

PROCESSAMENTO DE CARBETO DE SILÍCIO LIGADO POR REAÇÃO

Cristiane Evelise Ribeiro da Silva

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador(es): Celio Albano da Costa Neto Maria Cecília Nóbrega de Souza

Rio de Janeiro Dezembro de 2008 PROCESSAMENTO DE CARBETO DE SILÍCIO LIGADO POR REAÇÃO

Cristiane Evelise Ribeiro da Silva

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Célio Albano da Costa, Ph.D.

Prof^a. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D. Sc.

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

Prof. Sebastião Ribeiro D. Sc

Dr. Edgar Lara-Curzio, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL DEZEMBRO DE 2008 Silva, Cristiane Evelise Ribeiro da

Processamento de Carbeto de Silício Ligado por Reação/ Cristiane Evelise Ribeiro da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2008.

XX, 121 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Celio Albano da Costa Neto

Maria Cecília de Souza Nóbrega

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008.

Referencias Bibliográficas: p. 110-118.

 SiC. 2. Ligado por Reação 3. Carbono. I. Costa Neto, Celio Albano et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Titulo.

Agradecimentos

- Ao Prof. Célio, pela ajuda e compreensão nos momentos difíceis. Pelos constantes incentivos, pelos conhecimentos teóricos e experiência repassados, pelas sugestões e discussões que tanto contribuíram para o bom andamento deste trabalho.
- A Profa. Maria Cecília Nóbrega pelo aceite no programa, pela orientação deste trabalho, e pelos constantes incentivos.
- A COPPE-UFRJ, pela estrutura cedida para realização da tese.
- Ao CNPq pelo apoio a pesquisa.
- A Finep, Deprocer, e Petrobrás pelo apoio financeiro a pesquisa.
- Ao Prof. Tsuneharu pelo aceite no programa.
- A Saint Gobain S. A., pela doação da matéria-prima carbeto de silício.
- A Flávia Neide Barbosa da Rima S.A., pela doação da matéria-prima silício.
- Ao amigo Fabio Marcelo da REPLAN/OT-AP/COQUE e ao Roberto Lopes Carvalho do CENPES – Petrobrás pela doação do coque de petróleo.
- Ao Prof. João Marcos e o Eng. Marcos Paulo do LABOEND pela ajuda nos ensaios não destrutivos.
- A todos os funcionários do PEMM-COPPE/UFRJ, sempre dispostos a ajudar.
- Ao Prof. Dr. Luís Marcelo Tavares e a todas as pessoas que trabalham no pela disponibilização do moinho.
- Ao Prof. Sebastião Ribeiro da USP-Lorena, pela ajuda com a análise de ângulo de contato.
- Ao Prof Carlos Angelo da USP-Lorena, por ceder as instalações de seu laboratório para minha pesquisa e ao Sr. Geraldo da pela ajuda com a fusão das ligas.
- Ao Prof. Paulo Suzuki da USP Lorena, com ajuda na interpretação dos dados de difração de DRX.
- A Valéria Conde e Adriana do CBPF pelas análises de DRX.
- Ao José Brant pela ajuda com os DRX, e por incansavelmente me ajudar a caracterizar a quantidade de silício residual através do refinamento pelo método de Rietveld.
- Ao Achilles Silva Junior (Petrobrás Macaé), Therezinha, João Luiz e Lorena do Cenpes pela ajuda e disponibilização do equipamento de dureza Vickers para a realização dos testes.
- Ao Pesquisador Jorge do IEN pela realização das análises de BET.
- Ao Nucat pelas análises de BET e fluorescência de raios X.

