

PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE
CARBETO DE SILÍCIO PRODUZIDO PELO MÉTODO DE INFILTRAÇÃO COM
REAÇÃO

Rodrigo Portavales Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Rio de Janeiro
Outubro de 2011

PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE
CARBETO DE SILÍCIO PRODUZIDO PELO MÉTODO DE INFILTRAÇÃO COM
REAÇÃO

Rodrigo Portavales Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
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.

Examinada por:

Prof. Célio Albano da Costa, Ph.D.

Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D.Sc.

Prof. José Luis Lopes da Silveira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2011

Silva, Rodrigo Portavales

Processamento, Caracterização Mecânica e Microestrutural de Carbetos de Silício Produzido pelo Método de Infiltração com Reação/ Rodrigo Portavales Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XIII, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 83-89.

1. Carbetos de silício. 2. Processamento 3. Propriedades mecânicas. I. Costa Neto, Celio Albano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

- A Agência Nacional do Petróleo (ANP) e ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-35) pela bolsa de estudo e pelo apoio financeiro à pesquisa.
- Ao prof. Célio Albano pelo apoio, orientação e ensinamentos.
- A Petrobras e ao Élcio Santana, gerente comercial da Petrocoque, pela doação do coque utilizado neste trabalho.
- A Deprocer pela usinagem dos corpos de prova utilizados no ensaio de flexão.
- A Maria Aparecida P. dos Santos e Márcia Cavaco do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), pela análise em picnômetro de hélio.
- A Aline Fernandes, técnica do Laboratório de Análises Químicas e Processamento Cerâmico da UFRJ, pelas análises de tamanho de partícula.
- Ao prof. João Marcos e ao eng. Marcos Paulo do LNDC, pelas medidas de velocidade ultra-sônica no material estudado.
- Ao Cláudio Vasconcelos e Leonardo Moraes pela ajuda durante o desenvolvimento das atividades experimentais deste trabalho.
- Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ que contribuíram para minha formação acadêmica.

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

PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE
CARBETO DE SILÍCIO PRODUZIDO PELO MÉTODO DE INFILTRAÇÃO COM
REAÇÃO

Rodrigo Portavales Silva

Outubro/2011

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho consistiu no estudo do processamento do carbetto de silício utilizando a técnica de infiltração com reação e avaliação das propriedades mecânicas e microestrutura do material processado. Foram analisados três tipos de coque de petróleo (coque verde, coque calcinado comercial e coque re-calcinado) e dois tipos de carbetto de silício (SiC UF-15 e Premix) como materiais precursores para composição do corpo verde utilizado neste trabalho. A composição de corpo verde que apresentou o melhor resultado foi de 80% Premix; 20% de coque re-calcinado. O tipo de coque utilizado se mostrou um parâmetro fundamental para o sucesso do processo. Os corpos verdes foram infiltrados com silício fundido a temperaturas entre 1450°C e 1600°C. Os corpos infiltrados foram avaliados quanto a sua densidade, microestrutura, resistência mecânica, módulo de elasticidade, dureza, resistência ao choque térmico e resistência à degradação em petróleo a 25 e 60°C e nafta a 25°C. Os resultados das análises de propriedades físicas e mecânicas foram comparados com os resultados reportados na literatura para materiais semelhantes. Os valores de densidade, módulo de elasticidade, e dureza obtidos neste trabalho estão próximo e compatíveis com os dados reportados em literatura. A resistência mecânica se apresentou um pouco abaixo do que normalmente se observa na literatura, isto foi causado por defeitos originados no processamento de alguns corpos verdes e por defeitos introduzidos na etapa de usinagem dos corpos de prova. A microestrutura do material se apresentou bastante refinada possuindo aproximadamente 59% de SiC e 41% de silício residual. O material não sofreu degradação em nenhuma condição analisada.

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

PROCESSING, MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF REACTION BONDED SILICON CARBIDE

Rodrigo Portavales Silva

October/2011

Advisor: Célio Albano da Costa Neto

Department: Metallurgical and Material Engineering

The processing of reaction bonded silicon carbide and its correlation with mechanical properties and microstructure features were studied here. Three types of petroleum coke (green coke, commercial calcined coke and re-calcined coke) and two types of silicon carbide (SiC UF-15 and Premix) were analyzed as precursor materials for the green body composition. The green body composition which showed the best result was 80 wt% Premix and 20 wt% re-calcined coke. The amount of trapped gas in the coke is a crucial parameter for the success of the process, and this amount should be as low as possible. The green bodies were infiltrated with molten silicon at temperatures between 1450°C and 1600°C. The infiltrated bodies were evaluated for their density, microstructure, mechanical strength, Young's modulus, hardness, thermal shock resistance and resistance to oil degradation at 25 and 60 °C and naphtha at 25 °C. The results were compared with the literature for similar materials. The values of density, Young's modulus and hardness were consistent with the data reported in literature. On the other hand, the flexure strength was slightly below, and it was attributed to the bad infiltration due to defects generated during the green bodies pressing and some others introduced by the machining of the specimens. The microstructure of the material was very refined and consisted of 59% of SiC and 41% of residual silicon. Material degradation was not observed in any of the analyzed conditions.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Motivação	3
3. Aplicações do carbetto de silício	3
3.1. Sede de selos mecânicos	4
4. Revisão bibliográfica.....	5
4.1. Estrutura cristalina do carbetto de silício.....	5
4.2. Síntese do carbetto de silício.....	7
4.3. Processamento do carbetto de silício	8
4.3.1. Carbetto de silício ligado por reação (RBSiC).....	9
4.4. Propriedades do carbetto de silício	12
4.4.1. Resistência à flexão e módulo de elasticidade.....	12
4.4.1.1. Análise de Weibull.....	18
4.4.2. Dureza.....	19
5. Materiais e métodos	20
5.1. Medidas de densidade dos pós utilizados como matéria-prima	21
5.2. Verificação da composição e presença de voláteis no coque	22
5.3. Análise das composições das fases cristalinas das matérias-primas.....	22
5.4. Análise granulométrica dos pós utilizados	23
5.5. Preparação do corpo-verde	23
5.6. Sinterização.....	26
5.7. Determinação da densidade aparente do material infiltrado	27
5.8. Análise de microestrutura do material infiltrado	28
5.9. Análise da composição das fases cristalinas no material infiltrado	28
5.10. Resistência à flexão	28
5.11. Módulo de elasticidade.....	29
5.12. Microdureza instrumentada.....	30
5.13. Resistência ao choque térmico	32

5.14.	Análise de resistência à degradação.....	32
6.	Resultados e discussão.....	35
6.1.	Análise de propriedades físicas das matérias-primas.....	35
6.2.	Análise da composição do coque.....	40
6.3.	Análise das fases cristalinas das matérias-primas.....	42
6.4.	Análise do corpo-verde.....	48
6.5.	Análise do processamento.....	49
6.6.	Análise de densidade aparente do material infiltrado.....	53
6.7.	Análise de microestrutura.....	54
6.8.	Análise de fases cristalinas no material infiltrado.....	57
6.9.	Análise de resistência à flexão.....	59
6.10.	Análise do módulo de elasticidade.....	70
6.11.	Análise de dureza.....	71
6.12.	Análise da resistência ao choque térmico.....	74
6.13.	Análise de resistência à degradação.....	77
7.	Conclusão.....	81
8.	Sugestões para trabalhos futuros.....	82
9.	Referências bibliográficas.....	83
Anexo I	90

Índice de Figuras

Figura 1 - Exemplo de sede de selo mecânico.....	5
Figura 2 - Empilhamento dos cristais de SiC.	6
Figura 3 - Esquema ilustrativo da formação do RBSiC.	10
Figura 4 - Moinho homogeneizador	24
Figura 5 - Prensa e molde utilizados para prensagem uniaxial.	25
Figura 6 – Molde e corpo-verde prensado	25
Figura 7 - Forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces (Centorr Vacuum Industries).....	26
Figura 8 - Ciclo térmico de sinterização	26
Figura 9 - Cadinho, silício e corpo-verde.....	27
Figura 10 – Exemplos de corpos de prova para ensaio em flexão	29
Figura 11 - Dispositivo para ensaio em flexão.....	29
Figura 12 - Curva esquemática de carga versus deslocamento no ensaio de microdureza instrumentada.....	31
Figura 13 - Dispositivo de flexão a 3 pontos utilizado no teste de degradação.....	33
Figura 14 - Dispositivo LVDT; Aplicação de deflexão no corpo de prova	33

Figura 15 - Bandejas para posicionamento dos dispositivos de flexão utilizados na degradação.....	34
Figura 16 - Tanques utilizados para degradação do material.....	34
Figura 17 - Distribuição do tamanho de partícula. (a) coque verde; (b) coque comercial; (c) coque re-calcinado	37
Figura 18 - Distribuição do tamanho de partícula (SiC UF-15 e Premix)	38
Figura 19 - Variação da pressão interna do forno devido à liberação de voláteis versus temperatura	41
Figura 20 - Difratoograma SiC. (a) SiC UF15; (b) SiC Premix; (c) Padrão JCPDS 291128	43
Figura 21 - Difratogramas dos coques. (a) Coque verde; (b) Coque Calcinado; (c) Coque calcinado em laboratório; (d) Padrão JCPDS 41-1487	46
Figura 22 - Difratoograma do silício. (a) silício; (b) JCPDS 27-1402	47
Figura 23 - Resultado do processamento de amostras que continham coque verde ..	49
Figura 24 - Amostras infiltradas utilizando coque calcinado na composição. Na Figura à esquerda há excesso de silício na superfície da amostra e à direita há a falta do mesmo na parte inferior.	51
Figura 25 - Amostra infiltrada originada da composição C3.	51

Figura 26 - Amostra infiltrada originada da composição C4. Lado esquerdo: amostra ainda recoberta com silício e cortada; Lado direito: amostra retificada para remoção do silício residual.	52
Figura 27 - Micrografia do RBSiC	54
Figura 28 - Distinção de fases para análise de imagem. (a) Imagem original; (b) Separação das fases	56
Figura 29 - Difratoograma do material infiltrado.	58
Figura 30 - Difração de raios-X: cartão JCPDS 29-1129.....	59
Figura 31 - Curva característica de tensão versus deflexão do RBSiC	60
Figura 32 - Resultado individual para cada corpo de prova no ensaio de flexão.....	61
Figura 33 - Análise de Weibull	61
Figura 34 - Curva de probabilidade de falha	62
Figura 35 - Fratografia do corpo de prova com alto MOR (a) superfície de fratura; (b) defeito observado	65
Figura 36 - Fratografia do corpo de prova com MOR médio. (a) superfície de fratura onde pontos defeituosos podem ser observados; (b) exemplo de defeito presente no material.....	66

Figura 37 - Fratografia do corpo de prova com o menor MOR. (a) superfície de fratura onde uma grande quantidade de defeitos pode ser observada; (b) exemplo de defeito observado.....	68
Figura 38 - Módulo de elasticidade versus fração volumétrica de SiC	71
Figura 39 - Indentações do ensaio de dureza instrumentada.....	72
Figura 40 - Carga versus deslocamento no ensaio de dureza instrumentada	73
Figura 41 - Resistência ao choque térmico	75
Figura 42 - Resistência mecânica após a degradação.....	79
Figura 43 - Densidade após a degradação.	79

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Resumo dos resultados de Wilhelm <i>et al.</i> [8].	13
Tabela 2 - Resumo dos resultados de Matthias [6].	14
Tabela 3 - Resumo dos resultados de Wang <i>et al.</i> [7].	15
Tabela 4 - Resumo dos resultados de Paik <i>et al.</i> [18].	16
Tabela 5 - Composições de corpo-verde	21
Tabela 6 - Características físicas das matérias-primas utilizadas	35
Tabela 7 - Composição do Coque.....	40
Tabela 8 - Densidade média das amostras infiltradas em cada condição de processamento	53
Tabela 9 - Resultado do ensaio mecânico e análise estatística de Weibull.....	60
Tabela 10 - Comparação de valores de resistência mecânica	63
Tabela 11 - Módulo de elasticidade e poisson	70
Tabela 12 - Resultado de dureza	73

1. Introdução

A busca por materiais de elevado desempenho mecânico despertou grande interesse na pesquisa e desenvolvimento dos cerâmicos avançados com aplicações estruturais e funcionais. Estes materiais cerâmicos experimentaram nas últimas décadas uma contínua evolução e ampliação do campo de utilização em engenharia, uma vez que apresentam propriedades únicas, tais como resistência a elevadas temperaturas, baixo coeficiente de atrito, inércia química, para citar algumas. Todavia, continuam frágeis.

O carbetos de silício (SiC) é o grande destaque desta classe de cerâmicos, ele é considerado o mais importante entre os carbetos, sendo considerado cerâmico avançado com vasta gama de aplicações. Suas excelentes propriedades mecânicas a baixa e alta temperatura, resistência ao desgaste, propriedades térmicas e resistência à corrosão têm chamado a atenção de muitos pesquisadores [1]. As características singulares do carbetos de silício permitem que ele seja utilizado em diversas aplicações estruturais e funcionais.

Apesar das boas propriedades, alguns problemas ainda limitam o campo de aplicação do carbetos de silício, assim como de outros cerâmicos em geral. O alto custo do processo, a dificuldade de sinterização juntamente com a dificuldade de se obter geometrias complexas com elevada densidade e a fragilidade inerente aos materiais cerâmicos são os principais fatores limitantes ao uso do SiC. Contudo, alguns avanços relacionados ao processamento do SiC puderam ser observados ao longo dos últimos anos. Inicialmente, este material era usado como abrasivo, e ainda é, porém a evolução nas técnicas de processamento permitiu que sua aplicação em componentes funcionais, como sede de selos mecânicos, bocais abrasivos, placas de blindagem balística e tuberias de mísseis fosse possível [1, 2].

Processos convencionais para a fabricação de componentes a base de carbetos de silício requerem temperaturas superiores a 2000°C e atmosfera inerte. Normalmente, objetos manufaturados convencionalmente requerem posteriormente usinagem, utilizando ferramentas diamantadas. As rotas mais tradicionais e disponíveis comercialmente para a fabricação de componentes de carbetos de silício são através da sinterização em estado sólido (SES) ou sinterização em presença de fase líquida (SFL). No entanto, como o SiC apresenta baixa difusividade, isto torna o processo de densificação em estado sólido muito difícil: para sinterizar o SiC em estado sólido são necessárias temperaturas entre

2000 e 2250°C, além do uso de aditivos. A sinterização com a presença de fase líquida requer temperaturas menores (entre 1700 e 1900°C), contudo ocorre elevada volatilização de aditivos e a formação de uma fase vítrea nos contornos de grão, que é deletéria às propriedades em alta temperatura do material; além de menor dureza e condutividade térmica, quando comparado ao SiC processado em estado sólido [3].

Uma rota alternativa para o processamento do carbetto de silício é a técnica de sinterização por reação. O SiC ligado por reação, ou *reaction bonded silicon carbide (RBSiC)*, como é conhecido da literatura, consiste em promover a densificação através da reação entre silício e carbono. Este processo envolve a infiltração, por capilaridade, de silício fundido em uma pré-forma porosa denominada corpo-verde composto por carbetto de silício e carbono. Esta técnica apresenta vantagens particulares em relação às demais em termos de produção e custo, uma vez que neste processo o cerâmico pode ser produzido em temperaturas relativamente baixas (1400–1600 °C) e em menor tempo. Além disto, deve-se considerar que o componente fabricado apresenta baixíssima ou nenhuma retração volumétrica, permitindo a fabricação de um determinado componente com dimensão final próxima a de uso [2, 4, 5, 6]. Esta particularidade não é possível nas técnicas tradicionais de sinterização, pois tanto no processo em estado sólido quanto com fase líquida ocorre uma contração volumétrica de aproximadamente 20% do componente sinterizado. Estas vantagens diminuem os custos do processo e, conseqüentemente, do produto final; todavia, a vida útil dos elementos de aquecimento e isolamento do forno são bastante sacrificados, pois pode haver volatilização de uma pequena quantidade de silício durante o processo, e este silício poderá se depositar nos elementos de aquecimento e isolamento do forno.

Comparado aos processos convencionais, o processo de infiltração resulta em um material com resistência e dureza menos elevadas. As propriedades do RBSiC estão relacionadas a fração de silício residual presente no material. Quanto menos silício residual mais os valores de resistência e dureza tendem a se aproximar dos valores obtidos com os processos convencionais [3].

O procedimento para a obtenção de um material completamente infiltrado e com boas propriedades não é fácil. O processo de infiltração com reação é complexo e, por isso, é difícil de ser modelado. As características do corpo-verde e do processo de infiltração influenciam diretamente as propriedades do corpo infiltrado [7]. Para se obter um material de alta qualidade todos os parâmetros envolvidos no processo devem ser

bem controlados, o que torna importante que seus efeitos sobre a propriedade final do material sinterizado sejam conhecidos.

A proposta deste trabalho é estudar o processamento do carbetos de silício ligado por reação (RBSiC) sob determinadas condições e avaliar a microestrutura e o comportamento mecânico do material processado. Assim, o objetivo é avaliar as condições de processamento que produza um material com propriedades que sejam boas o suficiente para que este processo seja aplicado na produção de componentes mecânicos como, por exemplo, as sedes de selos mecânicos utilizadas como vedação de bombas transportadoras de fluídos.

2. Motivação

O Brasil é um dos maiores produtores de pó de SiC através do processo Acheson, porém antes do estudo sobre o processamento do carbetos de silício ser iniciado pelo Laboratório de Análises Química e Processamento Cerâmico – PEMM/COPPE-UFRJ, o Brasil não possuía tecnologia para fabricação de componentes a base de RBSiC.

Atualmente há uma grande demanda, principalmente por parte da indústria de petróleo e gás, por componentes a base de SiC. Sedes de selos mecânicos são bastante utilizadas no setor de petróleo e gás para vedar bombas transportadoras de fluídos. Sem uma tecnologia nacional capaz de suprir tal demanda, a totalidade (100%) das sedes utilizadas no país são importadas.

Esta dissertação visa propiciar alguns conhecimentos sobre o controle do processo de fabricação do RBSiC e como este altera suas propriedades. O domínio do processo possibilitará sua futura transferência para uma empresa, o que beneficiará a indústria de petróleo, gás e outras com a possibilidade de substituir um produto importado, com alto valor tecnológico agregado, por um nacional.

3. Aplicações do carbetos de silício

Devido as suas boas propriedades tribológicas, resistência a altas temperaturas, baixo coeficiente de expansão térmica e excelente resistência ao choque térmico, tanto o carbetos de silício processado convencionalmente quanto o ligado por reação são usados em diversas aplicações estruturais e funcionais. Pode-se citar como exemplo de utilização deste material a fabricação de componentes para freios a disco de alto desempenho,

material para câmaras de combustão, turbinas a gás, trocadores de calor, bicos de solda, bocal para jatos de areia, moldes de lentes, bocal de foguete, placas de desgaste para secagem por aspersão térmica (“*spray drying*”) e, também, é usado em moldes e matriz para extrusão. Outra importante aplicação do carbeto de silício é na fabricação de sedes de selos mecânicos [8, 9, 10].

Como as atenções deste trabalho estão voltadas para o desenvolvimento da tecnologia de processamento visando à aplicação do carbeto de silício ligado por reação no processo de fabricação de componentes funcionais, tais como as sedes de selos mecânicos, será feita uma breve explanação do funcionamento das mesmas.

3.1. Sede de selos mecânicos

O selo mecânico é usado para vedar uma interface entre um eixo em rotação e uma carcaça estacionária. Esta condição é normalmente observada em bombas centrífugas, apesar de também poder ser observada em outros equipamentos rotativos. O sucesso alcançado pelos selos mecânicos se deve à habilidade de minimizar ou eliminar vazamentos de fluídos de processo para o meio ambiente ou atmosfera. A capacidade do conjunto sede/selo obter o desempenho desejado depende de uma série de fatores como, por exemplo, projeto do equipamento, condição de operação, e, principalmente, a seleção do material [11]. O carbeto de silício é o material que obtém o melhor desempenho na função de sede e, atualmente, todas as sedes de SiC são importadas, o que representa um montante bastante elevado ao país.

O projeto dos componentes dos selos é um desafio de engenharia. Para minimizar vazamentos, a sede selante estacionária e a sede em rotação devem ser separadas por um filme líquido muito fino, na ordem de 0,5 μm . Como as faces das sedes operam muito próximas, ou até juntas, existe um nível de contato que resulta em desgaste e geração de calor. Em situações onde o filme de fluido está ausente, as propriedades tribológicas do material são as responsáveis por evitar vazamentos e garantir a segurança do equipamento. Nesta situação, as propriedades do SiC fazem dele um sucesso na sua aplicação em sedes de selos mecânicos. A seleção de materiais para aplicação como sedes de selos mecânicos envolve requisitos de elevada dureza, baixo coeficiente de fricção, resistência ao choque térmico e inércia química, para citar alguns [11]. A Figura 1 ilustra um exemplo de sede de selo mecânico.

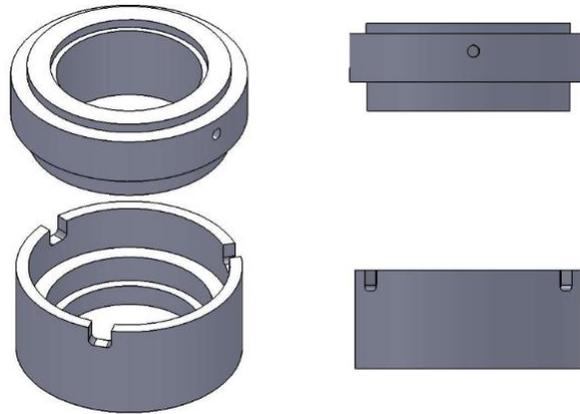


Figura 1 - Exemplo de sede de selo mecânico

4. Revisão bibliográfica

O carbeto de silício é reconhecido como um dos cerâmicos avançados mais importantes devido à combinação única de propriedades que este material apresenta, tais quais, excelente resistência à oxidação, mantém a resistência mecânica mesmo em altas temperaturas, resistência ao desgaste, condutividade térmica elevada, boa resistência ao choque térmico e densidade relativamente baixa quando comparada aos metais.

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 de eletronegatividade similar [12]. Sólidos covalentes, em geral, apresentam baixa densidade, isto é ocasionado pelo pequeno empacotamento oriundo da direcionalidade da ligação covalente [12]. No carbeto de silício os átomos de carbono e silício são covalentemente ligados e estão arranjados em tetraedros coordenados, seja na forma SiC_4 ou CSi_4 [13].

4.1. Estrutura cristalina do carbeto de silício

O carbeto de silício é um material cristalino que pode exibir inúmeras formas polimórficas, sendo uma delas cúbica. As demais consistem de variedades hexagonais e romboédricas. A diferença entre as formas não cúbicas ocorre em suas origens devido a um deslocamento helicoidal durante a formação. A forma cúbica é denominada de carbeto de silício beta ($\beta\text{-SiC}$) e as formas não-cúbicas são denominadas de carbeto de silício alfa

(α -SiC). Em geral, as rotas de conversão química de precursores poliméricos originam a forma beta, já a redução carbotérmica da sílica a alta temperatura origina cristais de carbeto de silício alfa. De fato, a forma alfa é a mais estável. E a conversão $\beta \rightarrow \alpha$ ocorre quando a forma β é aquecida a temperaturas superiores a 2000°C [3].

Os elementos silício e carbono possuem, ambos, quatro elétrons no orbital de valência. Esses quatro elétrons estão distribuídos em quatro níveis de energia equivalentes, hibridização sp^3 , originada da combinação de um orbital s e três orbitais p . No SiC os orbitais se distribuem espacialmente na forma de um tetraedro, e a ligação entre o silício e o carbono ocorre quando o orbital de um se sobrepõem ao orbital do outro. Devido à pequena diferença de eletronegatividade entre os elementos, a característica da ligação é predominantemente covalente (88%). A força e a direcionalidade intrínseca ao tipo de ligação são as responsáveis pelas propriedades de resistência em alta temperatura e dureza [14].

A unidade básica de construção dos cristais de SiC é baseada em um arranjo tetraédrico, onde os átomos de carbono estão no centro e os de silício estão nos vértices (ou vice-versa), que se empilham de forma paralela ou antiparalela, conforme mostrado na Figura 2. Quando o arranjo é paralelo, o cristal formado é cúbico (β -SiC). E quando a seqüência de empilhamento envolve a combinação de camadas paralelas com antiparalelas, o sistema cristalino é hexagonal ou romboédrico (α -SiC).

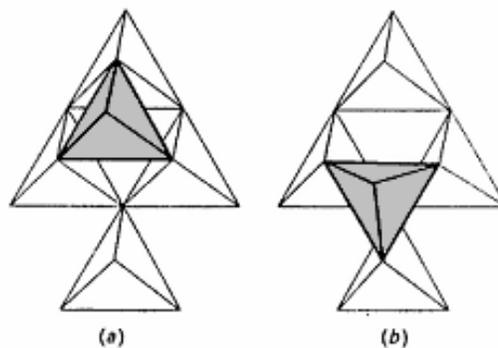


Figura 2 - Empilhamento dos cristais de SiC.

(a) Paralelo: β -SiC, (b) Anti-paralelo: α -SiC

A natureza da estrutura α -SiC permite uma variedade infinita de polítipos, sendo a forma mais comum a 6H. A designação dos polítipos é feita pela combinação de letras (H, R ou C para indicar se o tipo pertence a classe hexagonal, romboédrica ou cúbica, respectivamente) e números, os quais indicam a quantidade de duplas camadas empilhadas [3].

4.2. Síntese do carbeto de silício

Comercialmente o pó de carbeto de silício é obtido através de uma redução carbotérmica da sílica, sendo este procedimento denominado de processo *Acheson*. Este método de síntese consiste em se misturar em um forno sílica e uma fonte de carbono, que em geral é carvão ou coque de petróleo. Esta mistura é aquecida fazendo-se passar uma corrente elétrica entre grandes eletrodos posicionados em extremidades opostas do forno [15]. A reação que ocorre pode ser dividida em duas etapas.



