 mar 1978.
- [67] JIHONG, S., DONGLIANG, J., GREIL, P., "Hot Isostatic Pressing of Presintered Silicon Carbide Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, v.7, pp. 243,247, 1991

- [68] ZHANG, X. F., YANG, Q., DE JONGHE, L. C., "Microstructure Development in Hot-Pressed Silicon Carbide: Effects of Aluminium, Boron and Carbon Additives", *Acta Materialia*, v. 51, pp. 3849-3860, 2003.
- [69] TANAKA, H. HIROSAKI, N., NISHIMURA, T., et al., "Nonequaxial Grain Growth and Polytype Transformation of sintered α -Silicon Carbide and β -Silicon Carbide", *Journal of American Ceramic Society*, v. 86, n. 12, pp. 2222-2224, 2003.
- [70] KIM et al., "Effect of Initial α -Phase content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide", *Journal of American Ceramic Society*, v. 81, n. 12, pp. 3136-3140, 1980.
- [71] NADER, M., ALDINGER, F., HOFFMANN, M. J., "Influence of The α/β -SiC Phase Transformation on Microstructural Development and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide", *Journal of Materials Science*, v. 34, pp. 1197-1204, 1999.
- [72] CHO, D., KIM, Y., KIM, W., "Strength and Fracture Toughness of in Situ-Toughened Silicon Carbide", *Journal of Materials Science*, v.32, pp.4777-4782, 1997.
- [73] COELHO, J. M. F., COSTA, C.A., ROCHA, J. C., "Sinterização do Carbetto de Silício Reforçado *In Situ*: Estudos Preliminares", In: *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pp. 1500602-1500609, Florianópolis, junho de 2001.
- [74] ROCHA, C. V., *Correlação Entre a Microestrutura e a Tenacidade À Fratura do Nitreto de Silício Sob Diferentes Condições de Sinterização*, Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [75] CLEGG, W. J., "Role of Carbon in the Sintering of Boron-doped Silicon Carbide", *Journal of American Ceramic Society*, v. 83, n. 5, pp.1039-43, 2000
- [76] MAGNANI, G., BELTRAMI, G., MINOCCARI, G. et al., "Pressureless Sintering and Properties of α SiC-B₄C Composites", *Journal of European Ceramic Society*, v. 21, pp. 633-638, 2001.
- [77] PROCHAZKA, S., LAKE, B., *Silicon Carbide Sintered Body*, Int. C04B 35/56, U.S. n. 4,455,385, 5 nov 1980, 19 jun 1984.
- [78] PROCHAZKA, S., LAKE, B., *Silicon Carbide-Boron Carbide Sintered Body*, Int. C04B 35/56, U.S. n. 4,041,117, 21 jun 1976, 9 ago 1977.

- [79] SCHWIER, G., TEUSEL, I., LEWIS, M. H., "Characterization of SiC Powders and the Influence of Powder Properties on Sintering", *Pure and Applied Chemistry*, v. 69, n. 6, pp. 1305-1316, 1997
- [80] GUBERNAT, A., STOBIERSKI, L., "Dihedral Angles in Silicon Carbide", *Ceramics International*, v. 29, pp. 991-965, 2003
- [81] SUWANMETHANOND, E. G., LIU, P. K. T., JOHNSTON, G., et al., "Porous Silicon Carbide Sintered Substrates for High-Temperature Membranes", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 39, pp; 3264-3271, 2000
- [82] NARULA, C. K., *Ceramic Precursor Technology and its Application*, Macel Dekker, New York, 1995. *apud in* DOS SANTOS, M. A. P., *Processamento e Sinterização de Carbetos de Silício Nacional*, Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- [83] MORITA, K., HIRAGA, K., KIM, B. N., "Effect of Minor SiO₂ Addition on the Creep Behavior of Superplastic Tetragonal ZrO₂". *Acta Materialia*, v. 52, pp.3355–3364, 2004.