- A Márcia Cavaco do IPqM/UFRJ, pela realização dos ensaios em picnômetro de Hélio e em sedígrafo.
- A Aline do lab. I-235, pela ajuda com as análises de tamanho de partícula.
- A amiga Márcia Sader pela gentileza na realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Ao Edgar Lara-Curzio do ORNL Oak Ridge National Laboratory EUA, por me receber em seu grupo e pela disponibilização de seu laboratório e das pessoas de seu grupo para ajudar na caracterização mecânica do meu trabalho, Thank you very much!
- A Rosa M. Trejo, Amit Shyan, Jane Howe, Michael Lance, Yanli Wang, Jun Qu, Peter Blau, Shang Hoon Shim, Randy J. Parten, Larry L. Walker, Betty J. Waddell, Christine Godoy, Patricia Taboada, Karen, Joanna Mclaren, e Huaping Zhu, que me ajudaram no trabalho e tornaram meus dias no ORNL mais prazerosos. Aprendi muito com todos vocês, Thank you very much!
- A amiga Marília, pela amizade, companheirismo, incentivo, treinamento, literatura cedida, leituras de documentos e muitas discussões sobre o trabalho e sobre a vida.
- Ao Robrigo, Leonardo e Cláudio do Lab I-235, PEMM/UFRJ, pela imensa ajuda durante todo trabalho de tese.
- Ao professor Paulo Laranjeiras, pela análise de tamanho de partículas.
- A Isabelli pelo treinamento e ajuda na análise de tamanho de partículas.
- Ao prof. Marcelo da PUC-RJ, pela análise de XPS.
- Aos Pesquisadores Reiner Neumann e sua equipe do CETEM, pelas análises realizadas.
- Aos meus pais, Braz e Maria, e meus irmãos Camila e Carlos e toda minha família pelos constantes estímulos e apoio moral; pela paciência e compreensão, principalmente, neste último ano de trabalho intenso.
- Ao José Inácio pela paciência e incentivo, e sua familía, que me adotou durante estes dois últimos anos de tese, sempre me ajudando, aconselhando, incentivando e torcendo, principalmente nesta etapa final.
- Aos amigos do PEMM, Luiz Lima, Moema, Helena, Marcita, Taís, Nando, Fer Constantino, Dani, Marcus Vinicius, Renata, Marcelo, Marília, Camila, Vânia, Sinara, pelos bate-papos e ajuda nos momentos mais difíceis, por me proporcionarem momentos de cultura, descontração, amizade, incentivo, que tenho certeza ficarão para sempre.

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

PROCESSAMENTO DE CARBETO DE SILÍCIO LIGADO POR REAÇÃO

Cristiane Evelise Ribeiro da Silva

Dezembro/2008

Orientadores: Celio Albano da Costa Neto Maria Cecília de Souza Nóbrega

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho consistiu no estudo do processamento do carbeto de silício ligado por reação, procurando avaliar: a quantidade e os tipos de reagentes (coque de petróleo e carbono nanométrico); o efeito da pressão de compactação na microestrutura; o efeito da pressão parcial e da temperatura na infiltração do corpo poroso pelo silício, a pureza do SiC e o tamanho de partícula (SiC_{nacinal} (d₅₀ 70 µm) e SiC_{importado} (d₅₀ 0,54 µm)), bem como as propriedades mecânicas e tribológicas do carbeto de silício ligado por reação (SiCLR). As concentrações de carbono ou coque foram de 100, 50, 28 e 10% em peso. Os corpos de prova foram infiltrados pelo silício líquido a 1550°C em forno a vácuo. As maiores densidades pós infiltração foram obtidas para as composições com 100% C_q + 0% SiC_{nac} e 50%C_q + 50%SiC_{imp} em peso, compactadas com 30MPa na prensagem uniaxial. A porosidade do compósito afetou as propriedades mecânicas dos SiCLR, e os resultados de resistência a flexão a temperatura ambiente e alta temperatura ficaram abaixo daqueles encontrados na literatura, enquanto o módulo de elasticidade (300GPa) e dureza (24GPa) do compósito 50%C_g + 50%SiC_{imp} encontra-se dentro do reportado na literatura. Todas as composições apresentaram defeitos ou falhas decorrentes das condições de infiltração. As microestruturas resultantes foram bastante independentes dos tamanhos médios das partículas e das respectivas composições químicas.