Estas duas reações resultam na reação global:



No processo *Acheson*, em geral, o carbeto de silício obtido na forma de grandes blocos que necessitam ser cominuídos para que se obtenha o pó com tamanho de partícula reduzido. A distribuição granulométrica do pó resultante irá depender do tempo e do processo de moagem adotados. Impurezas como o oxigênio, reduzem a qualidade do pó obtido. Para se remover impurezas, o pó produzido é submetido a um processo de lavagem com ácido fluorídrico, em temperatura ambiente [15].

Além do processo *Acheson*, existem outros métodos de obtenção de carbeto de silício como, por exemplo, a decomposição térmica de organosilanos, a conversão química de polímeros organometálicos, e ainda há métodos de produção de carbeto de silício por síntese em fase gasosa. Apesar de haver uma variedade de rotas para a síntese do carbeto de silício, o processo *Acheson* ainda é o mais utilizado, produzindo-se

a fase alfa do carbeto de silício (α -SiC) em temperaturas mais altas (2000 – 2600°C) ou a fase beta do carbeto de silício (β -SiC) em menores temperaturas (1500 – 2000°C) [3,15].

4.3. Processamento do carbeto de silício

Embora o SiC apresente excelentes propriedades físicas e químicas, o aproveitamento completo de todo o potencial do material é dificultado por causa da dificuldade de sinterização apresentada por este material. A sinterização de sólidos covalentes é um processo complexo devido à alta energia da ligação covalente que conseqüentemente exigirá alta energia de ativação para que o processo de autodifusão ocorra [15].

Para sinterizar o SiC através de técnicas convencionais como, por exemplo, sinterização em estado sólido (SES) e sinterização em presença de fase líquida (SFL), são necessários uso de aditivos de sinterização, temperatura muito elevada e tempo longo.

Na sinterização em estado sólido, o transporte de material é realizado por difusão. A difusão pode ocorrer através do movimento de átomos ou de lacunas ao longo de uma superfície ou contorno de grão, ou ainda através do volume do material. A força motriz desse processo é a redução do excesso de energia associada com superfícies [12].

A elevada razão entre a energia do contorno de grão e energia de superfície do SiC inibe a sua sinterização. Para se contornar esta dificuldade é necessária a adição de aditivos de sinterização. No caso do carbeto de silício os aditivos mais comuns são o boro e o carbono. O boro diminui a energia do contorno de grão através de uma segregação seletiva, enquanto o carbono aumenta a energia da superfície pela desoxidação e remoção de SiO₂ [12].

Devido aos fatores já citados, a obtenção de altas densidades em carbeto de silício sinterizado em estado sólido é extremamente difícil, e para isso são necessários pós muito puros e com tamanho de partículas micrométricos ou sub-micrométricos e temperaturas bastante elevadas, superiores a 2000°C [3].

A sinterização em fase líquida do carbeto de silício ocorre mediante a utilização de aditivos de sinterização específicos, capazes de formarem uma fase líquida na temperatura de sinterização. Estes aditivos em geral são misturas de óxidos ou nitretos, cuja composição possua pelo menos um eutético ao longo da faixa de composição química do diagrama de fases [12].

A fase líquida presente na temperatura de sinterização facilita o rearranjo de partículas e favorece os mecanismos de difusão. O transporte de material através da fase líquida é mais rápido comparado ao transporte através do sólido.

Além da necessidade de utilização de temperaturas muito elevadas, matéria-prima muito pura e com granulometria bem reduzida, e tempos longos para que a sinterização ocorra, há outro problema relacionado a estas técnicas, tanto a sinterização em estado sólido como em fase líquida causa contração considerável na peça sinterizada. Portanto, é necessário realizar um processo de usinagem nas peças sinterizadas, e tal usinagem não é simples, pois requer máquinas automatizadas e ferramentas diamantadas. Todos estes fatores elevam o custo de processamento de um componente a base de SiC.

4.3.1. Carbetto de silício ligado por reação (RBSiC)

A técnica para a fabricação do *reaction-bonded silicon carbide (RBSiC)* consiste em infiltrar silício fundido em uma pré-forma porosa (corpo-verde). Essa pré-forma em geral é composta por pós de SiC e uma fonte de carbono. O silício fundido infiltra através da ação da capilaridade no corpo-verde e reage com o carbono livre formando um novo SiC [16, 17]. A maioria dos metais exibe um alto ângulo de contato com o carbono, requerendo, portanto, aplicação de pressão para realizar a infiltração, o silício, ao contrário, apresenta um baixo ângulo de contato com o carbono e esta característica permite que o processo de infiltração ocorra espontaneamente através da ação capilar [1].

Neste processo, a sinterização é, na verdade, um processo de reação. Para se fabricar um corpo denso, o corpo verde é aquecido em contato com o silício. Ao se fundir o silício flui para dentro do corpo poroso, desta forma, uma reação *in situ* ocorre entre Si + C formando uma fase β -SiC secundária, o qual se liga aos grãos de SiC originais, ao final do processo de reação o silício excedente preenche os poros do corpo-verde, produzindo um corpo com densidade perto da densidade teórica do SiC [8]. Na Figura 3 está apresentado um esquema ilustrativo do processo de formação do RBSiC.

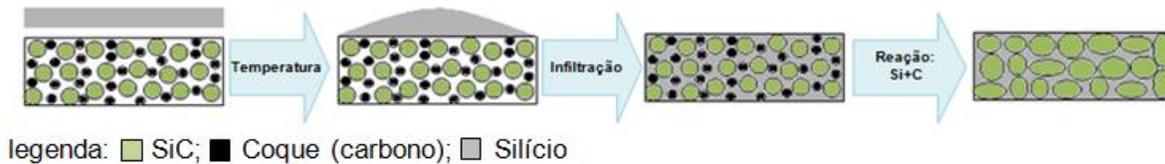


Figura 3 - Esquema ilustrativo da formação do RBSiC.

A fase de carбето de silício inicial, que é usado como carga inerte, pode consistir de qualquer polítipo, tais como alfa ou beta e qualquer tamanho ou combinação de tamanho de partículas. O tamanho de partícula típico está na faixa de aproximadamente 5 a 100 micrometros e a resistência do material final é inversamente proporcional ao tamanho de grão, como observado para a maioria das cerâmicas. Contudo, Wilhelm *et al.* [8] observou que há limite para esta relação, qual seja, a resistência aumentou quando se diminuiu o tamanho médio de partícula inicial até o valor de 1,5 μm , e para partículas menores não foi observado aumento de resistência mecânica, pelo contrário, os valores de resistência diminuiram nesta região. Em geral, são usadas frações grosseiras por razões econômicas ou por facilidade no processamento, partículas com tamanho maiores se aglomeram menos e facilitam a formação do corpo-verde. A diminuição de resistência observada por Wilhelm *et al.* quando foram utilizadas partículas com tamanhos inferiores a 1,5 μm se originou por problemas no processamento devido à aglomeração de partículas e devido ao elevado atrito entre partículas e a parede do molde, que aumenta significativamente com a diminuição do tamanho de partícula devido ao aumento na área superficial específica.

As propriedades da pré-forma porosa (por exemplo, tamanho do poro, volume de poro e tamanho/forma dos materiais constituintes), o processo de infiltração de silício e a reação química para formar o SiC são críticos e determinam a microestrutura final do material [7, 18], a qual ditará as propriedades do produto resultante.

O fenômeno de infiltração e a reação química entre o silício e o carbono adicionam complexidade ao processo de densificação. A infiltração reativa é um processo complexo para ser modelado, pois a reação $\text{Si}+\text{C}$ é exotérmica e envolve mudança de volume específico das fases presentes [19, 20]. A reação $\text{Si}+\text{C}$ gera uma partícula de SiC nova. Já a conversão de um mol de carbono em um mol de SiC resulta em uma expansão volumétrica de aproximadamente 58% em relação a fase carbono [7]. Por outro lado, o silício fundido que reage com o carbono sofre uma contração de aproximadamente 25%

para formar o SiC [20]. Outra variação volumétrica se dá ao final do processo quando silício residual, ainda fundido, remanescente no corpo-verde se contrai durante o resfriamento. Adicionalmente, como estes processos podem ocorrer simultaneamente, a infiltração sofre alterações durante o seu próprio processo, como exemplificado abaixo.

A formação do novo SiC reduz a permeabilidade da pré-forma, reduzindo a velocidade de infiltração. Sendo assim, para pré-formas com tamanho de poro inicial pequeno, a infiltração de silício pode parar prematuramente, resultando em infiltração incompleta, e componente final com alta porosidade. Este fenômeno é chamado de “*chocking off*” de infiltração. Se o tamanho de poro das pré-formas for grande, estas serão infiltradas totalmente, mas grande quantidade de silício residual permanecerá no componente, com efeitos deletérios a aplicações a alta temperatura [2, 7, 20].

No transcorrer do processo de infiltração, a reação exotérmica gera um severo gradiente térmico, cuja conseqüência é a criação de elevadas tensões, as quais podem nuclear e crescer trincas no material. Também há as tensões residuais causadas pela mudança de volume dos constituintes durante as transformações de fases e as tensões de contração durante o resfriamento, as quais podem ter efeitos deletérios sobre a fragilidade do material. A magnitude das tensões acima é proporcional ao aumento de temperatura de 400°C, aproximadamente, observadas durante a reação exotérmica entre silício e carbono, as quais podem causar fraturas ocasionais [19, 20]. Para minimizar essas tensões térmicas é necessário reduzir a velocidade da reação, para isso utiliza-se carbono com tamanho de partícula mais grosseiro, resultando em menor área superficial disponível para reação, reduzindo assim a cinética da reação.

A sinterização por reação é um processo rápido e de baixo custo, a vantagem desta técnica em relação aos métodos tradicionais está nos seguintes fatores: é possível realizar a densificação a temperaturas de centenas de graus inferiores as utilizadas em métodos tradicionais, o tempo do processo é reduzido e não ocorre contração da peça sinterizada; assim, é possível se fabricar um componente com dimensão muito próxima da final, minimizando a etapa de usinagem, que em geral é demorada e de alto custo, pois tem de ser feita com ferramentas diamantadas e pouquíssima remoção por passe.

A microestrutura final e, conseqüentemente, as propriedades do material serão função das características da pré-forma, tais como, tamanho e quantidade dos grãos originais de SiC, presença, ou não, de voláteis na matéria-prima precursora e também tamanho e ligação entre os poros [7]. A infiltração de silício fundido em pré-formas

contendo SiC e uma fonte de carbono, em condições ideais, leva a uma conversão completa do carbono em carbeto de silício. Os materiais totalmente convertidos contêm carbeto de silício como a principal fase e silício residual como fase secundária. A fase de carbeto de silício será composta pelo SiC original (α -SiC) e pelo SiC formado pela reação com o carbono (β -SiC). No entanto, em condições reais, é possível ter carbono livre não reagido e porosidade no material final.

4.4. Propriedades do carbeto de silício

O carbeto de silício é um material extraordinário e exibe uma gama de propriedades muito interessantes para aplicações em engenharia. As excelentes propriedades apresentadas pelo SiC se devem à variedade de possibilidades microestruturais. Tanto o SiC sinterizado convencionalmente quanto o ligado por reação são extremamente duros, resistentes, e possuem alta resistência a abrasão, corrosão, oxidação e ao choque térmico [3].

Como observado em outros cerâmicos, a resistência mecânica do SiC não é determinística, mas varia de acordo com o modelo estatístico proposto por Weibull [3, 21], como será visto abaixo. Dependendo do modo como o SiC foi processado, a resistência à flexão média pode variar em um intervalo bem grande; por exemplo, Wachtman [3] cita uma variação de resistência entre 350 e 550 MPa, enquanto o módulo de Weibull varia entre 6 e 15.

4.4.1. Resistência à flexão e módulo de elasticidade

Wilhelm *et al.* possuem trabalhos que avaliam a resistência à flexão do carbeto de silício ligado por reação [6,8,10]. Em um desses trabalhos é analisado o efeito do tamanho de partícula do SiC original nas propriedades finais do material [8]. Para isto, foram utilizados oito pós de α -SiC com tamanhos médios de partículas variando de 0,24 a 12,8 μm , sendo um deles o SiC UF-15, mesmo tipo utilizado nesta dissertação de mestrado. O corpo-verde deste trabalho continha 85% de SiC, 10% de resina fenol-formaldeído e 5% de carbono. A infiltração ocorreu a 1600°C. Para caracterizar o material foi realizado o ensaio de flexão a 3 pontos com distância entre roletes de 11 mm

utilizando corpos de prova de 20x4x3mm. Os resultados obtidos por Wilhelm *et al.* estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Resumo dos resultados de Wilhelm *et al.* [8].

Tipo / Tamanho médio de partícula (μm)	Teor de silício residual (%)	Densidade (g/cm^3)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de Weibull (m)
F500/ 12,8	30	2,94	415	11
F800/ 6,5	32	2,92	479	11
F1000/ 4,5	34	2,91	521	15
F1200/ 3,0	36	2,89	548	11
UF-05/ 1,5	29	2,97	583	8
UF-10/ 0,9	31	2,93	535	8
UF-15/ 0,51	36	2,89	453	7
UF-45/ 0,24	55	2,56	-	-

A Tabela 1 mostra que houve aumento de resistência conforme se reduziu o tamanho médio de partícula de 12,8 para 1,5 μm , mas para tamanhos menores a 1,5 μm houve redução da resistência e da densidade. Este comportamento está associado às partículas sub-micrométricas, pois estas possuem elevada tendência a se aglomerarem e apresentam elevada área superficial. A aglomeração de partículas resulta em uma estrutura de corpo-verde não homogênea e a elevada área superficial contribui para o aumento do atrito entre partículas e também com a parede do molde. Estes fatores levariam a um corpo-verde com estrutura menos homogênea e com mais defeitos de prensagem, conseqüentemente, o material infiltrado terá menor resistência. Os defeitos no corpo-verde também beneficiariam a formação de veios e/ou “ilhas de silício” no material causando a diminuição da densidade [8].

Em outro trabalho Wilhelm *et al.* analisam a influência da quantidade de resina e pressão de compactação sobre as propriedades do RBSiC [10]. Foram utilizados três tipos de α -SiC com tamanhos médios de partícula de 0,70 , 0,51 e 0,22 μm na composição dos corpos-verdes que possuíam 75, 80 e 85% de SiC, dependendo da quantidade de resina utilizada, além de 5% de carbono. A menor resistência à flexão observada no ensaio a 3 pontos utilizando corpos de prova de 20x4x3mm foi de 291 MPa

quando se utilizou pó com 0,51 μm , pressão de compactação de 100 MPa e 25% de resina. A maior resistência observada foi de 733 MPa quando foi utilizado o pó com 0,70 μm , pressão de compactação de 125 MPa e 25% de resina.

Este trabalho revelou que a quantidade de resina utilizada é uma questão importante. A resina utilizada além de melhorar a resistência do corpo-verde serve como fonte de carbono. Por um lado, as melhores propriedades, tais quais, densidade, resistência e tenacidade à fratura foram obtidas quando se utilizou 25% de resina. Porém, grande quantidade de resina trás dificuldades nas etapas de processamento como, por exemplo, na desaglomeração do pó. Ou seja, a quantidade de resina a ser utilizada deve ser estudada com atenção de forma a otimizar todo o processo.

Wilhelm e Wruss também investigaram a influência de um tratamento de recozimento nas propriedades do RBSiC [6]. O material foi recozido por 50 horas a 1000, 1100 e 1200 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de argônio. Os resultados obtidos por eles para o ensaio de flexão a 3 pontos utilizando corpos de prova de 20x4x3mm estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Resumo dos resultados de Wilhelm *et al.* [6].

Tipo/ Tamanho médio de partícula (μm)	Teor de silício residual (%)	Densidade (g/cm^3)	Resistência à flexão (MPa)				Módulo de Weibull - m			
			não recozido	1000 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	1200 $^{\circ}\text{C}$	não recozido	1000 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	1200 $^{\circ}\text{C}$
RS 07/ 0,7	39	2,86	499	494	407	414	6	4	3	4
UF-15/ 0,51	35	2,89	512	516	388	436	4	5	4	4
UF-45/ 0,24	42	2,79	387	411	378	336	5	4	5	4

A queda de resistência para os materiais tratados acima de 1000 $^{\circ}\text{C}$ é atribuída ao crescimento de defeitos críticos durante o recozimento e criação de microtrincas induzidas por tensões térmicas durante o resfriamento. Pelos dados de Wilhelm e Wruss, não foi observada influência significativa de tensões residuas sobre as propriedades do material.

Wang *et al.* [7] avaliaram os efeitos da pré-forma porosa e o processo de infiltração sobre as propriedades do RBSiC. Foram utilizadas cinco diferentes pré-formas porosas de

carbono com porosidade à verde entre 38 e 67% e tamanho de poro de 0,04 a 2,58 μm . Para caracterizar o material Wang *et al.* realizaram ensaio de flexão a 3 pontos com distância entre roletes de 30 mm e utilizou corpos de prova de 36x4x3mm. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Resumo dos resultados de Wang *et al.* [7].

Amostra	Tamanho médio de poro (μm)	Porosidade à verde (%)	Densidade (g/cm^3)	Resistência à flexão (MPa)
RFSC A	0,26	49,07	-	-
RFSC B	2,58	54,31	3,04	435
RFSC C	1,94	67,21	2,81	369
RFSC D	0,67	64,21	3,01	321
RFSC E	0,04	38,06	3,07	270

Pela análise dos dados obtidos, Wang *et al.* [7] consideraram que as pré-formas com tamanho de poro entre 2 e 2,5 μm estão no limite do que pode ser infiltrado com silício líquido. Para tamanhos de poros menores, infiltração completa só seria possível se feita através de vapor. Wang *et al.* [7] observaram que as propriedades da pré-forma e a temperatura de infiltração influenciam nas características do material final. A presença de defeitos na pré-forma e tensões térmicas induzidas por altas temperaturas de infiltração diminuem a resistência do material.

Paik *et al.* investigaram o efeito da dispersão de partículas nas propriedades do RBSiC [18]. Paik *et al.* infiltraram a 1600 $^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos corpos-verdes contendo 80% de SiC e 20% de carbono. Após a infiltração o material foi ensaiado em flexão a 4 pontos utilizando corpos de prova de 40x4x3mm. Este ensaio foi realizado com distâncias de 10 mm entre os roletes superiores e 20 mm entre os roletes inferiores. Os resultados e as condições de dispersão utilizadas por Paik *et al.* estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 - Resumo dos resultados de Paik *et al.* [18].

Amostra	Corpo-verde	Dispersante	Densidade (g/cm ³)	Resistência a flexão (MPa)
B1	80% SiC + 20% Carbono	Nenhum	2,7	260
B2	80% SiC + 20% Carbono	Betz 1190 0,05%	2,72	260
B3	80% SiC + 20% Carbono	Betz 1190 0,5%	2,85	310
D1	80% SiC + 20% Carbono	D3019 0,5%	2,8	310

As amostras B3 e D1 apresentaram as melhores condições de dispersão. A microestrutura à verde se mostrou fortemente dependente da condição de dispersão. As composições mais dispersas resultaram em um corpo-verde com estrutura mais homogênea, o que afetou a microestrutura do material infiltrado. Percebe-se pelos resultados que as condições mais dispersas resultaram em um material mais denso e resistente. Conclui-se, então, que a dispersão de partículas é outro fator importante no processamento do RBSiC.

Scafe *et al.* [19] compararam os resultados de módulo de elasticidade e resistência à flexão em 3 pontos para diversos tipos de RBSiC, tais quais, Poly-Si, Sigri, REFEL, ER RS e Silicomp. Os módulos de elasticidade obtidos variaram de 164 a 409 GPa e a resistência variou de 180 a 667 MPa. Scafe *et al.* utilizou corpos de prova de 40x4x4mm e distância entre roletes de 35 mm.

Como pôde ser observado através do resumo de resultados apresentados, diversos parâmetros de processo afetam as propriedades do material. Até mesmo o tipo de ensaio de flexão, se a 3 ou 4 pontos, utilizado para caracterizar o material confere valores de resistência diferentes, isto porque a resistência do cerâmico está relacionada a população de defeitos presentes na microestrutura. Quando um corpo de prova é ensaiado em flexão a 4 pontos um volume maior de material é solicitado na tensão máxima quando comparado ao ensaio de 3 pontos. O maior volume solicitado abrange, em geral, uma população maior de defeitos, com isso os valores de resistência tendem a

ser mais baixos [21]. Os volumes efetivos sob tensão máxima nos ensaios a 3 e 4 pontos são dados por [21]:

Flexão a 3 pontos:

$$V_e = \frac{V}{2(m+V)^2} \quad (\text{eq. 1})$$

Flexão a 4 pontos:

$$V_e = \frac{V(m+2)}{4(m+1)^2} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

V_e – volume efetivo

V – volume do corpo de prova

m – módulo de Weibull

Considerando um módulo de Weibull de 10, comum em cerâmicos, o volume efetivo do ensaio a 4 pontos será 6 vezes maior que no ensaio a 3 pontos [21].

Para uma comparação mais precisa de resultados obtidos em ensaios diferentes, uma conversão dos resultados pode ser realizada através da seguinte equação [3]:

$$\frac{MOR_B}{MOR_A} = \left(\frac{b_A h_A}{b_B h_B} \right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{m L_{2A} + L_{1A}}{m L_{2B} + L_{1B}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{eq. 3})$$

Onde:

MOR – módulo de ruptura (obtido nos ensaios)

b_A – largura do corpo de prova do material A

b_B – largura do corpo de prova do material B

h – espessura do corpo de prova

m – módulo de Weibull

L_1 – distância entre os roletes inferiores

L_2 – distância entre os roletes superiores

4.4.1.1. Análise de Weibull

A capacidade de um material cerâmico suportar um carregamento sem fraturar depende da presença de defeitos microestruturais, tais quais, porosidades, micro-trincas e inclusões [21]. Mais especificamente, a capacidade de um componente cerâmico suportar um determinado carregamento depende da relação entre a distribuição de tamanho dos defeitos e da distribuição de tensão na região sob consideração. Se defeitos com tamanhos críticos existem em um volume sob tensão igual, ou superior a tensão crítica, irá ocorrer fratura. Se os mesmos defeitos existirem em um volume onde o nível de tensão é inferior a tensão crítica, não ocorrerá fratura.

A análise de Weibull fornece um método estatístico para avaliar a condição de falha de um determinado material sob um dado carregamento. A análise é feita baseando-se na probabilidade que um defeito crítico poderá existir em uma região do material onde o nível de tensão é alto.

Weibull propôs em 1951 [22], uma função de distribuição estatística onde a ocorrência de um evento em qualquer parte de um objeto poderia ser considerada como se o evento tivesse ocorrido no objeto como um todo. A análise realizada por Weibull considerou o efeito do volume sobre o processo de fratura e desta forma forneceu uma expressão matemática para o que foi chamado de “*Teoria do ligamento mais fraco*”. A dedução da teoria proposta por Weibull encontra-se no Anexo I deste documento.

A distribuição da probabilidade de falha proposta por Weibull pode ser descrita como:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \int_V \left(\frac{x-x_u}{x_0} \right)^m dV \right] \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:

P_f – probabilidade de falha de um determinado material considerando uma determinada propriedade (resistência mecânica, por exemplo)

x_u – parâmetro de localização (ou vida mínima), valor mínimo onde o material não apresenta falha.

x_0 – parâmetro de escala, ou vida característica, propriedade característica do material por volume unitário no qual a probabilidade de falha é 63,2%.

V – volume do material

m – módulo de Weibull

Freqüentemente, por questão de conservadorismo, o valor do parâmetro de escala (x_u) é estabelecido como zero e assim a distribuição proposta acaba sendo chamada de distribuição de Weibull com dois parâmetros:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \int_V \left(\frac{x}{x_0} \right)^m dV \right] \quad (\text{eq. 5})$$

O módulo de Weibull (m) mede a dispersão dos resultados experimentais.

Para converter os dados de testes na distribuição de probabilidade deve-se fazer uso de funções estimadoras. Existem diversos estimadores na literatura, o mais utilizado é [23]:

$$P_f = \frac{j-0,5}{n} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde n é o número de corpos de prova e j é o número de ordem do resultado após a classificação em ordem crescente dos valores obtidos no ensaio.

4.4.2. Dureza

A dureza em carbetos de silício é medida utilizando indentador Knoop ou Vickers. A dureza Knoop do SiC varia de 2500 a 2800 kgf/mm², dependendo da porosidade residual. O RBSiC possui dureza semelhante dependendo do tamanho de grão inicial e a fração volumétrica de silício residual [3].

A medição e análise de dureza em cerâmicos são tarefas complexas, pois a dureza depende fortemente do método de teste utilizado. Ao fazer a indentação de um cerâmico, o material inicialmente deforma elasticamente, após a deformação elástica o material trinca. Posteriormente, a penetração do indentador serve para propagar a trinca a partir da indentação. Então, em materiais cerâmicos, a dureza medida é função do módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, e da energia de propagação da trinca [21].

O guia VAMAS [24] apresenta uma série de cuidados que devem ser observados para a validação de uma indentação como resultado representativo da dureza de um

material. A carga utilizada deve produzir uma indentação nítida, as bordas devem ficar bem definidas para que a medição das diagonais possa ser feita com precisão. Em geral, cargas muito altas resultam em trincas radiais dificultando a identificação dos cantos da indentação, e cargas muito baixas produzem uma indentação pequena o que pode acarretar em erros de medida expressivos [24].

Hozer *et al.* [1] realizou ensaios de dureza Vickers no RBSiC aplicando cargas entre 1,1 e 23 kgf durante 15 segundos e reportou durezas entre 1700 e 1800 kgf/mm². No trabalho de Aghajanian *et al.* [25], a dureza Vickers foi medida com carga de 2 kgf e a dureza reportada foi de 2228 kgf/mm².

5. Materiais e métodos

Neste trabalho foram analisados como potenciais matérias-primas para a composição do corpo-verde dois tipos de carbeto de silício (SiC UF-15 e SiC Premix) e três tipos de coque de petróleo (coque verde, coque calcinado comercial e coque re-calcinado).

Os dois tipos de carbeto de silício utilizados neste estudo foram fornecidos pela fabricante H.C. Starck. O SiC UF-15 é um pó submicrométrico (tamanho médio de partícula de 0,5 µm e BET de 15 g/m²) com cristalografia alfa (α-SiC), e o tipo Premix é uma pré-mistura do SiC UF-15 com carbono, boro e ligantes, que são aditivos de conformação a verde e de sinterização.

O coque de petróleo foi fornecido pela Petrocoque, sendo que uma parte foi enviada a verde (sem calcinação; coque-verde) e outra calcinada a 1400 °C (calcinação comercial feita pela Petrocoque), aproximadamente. O coque re-calcinado trata-se do coque calcinado comercial fornecido pela Petrocoque que foi re-calcinado no laboratório a 2100 °C, a fim de remover substâncias voláteis remanescentes no coque, dado que foi verificado que as mesmas prejudicavam o processamento. Todos os coques foram recebidos com tamanho de partícula grosseiro, por isso foram moídos em moinho planetário.

O silício metálico fornecido pela fabricante Rima S.A., cuja pureza comunicada foi de 99%, foi utilizado para infiltrar os corpos-verdes.

Quatro composições de corpo-verde foram analisadas neste trabalho. As composições utilizadas estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Composições de corpo-verde

Condição	Composição do Corpo-Verde
C1	70% SiC (UF-15); 30% coque verde*
C2	70% SiC (Premix); 30% coque calcinado comercial
C3	70% SiC (UF-15); 30% coque re-calcinado**
C4	80% SiC (Premix); 20% coque re-calcinado
*Foi adicionado 2% pp de resina NOVOLAK sobre a massa total	
**Foi adicionado 3% pp de PVA e 3% PEG sobre a massa total	

Nas três primeiras composições a relação utilizada de 70% de SiC e 30% de coque foi determinada com base no trabalho de SILVA, C. E. R. [26]. Na quarta composição a relação de 80% de SiC e 20% de coque foi determinada com base nos resultados de processamento e conhecimentos obtidos durante este estudo. Através dos resultados obtidos e dados de literatura verificou-se que não era necessário utilizar mais do que 20% de coque.

As etapas necessárias para o desenvolvimento deste estudo compreendem a caracterização das matérias-primas, a preparação do corpo-verde, a sinterização (infiltração do corpo-verde) e a caracterização do material sinterizado.

5.1. Medidas de densidade dos pós utilizados como matéria-prima

A densidade dos pós foi determinada por picnometria de hélio utilizando-se o picnômetro ACCUPYC 1330 Micromeritics. Esta técnica se baseia na adsorção e dessorção de gás hélio nos poros aparentes da amostra, onde o volume é registrado e usado no cálculo da densidade através da massa previamente informada. Os pós foram secos a 120 °C por cerca de 3 h, resfriados em dessecador e então colocados na câmara de análise.

Para esta análise foi utilizado o equipamento do Grupo de Materiais Especiais, Laboratório de Caracterização Física do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM).

5.2. Verificação da composição e presença de voláteis no coque

A análise das composições dos coques utilizados foi feita pela empresa Bureau Veritas do Brasil Sociedade Classificadora e Certificadora Ltda. A análise determinou os teores de cinzas, material volátil, enxofre e carbono fixo nos coques.

Cinzas (CZ) representam o resíduo da combustão do coque a 750°C, o material volátil (MV) corresponde a perda de massa do material sob ação de temperatura a 950°C e atmosfera inerte, o teor enxofre (S) foi determinado por analisador Leco S632 com detector de infravermelho, e a razão de carbono fixo (CF) é o resultado da diferença: $(100-(CZ+MV))$.

Na análise feita pela empresa não foi fornecido gráfico de perda de volátil versus temperatura, então foi feito em nosso laboratório um acompanhamento do desprendimento de volátil em função da temperatura. Nesta análise, uma massa de 200 gramas de cada tipo de coque foi aquecida em vácuo contínuo até 1600°C e a variação da pressão interna do forno em função da temperatura foi registrada.

O acompanhamento do desprendimento de volátil foi realizado até 1600°C porque esta é a temperatura máxima do ciclo térmico utilizado no processo. Já calcinação do coque foi realizada a 2100°C porque a reação entre o silício e o coque é exotérmica e, por isso poderia ocorrer um aumento localizado de temperatura acima de 1600°C durante a reação. Então para se ter a garantia que nenhum volátil seria liberado durante o processo de infiltração o coque foi calcinado a 2100°C.

5.3. Análise das composições das fases cristalinas das matérias-primas

A identificação das fases cristalinas presentes na matéria-prima utilizada e no material infiltrado 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 Difratorômetro LabX XRD-6000 Shimadzu do Laboratório de Difração de Raios-X (PEMM -

UFRJ) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ -1,5418 Å e 30kV/15mA. A varredura de 2θ utilizada foi de 10° a 80° , e passo de 1° por minuto.

5.4. Análise granulométrica dos pós utilizados

A análise granulométrica permite determinar o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas em um dado sistema. Para a determinação do tamanho médio das partículas das matérias-primas precursoras foi utilizado o equipamento Malvern Zetasize Nano. Este equipamento baseia-se no princípio de difração da luz por uma partícula para a realização da medida de tamanho.

5.5. Preparação do corpo-verde

A preparação do corpo-verde compreendeu a homogeneização das misturas, a secagem, desaglomeração dos pós e a prensagem. Após a prensagem mediu-se a densidade do corpo-verde para se determinar o grau de porosidade resultante.

A composição C1 (70% de SiC UF-15 e 30% de coque verde) foi homogeneizada em frascos de polietileno em meio contendo esferas de alumina e álcool isopropílico durante 24 horas em um moinho de rolo. O uso do álcool se fez necessário em função do uso da resina fenólica Novolak. As composições C2 (Premix e coque calcinado) e C4 (Premix e coque re-calcinado) foram homogeneizadas a seco em frascos de polietileno com esferas de alumina durante 24 horas em um moinho de rolo. Não foi utilizado nenhum meio dispersante nestas homogeneizações para não alterar as características do Premix. A composição C3 (SiC UF-15 e 30% de coque re-calcinado) foi homogeneizada em frascos de polietileno com meio de água destilada e esferas de alumina durante 24 horas em um moinho de rolo. Na Figura 4 está apresentado o moinho onde foram realizadas as homogeneizações.

Após a homogeneização das composições C1 e C3 foi necessário realizar a secagem da mistura. Para isso, a mistura foi colocada em um béquer e aquecida com placa aquecedora. Foi mantida uma agitação constante durante a secagem para manter as misturas homogêneas. Após as secagens as misturas foram peneiradas. As composições C2 e C4 foram peneiradas após a homogeneização, pois foram feitas a seco.



Figura 4 - Moinho homogeneizador

Foi utilizada prensagem uniaxial para a conformação dos corpos-verdes. Em um primeiro momento os corpos-verdes foram prensados em forma de placa de aproximadamente 66x60x7 mm. Porém esta geometria introduzia complexidade a operação, pois os cantos vivos das placas eram regiões muito frágeis e se quebravam com facilidade, gerando defeitos no corpo-verde. Observado este problema, foi feita uma substituição do molde. Os corpos-verdes passaram então a serem prensados em forma de discos com aproximadamente 70 mm de diâmetro e 8 mm de espessura.

Para a conformação da composição C1, foi utilizada uma pressão de 30 MPa, já para C2 e C4 utilizou-se 1,5 MPa, enquanto para a C3 usou-se 25 MPa. Estas pressões foram determinadas utilizando como critério a densidade obtida pelo corpo-verde. Com base em dados de literatura e experimentais, observou-se que para ocorrer boa infiltração o corpo-verde deve apresentar 45% da densidade teórica da mistura SiC+coque. Na Figura 5 está apresentado o molde e a prensa utilizada. E na Figura 6 é apresentado um corpo-verde prensado em forma de disco.



Figura 5 - Prensa e molde utilizados para prensagem uniaxial.



Figura 6 – Molde e corpo-verde prensado

5.6. Sinterização

O processo de infiltração do silício no corpo-verde ocorreu entre 1450 e 1600°C em atmosfera inerte. Para isto, foi utilizado um forno de atmosfera controlada com resistência e isolamento de grafite. Foi utilizado o forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces, modelo 45-6x9-G-G-D6A3-A-25 (Centorr Vacuum Industries) apresentado na Figura 7 e o ciclo térmico apresentado na Figura 8.



Figura 7 - Forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces (Centorr Vacuum Industries).

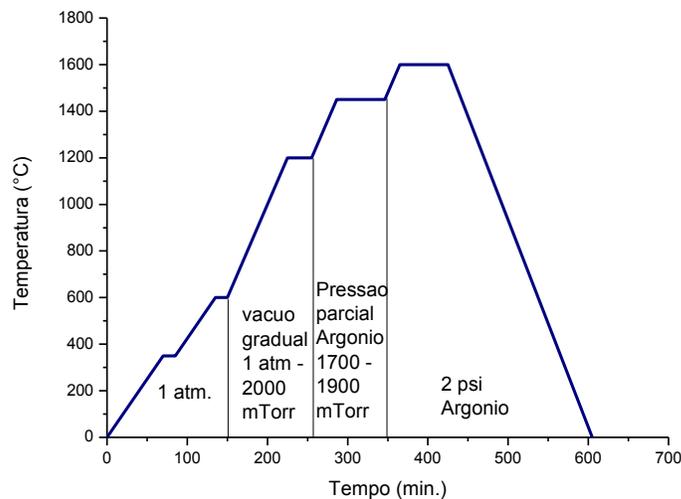


Figura 8 - Ciclo térmico de sinterização

O corpo-verde a ser infiltrado é colocado juntamente com o silício dentro de um cadinho de grafite revestido com nitreto de boro, o qual é colocado dentro do forno, conforme ilustrado na Figura 9. Porém, o silício é colocado em cima do corpo-verde.

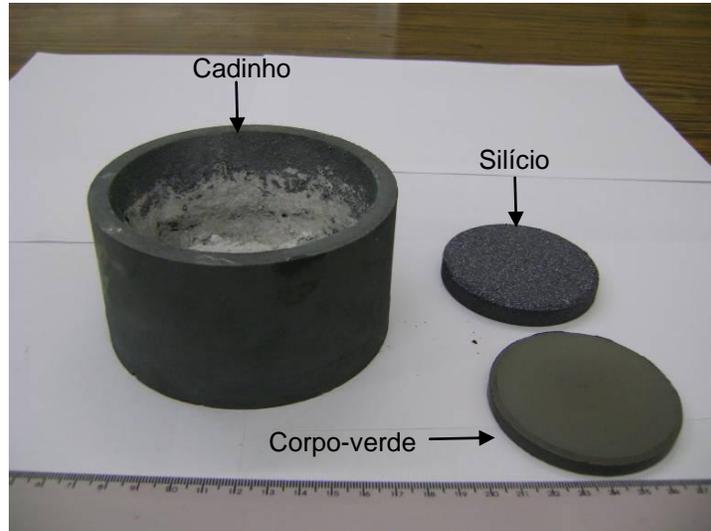


Figura 9 - Cadinho, silício e corpo-verde

5.7. Determinação da densidade aparente do material infiltrado

A densidade das amostras infiltradas foi 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. As amostras são pesadas ainda secas (M_S), a seguir são imersas em água destilada, fervidas durante duas horas conforme a norma ASTM C 20 – 00 [27], e a seguir realiza-se a pesagem da amostra fervida, chamada de massa imersa (M_I), pois a pesagem é realizada com a amostra imersa na água. Após a retirada do excesso de água da superfície da amostra, realiza-se novamente a pesagem da amostra, chamada agora de massa úmida (M_U). A densidade aparente D_a é obtida pela equação:

$$D_a = \frac{M_S}{M_U - M_I} \cdot \rho_{H_2O} \quad (\text{eq. 7})$$

5.8. Análise de microestrutura do material infiltrado

A análise microestrutural das amostras infiltradas foi realizada através de microscopia ótica com luz refletida e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a análise com microscopia ótica as amostras foram polidas em pasta de diamante, para análise com o MEV foram utilizadas amostras fraturadas no ensaio de flexão.

Foi realizada análise de imagem para verificar a porcentagem de SiC e silício residual no material, para isto, foi utilizado o software para análise de imagem analySIS do microscópio Olympus GX71.

5.9. Análise da composição das fases cristalinas no material infiltrado

A difração de raios-x foi utilizada para analisar as fases presentes no material infiltrado. A presença, ou não, de picos referentes ao carbono é um indicativo se o processo de conversão do carbono em SiC foi completo, ou se existe uma fase de carbono não reagido no material. O procedimento utilizado na análise foi semelhante ao utilizado na análise das matérias-primas.

5.10. Resistência à flexão

As propriedades mecânicas das amostras infiltradas foram avaliadas por ensaio de flexão a 4 pontos utilizando corpos de prova, obtidos por usinagem, com dimensões de 55x4x3 mm, equivalentes ao comprimento, altura e espessura, respectivamente. As distâncias entre roletes utilizadas foram de 20 e 40 mm para os roletes superiores e inferiores, respectivamente. Foi utilizada a máquina universal de testes Instron 5587 obedecendo a norma ASTM C-1161-02 Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature [28], do Laboratório de Polímeros – PEMM/COPPE-UFRJ. Uma amostragem de 34 corpos de prova foi ensaiada e, posteriormente, foi realizada a análise estatística de Weibull.

Na Figura 10 estão apresentados alguns corpos de prova utilizados no ensaio de flexão. E na Figura 11 está apresentado o dispositivo de ensaio.

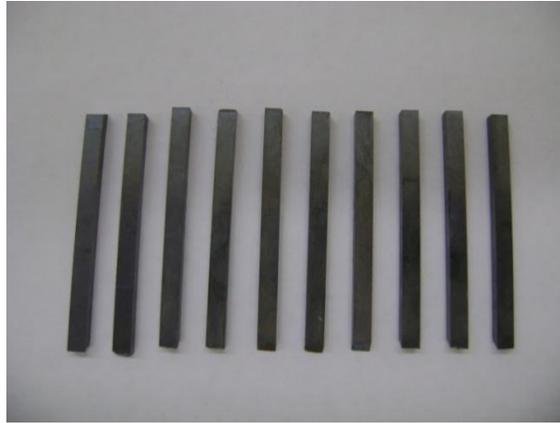


Figura 10 – Exemplos de corpos de prova para ensaio em flexão

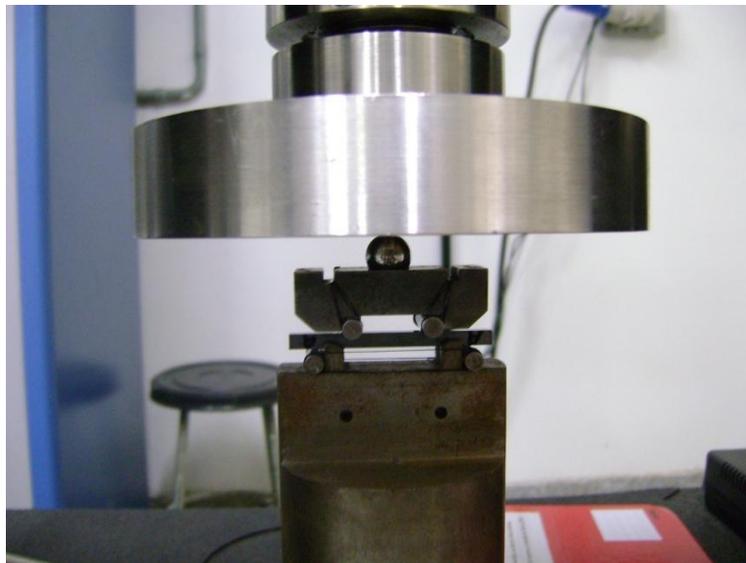


Figura 11 - Dispositivo para ensaio em flexão

5.11. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade das amostras foi obtido através da técnica de pulso-eco baseada no tempo gasto por um pulso ultrassônico para atravessar a amostra de um transdutor emissor até um receptor.

Conhecendo as dimensões e densidade da amostra, e o tempo de trânsito das ondas ultrassônicas longitudinais e transversais, foi possível calcular o módulo de elasticidade do material.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento de ultra-som Karl Deutsch-Echograph 1080 e um osciloscópio Agilent Technologies DSO6034A (Mega Zoom), com transdutor piezoelétrico Panametrics V154 com frequência de 2,25 MHz, para a medição da velocidade transversal, e um transdutor piezoelétrico Krautkramer 65KB com frequência de 5 MHz para a medição da velocidade longitudinal do Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, PEMM/COPPE- UFRJ.

O módulo de elasticidade foi calculado através das relações abaixo [29]:

$$\vartheta = \frac{1-2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2-2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \quad (\text{eq. 8})$$

$$E = (\rho V_L^2) \frac{(1+\vartheta)(1-2\vartheta)}{(1-\vartheta)} \quad (\text{eq. 9})$$

Onde:

ϑ - coeficiente de Poisson

V_T – velocidade transversal

V_L – velocidade longitudinal

ρ - densidade do material

E – módulo de elasticidade

5.12. Microdureza instrumentada

O ensaio de microdureza instrumentada é baseado na resistência que o material oferece à penetração de uma ponta de diamante (indentador) até uma máxima profundidade ou carga, que é posteriormente removida. Neste ensaio a carga aplicada para fazer a indentação é monitorada e registrada continuamente em função do deslocamento permitindo obter uma curva carga versus deslocamento. Conhecendo-se a área de contato entre indentador e amostra, e o deslocamento gerado por uma determinada carga é possível determinar a dureza e módulo de elasticidade na região indentada [30].

Uma representação esquemática da carga de indentação (P) versus deslocamento (h) obtido durante um ciclo completo de carregamento e descarregamento está

apresentada na Figura 12. Os parâmetros importantes no ensaio são a carga máxima aplicada ($P_{\text{máx.}}$), a máxima profundidade atingida ($h_{\text{máx.}}$), a profundidade final, ou residual, remanescente após o descarregamento (h_f), e a inclinação da parte superior da curva de descarregamento ($S=dP/dh$). O parâmetro S possui dimensão de força por unidade de distância e é denominado de rigidez elástica de contato, ou rigidez de contato. A dureza e o módulo de elasticidade são determinados a partir desses parâmetros [30].

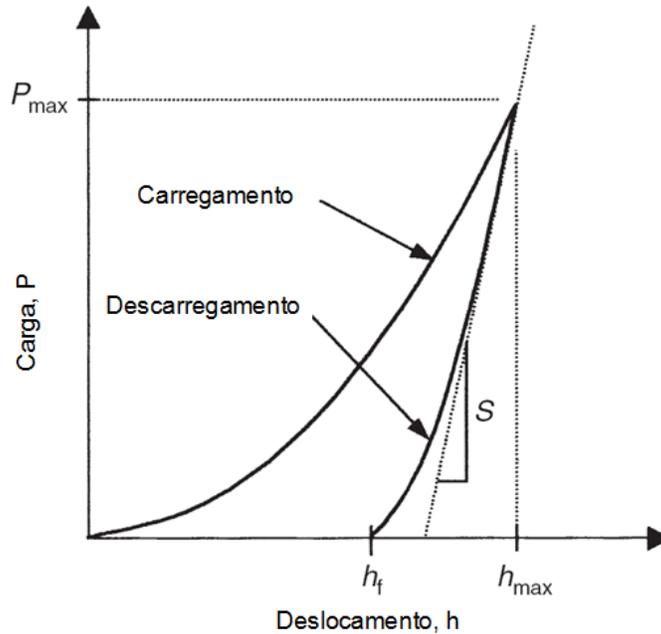


Figura 12 - Curva esquemática de carga versus deslocamento no ensaio de microdureza instrumentada

As relações fundamentais para determinação da dureza (H) e módulo de elasticidade (E) são:

$$H = \frac{P}{A} \quad (\text{eq. 10})$$

Onde P é a carga e A é a área de contato projetada, e:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta\sqrt{A}} \quad (\text{eq. 11})$$

Onde E_r é o módulo elástico reduzido e β é uma constante que depende da geometria do indentador.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (\text{eq. 12})$$

Onde ν é a razão de Poisson do material testado, E_i e ν_i são o módulo elástico e razão de Poisson do indentador, respectivamente. E , é o módulo de elasticidade do material.

5.13. Resistência ao choque térmico

A resistência do material ao choque térmico também foi avaliada. Um conjunto de 5 amostras foi aquecido a uma taxa de 5 °C/min até temperaturas que variaram entre 300 e 700 °C. As amostras foram mantidas por 20 minutos em cada temperatura e, em seguida, foram bruscamente resfriadas até a temperatura ambiente em banho de água mantido a 25 °C. Após o resfriamento as amostras foram ensaiadas em flexão a 4 pontos.

5.14. Análise de resistência à degradação

Diferentes parâmetros podem influenciar o comportamento mecânico de um material, dentre estes parâmetros está o meio onde o material está sendo utilizado. No sentido de avaliar a influência de meios típicos para a aplicação do material, vedação para a indústria do petróleo, foram utilizados 3 meios possivelmente agressivos ao material para verificar a resistência à degradação do mesmo.

A degradação do material foi realizada nos seguintes meios: nafta a 25°C, petróleo a 25°C e petróleo a 60°C. O material foi exposto a estes meios durante 15, 90 e 180 dias, totalizando 9 condições de degradação.

Para realizar a degradação, corpos de prova como os utilizados nos ensaios de flexão foram colocados em dispositivos de flexão a 3 pontos e submetidos a um carregamento de 50 MPa. O dispositivo utilizado está apresentado na Figura 13. O carregamento de 50 MPa foi imposto aplicando-se uma deflexão ao corpo de prova. Esta deflexão foi calculada através de teoria de viga e foi medida através de um dispositivo

LVDT (*linear variable differential transformer*) ligado a máquina de ensaio. Esta operação está ilustrada na Figura 14.

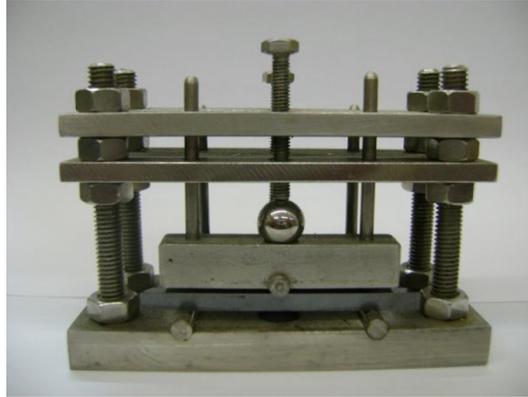


Figura 13 - Dispositivo de flexão a 3 pontos utilizado no teste de degradação.



Figura 14 - Dispositivo LVDT; Aplicação de deflexão no corpo de prova

Os corpos de prova montados nos dispositivos de flexão foram posicionados em bandejas para serem colocados em tanques onde ficaram em contato com o meio degradante. Na Figura 15 estão apresentadas as bandejas utilizadas e na Figura 16 os tanques para a degradação do material.



Figura 15 - Bandejas para posicionamento dos dispositivos de flexão utilizados na degradação.



Figura 16 - Tanques utilizados para degradação do material.

Para cada condição de degradação foram utilizados 10 corpos de prova, totalizando 90 corpos de prova. Após a degradação os corpos de prova foram ensaiados em flexão a 4 pontos e a densidade foi medida pelo método de Arquimedes. Os resultados foram comparados aos corpos de prova não degradados.

6. Resultados e discussão

6.1. Análise de propriedades físicas das matérias-primas

As características físicas dos pós utilizados como materiais precursores são de fundamental importância para o processo de sinterização e infiltração, pois as propriedades do material infiltrado são influenciadas pelas propriedades do corpo-verde [7], e este por sua vez tem suas propriedades determinadas pelo material precursor utilizado em sua composição e pelo modo como foi preparado [7,18].

A fim de agrupar as informações a respeito das características físicas relativas aos dados de densidade e tamanho médio de partícula das matérias-primas utilizadas, os resultados estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Características físicas das matérias-primas utilizadas

Matéria-Prima	Densidade (g/cm ³)	Tamanho Médio de Partícula (µm)
SiC UF15	3,18	0,5
SiC Premix	2,73	0,5
Coque verde	1,43	3,24
Coque calcinado comercial	2,03	1,97
Coque re-calcinado	2,05	0,1
Silício	2,33	-

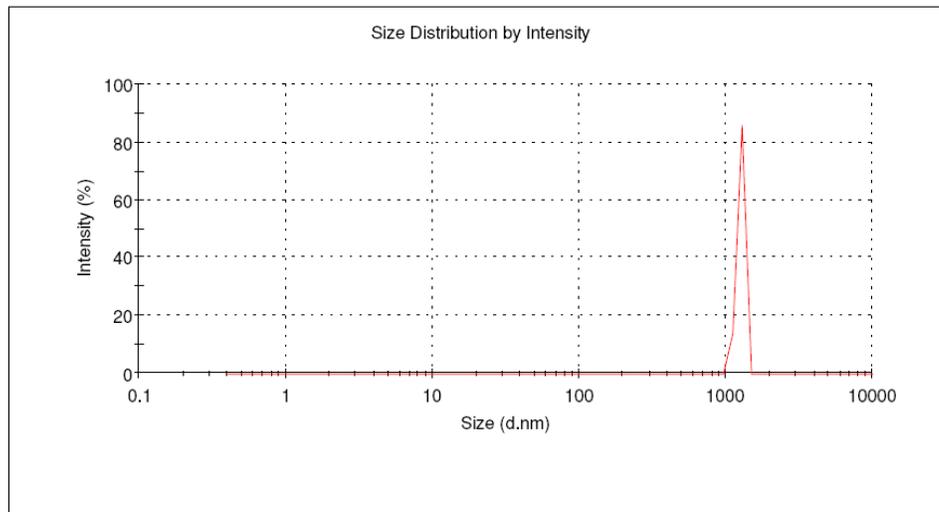
Como o silício teve de ser fundido, não fazia sentido fazer a caracterização deste material em relação ao tamanho de partícula.