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

PROCESSING OF REACTION BONDED SILICON CARBIDE

Cristiane Evelise Ribeiro da Silva

December/2008

Advisors: Celio Albano da Costa Neto Maria Cecília de Souza Nóbrega

Department: Metallurgical and Material Engineering

The processing of reaction bonded silicon carbide was studied in this work. The main objectives were: to evaluate the influence of different types and amounts of carbon precursors on the microstructure formed, such as nanosize carbon (C_N) and petroleum coke (C_{α}); the effect of the compactation pressing utilized on the formed microstructure; how the temperature and the parcial pressure affected the preform infiltration; and the influence of purity and particle size of SiC (SiC_{national} (d_{50} 70 µm)/ $SiC_{imported}(d_{50}0,54 \mu m))$ on the microstructure. The mechanical and tribological behavior were correlated with microstructure too. The nanosize carbon and coke concentration varied from 100 to 10 wt% in the composition. All the porous carbon preform were infiltrated with Si at 1550°C for 30 min in a vacuum furnace. The highest densities were observed in 100%p.p. C_q and 50C_q/50SiC_{imp} compositions pressed with 30 MPa. Mechanical properties such as Vickers microhardness, hardness, elastic modulus by nanoindentation, elastic modulus by ultrasson, flexural strength at room temperature and high temperature were analysed. The porosity strongly influenced the mechanical properties. The elastic modulus (300GPa) and hardness (24 GPa) found for 50C_a/50SiC_{imp} composition were similar to the reported in the literature. All the composition presented defects, resultanting from the infiltration condition used. The microstructures of all compositions were insensitive of the mean particle size.

INDICE

11	ntrodução	1
2 (Objetivo	3
3.	Revisão da Literatura	3
	3.1 Aplicações do SiCLR	3
	3.1.1 Sedes de Selos Mecânicos	5
	3.2 Carbeto de Silício e a Estrutura dos Cristais	7
	3.3 Processamento de Carbeto de Silício.	8
;	3.4 Carbeto de Silício Ligado por Reação (SiCLR)	9
:	3.5 Evolução Microestrutural	11
	3.5.1 Carbeto de Silício Ligado por Reação.	11
;	3.6 Propriedades dos Carbetos de Silício	14
	3.6.1 Resistência Mecânica	15
4	Matérias, Processamento e Métodos de Análise	19
4	4.1 Matérias-primas Utilizadas	19
	4.2 Composições Químicas Estudadas	19
	4.3 Processamento do corpo poroso (ou corpo verde)	21
	4.3.1 Homogenização	21
	4.3.2 Prensagem	_22
	4.4 Infiltração	_23
	4.5 Condições de Estudo	_24
	4.6 Métodos de Análises	30
	4.6.1 Composição Química	32
	4.6.2 Composição das Fases Cristalinas	34
	Para a identificação das fases cristalinas do material infiltrado também foi usa	da
	paralelamente a difração de raios X e o refinamento pelo método de Rietveld,	а
	Espectroscopia Raman.	34
	4.6.3 Análise Granulométrica	35
		:::

4.6.4 Área Superficial Específica (B.E.T.)	35
4.6.5 Observação da Microestrutura	36
4.6.6 Medidas de Densidade dos Pós	36
4.6.7 Caracterização do corpo verde – Densidade Geométrica	36
4.6.8 Determinação da Densidade Aparente	37
4.6.10 Ensaio de Módulo de Elasticidade à temperatura ambiente através de	
Espectroscopia de Ressonância Ultra-sônica (RUS).	39
4.6.11 Dureza Instrumentada (H) e Módulo de Elasticidade (E)	42
4.6.12 Ensaio de Microdureza Vickers	44
4.6.13 Avaliação da Resistência Mecânica à Flexão a Temperatura Ambiente	ea
A 6 14 Atrito e Desgaste	++ ۱۵
4.0. 14 Allilo e Desgasie	40
5 Resultados e Discussão	49
5.1 Caracterização das Matérias-primas	49
5.1.1 Composição Química	49
5.1.2 Identificação das Fases Cristalinas das Matérias-Primas	55
5.1.3 - Distribuição de Tamanhos de Partículas	59
5.2 Homogeneização das Misturas	63
5.3 Estudo do efeito dos tipos de reagentes e da pressão de compactação na microestrutura	64
5.3.1 – Avaliação da densidade e microestrutura antes e após a infiltração.	0.
5.4 Estudo da pressão parcial de argônio na infiltração do corpo poroso.	71
5.5 Estudo da quantidade e dos tipos de reagentes na microestrutura.	73
5.5.1 Avaliação da densidade geométrica a verde das composições com carl	ono
nanométrico e coque	73
5.5.2 – Avaliação da Densidade das Composições com C_N e C_q Após a Infiltr	ação
	75
5.5.3 Avaliação Microestrutural Após Infiltração dos Sistemas C _N e C _q	77
5.6 Propriedades Mecânicas.	88
5.6.1 Medição de Módulos Elásticos e de Dureza	88
5.6.2 – Resistência à Flexão à temperatura ambiente e à alta temperatura	97
5.6.3 Atrito e Desgaste	104
6.0 Conclusões	107