A análise de tamanho médio de partícula realizada no coque verde e no coque comercial não resultou em medidas exatas, pois não foi possível desaglomerar completamente as partículas, isto prejudicou o resultado. O próprio equipamento avaliou o resultado como sendo uma análise de baixa qualidade. Apesar da análise não ter sido precisa, a ordem de grandeza do tamanho médio de partícula pode ser aproximada, sendo esta de 2,5 μm . Já para o coque re-calcinado foi possível obter uma boa dispersão de partículas e a análise apresentou um bom resultado. O tamanho médio de partículas para o coque re-calcinado foi de 0,1 μm , 25 vezes menor do que o valor medido para os demais coques. As análises dos três coques resultaram em gráficos de distribuição de tamanho de partícula com aspecto uni-modal, conforme apresentado na Figura 17.

Results

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 3241	Peak 1: 1257	100,0	60,71
Pdl: 0,605	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,979	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Refer to quality report

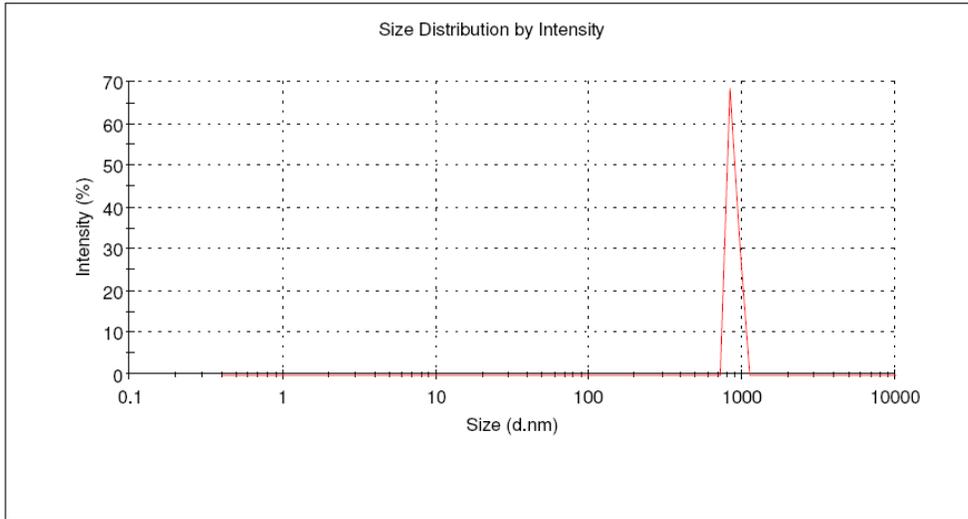


(a)

Results

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1972	Peak 1: 866,2	100,0	60,62
Pdl: 0,623	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,936	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Refer to quality report

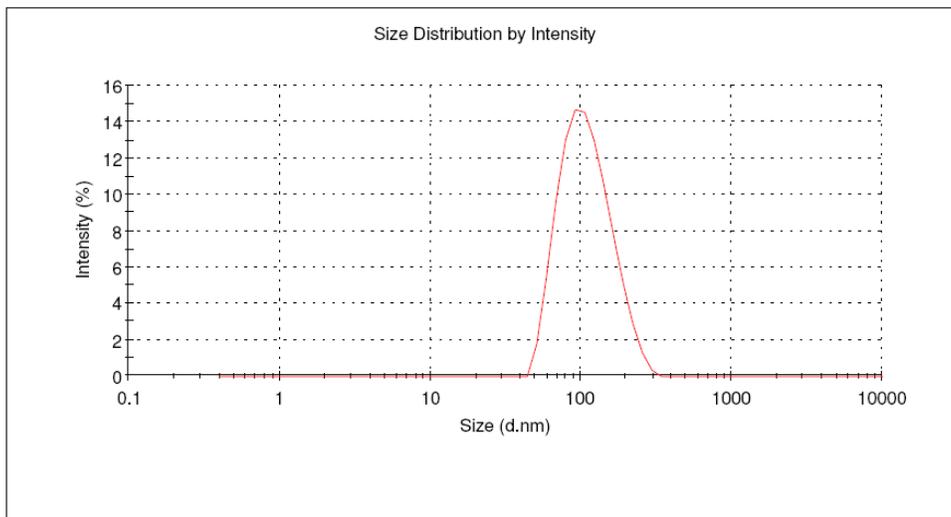


(b)

Results

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 99,95	Peak 1: 113,5	100,0	44,37
Pdl: 0,211	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,959	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Good



(c)

Figura 17 - Distribuição do tamanho de partícula. (a) coque verde; (b) coque comercial; (c) coque re-calcinado

As análises dos carbetos de silício utilizados também apresentaram bom resultado. Na verdade, os dois carbetos apresentaram o mesmo tamanho médio de partícula e mesma distribuição de tamanho de partícula. Este fato já era esperado, pois o Premix nada mais é que o SiC UF-15 misturado a aditivos de sinterização e conformação. O gráfico de distribuição de tamanho de partícula para os SiC's está apresentado na Figura 18. A distribuição de tamanho de partículas observada tem aspecto bi-modal, isto é, 8,3% das partículas possuem tamanho inferior a 0,03 μm .

Results

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 499,5	Peak 1: 520,9	91,7	112,4
Pdl: 0,275	Peak 2: 163,0	8,3	17,81
Intercept: 0,737	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Good

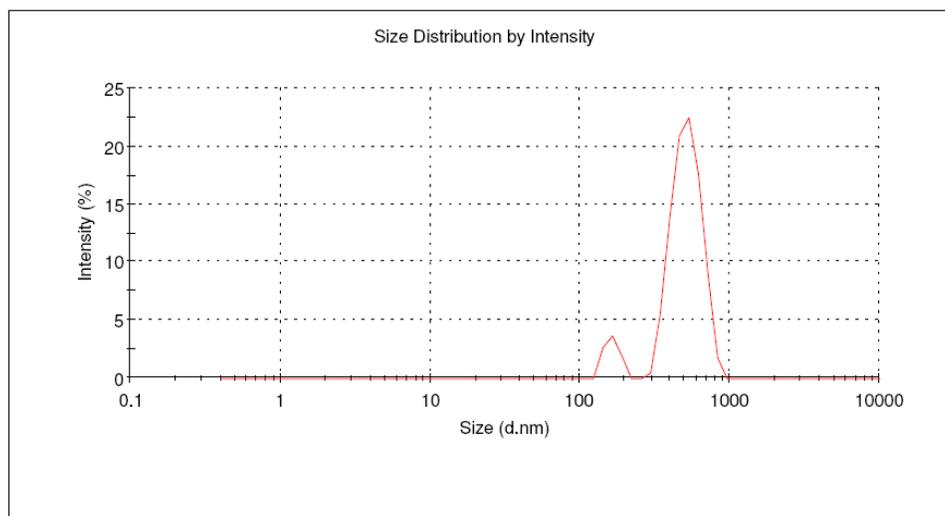


Figura 18 - Distribuição do tamanho de partícula (SiC UF-15 e Premix)

O uso de matéria-prima com tamanho de partícula tão reduzido como as utilizadas aqui não é comum na literatura [3, 8, 18, 31]. Em tese quanto menor o tamanho de partícula da matéria-prima utilizada na composição do corpo-verde, menor seria o tamanho de grão do material sinterizado. Utilizando Hall-Petch, quanto menor o tamanho de grão do material, maior é sua resistência mecânica [31]. Assim, a lógica natural seria utilizar matéria-prima com o menor tamanho de partícula possível para maximizar a resistência do material processado. Porém, isto não é observado, pois partículas com

tamanho muito reduzido causam problemas de processamento que acabam por prejudicar as propriedades do material processado [8, 18, 31].

O SiC-UF15 também foi utilizado por Wilhelm *et. al.* em uma série de três trabalhos [6, 8, 10]. Nestes, Wilhelm *et. al.* observaram que partículas com tamanho muito reduzido não dispersam homogêaneamente e causam problemas na etapa prensagem. A má dispersão das partículas submicrométricas é o resultado da alta energia de superfície, o que causa forte aglomeração das mesmas. Por sua vez, esta aglomeração prejudica a infiltração e, conseqüentemente, a microestrutura resultante não possui boas propriedades mecânicas. Fenômeno similar também foi observado por Paik *et. al.* [18]. Com relação à prensagem, Wilhelm *et. al.* [8] ressaltaram que as partículas muito pequenas possuem maior área de contato e há um atrito grande entre elas, o que gera maior resistência à compactação, e pode levar a defeitos de prensagem.

Problemas semelhantes de aglomeração de partículas também foram observados durante a execução deste trabalho. Paik *et. al.* [18] utilizou como fonte de carbono um negro de fumo com tamanho de 0,08 μm , próximo ao tamanho de coque utilizado aqui se comparado ao coque re-calcinado, e em seu trabalho Paik *et. al.* também observou problema de aglomeração de partículas. Fato semelhante também foi observado por Jang *et. al.* [31] ao utilizar negro de fumo com tamanho médio de partícula de 0,07 μm e SiC com tamanho médio de partícula próximo de 1 μm . Em seu trabalho Jang *et. al.* utilizaram composições bi-modais de SiC variando o tamanho de partícula de 1 a 38 μm .

A medida da densidade das matérias-primas é muito importante, pois é através dela que se faz o cálculo da densidade teórica das misturas de pós. E, através da razão entre densidade teórica e densidade do corpo-verde, obtém-se o grau de porosidade presente no corpo-verde em questão. A porosidade é um parâmetro de extrema importância no processo de infiltração do silício e, conseqüentemente, influenciará a microestrutura do material final [7].

A densidade medida do SiC UF-15 foi 3,18 g/cm^3 , um valor ligeiramente inferior ao valor teórico considerado para a fase alfa, 3,2 g/cm^3 . O SiC Premix é a mistura do SiC UF-15 com ligantes e plastificante, que são materiais poliméricos utilizados como aditivos de conformação e sinterização; logo sua densidade de 2,73 g/cm^3 é inferior à do SiC UF-15.

Com respeito ao coque, verifica-se três valores distintos de densidade, sendo que a densidade do coque verde (1,43 g/cm^3) é 30% menor que a dos coques calcinados. Esta baixa densidade é decorrência da enorme quantidade de substâncias voláteis

presentes na composição deste coque, as quais são removidas pelo processo de calcinação. A presença de voláteis também tem forte influência sobre o processo de infiltração, como será demonstrado.

6.2. Análise da composição do coque

O resultado da análise da composição dos coques realizada pela empresa Bureau Veritas está apresentado na Tabela 7. Deve-se lembrar que o resultado referente a material volátil (MV) se refere a perda de massa ocorrida até 950°C, e este valor está bem abaixo da temperatura máxima atingida no processo estudado.

Tabela 7 - Composição do Coque

Amostra	CZ (%)	MV (%)	S (%)	CF (%)
Coque verde	0,375	0,635	0,824	98,99
Coque calcinado comercial	0,415	0,085	0,893	99,5
Coque re-calcinado	0,395	0,065	0,768	99,54

O acompanhamento da liberação de voláteis feita em laboratório mostrou que uma quantidade muito grande de gases é liberada após 950°C, isto mostra que o teor de material volátil presente no coque é maior que o indicado na Tabela 7. Curvas referentes à liberação de gases em função da temperatura para cada tipo de coque estão apresentadas na Figura 19.

A Figura 19 tem como objetivo mostrar uma tendência de comportamento, e não de apresentar valores exatos. Deve-se destacar que esta análise foi feita em vácuo contínuo, ou seja, havia uma bomba de vácuo ligada o tempo todo, então pode-se dizer que a quantidade de gases liberados foi muito maior que o verificado, por isso os valores apresentados no gráfico não são exatos.

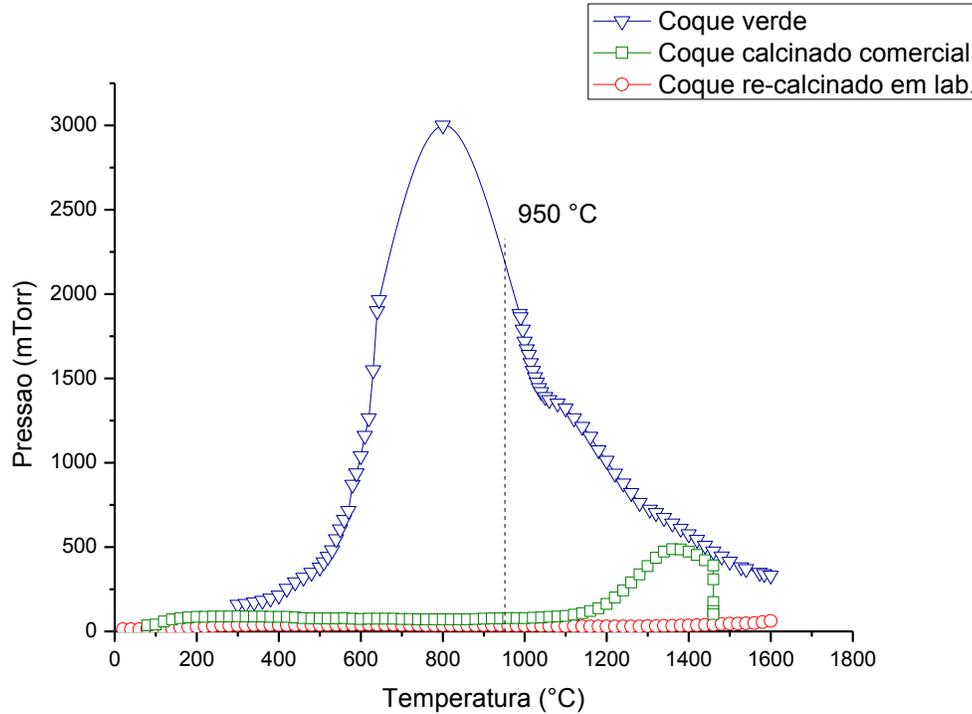


Figura 19 - Variação da pressão interna do forno devido à liberação de voláteis versus temperatura

Através da análise da composição dos coques observou-se que o coque verde possui uma quantidade muito grande de material volátil. O coque calcinado comercial possui uma quantidade muito menor de voláteis, mas mesmo assim um desprendimento de gases ocorre em temperaturas acima de 1200°C, conforme pode ser visto na Figura 19.

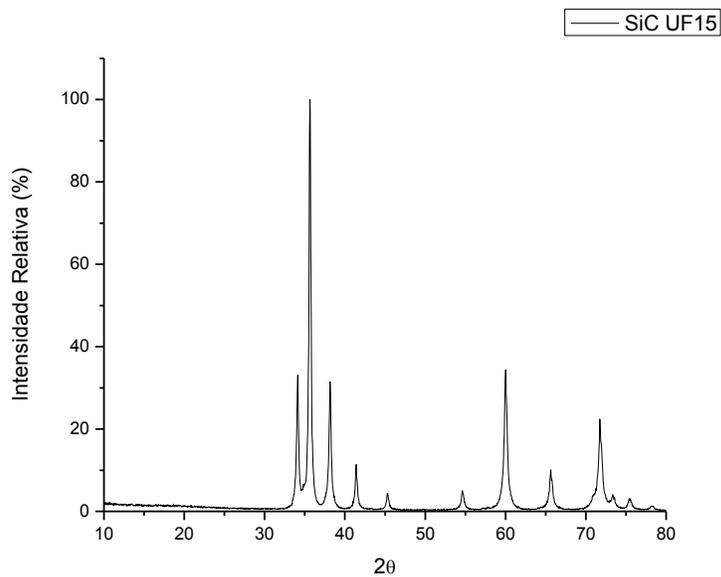
A faixa de temperatura em que ocorre a liberação de gases do coque calcinado comercialmente é crítica para o processo, pois é nesta faixa de temperatura que ocorre o início da infiltração. Por isso o coque teve que ser re-calcinado a uma temperatura superior (2100°C). Pode-se observar também pela Figura 19 que o coque re-calcinado em laboratório não apresentou liberação de gases significativa quando aquecido.

O desprendimento de gases é um fator que prejudica fortemente o processo de infiltração, pois a liberação de gases e o fluxo de silício para o interior da amostras serão fenômenos concorrentes. Para se obter um material completamente infiltrado o coque deve estar livre de voláteis.

6.3. Análise das fases cristalinas das matérias-primas

O objetivo desta análise é a identificação das fases cristalinas presentes nos pós de partida e, assim, conhecer as transformações de fases durante a infiltração.

As intensidades observadas nos difratogramas apresentados são baseadas em intensidades relativas ao maior valor de intensidade obtido para cada caso. Nos difratogramas apresentados na Figura 20 pode-se observar que os dois carbeto utilizados apresentam espectros muito semelhantes, como era esperado porque o Premix é feito com o UF-15. A comparação dos espectros com o cartão JCPDS 29-1128 identificou ambos como carbeto de silício (SiC), fase α e polítipo 6H.



(a)

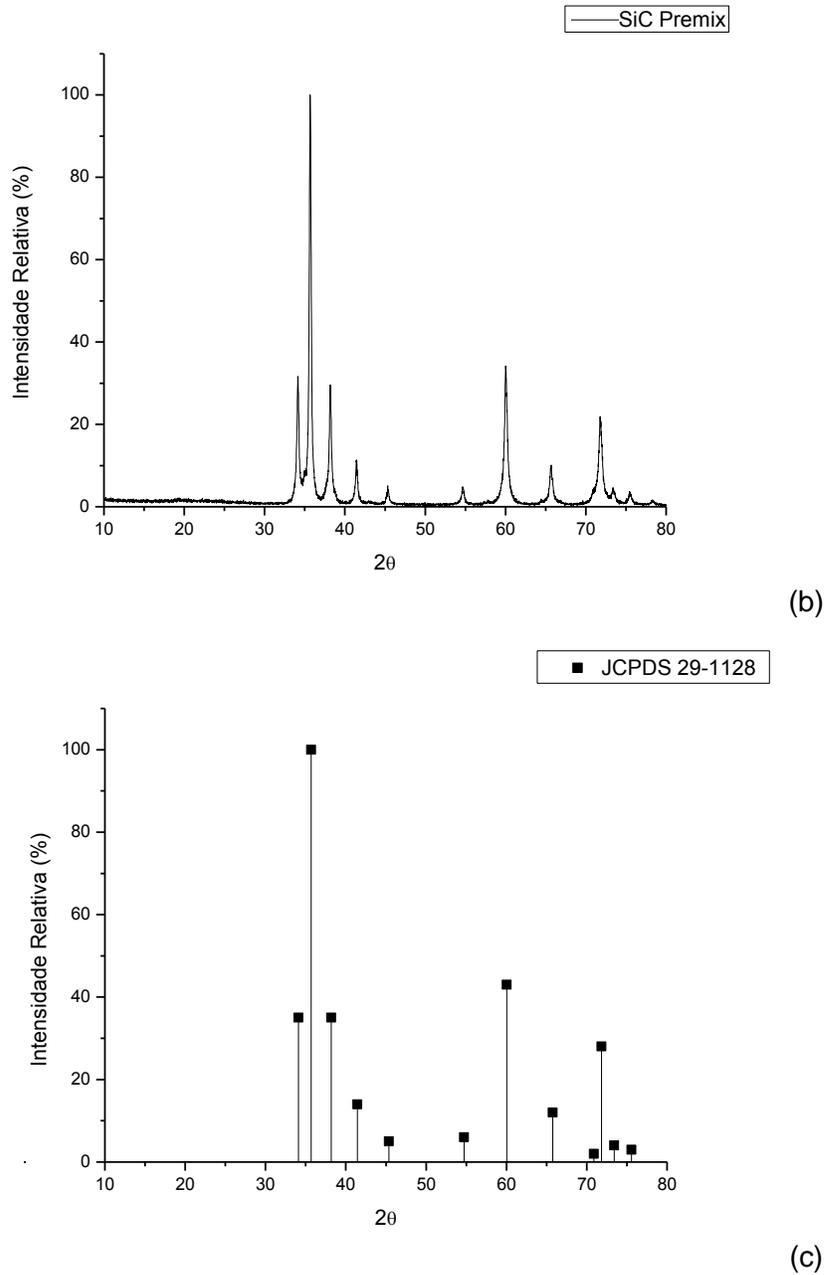
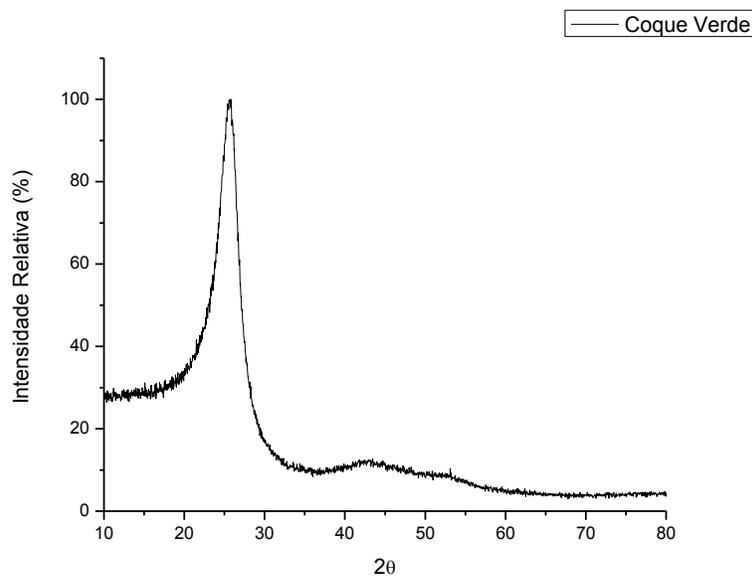


Figura 20 - Difratoograma SiC. (a) SiC UF15; (b) SiC Premix; (c) Padrão JCPDS 291128

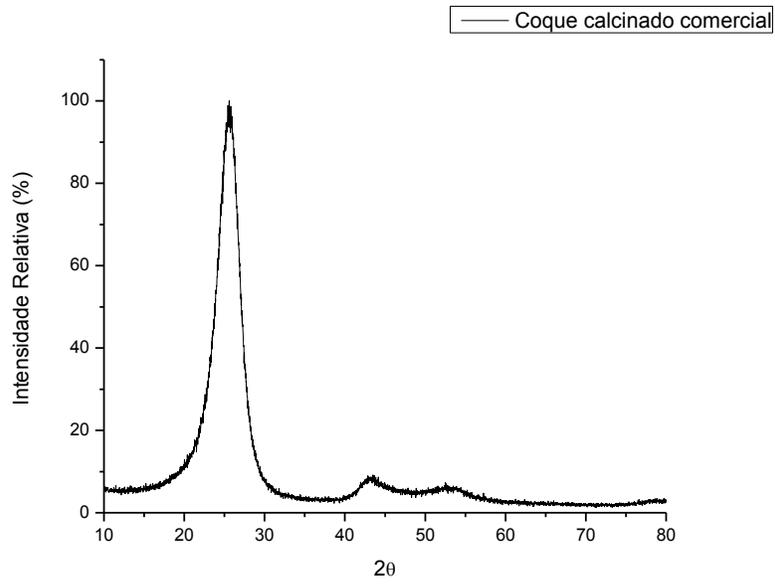
A fase α apresentada pelos dois carbetos utilizados é a fase mais estável do SiC, sendo que esta se forma em temperaturas superiores a 2000°C [3]. Como esta fase é estável ela não sofrerá modificação no processo de sinterização, por isso ela estará presente na microestrutura do material infiltrado.

A natureza da fase α permite uma infinidade de polítipos, o mais comum é o 6H [3], justamente o polítipo apresentado pelos carbetos utilizados. Este polítipo é formado por uma estrutura hexagonal com 6 camadas empilhadas.

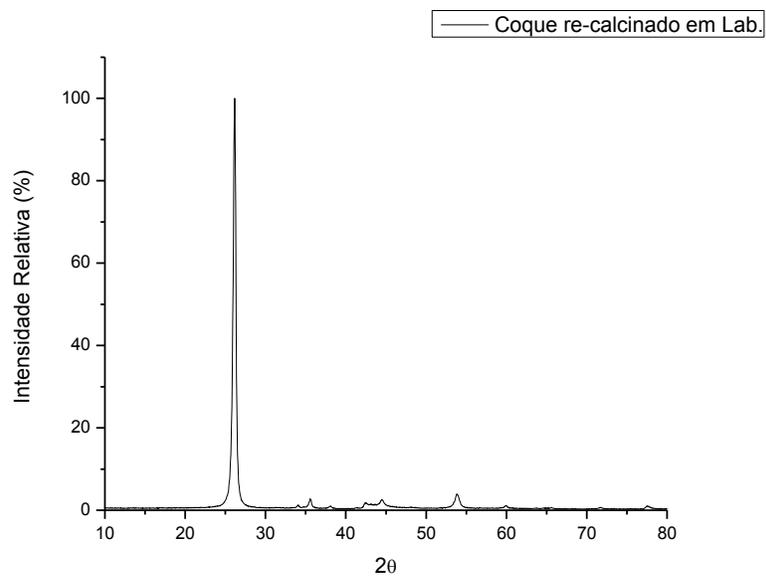
Os difratogramas dos coques estão apresentados na Figura 21. O coque verde e o calcinado comercial apresentam o difratograma com aspecto serrilhado e com picos largos, já o coque re-calcinado em laboratório apresenta picos muito bem definidos e sem o aspecto serrilhado. O difratograma do coque re-calcinado em laboratório foi comparado com os padrões dos cartões JCPDS, o cartão que apresentou melhor correlação foi o 41-1487, de acordo com o cartão o coque apresenta estrutura hexagonal. Apesar dos dois primeiros difratogramas não apresentarem picos bem definidos, é possível afirmar que há presença da fase hexagonal, pois o maior pico coincide com o pico característico do cartão 41-1487 ($\sim 26^\circ$). Adicionalmente, os picos largos e pouco definidos, além do aspecto serrilhado, apresentados pelo coque verde e pelo calcinado comercial (Figura 21(a) e (b)) são semelhantes ao espectro de materiais que possuem fase amorfa [32]. Nestes coques, possivelmente, estes espectros são decorrentes de impurezas em suas composições, as quais se mantêm como fase amorfa a temperatura ambiente, mas tornam-se voláteis com o aquecimento e são então liberadas. Uma vez eliminadas, há um severo aumento da cristalinidade do material, como observado na Figura 20(c).



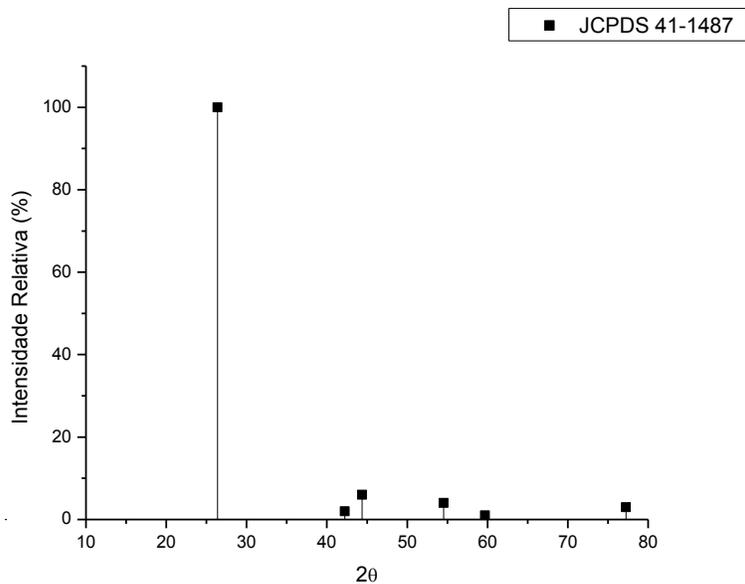
(a)



(b)



(c)

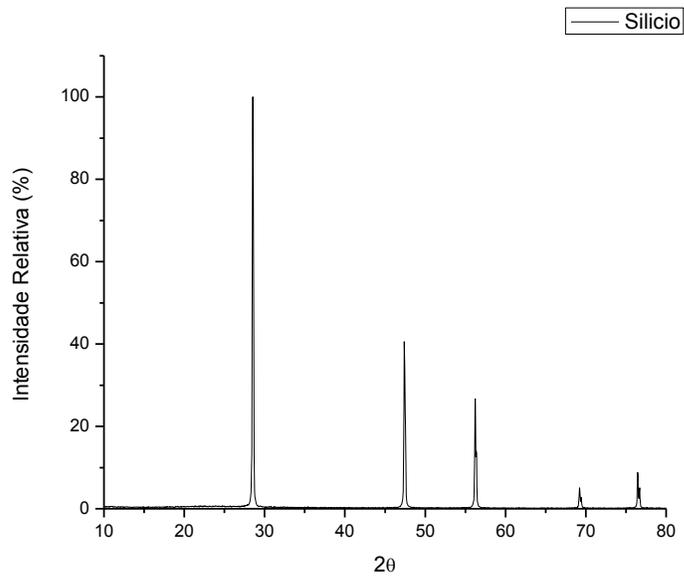


(d)

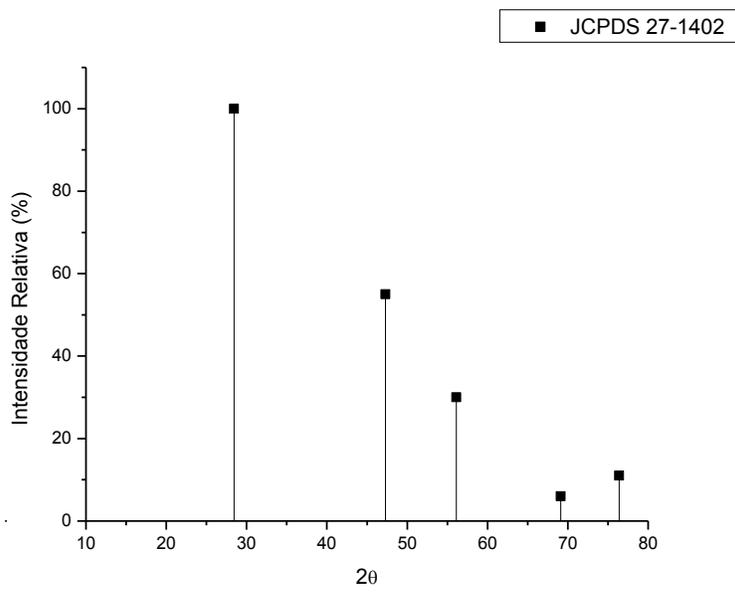
Figura 21 - Difratogramas dos coques. (a) Coque verde; (b) Coque Calcinado; (c) Coque calcinado em laboratório; (d) Padrão JCPDS 41-1487

O difratograma do coque re-calcinado em laboratório apresenta um pico característico bem definido. Este material, nada mais é que o coque calcinado comercial, porém aquecido a 2100°C. O fato de este coque apresentar um espectro diferente ao dos demais reforça a idéia que as impurezas voláteis são as responsáveis pelo alargamento dos picos dos outros dois coques, como citado acima.

O difratograma do silício está apresentado na Figura 22. O cartão JCPDS que apresentou a melhor correlação com o espectro observado foi o 27-1402. Segundo a base de dados do JCPDS, o silício apresenta estrutura cúbica de face centrada com orientação no plano [111].



(a)



(b)

Figura 22 - Difratoograma do silício. (a) silício; (b) JCPDS 27-1402

6.4. Análise do corpo-verde

Após a prensagem a densidade geométrica dos corpos-verdes foi calculada. A densidade calculada foi comparada com a densidade teórica da mistura que compunha os corpos-verdes. A densidade a verde foi utilizada como parâmetro de controle, pois foi constatado através de dados de literatura e de conhecimentos adquiridos durante a realização do trabalho que para haver boa infiltração o corpo-verde deve apresentar porosidade na faixa de 35 a 50%.

Também através da análise de dados da literatura e de conhecimentos adquiridos, foi constatado que as propriedades do material final são influenciadas pelas propriedades do corpo-verde. Obter um corpo-verde de qualidade não é uma tarefa das mais simples, pois a matéria-prima utilizada, principalmente a resina que confere resistência ao corpo-verde, deve possuir características específicas. Os pós de SiC e coque devem ser os mais isotrópicos possíveis para facilitar a compactação e a resina além de conferir resistência deve também facilitar a conformação do corpo-verde.

As resinas utilizadas neste trabalho não eram as mais adequadas para a aplicação desejada. Por exemplo, a resina Novolak utilizada na composição C1 introduziu algumas dificuldades ao processo, principalmente por dois motivos: 1 – a resina só dispersava em álcool, o que requereu cuidados especiais; 2 – a resina já tinha dois agentes, a própria resina e o agente de cura, quando a mesma era aquecida na etapa de secagem o calor promovia o processo de cura deixando a resina bastante dura, dificultando a etapa seguinte de desaglomeração e peneiramento da mistura de pós. Além destes problemas a resina não foi capaz de conferir a resistência ideal ao corpo-verde. O PVA e PEG utilizados na composição C3 também não foram capazes de conferir a resistência ideal ao corpo-verde.

Na falta de uma resina específica com as qualidades necessárias à aplicação desejada no mercado nacional, foi utilizado como uma solução alternativa o uso de um pó já pré-preparado para conformação e sinterização, o Premix. O ligante já incorporado no Premix foi capaz de conferir a resistência necessária aos corpos-verdes preparados com as composições C2 e C4.

Devido à baixa qualidade da resina Novolak e do PVA e PEG para o uso como ligante nesta situação os corpos-verdes preparados com as composições C1 e C3 apresentaram grande fragilidade e defeitos de prensagem.

6.5. Análise do processamento

Em um primeiro momento do trabalho, quando foi utilizada composição C1 para confecção dos corpos-verdes, os resultados obtidos não foram bons, todas as tentativas de infiltração do silício resultaram em amostras parcialmente infiltradas e/ou com grandes defeitos, muitas vezes as amostras fraturavam durante o processo. Apesar das inúmeras tentativas os resultados eram sempre semelhantes. A Figura 23 apresenta exemplos de resultados do processamento de amostras que continham o coque verde em sua composição.

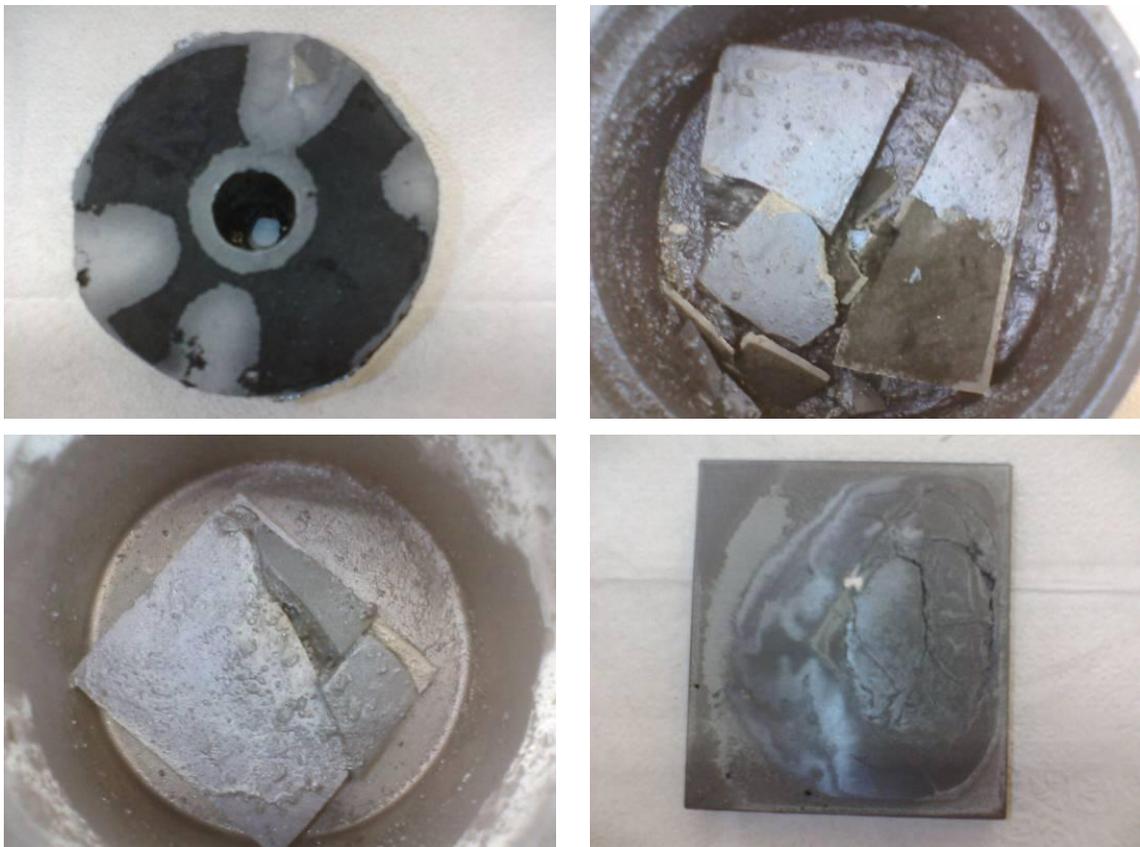


Figura 23 - Resultado do processamento de amostras que continham coque verde.

Com base nas informações disponíveis na literatura [7] já sabíamos que o comportamento do processo de infiltração do silício fundido no corpo-verde iria depender da interação entre os capilares que formam a porosidade aberta da amostra. Outro fator, já conhecido, e importante a ser considerado para se obter um material totalmente infiltrado, é o fato de haver uma diminuição do tamanho dos poros devido a conversão do carbono em SiC [19, 20]. Mas a liberação de voláteis por parte do coque, que não é mencionada na literatura, se mostrou um aspecto de fundamental importância para o processo [33], conforme será visto abaixo.

Quando o coque verde foi usado, ocorreu o desprendimento de grande volume de gases e a saída dos mesmos gerou defeitos durante o processamento, como por exemplo, trincas. Concluiu-se com base nos experimentos realizados e resultados obtidos que se o desprendimento de voláteis ocorre em uma temperatura acima do ponto de fusão do silício, um processo concorrente ao de infiltração tem início; qual seja, o silício fundido tenta infiltrar na amostra e o gás tenta sair, com isso a frente de infiltração é freada e fica restrita às áreas próximas da superfície externa. Neste cenário, o silício reage com o carbono e se converte em SiC formando uma camada externa que fecha os poros e, com os poros fechados, ocorre um aumento da pressão interna na amostra devido a liberação de gases. Quando a pressão atinge um nível crítico, a amostra “explode” ou trinca, conforme visto na Figura 23.

Em um segundo momento, ao se substituir o coque verde pelo coque calcinado comercialmente, foi possível obter uma infiltração bem sucedida. Doravante, todas as amostras processadas foram infiltradas e o problema de trincas não foi mais observado. Não obstante, o coque calcinado comercial ainda apresenta uma pequena quantidade de substâncias voláteis que são liberadas a partir de 1200°C, conforme observado na Figura 19, uma faixa de temperatura ainda crítica ao processo. Devido a esta liberação de voláteis ainda remanescentes no coque, as amostras processadas utilizando o coque comercial apresentaram porosidade. A Figura 24 apresenta um exemplo de amostra infiltrada utilizando o coque comercial em sua composição, onde se observa que o aspecto é bem diferente do apresentado pelas amostras da Figura 23.

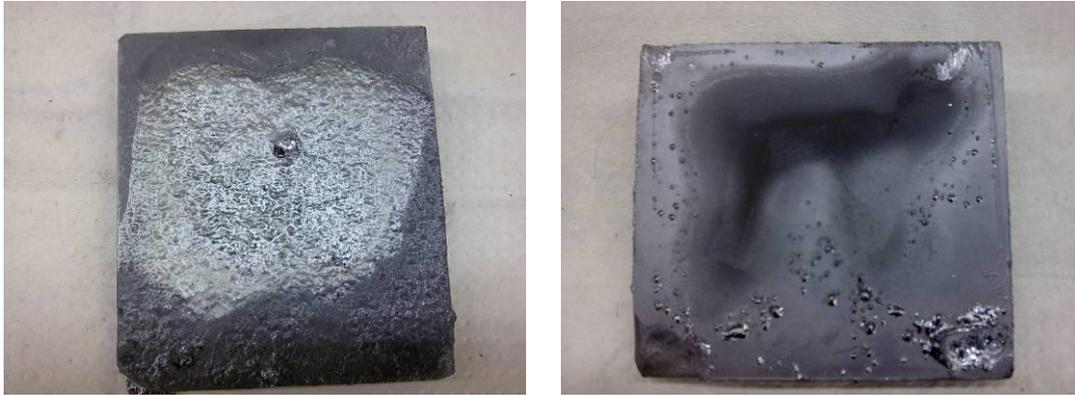


Figura 24 - Amostras infiltradas utilizando coque calcinado na composição. Na Figura à esquerda há excesso de silício na superfície da amostra e à direita há a falta do mesmo na parte inferior.

Com o conhecimento adquirido sobre o efeito do coque no processo de infiltração e com o problema resolvido, foi feita uma tentativa de se utilizar um pó convencional no processamento (composição C3); porém, devido à qualidade do ligante utilizado, o resultado não foi bom. Apesar de ter tido boa infiltração o corpo-verde da composição C3 ficou muito frágil dificultando o manuseio, e apresentou inúmeros defeitos de prensagem que comprometeram a qualidade do material infiltrado. Na Figura 25, está apresentado o material infiltrado originado da composição C3. Através do corte realizado na amostra foi possível observar vários veios de silício preenchendo trincas formadas na etapa de prensagem e durante o manuseio do corpo-verde.



Figura 25 - Amostra infiltrada originada da composição C3.

Deve-se destacar que as amostras apresentadas até o momento estão ainda recobertas por silício residual devido ao processo de infiltração.

Para contornar o problema de pouca infiltração causado pelo coque com gás e a falta de resistência do corpo-verde causada pela falta de um ligante adequado, foi utilizada a composição C4, contendo Premix e coque re-calcinado.

A composição C4 foi a que resultou em um material infiltrado com melhor qualidade. Por isso, esta condição de processamento foi considerada como referência. Assim, as caracterizações mecânicas e microestruturais foram realizadas nestas amostras. Na Figura 26 está apresentada uma amostra obtida através da composição C4.



Figura 26 - Amostra infiltrada originada da composição C4. Lado esquerdo: amostra ainda recoberta com silício e cortada; Lado direito: amostra retificada para remoção do silício residual.

6.6. Análise de densidade aparente do material infiltrado

As amostras infiltradas foram caracterizadas quanto à densidade. A média da densidade das amostras em cada condição de processamento está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Densidade média das amostras infiltradas em cada condição de processamento

Condição de processamento	Densidade média (g/cm ³)
C1	-
C2	2,70
C3	2,78
C4	2,81

As amostras da condição de processamento C1 não foram analisadas porque a infiltração foi parcial, resultando em amostras com grandes regiões não infiltradas.

Para as demais condições de processamento, as densidades obtidas estão compatíveis com os melhores resultados encontrados na literatura. Nos principais trabalhos sobre o tema são reportados valores que variam de 2,56 a 3,10 g/cm³ para o material infiltrado [1, 7, 8, 10, 18, 19].

A densidade do material infiltrado está relacionada à fração volumétrica das fases que compõem o material, ou seja: SiC, silício residual, carbono não reagido e porosidade.

O corpo-verde com composição C2 resultou em um material com menor densidade por possuir ainda uma pequena quantidade de substâncias voláteis no coque que interferiram de maneira prejudicial no processo de infiltração, conseqüentemente, o material após a infiltração apresentou porosidade em quantidade considerável.

As composições C3 e C4 resultaram em materiais com densidades aproximadas, porém devido a problemas de prensagem os corpos-verdes de composição C3 resultaram em materiais infiltrados com grandes defeitos preenchidos por silício residual. A grande quantidade de silício residual contribuiu para a diminuição da densidade na condição de processamento C3 em relação a C4, dado que a densidade do silício é 2,3 g/cm³ e a do SiC é de 3,2 g/cm³, aproximadamente.

6.7. Análise de microestrutura

Na Figura 27 está apresentada uma micrografia que representa a microestrutura típica do material infiltrado obtido a partir de um corpo de prova com composição C4. Este material apresenta uma microestrutura bastante refinada composta por grãos de SiC muito finos (fase escura) interconectados por uma fase de silício residual (fase clara), além de algumas ilhas de silício residual.

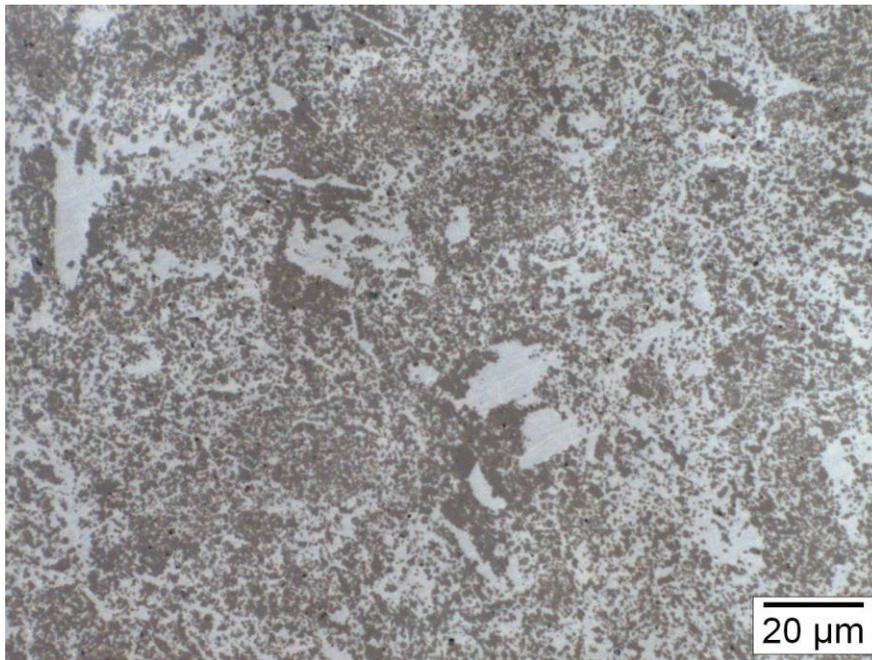


Figura 27 - Micrografia do RBSiC

Microestrutura semelhante foi observada por Wilhelm *et. al.* [8,10] em seus trabalhos. Eles utilizaram SiC UF-15 para composição de seus corpos-verdes, o que resultou em material infiltrado com grãos bastante finos. Em geral, não são observadas microestruturas como esta na literatura. Normalmente são utilizados pós de SiC com grãos maiores para compor o corpo-verde, o que resulta em infiltração mais fácil, porém a microestrutura resultante é mais grosseira e menos homogênea.

Similarmente a microestrutura obtida neste trabalho, Wilhelm *et. al.* [8, 10] também observaram veios e regiões ricas em silício, as quais foram denominadas como “ilhas de silício”. Wilhelm *et. al.* atribuíram à existência destas regiões ricas em silício a problemas

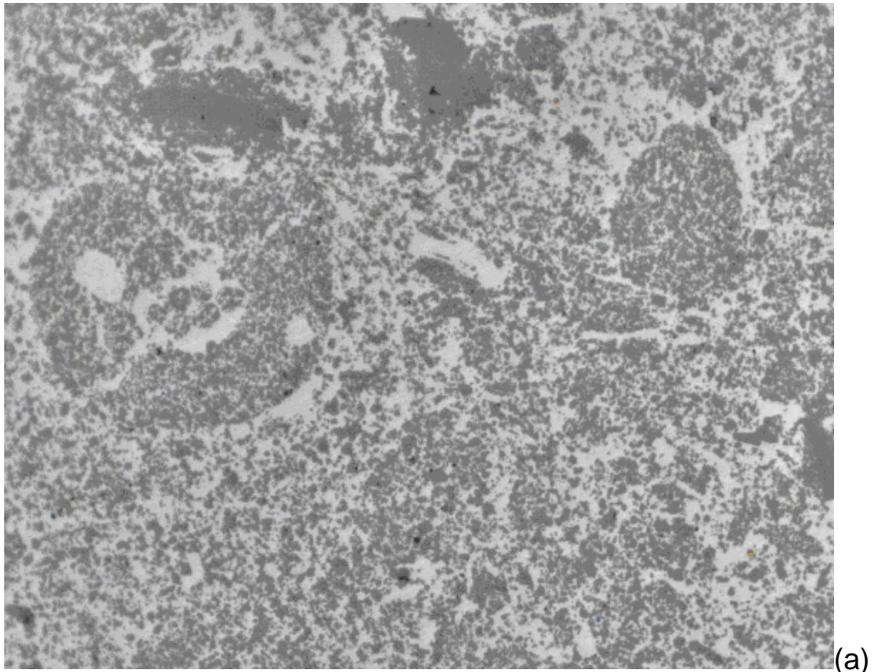
de compactação ocasionados pela alta fricção entre partículas ultrafinas durante a prensagem.

Para a composição trabalhada aqui deve-se ainda destacar a dificuldade de homogeneização da mistura SiC/coque. Para não alterar as características do Premix a homogeneização foi realizada a seco. Esta condição de homogeneização não é a ideal e dificulta a obtenção de uma mistura homogênea e com boa dispersão de partículas. A não homogeneidade da mistura poderia ser uma causa para problemas de compactação, pois regiões ricas em SiC e regiões ricas em coque irão compactar de modo diferente.

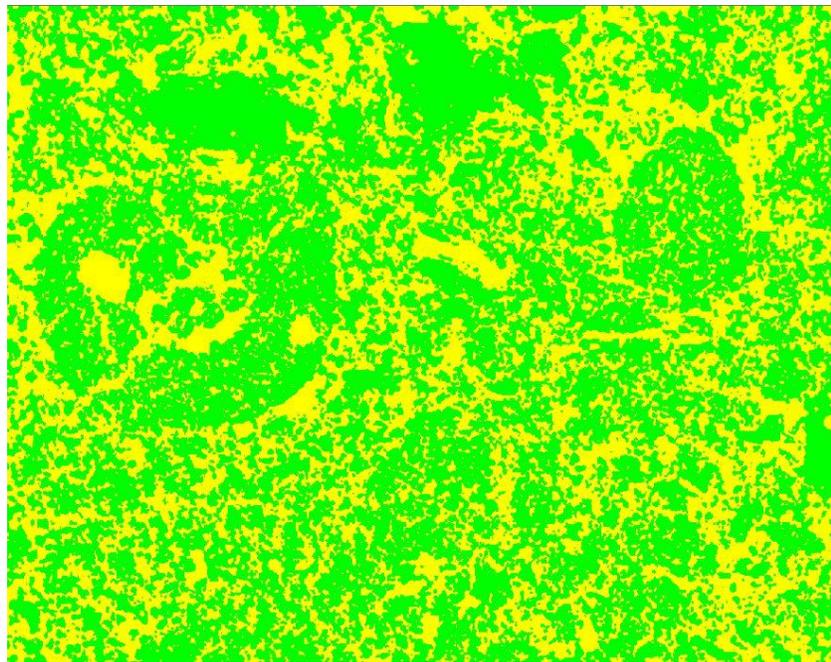
A quantidade de SiC e silício residual presente no material infiltrado é um parâmetro importante que influencia diversas propriedades do material, pois a fase SiC e a fase silício possuem características bem distintas.

A quantificação das fases no material foi realizada através de análise de imagem. Na análise de imagem uma fase é diferenciada da outra considerando o nível de tons de cinza de cada fase que compõem a microestrutura, e conseqüentemente a imagem analisada [34]. Na Figura 28 está apresentada uma das imagens analisadas e a distinção entre as fases, a qual foi feita pelo software de análise de imagem *analySIS*, a fase SiC está destaca em verde e a fase silício em amarelo.

A média dos resultados da análise de imagem revelou que o material infiltrado possui 59% de SiC e 41% de silício. Wilhelm *et. al.* também trabalhando com SiC UF-15 obteve 36% de silício residual [8]. Na literatura são reportados materiais que apresentam fração volumétrica de silício de 12 a 60% [1, 6, 8, 10, 19], sendo que a maioria dos materiais apresenta de 25 a 40% de silício. Desta forma, o presente estudo resultou em um material cujo teor de silício está no limite superior da média.