7.0 Sugestões para Trabalhos Futuros.	108
8.0 Referências Bibliográficas	110
Anexo 1	119

Índice de Figuras

Figura 1: Variedade de componentes de SiC, resistentes a aplicações térmicas e de
desgaste na indústria de semicondutores e Selos e Sede de selos mecânicos de SiC .
Fonte: Esk & Burgmann e Saint-Gobain/Carborundum Structural Ceramics, Niagara
Falls, N.Y5
Figura 2: Empilhamento dos cristais de SiC [16]7
Figura 3. Esquema de infiltração por silício do corpo poroso (SiC/C) no processamento
de SiCLR9
Figura 4. Micrografia de MEV do SiCLR comercial12
Figura 5: Resistência a flexão de α -SiC ligado por reação em função da temperatura
[16]. Observação: Os valores de desvio padrão, valores máximos e mínimos não foram
fornecidos pelo autor, não possibilitando assim, plotar a barra de erro neste gráfico15
Figura 6. Frasco reagente de polipropileno e esferas de alumina usados na etapa de
homogeneização21
Figura 7. Prensa hidraúlica EVA, usada na confecção das placas22
Figura 8. Prensa isostática ABB Autoclave Systems23
Figura 9. Forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces (Centorr Vacuum Industries).

Figura 10. Esquema que mostra a preparação dos corpos de prova para serem
levados ao forno
Figura 11: Ciclo térmico de processamento aplicado as composições químicas
mostradas na Tabela 626
Figura 12. Ciclo térmico de processamento para avaliar a pressão de infiltração 28
Figura 13. Ciclo térmico de processamento29
Figura 14. Ciclo térmico de processamento
Figura 15. Representação esquemética das técnicas utilizadas para caracterização
química e física das matérias primas utilizadas neste trabalho
Figura 16. Representação esquemática das técnicas utilizadas para caracterização
química e física e mecânica do material obtido pós infiltração, (SiCLR formado)32
Figura 17. Espectro das freqüências ressonantes adquiridas pelo RUSpec40
Figura 19. Cálculo das freqüências ressonantes pelo software Rpmodel v2.68b41
Figura 20. Etapa onde as freqüências ressonantes medidas e o fator peso são
inseridos no programa de cáculo42
Figura 21. Dispositivos de ensaio de Flexão a quatro pontos usados nos ensaios
(ORNL-USA)
Figura 22. Vista lateral da ponta antes e depois de desgastada (pino esférico)48

Figura 23. Tribômetro pino sobre disco ORNL-USA48
Figura 24. Espectro de fotoelétrons (XPS) do a) SiC nacional e b) SiC importado 51
Figura 25. Deconvolução em 2 picos no Espectro com alta resolução na região do
silício 2p do SiC a) nacional e b) importado52
Figura 26. Deconvolução em 4 picos no Espectro com alta resolução na região do
carbono 1s do SiC a) nacional e b) importado54
Figura 27. Espectroscopia de energia dispersiva do coque54
Figura 28. Difratograma de raios X do pó α-SiC. Carbeto de silício Saint Gobain
(nacional)55
Figura 29. Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó
de SiC nacional
Figura 30. Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó
de SiC importado57
Figura 31. Difratograma de raios X do silício, Rima S.A57
Figura 32: Difratograma de raios X do pó de Carbono58
Figura 33: Difratograma de raios X do pó de Coque de Petróleo59
Figura 34. Distribuição granulométrica do pó de SiCnacional60