(a)



(b)

Figura 28 - Distinção de fases para análise de imagem. (a) Imagem original; (b) Separação das fases

A fração relativa das fases presentes tem influência direta nas propriedades mecânicas. Por exemplo, uma grande quantidade de silício residual prejudica a dureza do material, pois o silício é muito menos duro que o SiC. Similarmente, a resistência mecânica e ao desgaste também são propriedades prejudicadas pelo excesso de silício [35].

Por outro lado, em altas temperaturas, o silício por possuir maior plasticidade do que o SiC é capaz de aumentar a tenacidade à fratura do material, pois confere um mínimo de plasticidade ao material, o que normalmente não é observado em materiais cerâmicos. Quanto maior a quantidade de silício residual, mais estas características são ressaltadas [36, 37].

Chakrabarti *et. al.* [37] ensaiaram a 1300°C materiais contendo de 16 a 42% de silício residual. As curvas de carga versus deflexão obtidas por eles apresentaram duas regiões distintas, uma região linear causada pela natureza elástica do material, e uma região não linear, provavelmente causada pela plasticidade do silício. O material com a maior quantidade de silício apresentou a maior região não linear. Quando os materiais foram ensaiados a temperatura ambiente o comportamento foi totalmente linear. Esta é uma característica interessante deste tipo de material, normalmente nenhuma plasticidade é observada no SiC em temperaturas inferiores a 1600°C [36].

6.8. Análise de fases cristalinas no material infiltrado

O material infiltrado apresenta três fases cristalinas, sendo elas: α -SiC, β -SiC e silício residual. A fase carbono não foi observada. A presença da fase α -SiC se deve principalmente à matéria-prima utilizada, como esta fase é a mais estável ela não sofre alteração durante o processo. A fase β -SiC foi formada devido a reação entre o silício e o carbono livre durante o processo de infiltração. A fase β é menos estável e se forma em temperaturas inferiores a 2000°C [3], como as utilizadas neste processo. O silício é uma fase residual que preenche os espaços vazios remanescentes após o término do processo de infiltração e reação. O difratograma de raios-X do material infiltrado está apresentado na Figura 29.

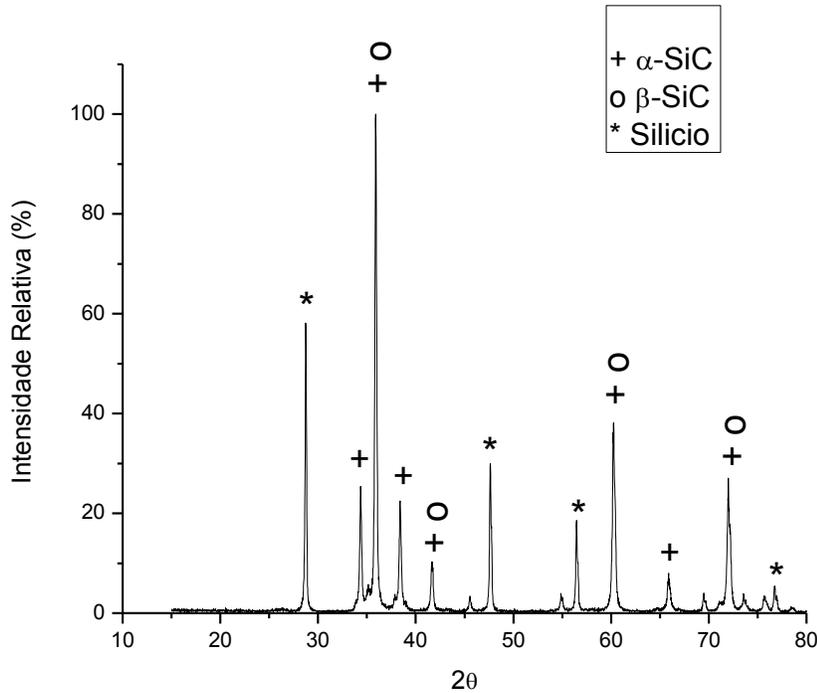


Figura 29 - Difratoograma do material infiltrado.

A Figura 30 apresenta o padrão de difração da fase β -SiC (cartão JCPDS 29-1129). Foi observado que os picos da fase β , em sua maioria, coincidem com a posição dos picos da fase α (Figura 20). Porém a presença da fase β no material infiltrado pôde ser determinada pelo aumento da intensidade do pico em torno de 71° . Na fase α que compõe o SiC utilizado como matéria-prima o pico a 71° é o de quarta maior intensidade. Já no material infiltrado se considerarmos apenas os picos referentes ao SiC, o pico a 71° é o terceiro mais intenso. O aumento de intensidade deste pico no material infiltrado é atribuído a formação da fase β , pois como pode ser observado na Figura 30, a fase β possui o terceiro pico mais intenso a exatamente 71° .

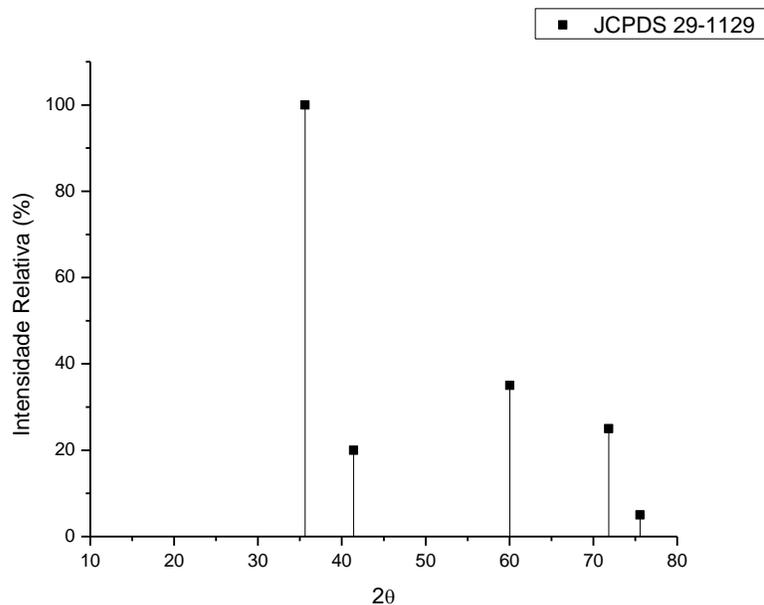


Figura 30 - Difração de raios-X: cartão JCPDS 29-1129

6.9. Análise de resistência à flexão

A determinação da resistência mecânica de materiais cerâmicos e o conhecimento do que representa o valor obtido no ensaio mecânico são de fundamental importância para o desenvolvimento e utilização comercial do material. Ao contrário dos materiais metálicos, os materiais cerâmicos não possuem um valor característico de resistência. Estes materiais possuem um comportamento estatístico em relação a sua resistência mecânica, originado pela associação de micro-defeitos inerentes ao processo de fabricação e a inerente fragilidade destes materiais [3, 21].

Os materiais cerâmicos são frágeis e bastante sensíveis a presença de concentradores de tensão. A fratura, uma vez iniciada, ocorre catastróficamente com, aproximadamente, à velocidade do som no material. O resultado de resistência mecânica em materiais cerâmicos é, portanto, bastante sensível a variáveis microestruturais e experimentais, tais quais, presença de defeitos na microestrutura, método de ensaio, acabamento superficial dos corpos de prova e alinhamento dos dispositivos de ensaio [3, 21].

A medição de resistência mecânica nos materiais cerâmicos é feita através de ensaios de flexão, pois o uso de ensaio de tração é complexo e caro. Usinar um corpo de prova para ensaio em flexão é mais simples em relação ao método em tração.

O material processado aqui, apesar de apresentar 41% de silício como fase residual, apresenta comportamento frágil. A temperatura ambiente, o comportamento é linear elástico até a fratura. A Figura 31 apresenta uma curva característica de tensão versus deflexão para este material. A parte inferior da curva não é exatamente linear devido a ajustes de folgas no sistema de ensaio.

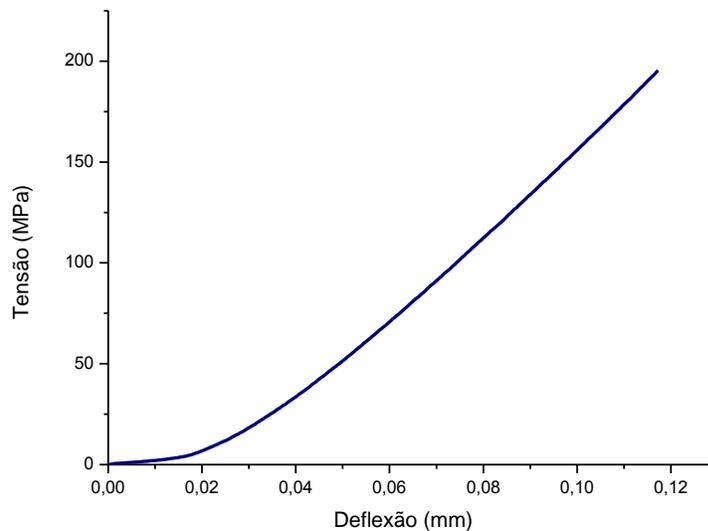


Figura 31 - Curva característica de tensão versus deflexão do RBSiC

Os resultados de resistência média à flexão (MOR), resistência característica (MOR₀) e módulo de Weibull (m) obtidos com o ensaio de 34 corpos de prova estão apresentados na Tabela 9. O resultado individual para cada corpo de prova está apresentado na Figura 32.

Tabela 9 - Resultado do ensaio mecânico e análise estatística de Weibull

MOR médio (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	MOR ₀ (MPa)	m
193	33	206	7

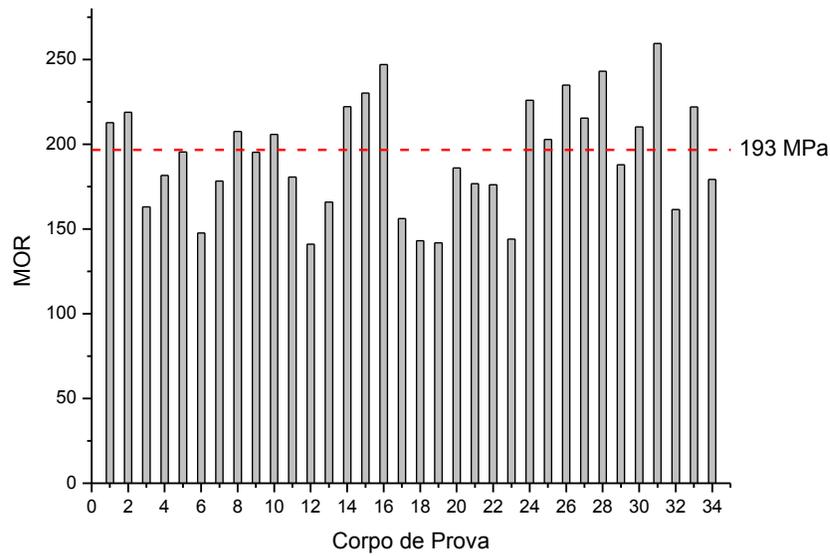


Figura 32 - Resultado individual para cada corpo de prova no ensaio de flexão.

A resistência característica (MOR_0) e módulo de Weibull foram obtidos através da análise estatística de Weibull que resultou no gráfico apresentado na Figura 33. Estes valores podem ser obtidos com o auxílio do gráfico da Figura 33 e utilizando as equações apresentadas no Anexo I.

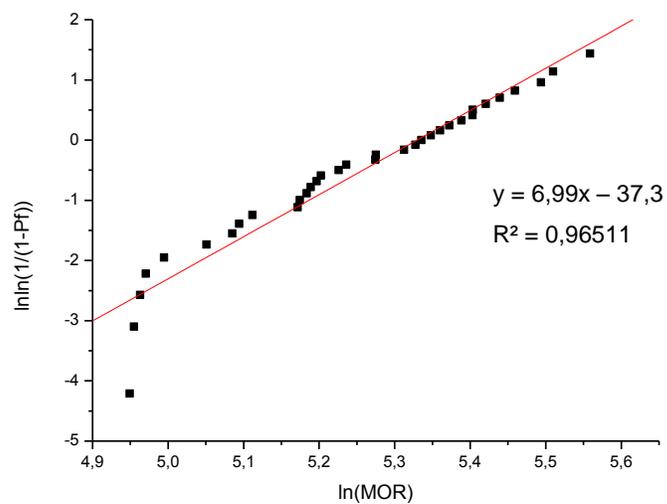


Figura 33 - Análise de Weibull

A probabilidade de falha do material para qualquer nível de tensão em uma condição de carregamento semelhante à do ensaio realizado pode ser obtida aplicando-se os valores de MOR_0 e m na Equação A9 do Anexo I. A curva de probabilidade de falha apresentada na Figura 34 é o resultado do modelo descrito quando se impõe tensões arbitrárias.

Pela curva obtida, percebe-se que para a configuração de carregamento imposta ao material, a probabilidade de falha para uma tensão inferior a 100 MPa é praticamente nula. A partir de 100 MPa a probabilidade de falha cresce a uma baixa taxa até 150 MPa. A partir de 150 MPa probabilidade de falha cresce rapidamente com o aumento da tensão até atingir 230 MPa, onde a probabilidade de falha é de 95%. Em 250 MPa a probabilidade de falha é de 100%. Este tipo de comportamento mostra que o aumento de tensão causa aumento da probabilidade de falha, isto é, uma distribuição acumulativa de probabilidade de falha.

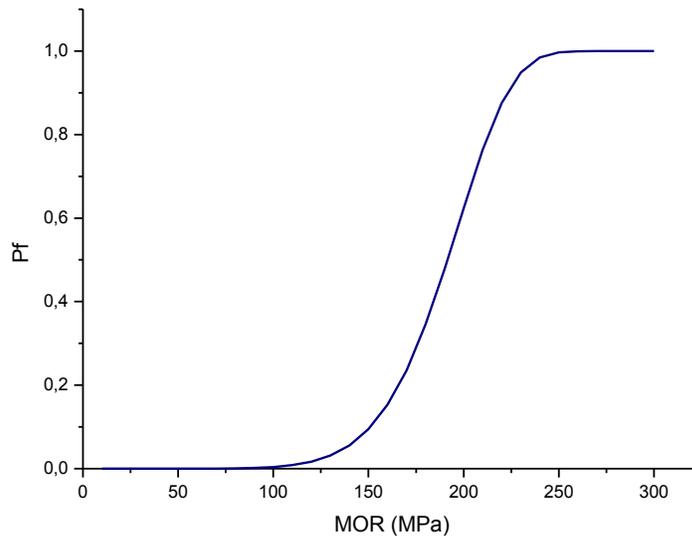


Figura 34 - Curva de probabilidade de falha

A fim de verificar a qualidade do material processado, a resistência à flexão do material obtido foi comparada com a resistência de materiais semelhantes obtidos por diversos outros autores. Foram escolhidos para a comparação os trabalhos mais relevantes sobre resistência mecânica de RBSiC reportados na literatura.

Porém comparar valores de resistência de materiais cerâmicos não é trivial. O método de ensaio, as dimensões do corpo de prova, a distância entre roletes no dispositivo de ensaio e o acabamento superficial são fatores que alteram significativamente o valor numérico da resistência [21]. Então, só é possível realizar uma comparação direta e exata de resistência quando a condição de ensaio dos materiais for exatamente a mesma.

Para contornar esta dificuldade, foi realizada a conversão dos valores médios de resistência à flexão reportados na literatura para a condição usada neste trabalho. A conversão foi feita através da Equação 3, onde se assume que o valor de módulo de Weibull é similar para os dois materiais, uma aproximação bem realista dado que o valor de m para a grande maioria dos cerâmicos está compreendida entre 5 e 10.

Na Tabela 10 está apresentado o resultado do valor médio de resistência obtido aqui e um resumo dos resultados obtidos por diversos autores, assim como, o método de ensaio realizado por eles, a dimensão dos corpos de prova utilizados e distância entre roletes no sistema de ensaio. A coluna MOR se refere aos resultados originais obtidos por estes autores e, para efeito de comparação, são apresentados na coluna MOR* os valores de resistência convertidos para a condição usada aqui.

Tabela 10 - Comparação de valores de resistência mecânica

Autor	Método de ensaio	Dimensão do corpo de prova (mm)	Distância entre roletes (mm)	MOR (MPa)	MOR* (MPa)
Presente trabalho	4 pontos	52x4x3	20 – 40	193	193
Wilhelm <i>et al.</i> [6]	3 pontos	20x4x3	11	387 - 512	260 – 343
Wang <i>et al.</i> [7]	3 pontos	36x4x3	30	270 - 435	209 – 337
Wilhelm <i>et al.</i> [8]	3 pontos	20x4x3	11	415 - 583	278 – 391
Wilhelm <i>et al.</i> [10]	3 pontos	20x4x3	11	291 - 733	195 – 492
Paik <i>et al.</i> [18]	4 pontos	40x4x3	10 – 20	260 - 310	235 – 281
Scafe <i>et al.</i> [19]	3 pontos	40x4x4	35	180 - 667	148 – 550
Jang <i>et al.</i> [31]	3 pontos	40x4x3	30	260 - 475	201 – 368

Pela Tabela anterior percebe-se que a resistência obtida aqui está compatível com as reportadas na literatura, porém um pouco abaixo dos resultados obtidos nos trabalhos de referência. A explicação para a resistência um pouco abaixo das referências está na microestrutura do material processado neste trabalho e também na etapa de usinagem dos corpos de prova.

O material processado aqui possui, em média, 41% de silício residual, enquanto nos materiais das referências, o silício possui um teor máximo de 35%. Em geral, o teor de silício presente nos materiais obtidos nestes trabalhos fica entre 20 e 35%. Normalmente, é observado que quanto maior a quantidade de silício residual presente na microestrutura do material, menor é sua resistência mecânica.

A quantidade de silício residual presente no material poderia ser alterada se fosse utilizado corpo-verde com tamanho de poros menores [7]. Porém, reduzir o tamanho de poros pode ocasionar dificuldades no processo de infiltração. Para se obter um material com alta qualidade e boas propriedades deve-se otimizar a relação entre tamanho de poros e processo de infiltração.

Com o intuito de tentar determinar a origem do processo de fratura no material, realizou-se a análise da superfície de fratura da borda trativa de três corpos de prova. Foi selecionado um corpo de prova que fraturou com tensão próxima a máxima, um que fraturou com a tensão próxima a tensão média e um corpo de prova que fraturou a uma tensão baixa. Foram observados defeitos significativos, originados no processamento, nas superfícies de fratura dos corpos de prova que fraturam com tensão igual ou inferior a 190 MPa.

A Figura 35 apresenta a micrografia da superfície de fratura de um corpo de prova que fraturou com uma tensão elevada (247 MPa). A superfície deste corpo de prova se apresentou quase que livre de defeitos de processamento, somente um defeito significativo próximo a superfície com tensão trativa foi observado. Esse defeito está apresentado em detalhe na Figura 35(b).

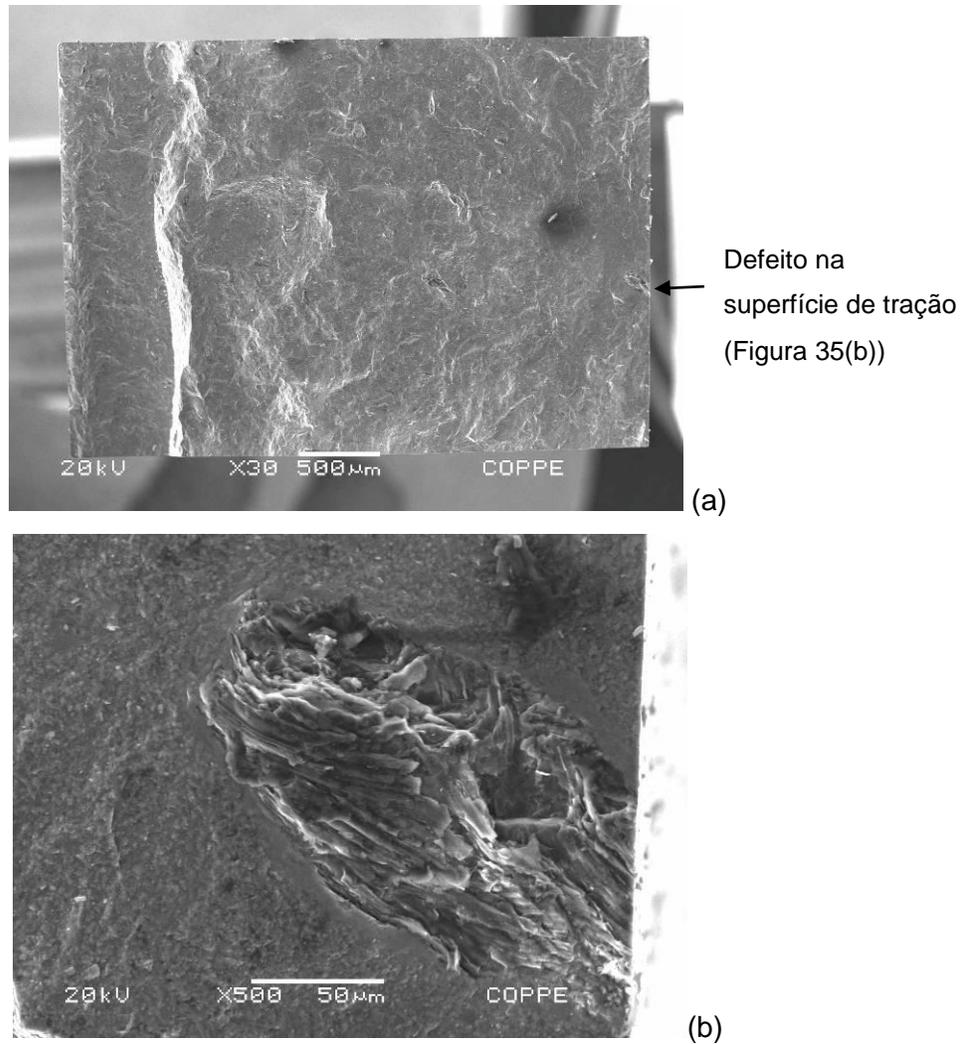


Figura 35 - Fratografia do corpo de prova com alto MOR (a) superfície de fratura; (b) defeito observado

A Figura 36 apresenta a superfície de fratura do corpo de prova com MOR de 190 MPa, valor próximo a média da resistência do conjunto de corpos de prova. Para este corpo de prova, pequenos pontos brancos podem ser observados ao longo da superfície de fratura, cuja incidência é maior no lado submetido a esforço trativo e decrescente conforme se aproxima do lado com esforço compressivo. Esses pontos brancos são áreas defeituosas. Defeitos, especialmente os localizados próximo a superfície trativa, reduzem a resistência do material. A Figura 36(b) apresenta um exemplo de defeito característico encontrado neste corpo de prova, cuja origem pode ser problemas de infiltração.

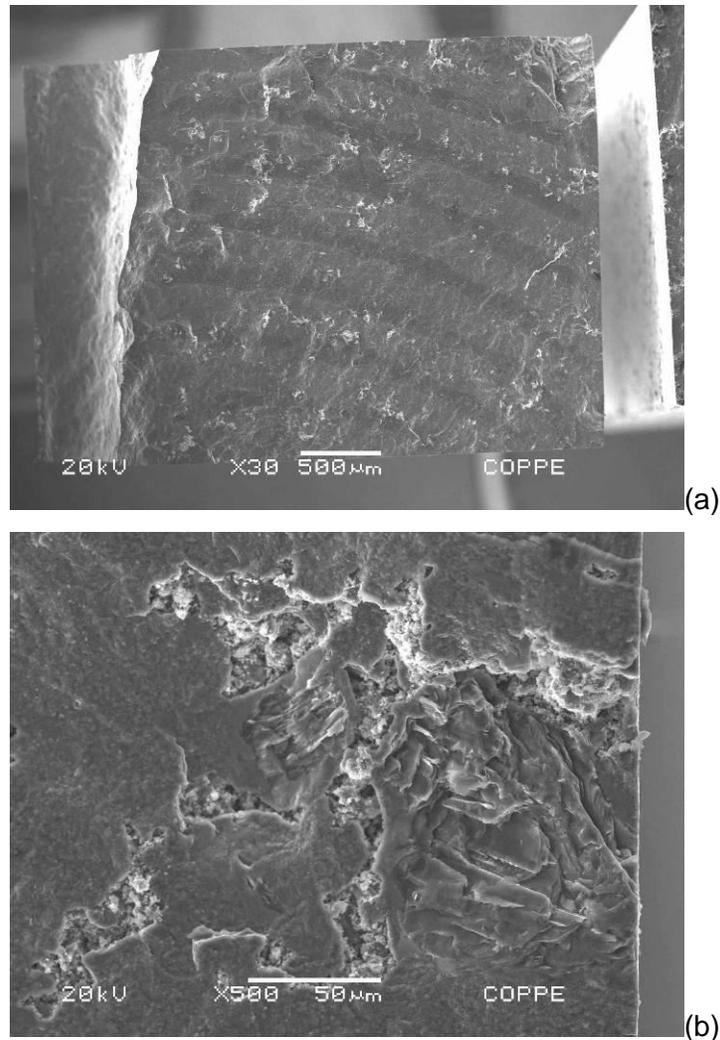
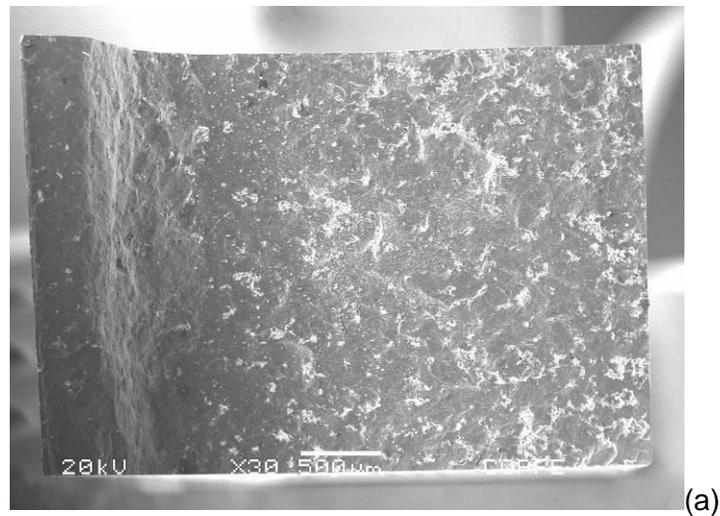


Figura 36 - Fratografia do corpo de prova com MOR médio. (a) superfície de fratura onde pontos defeituosos podem ser observados; (b) exemplo de defeito presente no material.

A Figura 37 apresenta a superfície de fratura do corpo de prova com menor MOR (142 MPa). Um grande número de pontos brancos no lado trativo do corpo de prova pode ser observado (Figura 37(a)). Esses pontos brancos decrescem em número conforme se aproxima da linha neutra e praticamente desaparecem no lado com esforço compressivo. Esses pontos brancos podem ser porosidades (áreas com falta de infiltração), ou regiões com baixa resistência intergranular (SiC-SiC e/ou SiC-Si). O fato é que estes defeitos são originados no processamento, definitivamente.

Se estes defeitos forem ocasionados por baixa resistência intergranular, a tensão aplicada ao corpo de prova durante o ensaio pode contribuir para o aparecimento ou aumento destas regiões defeituosas observadas nas superfícies de fratura. Grãos fracamente ligados podem ser arrancados devido a uma tensão trativa atuante ao longo do ensaio, gerando vazios com aparência similar a porosidade. Isto poderia explicar o motivo das regiões defeituosas se concentrarem na parte da superfície que sofreu esforço trativo.

Uma destas regiões está apresentada em detalhe na Figura 37(b). As Figuras 36 e 37 apresentam o mesmo tipo de defeito, variando somente a quantidade. Os corpos de prova com maior quantidade de defeitos irão apresentar a menor resistência, como o corpo de prova apresentado na Figura 37. Então, a eliminação de áreas defeituosas talvez resulte em corpos de prova com resistência superior a 193 MPa, como o corpo de prova apresentado na Figura 35.



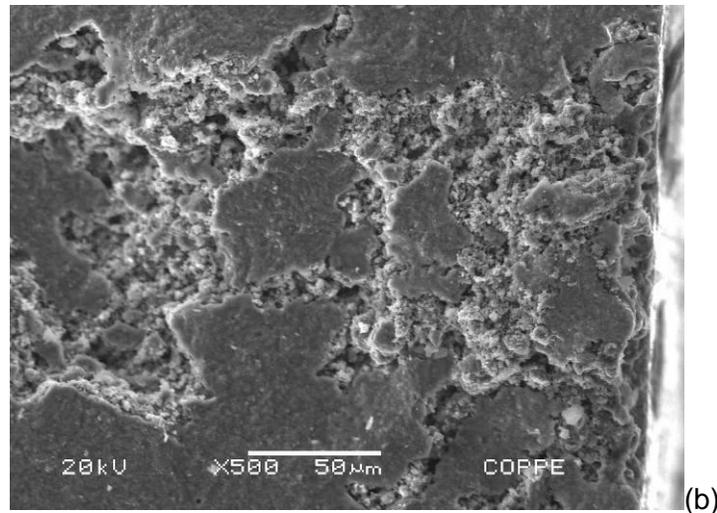


Figura 37 - Fratografia do corpo de prova com o menor MOR. (a) superfície de fratura onde uma grande quantidade de defeitos pode ser observada; (b) exemplo de defeito observado.

Independentemente se os defeitos são poros ou regiões de baixa resistência intergranular, eles são consequência de uma infiltração parcial na região defeituosa. Esta infiltração parcial pode ter sido causada por problemas na etapa de processamento e preparação do corpo-verde, as quais causaram problemas à infiltração.

A homogeneização a seco realizada não é o método ideal para se obter uma mistura totalmente homogênea. Nesta homogeneização, os pós de SiC e coque podem não ter se misturado adequadamente. Uma mistura não homogênea possui partes ricas em SiC e outras ricas em coque. As regiões ricas em SiC compactam de modo diferente das regiões ricas em coque. As regiões ricas em SiC, por compactarem mais facilmente, podem ter gerado pontos com poros reduzidos no corpo-verde. Estes pontos então não foram adequadamente infiltrados por já estarem bastante compactados, fato que dificulta a progressão do processo de infiltração, ainda mais, se considerarmos que o processo de infiltração em si já causa uma redução dos poros no corpo-verde devido a reação Si+C que gera um novo SiC.

Já as regiões ricas em coque não se compactam tão bem, pois foi observado que o coque sozinho é de difícil compactação. Essas regiões podem ter sido a causa das “ilhas de silício” observadas na micrografia da Figura 27. Por estas regiões não serem bem compactadas, possivelmente, elas apresentam poros maiores que podem ter contribuído para uma grande concentração de silício nestas regiões.

Além da maior quantidade de silício presente no material obtido aqui e dos defeitos observados nas superfícies de fratura de alguns corpos de prova, o processo de usinagem realizado também contribuiu para uma redução da resistência do material. A usinagem de material cerâmico é uma tarefa complexa devido à alta dureza e fragilidade inerente do material. A metodologia para realizar a usinagem de corpos de prova de material cerâmico é estabelecida pela norma ASTM C 1161 [38]. A norma é bastante rigorosa quanto aos aspectos relacionados ao acabamento da superfície e da presença de cantos vivos nos corpos de prova. A norma define o tipo de rebolo a ser utilizado, a quantidade de material que pode ser retirada por passe e o sentido que deve ser realizada a usinagem em relação ao comprimento do corpo de prova. Uma usinagem mal feita pode gerar concentradores de tensão e tensão residual no corpo de prova [38, 39].

O serviço de usinagem dos corpos de prova utilizados neste trabalho foi contratado, pois o PEMM/COPPE, não possuía na época da realização deste trabalho retífica plana. Os 34 corpos de prova utilizados para o teste de flexão foram recebidos em dois lotes. Muitos corpos de prova recebidos no primeiro lote apresentaram defeitos de usinagem, como riscos, falta de paralelismo entre faces, variação pronunciada de espessura e da largura ao longo do comprimento, além de dimensão ligeiramente fora dos limites estabelecidos pela norma [28]. Os corpos de prova recebidos no segundo lote apresentaram melhor acabamento superficial e não apresentaram os defeitos observados no primeiro lote. A média de resistência a flexão dos corpos de prova do primeiro lote foi de 181 MPa, e a média dos corpos de prova do segundo lote foi de 214 MPa. A média global dos corpos de prova foi de 193 MPa.

De fato, a usinagem de corpos de prova é uma etapa crucial na avaliação do comportamento mecânico de materiais cerâmicos. O acabamento superficial é tão crítico que alguns autores realizam um polimento nos corpos de prova antes do ensaio. Ficou constatado que devido aos problemas apresentados por alguns corpos de prova recebidos no primeiro lote o resultado do ensaio de resistência mecânica ficou prejudicado.

6.10. Análise do módulo de elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade e da razão de poisson para o material processado foi realizada através da técnica de pulso ultrassônico. Os valores destas propriedades foram calculados pelas Equações 8 e 9. Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Módulo de elasticidade e poisson

Módulo de elasticidade (GPa)	Razão de poisson
270	0,20

Os valores obtidos estão compatíveis com os resultados reportados em literatura para estas propriedades. Scafe *et. al.* [19] realizaram um estudo sobre o comportamento mecânico de diferentes RBSiCs, utilizando materiais comerciais, materiais produzidos por eles e dados de literatura. Os valores para o módulo de elasticidade obtidos por Scafe *et. al.* variaram de 164 a 409 GPa, e a razão de Poisson ficou entre 0,17 e 0,20.

O estudo de Scafe *et. al.* [19] resultou em um gráfico que relaciona a fração volumétrica de SiC presente no material com o módulo de elasticidade. A Figura 38 apresenta graficamente uma comparação entre o valor de módulo de elasticidade obtido aqui e o levantamento realizado por Scafe *et. al.*. Comparando os dados, percebe-se que o material obtido aqui pode ser representado pelo modelo de Scafe *et. al.* [19], cuja diferença foi de apenas 9%, pois um material com 59% de SiC, como o obtido aqui, apresentaria um módulo de 290 GPa.

Porém, além de fatores como a ligação atômica e fração volumétrica de fases no material, o módulo de elasticidade também é dependente da porosidade presente no material [40, 41, 42]. Levando isso em consideração, uma possível explicação para a diferença entre o valor de módulo do material obtido aqui e o valor teórico do estudo de Scafe *et. al.* [19] é a presença de defeitos no material processado aqui, conforme observado nas micrografias das Figuras 36 e 37.

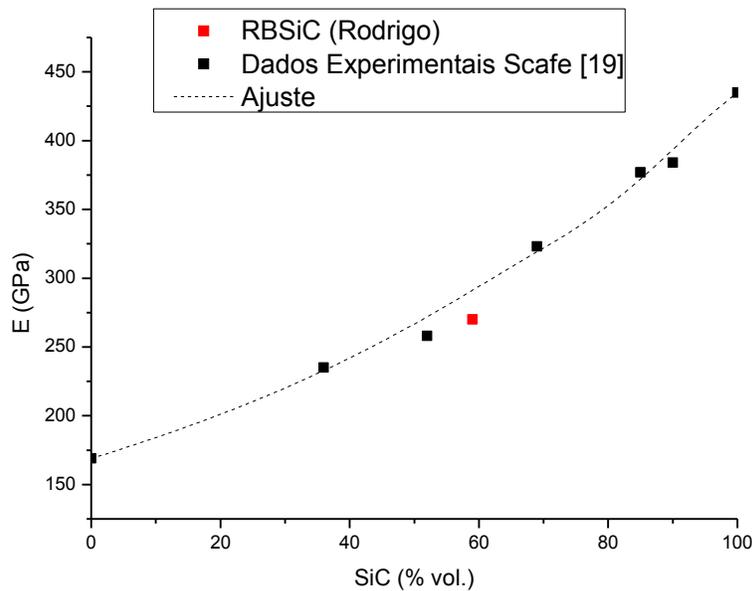


Figura 38 - Módulo de elasticidade versus fração volumétrica de SiC

*Adaptado de Scafe et. al. – Mechanical Behaviour of Silicon-Silicon Carbide Composites [19]

6.11. Análise de dureza

A dureza é uma das propriedades freqüentemente utilizadas para a caracterização de cerâmicas estruturais. A determinação desta propriedade é fundamental para seleção adequada de material quando se deseja obter uma alta resistência ao desgaste.

Apesar da sua importância, obter um valor representativo de dureza em um material cerâmico é uma tarefa complexa, pois o valor de dureza pode ser fortemente dependente do método e carga utilizados no ensaio. Em geral, a dureza tende a aumentar com a diminuição da carga aplicada na indentação [43]. Ao utilizar cargas baixas na indentação deve-se ter o cuidado de analisar se o resultado obtido reflete uma característica pontual, ou se o valor pode ser considerado representativo para o material como um todo.

Quando uma carga elevada é utilizada ocorre propagação de trincas a partir da região indentada e/ou até mesmo lascamento da área ao redor da indentação prejudicando a determinação da dureza [24].

A determinação da dureza do material processado aqui foi realizada pela técnica de indentação instrumentada. No ensaio foi utilizado um indentador Vickers e as cargas

utilizadas variaram de 0,2 a 5 N. Foram utilizadas cargas baixas para evitar o lascamento da região indentada. Na Figura 39 estão apresentadas algumas indentações realizadas.

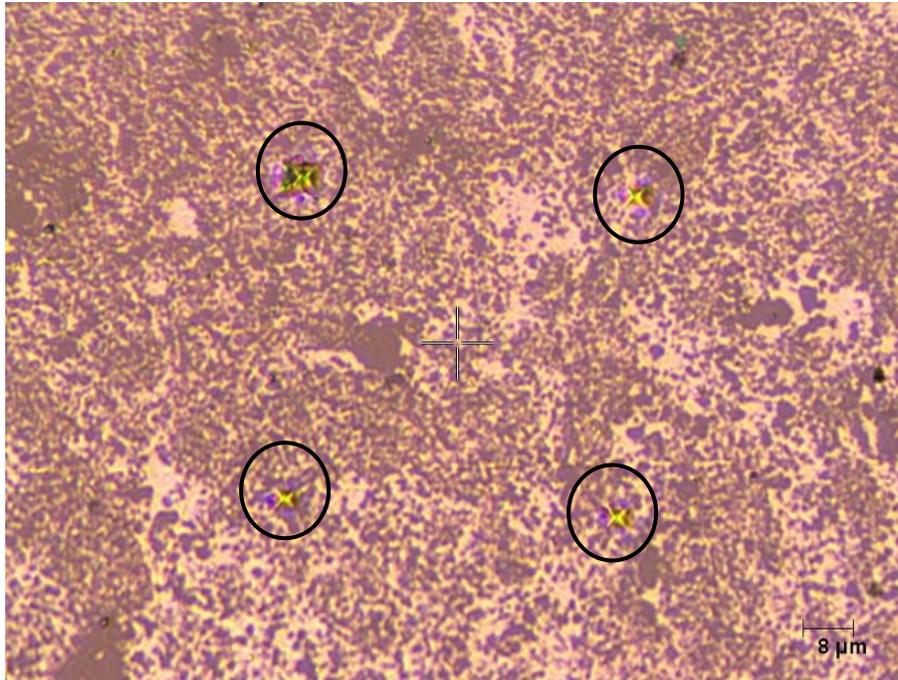


Figura 39 - Indentações do ensaio de dureza instrumentada.

O ensaio de dureza instrumentada é baseado na resistência que o material oferece à penetração de um indentador até uma máxima profundidade ou carga, que é posteriormente removida. Neste ensaio a carga aplicada para fazer a indentação é monitorada e registrada continuamente em função do deslocamento permitindo obter uma curva carga versus deslocamento. Conhecendo-se a área de contato entre indentador e amostra, e o deslocamento gerado por uma determinada carga é possível determinar a dureza na região indentada [30]. Na Figura 40 está apresentado um gráfico característico de carga versus deslocamento obtido nos ensaios.

Se ocorrer um lascamento da região indentada o valor de dureza obtido não será representativo, pois a resistência do material lascado e a área de contato com o indentador serão alteradas no decorrer do ensaio, e este fato não é presumido no modelo matemático utilizado para determinar o valor de dureza.

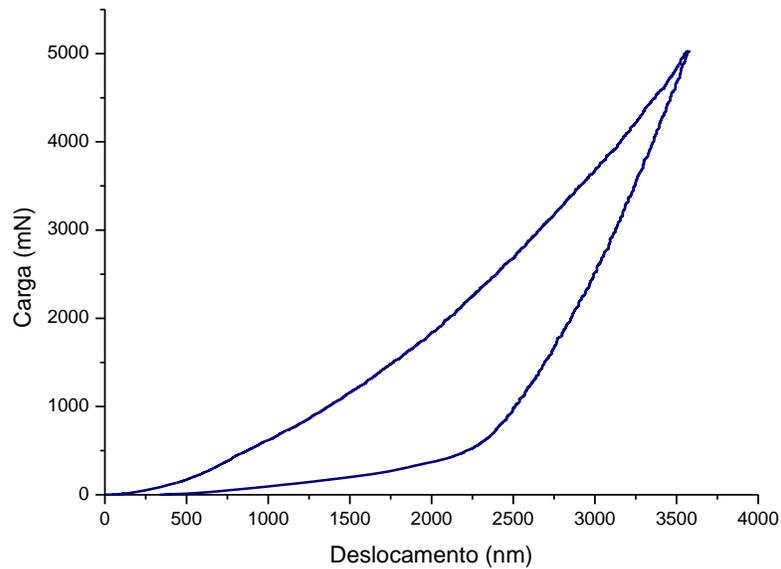


Figura 40 - Carga versus deslocamento no ensaio de dureza instrumentada

Na Tabela 12 está apresentado o valor médio de dureza obtido aqui e outros valores de dureza reportados na literatura para materiais semelhantes. Apesar da baixa carga utilizada, pode-se considerar o valor de dureza obtido como representativo para o material, pois a média de dureza para cada carga utilizada se manteve aproximadamente constante, e também não houve grandes variações de valor médio de uma região do material para outra, nem mesmo entre amostras diferentes.

Tabela 12 - Resultado de dureza

Autor	Indentador	Carga (N)	Dureza (GPa)
Presente trabalho	Vickers	0,2 a 5	22
Hozer <i>et. al.</i> [1]	Vickers	10,8 a 225,6	17 a 18
Aghajanian <i>et. al.</i> [25]	Vickers	19,6	21,85
Han <i>et. al.</i> [44]	Vickers	1,96	15 a 27,5
Yan <i>et. al.</i> [45]	Vickers	9,81	15 a 19,6
Gutierrez-Mora <i>et. al.</i> [46]	Vickers	50 a 500	11,4 a 14,1
Tian <i>et. al.</i> [47]	Vickers	19,5	19,9 a 22,4

Apesar de não se poder fazer uma comparação precisa devido a diferença nas metodologias de ensaio, pode-se afirmar que o resultado de dureza obtido está compatível com os resultados reportados em literatura.

6.12. Análise da resistência ao choque térmico

A resistência ao choque térmico é um parâmetro de extrema importância na caracterização de materiais cerâmicos que serão submetidos a aplicações em que o material/componente estará sujeito a variações abruptas de temperatura, não podendo fraturar.

Em projetos envolvendo materiais cerâmicos, tensões induzidas termicamente são potencialmente críticas [3]. Por consequência da fragilidade e falta de capacidade para aliviar tensões residuais, os cerâmicos são propensos a sofrer choque térmico quando são submetidos a uma variação abrupta de temperatura [12].

O rápido resfriamento da superfície do cerâmico, a partir de uma temperatura elevada, gera uma tendência de contração nas camadas superficiais, mas este processo de contração é restringido pelo restante do material que ainda está a uma temperatura mais elevada no interior do corpo cerâmico, e isto gera tensão no material [12].

O aquecimento ou resfriamento rápido de um material cerâmico, muitas vezes, resulta em sua falha. O choque térmico ocorre quando gradientes térmicos e correspondentes tensões térmicas excedem a resistência do material.

A rápida indução de tensão gerada por um resfriamento brusco é uma das piores condições enfrentada pelo material cerâmico [3]. O choque térmico é crítico porque é capaz de gerar um nível elevado de tensão nas camadas superficiais do cerâmico, podendo iniciar uma trinca que se propague causando uma falha catastrófica do material. Em casos extremos, uma parte do material pode espontaneamente se fragmentar durante o resfriamento [12].

Para avaliar a resistência ao choque térmico, amostras foram aquecidas a uma determinada temperatura e, então, imersas em água a 25 °C, o que impõe um gradiente térmico severo e gera uma possível perda de resistência mecânica. Um critério usado para avaliar a resistência ao choque térmico é a diferença de temperatura crítica (ΔT_c), em outras palavras, uma diferença de temperatura que produz uma redução de 30% na resistência à flexão do material quando comparado com a resistência média à flexão das

amostras não submetidas ao resfriamento abrupto [48]. A curva de variação de resistência à flexão versus temperatura do material está apresentada na Figura 41, que mostra que o material é praticamente insensível ao choque térmico até a temperatura de 400 °C (375 °C = ΔT_c). A perda de 30% da resistência à flexão está associada a temperatura de 440 °C ($\Delta T_c = 415$ °C). Também pode ser notado que a diminuição da resistência não ocorreu de forma descontínua como normalmente ocorre para materiais cerâmicos [12, 48, 49], evidenciando que o material seria capaz de resistir a um certo nível de tensão para pequenos incrementos de ΔT acima de 415 °C.

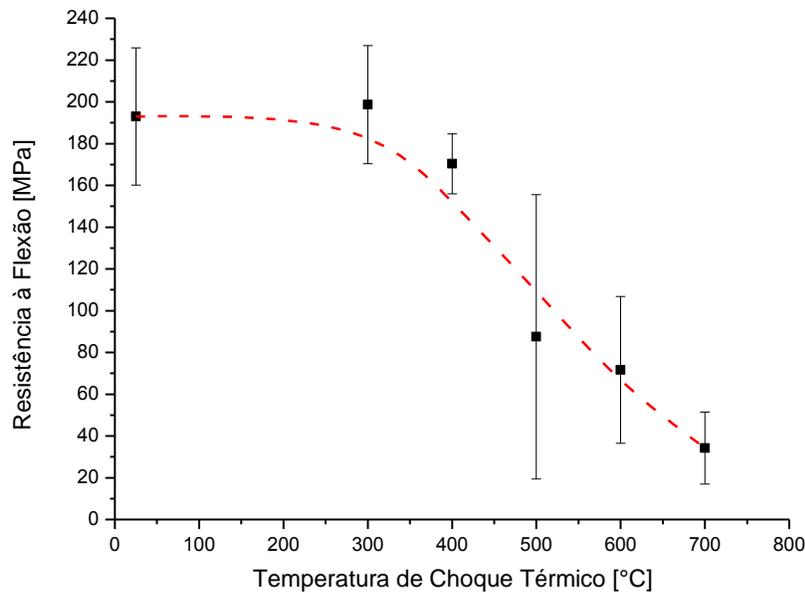


Figura 41 - Resistência ao choque térmico

De acordo com a teoria da tensão térmica crítica, se a tensão térmica máxima é igual ou superior a resistência de ruptura, o material irá fraturar. No teste de resfriamento rápido por imersão em água, a tensão de tração máxima que poderá gerar a fratura das amostras ocorre na superfície. Essa tensão térmica gerada pelo resfriamento abrupto da amostra pode ser calculada pela seguinte formulação [49]:

$$\sigma = E\alpha \frac{t_i - t_f}{1 - \theta} \quad (\text{eq. 13})$$

onde σ é a tensão térmica, E o módulo de elasticidade, α o coeficiente de expansão térmica, ν a razão de Poisson, t_i e t_f são as temperaturas iniciais e finais, respectivamente.

Na faixa de temperatura analisada, nenhuma amostra fraturou no momento do resfriamento, ou seja, a tensão térmica gerada e expressa pela Equação 13 não foi superior a resistência de ruptura do material. Então, pode-se dizer que para a condição analisada o material possui uma boa resistência a fratura devido a choque térmico.

Porém, mesmo que a fratura da amostra não ocorra no momento do resfriamento, danos são introduzidos no material. O parâmetro de resistência a danos devido a choque térmico pode ser estimado pela seguinte relação [49]:

$$R = \frac{E}{S_t^2(1-\nu)} \quad (\text{eq. 14})$$

onde E é o módulo de elasticidade, S_t a resistência a tração e ν a razão de Poisson.

A resistência a dano por choque térmico é diretamente proporcional ao módulo de elasticidade, mas inversamente proporcional ao quadrado da resistência à tração. Este dano está associado a formação de microtrincas na superfície do material resfriado.

Até 300 °C, um resfriamento brusco do material não gera danos significativos que causem perda de resistência no material, e para temperaturas entre 300 e 400 °C a perda de resistência é pequena. Para temperaturas superiores a perda de resistência ocorre gradativamente com um incremento de temperatura. Isto revela que o material possui boa tolerância aos danos causados pelo choque térmico

A força motriz para a propagação de trinca no processo de choque térmico é fornecida pela energia elástica armazenada no material. Para manter o material em estado de equilíbrio, a energia elástica armazenada é transformada em energia superficial, requerida para formar novas superfícies de trinca [49].

Quando os materiais cerâmicos são submetidos a choque térmico, trincas são produzidas e, então, toda energia elástica armazenada é transformada em energia superficial, que é aumentada pela propagação de trincas [49].

Quando a temperatura de choque térmico aumenta, o gradiente de temperatura torna-se maior e, então, a tensão térmica se torna maior, o que leva à iniciação e propagação de trincas. Em geral, quando a temperatura de choque térmico atinge a

temperatura crítica do material uma quantidade maior de trincas se originam resultando em uma diminuição súbita de resistência [3, 12, 49].

No material processado aqui, foi observada uma diminuição gradual de resistência ocasionada pela geração de danos devido ao choque térmico para temperaturas superiores a temperatura crítica. Esse decréscimo gradual pode ser atribuído a presença da fase silício na microestrutura do material. O silício é uma fase mais dúctil que o SiC. Esta fase pode ter contribuído, através de uma deformação plástica localizada, para aliviar parte da tensão gerada no choque térmico. Este alívio de tensão contribuiria para diminuir a energia armazenada responsável por induzir a criação e propagação de trincas no material.

6.13. Análise de resistência à degradação

Os cerâmicos estruturais são freqüentemente utilizados na fabricação de componentes que serão submetidos a uma condição crítica de trabalho. O SiC, por exemplo, é utilizado em aplicações onde se deseja um material com elevadas resistência mecânica e dureza. Contudo, diferentes parâmetros podem influenciar o comportamento mecânico de um material e, um destes parâmetros, é o meio onde o material está sendo utilizado. Ambientes corrosivos podem ser agressivos ao material, fazendo com que este perca suas características originais.

Como este trabalho visa contribuir para desenvolvimento de uma técnica de processamento que possa fabricar um material para ser utilizado em componentes de vedação para a indústria do petróleo, foram utilizados 3 meios comumente encontrados neste tipo de indústria e, possivelmente agressivos ao material, para verificar a resistência à degradação do mesmo.

A degradação do material foi realizada nos seguintes meios: nafta a 25°C, petróleo a 25°C e petróleo a 60°C. O material ficou exposto a estes meios durante 15, 90 e 180 dias, totalizando 9 condições de degradação.

Para realizar a degradação, corpos de prova como os utilizados no ensaio de flexão foram colocados em dispositivos de flexão a 3 pontos e submetidos a um carregamento de 50 MPa; isto é, degradação sob-tensão. Este carregamento teve como objetivo tentar impor uma condição que favorecesse uma possível propagação subcrítica de trinca.

Após o período de degradação os corpos de prova foram analisados através de ensaio de resistência à flexão a 4 pontos e medida de densidade pelo método de Arquimedes. A Figura 42 apresenta um gráfico comparativo da resistência mecânica para cada condição de degradação imposta ao material. E a Figura 43 apresenta um gráfico comparativo de densidade.