Figura 35. Micrografia de MEV do pó de carbeto de silício nacional. a) tamanho de
partícula fino e b) tamanho de partícula grossa60
Figura 36. Micrografia de MEV do pó de carbeto de silício importado61
Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura do pó de carbono nanométrico62
Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura do pó de coque de petróleo62
Figura 39. Microscopia eletrônica dos grânulos de silício63
Figura 40. Difratograma de raios X do pó de SiC nacional (preto) e da mistura SiC,
carbono e PVA (vermelho), onde a letra "a" correponde aos picos de alumina64
Figura 41. Densidade à verde versus pressão de compactação dos corpos de prova da
28C _N /72SiC _{nac} /PVA e 28C _q /72SiC _{nac} /PVA66
Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura da fratura do corpo verde (a)
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/20 e (b) 28C _q /72SiC _{nac} /PVA/2067
Figura 43. Micrografia de MEV, elétrons retroespalhados, a) da superfície da amostra
$28C_N/72SiC_{nac}/PVA/20$ após infiltração aumento de 200X e b) aumento de 1K na
região B70
Figura 44. Micrografia de MEV, elétrons retroespalhados, da superfície da amostra
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 ₃ , após infiltração70

Figura 45. Micrografia de MEV, elétrons retroespalhados, da superfície da amostra
$28C_q/72SiC_{nac}/PVA/30_5$, após infiltração71
Figura 46. Exemplificação de uma amostra reagida sob pressões parciais
compreendidas entre 1200 a 1800, 400 a 900 e 60 a 260 mTorr, onde se observa a
diferença entre borda e interior72
Figura 47. Influência do tipo e quatidade de carbono sobre a densidade geométrica a
verde
Figura 48. Micrografias de MEV da superfície das amostras de SiCLR, a)
$100C_{N}/0SiC/30$, b) $50C_{N}/50SiC_{nac}/PVA/30$, c) $28C_{N}/72SiC_{nac}/PVA/30$, d)
10C _N /90SiC _{nac} /PVA/3077
Figura 49 - Micrografias de MEV da superfície das amostras de SiCLR, a)
$100C_{N}/0SiC/30$, b) $50C_{N}/50SiC_{nac}/PVA/30$, c) $28C_{N}/72SiC_{nac}/PVA/30$, d)
10C _N /90SiC _{nac} /PVA/3078
Figura 50. Micrografias de MEV da composição 100Cq/0SiCnac/30 infiltrada, a) aumento
de 35X, b) aumento de 500X80
Figura 51. Micrografia de MEV da superfície polida da composição
50Cq/50SiCimp/PVA/30, a) aumento de 50X, b) aumento de 500X81

Figura 52. Espectro Raman para os corpos de prova $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$ e
$28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30 e 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/3082$
Figura 53. Difratometrias de Raios X das composições com carbono nanométrico 84
Figura 54. Placas explodidas durante o processo de infiltração86
Figura 55. Micrografias de MEV (elétrons retroespalhados) da composição
10Cq/90SiCnac/PVA/30 infiltrada87
Figura 56. Porosidade Média, Módulo de Elasticidade e cisalhamento (US) versus
percentual em peso de carbono nanométrico90
Figura 57. Microindentações obtidas para a composição $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$ (placa
1), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x91
1), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x91 Figura 58. Microindentações obtidas para a composição 28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (placa
1), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x91 Figura 58. Microindentações obtidas para a composição 28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (placa 3), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x92
1), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x91 Figura 58. Microindentações obtidas para a composição 28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (placa 3), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x92 Figura 59. Microindentações obtidas para a composição 50Cq/50SiCimp/PVA/30,
1), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x
1), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x
1), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x
 a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x