A análise estatística com base no desvio padrão e variância dos resultados dos ensaios de resistência e densidade após a degradação revelou não houve alterações significativas de propriedades para os corpos de prova analisados. Na análise visual dos corpos de prova após o período de degradação também não foram observadas alterações de suas características devido ao período de imersão nos meios utilizados. Independente do tempo de degradação utilizado não foi observada nenhuma perda de propriedade pelo material. O crescimento subcrítico de trinca que imaginou-se poder ocorrer, não ocorreu, ou não se mostrou significativo. Pode ser observado nos gráficos das Figuras 42 e 43 que a resistência mecânica e a densidade se mantiveram aproximadamente constantes e dentro de uma faixa de dispersão aceitável para o material em todas as condições analisadas.

O carbetto de silício é, de fato, um material bastante resistente a corrosão e oxidação, por isso é recomendado o emprego de SiC em sedes de selos mecânicos utilizados na indústria de petróleo e gás, além de outras. A especificação do tipo de SiC utilizado é definida pelo meio a ser bombeado, sendo o pH o fator de controle. A especificação API 682, "*Pumps – Shaft Sealing Systems for Centrifugal and Rotary Pumps*" [50] recomenda dois tipos de SiC: o SES e o RBSiC, sendo o primeiro usado para qualquer pH e o RBSiC somente quando o pH estiver entre 4 e 11.

Apesar desta recomendação da norma API 682, não existem estudos e dados disponíveis sobre a resistência à degradação de nenhum dos tipos de carbetto de silício em meio a petróleo e seus derivados e a temperatura ambiente. Os poucos estudos que existem sobre a degradação do carbetto de silício em temperatura ambiente utilizam como meio de degradação ácidos e bases fortes.

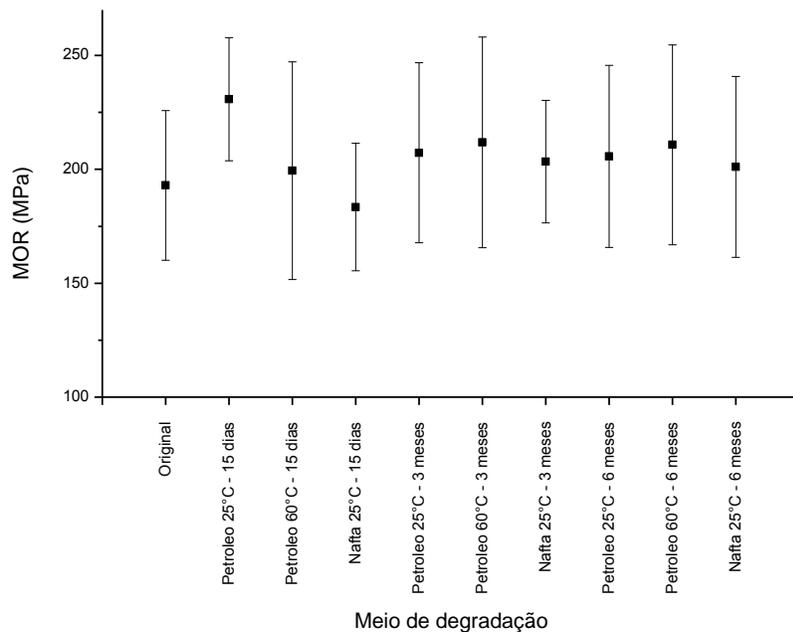


Figura 42 - Resistência mecânica após a degradação.

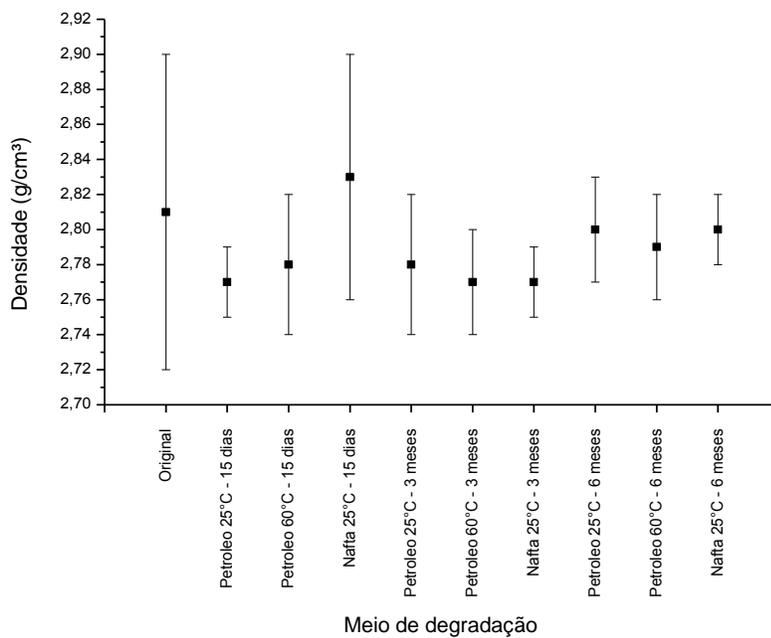


Figura 43 - Densidade após a degradação.

Fang *et. al.* [51] realizaram um estudo comparando a resistência à degradação de quatro tipos de materiais cerâmicos quando expostos a uma mistura de ácido fluorídrico e clorídrico (1,5 HF + 5% HCl) e água de praia. Dentre os materiais analisados, o RBSiC foi o material que apresentou a melhor resistência química quando comparado a outras cerâmicas (SiAlON, Al₂O₃ e zircônia PSZ) [51]. Um estudo realizado pela empresa Saint-Gobain comparou os resultados de perda de massa do RBSiC com o de outros materiais expostos a líquidos ácidos e básicos fortes, relativamente puros. Foi observado que o RBSiC apresentou baixa perda de massa, sendo esta mais crítica quando o material foi exposto a 98% H₂SO₄ e 50% NaOH [52].

Pereira [53] estudou o comportamento do carbetto de silício sinterizado em estado sólido (SES) e sinterizado em fase líquida (SFL) em meio ácido e básico. Como meio ácido, fez-se uso do ácido sulfúrico (H₂SO₄), com concentração de 97%, e como meio básico utilizou-se o hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 50%. Os resultados mostram que o SiC sinterizado em estado sólido resistiu aos meios utilizados e não apresentou variação significativa de resistência mecânica. Por outro lado, o SiC sinterizado em fase líquida apresentou variação na resistência mecânica, este fato pode ter ocorrido devido a degradação da fase vítrea presente neste tipo de SiC.

Alterações significativas de propriedades no carbetto de silício (RBSiC, SES e SFL) devido à corrosão ou oxidação só foram encontradas em estudos realizados em altas temperaturas e com atmosferas muito críticas. Estudos de degradação de SiC tratam normalmente da oxidação em alta temperatura e corrosão em meio a gases de combustão de turbinas. Nestas aplicações, o principal fator de corrosão é a deposição de sais sobre o material, principalmente o sulfato de sódio [54-58].

Na literatura o SiC é apresentado como um material praticamente inerte, muito resistente a degradação e oxidação. Com os dados obtidos verificou-se que, a baixa temperatura e em meios mais brandos, como petróleo e seus derivados, o RBSiC, de fato, não apresenta degradação significativa que resulte em perda de propriedades. A falta de mais dados na literatura impossibilitou uma análise comparativa com outros trabalhos. Porém, pode-se concluir que a fase SiC no material dificilmente sofrerá degradação. Caso o material sofra alguma degradação a fase atacada será o silício, portanto deve-se evitar utilizar o material em meios que possam correr silício.

7. Conclusão

Este trabalho consistiu no estudo do processamento e avaliação das propriedades mecânicas e microestrutura do carbetto de silício processado pela técnica de infiltração com reação. Neste trabalho foram utilizados pós sub-micrométricos na composição dos corpos-verdes, o que não é comum na literatura. Partículas sub-micrométrica apresentam forte tendência a se aglomerarem, e esta aglomeração pode prejudicar o processo.

Dentre os parâmetros que afetam significativamente o processo, o tipo de coque utilizado foi o que apresentou maior alteração na qualidade do material infiltrado. Para se obter uma infiltração bem sucedida o coque utilizado não deve possuir substâncias voláteis que possam ser liberadas durante a etapa de infiltração.

Os ligantes utilizados não foram capazes de conferir a característica desejada ao corpo-verde. O resultado do processamento quando foi utilizada a resina novolack e PVA e PEG não foi satisfatório.

As propriedades físicas e mecânicas do material processado a partir da composição 80% Premix/ 20% coque re-calcinado; tais quais, densidade (2,81 g/cm³), módulo de elasticidade (270 GPa) e dureza (22 GPa) foram satisfatórias e se apresentaram em, sua maioria, compatíveis com os dados reportados na literatura. Somente a resistência mecânica (193 MPa) que ficou um pouco abaixo dos valores de referência. Isso provavelmente foi causado por problemas na etapa de processamento que resultou em defeitos no material infiltrado e, também, devido à etapa de usinagem de alguns corpos de prova que não foi feita da maneira adequada.

O material foi testado quanto a resistência à degradação em petróleo e nafta. Nas condições analisadas o material não sofreu qualquer alteração e não foram observadas perdas significativas de propriedades. A resistência média dos materiais degradados se manteve aproximadamente constante, 206 MPa, e dentro de uma faixa de variação aceitável devido a natureza estatística que o material possui. Também não foi observada alteração significativa de densidade.

O material processado se mostrou praticamente insensível ao choque térmico até a temperatura de 300 °C (275 °C = ΔT_c), até onde manteve uma resistência à flexão média de 193 Mpa, a mesma dos corpos de prova que não sofreram choque térmico. A perda de 30% da resistência à flexão ocorreu com uma temperatura de 440 °C ($\Delta T_c = 415$ °C).

O processo pode ainda ser aperfeiçoado. A utilização do Premix foi apenas uma alternativa encontrada para superar a falta de um ligante adequado. O ideal seria buscar uma resina específica para este tipo de aplicação. Tendo um ligante adequado, seria mais adequado realizar a homogeneização da mistura a úmido possibilitando melhor dispersão de partículas e resultando em uma mistura mais homogênea e, conseqüentemente um material melhor.

8. Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a tenacidade à fratura do material e a resistência ao desgaste.
- Buscar resinas que se adéquem a utilização como ligante.
- Usar SiC com tamanho de partículas entre a 1,5 e 10 μm para composição do corpo-verde, pois isto deve facilitar a infiltração em relação a partículas sub-micrométricas e resultar em material com boas propriedades.
- Variar as frações de SiC e coque na composição do corpo-verde e verificar se ocorre alteração nas propriedades do material infiltrado.
- Obtendo uma resina adequada: utilizar misturas SiC/coque;ligante e realizar a homogeneização a úmido.
- Estudar meios que geram boa dispersão da mistura SiC/coque para que se obtenha a mistura mais homogênea possível.
- Analisar a estrutura do corpo-verde utilizando técnicas de metalografia quantitativa e micro-tomografia para verificar a distribuição, formato e interconexão dos poros.
- Verificar como a carga de prensagem influencia a distribuição, formato e interconexão dos poros.
- Variar os patamares do ciclo térmico de infiltração em relação à temperatura e tempo para otimizar o processo.
- Estudar a termodinâmica e cinética do processo de infiltração.

9. Referências bibliográficas

- [1] LESZEK HOZER, JONQ-REN LEE, YET-MING CHIANG. “Reaction-infiltrated, net-shape SiC Composites”, Materials Science Engineering, A195, pp. 131-143, 1995
- [2] M. SINGH, D.R. BEHRENDT. “Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms”, Materials Science Engineering, A194, pp. 193-200, 1995.
- [3] WACHTMAN, J. B. J.,1989, Structural Ceramics, vol 29, Academic Press, Inc, – USA
- [4] P. SANGSUWAN, S.N. TEWARI, J.E. GATICA, M.SINGH, R.DICKERSON. “Reactive infiltration of silicon melt trough microporous amorphous carbon performs”, Metallurgical and Materials Transactions B, v. 30B, pp. 933-944, 1999.
- [5] J.YANG, O.J.ILEGBUSI. “Kinetics of silicon-metal alloy infiltration into porous carbon”, Composites, Part. A 31, pp. 617-325, 2000.
- [6] MATTHIAS WILHELM, WERNER WRUSS. “Influence of anneling on the mechanical properties of SiC-Si composites with sub-micron SiC microstructures”, Journal of the European Ceramic Society, v. 20, pp. 1205-1213, 2000.
- [7] YANXIANG WANG, SHOUHONG TAN, DONGLIANG JIANG. “The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC”, Carbon, v.42, pp. 1833-1839, 2004.
- [8] MATTHIAS WILHELM, MARTIN KORNFELD, WERNER WRUSS. “Development of SiC-Si Composites with fine-grained SiC Microstructures”, Journal of the European Ceramic Society, v.19, pp. 2155-2163, 1999.
- [9] FRANK H. GERN, RICHARD KOCHENDORFFER. “Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation”, Composites, Part. A 28A, pp. 355-364, 1997.

- [10] MATTHIAS WILHELM, SILVIA WERDENNICH, WERNER WRUSS. “ Influence of resin content and compactation pressure on the mechanical properties of SiC-Si composites with sub-micron SiC microstructures”, Journal of the European Ceramic Society, v. 21, pp. 981-990, 2001
- [11] HUEBNER, M., “Material Selection for Mechanical Seals”, In: Proceedings Of The Twenty – Second International Pump Users Symposium, pp.127-135, 2005.
- [12] BARSOUM, M. W., 1997, Fundamentals of Ceramics, Mc Graw Hill, New York.
- [13] V. A. IZHEVSKYI, L. A. GENOVA, J. C. BRESSIANI, A. H. A BRESSIANI., “Review article: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing”, Cerâmica, v. 46, 297, p.p.1-34, 2000.
- [14] KINGERY, W. D., 1976, Introduction to Ceramics. 2ª Edição. New York, Wiley.
- [15] LEE, W. E., RAINFORTH, W. M.,1994, Ceramic Microstructures: property control by processing, Londres, Chapman&Hall.
- [16] NESS, N. J., PAGE, T. F., “Microstructural evolution in reaction bonded silicon carbide”, Journal of Material Science, v. 21, pp. 1377-1397, 1986.
- [17] ZHOU H., SINGH RN., “Kinetics model for the growth of silicon carbide by reaction of liquid silicon with carbon”, Journal of American Ceramic Society, v. 78(9), pp. 2456 – 2462, 1995.
- [18] UNGYU PAIK, HEYON-CHEOL PARK, SUNG-CHURL CHOI, CHANG-GI HA, JAE-WON KIM, YEON-GIL JUNG. “Effect of particle dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide”, Materials Science Engineering, A334, pp.267-274, 2002.

- [19] E. SCAFE, G. GIUNTA, L. FABBRI, L. DI RESE, G. DE PORTU, S. GUICCIARDI. "Mechanical Behaviour of Silicon-Silicon Carbide Composites", Journal of the European Ceramic Society, v. 16, pp. 703-713, 1996.
- [20] YET-MING CHIANG, ROBERT P. MESSNER, CHRYSANTHE D. TERWILLIGER. "Reaction-formed silicon carbide", Materials Science Engineering, A144, pp. 63-74, 1991.
- [21] D. R. BUSH. "Desing ceramic components for structural applications", Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 2, pp. 851-862, 1993.
- [22] WEIBULL, W. "A statistical distribution function of wide applicability", Journal of Applied Mechanics, ASME 18(3), pp. 293 – 297, 1951.
- [23] SULLIVAN, J. D., LAUZOUN, P. H. "Experimental probability estimators for Weibull plots", Journal of Materials Science Letters, vol. 5, pp. 1245 – 1247, 1986.
- [24] VAMAS. "Guidelines for conducting hardness tests on advanced ceramic materials", VAMAS Report 8, 1990.
- [25] M. K. AGHAJANIAN, B.N. MORGAN, J.R. SINGH, J.MEARS, A. WOLFFE. "A new family of reaction bonded ceramics for armor applications", In: Pac Rim 4, Maui, Hawaii , Paper no. PAC6-H-04-2001, 2001.
- [26] SILVA, C. E. R. da, 2008, *Processamento do Carbetto de Silício Ligado por Reação*. *Tese de Doutorado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [27] ASM Standard Designation: C 20 – 00 - Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water
- [28] ASM Standard Designation: C 1161 – 02c - Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature

- [29] M. F. MARKHAM, "Measurement of elastic constants by the ultrasonic pulse method", British Journal of Applied Physics, vol. 8, suplemento 6, pp. S56 – S63, 1957
- [30] J. L. HAY, G. M. PHARR, "Instrumented Indentation Testing", ASM Handbook, Volume 8: Mechanical Testing and Evaluation (ASM International), pp. 232-243, 2000
- [31] BYUNG-KOOG JANG, SE-YOUNG KIM, IN-SUB HAN, DOO-WON SEO, KEE-SEOG HONG, SANG-KUK WOO, E YOSHIO SAKKA, "Influence of uni and bi-modal SiC composition on mechanical "properties and microstructure of reaction-bonded SiC ceramics", Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 118 [11], pp. 1028-1031, 2010
- [32] CULLITY, B. D., 1978, Elements of X-ray Diffraction, 2ed. Addison Wesley Publishing Company Inc.
- [33] RODRIGO P. SILVA, CLAUDIO V. ROCHA, MARYSILVIA F. COSTA, CELIO A. COSTA, "Effect of coke calcination temperature on the processing of reaction bonded silicon carbide". In: Proceedings of the 34th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, CESP 31, Issue 2, pp. 9-14, Florida, Jan. 2009.
- [34] CARLOS ALBERTO FAZANO, "A aplicação da análise de imagem na quantificação das características microestruturais de materiais", Revista Analytica, Outubro/Novembro Nº19, 2005
- [35] KEZHENG SANG, LIN LIU, ZHIHAO JIN, "Improvements on dry friction and wear properties for reaction-bonded silicon carbide by the matching size of SiC particles", Materials and Design, vol. 28, pp. 735-738, 2007

- [36] QUING-WEI HUANG, LI-HUI ZHU, "High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400°C", Materials Letters, vol 59, pp. 1732-1735, 2005
- [37] O. P. CHAKRABARTI, P. K. DAS, "High temperature load-deflection behavior of reaction bonded SiC (RBSC)", Ceramics International, vol. 27, pp. 559-563, 2001
- [38] ASM Standard Designation C 1495 – 07 - Standard Test Method for Effect of Surface Grinding on Flexure Strength of Advanced Ceramics
- [39] D. JOHNSON-WALLS, A. G. EVANS, D. B. MARSHALL, M. R. JAMES, "Residual Stresses in machined ceramic surfaces", Journal of American Ceramic Society, vol 69 [1], pp. 44-47, 1986
- [40] D. P. H. HASSELMAN, "On the porosity dependence of the elastic moduli of polycrystalline refractory materials", Journal of The American Ceramic Society – Discussion and Notes, vol. 45 n° 9, pp. 452-453, 1962
- [41] R. M. SPRIGGS, "Effect of open and close pores on elastic moduli of polycrystalline alumina", *Journal of The American Ceramic Society – Discussion and Notes*, vol. 45 n° 9, pp. 453, 1962
- [42] A. R. BOCCACCINI, Z. FAN, "A new approach for the young's modulus – porosity correlation of ceramic materials" Ceramics International, vol. 23, pp. 239-245, 1997
- [43] CHRISTIAN ULLNER, ALESSANDRO GERMAK, HENRI LE DOUSSAL, ROGER MORRELL, THOMAS REICH, WILLY VANDERMEULEN, "Hardness Testing on Advanced Technical Ceramics", Journal of the European Ceramic Society, v. 21, pp. 439-451, 2001.

- [44] IN SUB HAN, KEE SUNG LEE, DOO WON SEO, SANG KUK WOO, "Improvement of mechanical properties in RBSC by boron carbide addition", Journal of Materials Science Letters, v. 21, pp. 703-706, 2002
- [45] ZILI YAN, JIE LIU, JIANCHUN ZHANG, TIAN MA, ZHENGCAO LI, "Biomorphic silicon/silicon carbide ceramics from birch powder", Ceramics International, vol. 37, pp. 725-730, 2011
- [46] F. GUTIERREZ-MORA, K. C. GORETTA, F. M. VARELA-FERIA, A. R. ARELLANO LÓPEZ, J. MARTÍNEZ FERNÁNDEZ, "Indentation hardness of biomorphic SiC", International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 23, pp. 369-374, 2005
- [47] WUBIAN TIAN, HIDEKI KITA, HIDEKI HYUGA, NAOKI KONDO, "Synthesis, microstructure and mechanical properties of reaction-infiltrated TiB₂-SiC-Si composites", Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, pp. 1819-1823, 2011
- [48] ASM Standard Designation: C 1525-04 – Standard test method for determination of thermal shock resistance for advanced ceramics by water quenching
- [49] SHUQIANG DING, YU-PING ZENG, DONGLIANG JIANG, "Thermal shock resistance of in situ reaction bonded porous silicon carbide ceramics", Materials Science Engineering, A 425, pp. 326-329, 2006
- [50] ANSI/API Standard 682, "Pumps: Shaft Sealing Systems for Centrifugal and Rotary Pumps", American Petroleum Institute, 3rd Edition, Washington, 2004.
- [51] FANG Q., SIDKY P. S, HOCKING M. G., "The effect of corrosion and erosion on ceramic materials", Corrosion Science, V. 39, pp. 511-527, 1997.
- [52] SAINT GOBAIN CERAMICS, *Hexoloy SA Silicon Carbide – Technical Data*, In: Form n° B-1045, 10/3 supercedes 1/03, 2008.

- [53] PEREIRA, MARIA GABRIELA DOS SANTOS, 2010, *Sinterização e Comportamento do Carbetto de Silício em Meio Ácido e Básico*, Dissertação de Mestrado. COPPE /UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [54] K. GHANBARI-AHARI & K. S. COLEY, “High-Temperature Corrosion of a Silicon-Infiltrated Silicon Carbide Material in Combustion Atmospheres”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp. 995-1001, 1997
- [55] ISAO YURI, TOHRU HISAMATSU, YOSHIYUKI ETORI, TOHRU YAMAMOTO, “Degradation of silicon carbide in combustion gas flow at high temperature and high speed”, JSME International Journal, Series A, vol. 44, n° 4, pp. 520-527, 2001
- [56] WEON-JU KIM, HO SOO HWANG, JI YEON PARK, “Corrosion behavior of reaction-bonded silicon carbide ceramics in high-temperature water”, Journal of Materials Science Letters, vol. 21, pp. 733– 735, 2002
- [57] D. BAXTER, A. BELLOSI, F. MONTEVERDE, “Oxidation and burner rig corrosion of liquid phase sintered SiC”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, pp. 367-382, 2000
- [58] HUANG QINGWEI, JIN ZHIHAO, “The high temperature oxidation behavior of reaction-bonded silicon carbide”, Journal of Materials Processing Technology, vol. 110, pp. 142-145, 2001

Anexo I

Análise estatística de Weibull

Esta teoria estabelece que, em uma corrente, se um elo falha então a corrente falha por inteiro. Então, sendo P_i a probabilidade de falha do i -ésimo elo e a probabilidade de falha da corrente com um número n de elos sendo igual a P_f , então a probabilidade de não-falha da corrente ($1-P_f$) seria:

$$(1 - P_f) = (1 - P_1)(1 - P_2) \dots (1 - P_n) \quad (\text{eq. A1})$$

Aplicando-se o logaritmo natural e considerando P_i um número muito pequeno, tem-se:

$$\ln(1 - P_i) = -P_i \quad (\text{eq. A2})$$

Esta aproximação é válida para um elemento (elo da corrente). Para o conjunto de elementos (material como um todo), temos:

$$\ln(1 - P_f) = \sum_{i=1}^n \ln(1 - P_i) = \sum_{i=1}^n -P_i \quad (\text{eq. A3})$$

Weibull [22] propôs arbitrariamente:

$$P_i = \left(\frac{x-x_u}{x_0} \right)^m \quad (\text{eq. A4})$$

Então:

$$\ln(1 - P_f) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{x-x_u}{x_0} \right)^m \quad (\text{eq. A5})$$

Para um material homogêneo, a probabilidade de não-falha pode ser encontrada pela integração da propriedade x sobre o volume.

$$\ln(1 - P_f) = \int_V \left(\frac{x-x_u}{x_0} \right)^m dV \quad (\text{eq. A6})$$

Assim, a distribuição de probabilidade proposta por Weibull pode ser descrita como:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \int_V \left(\frac{x-x_u}{x_0} \right)^m dV \right] \quad (\text{eq. A7})$$

Onde:

P_f – probabilidade de falha de um determinado material considerando uma determinada propriedade (resistência mecânica, por exemplo)

x_u – parâmetro de localização (ou vida mínima), valor mínimo onde o material não apresenta falha.

x_0 – parâmetro de escala, ou vida característica, propriedade característica do material por volume unitário no qual a probabilidade de falha é 63,2%.

V – volume do material

m – módulo de Weibull

Por conservadorismo, estabelecemos como sendo zero o valor do parâmetro de escala (x_u), e assim a distribuição acaba sendo chamada de distribuição de Weibull com dois parâmetros:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \int_V \left(\frac{x}{x_0} \right)^m dV \right] \quad (\text{eq. A8})$$

Considerando que todas as amostras possuem o mesmo volume temos:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{x_0} \right)^m \right] \quad (\text{eq. A9})$$

O módulo de Weibull (m) pode ser obtido através de regressão linear da equação de distribuição de Weibull. Reescrevendo a (eq. A9), temos:

$$\frac{1}{1-P_f} = \exp\left(\frac{x}{x_0}\right)^m \quad (\text{eq. A10})$$

Linearizando a (eq. A10), tem-se:

$$\ln \frac{1}{1-P_f} = \left(\frac{x}{x_0}\right)^m \quad (\text{eq. A11})$$

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da (eq. A11), temos:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-P_f}\right) = m \ln x - m \ln x_0 \quad (\text{eq. A12})$$
$$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \\ y & = & ax & + & b & & \end{array}$$

O valor de m é a inclinação da reta.