Figura 62. Resistência à Flexão á temperatura ambiente para as composições
$50C_{\text{N}}/50SiC_{\text{nac}}/\text{PVA}/30, 28C_{\text{N}}/72SiC_{\text{nac}}/\text{PVA}/30 e 10C_{\text{N}}/90SiC_{\text{nac}}/\text{PVA}/30, e 10C_{\text{N}}/90SiC_{\text{nac}}/90SiC_{nac$
50C _q /50SiC _{imp} /PVA/3098
Figura 63. Resistência a Flexão à 25, 400, 800 e 1200°C das composições
$28C_{\text{N}}/72SiC_{\text{nac}}/\text{PVA}/30 \text{ e } 50C_{\text{N}}/50SiC_{\text{nac}}/\text{PVA}/30 \text{ e } 50C_{\text{q}}/50SiC_{\text{imp}}/\text{PVA}/30 \text{ infiltradas.} 100$
Figura 64. Microestrutura de MeV da superficie polida dos corpos de prova da
composição 28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 e 50C _N /50SiC _{nac} /PVA/30
Figura 65. Comportamento da Carga-deslocamento da composição
50C _N /50SiC _{nac} /PVA/30 a diferentes temperaturas101
Figura 66. Comportamento da Carga-deslocamento da composição
50Cq/50SiC _{imp} /PVA/30 a diferentes temperaturas102
Figura 67. Superfície de fratura da composição $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$ infiltrada (a) e
(b) temperatura ambiente, (c) e (d) 1200 °C 103
Figura 68. Superfície de fratura da composição 50Cq/50SiCimp/PVA/30. (a) e(b)
temperatura ambiente, (c) e (d) 1200°C104
Figura 69. Coeficiente de atrito dos conjuntos SiCLR contra aço 52100 e contra SiC.

Figura 70. Fotos das amostras desgastadas a) 50C _q /50SiC _{imp} /PVA/30	e b) aço 52100

Figura 71. Fotos das amostras desgastadas a) 50Cq/50SiC_{imp}/PVA/30 e b) SiC..... 106

Índice de Tabelas

Tabela 1 Aplicações do carbeto de silício . 4
Tabela 2: Propriedades dos Carbetos de Silício. 14
Tabela 3: Comparação da corrosão de SiC com outros materiais, em líquidos
relativamente puros [18], Fonte: Saint Gobain
Tabela 4 : Matérias-primas utilizadas19
Tabela 5. Composição química e codificação empregadas neste estudo20
Tabela 6: Condições estudadas e nomenclatura das amostras25
Tabela 7: Parâmetros do processamento do 28C _N /72SiC _{nac} /PVA/3027
Tabela 8. Condições estudadas e nomenclatura das amostras
Tabela 9. Condições estudadas e nomenclatura das amostras
Tabela 10. Resultados das análises de Fluorescência de Raios –X para o SiC nacional
e silício
Tabela 11. Percentual atômico dos elementos químicos encontrados

Tabela 12. Percentual dos compostos químicos encontrados na deconvolução na
região do silício 2p do do SiC _{nacional} e SiC _{importado} 52
Tabela 13. Percentual dos compostos químicos encontrados na deconvolução na
região do carbono 1s do SiC _{nacional} e SiC _{importado} 53
Tabela 14. Razão SiC/ ligação química para para o SiC nacional e importado53
Tabela 15. Resultado da Análise da matéria-prima63
Tabela 16: Características do Corpo Verde prensado uniaxialmente
Tabela 17: Massa espacífica de Arquimédes de cada corpo de prova infiltrados a
1600°C e 60 mTorr
Tabela 18. Densidade pelo método de Arquimedes dos corpos após a infiltração76
Tabela 19 Refinamento pelo método de Rietveld e quantidade das fases presentes nas
composições nominais estudadas84
Tabela 20. Quadro das composições e propriedades mecânicas realizadas
Tabela 21. Módulo de Elasticidade e Módulo de Cisalhamento medido por meio da
velocidade do som por ultra-som (US)89
Tabela 22. Módulo de Elasticidade por Nanoindentação (NI), média de 50 indentações
por composição

Tabela 23. Dureza Instrumentada-Nanoindentação, Bercovick (BV), média de	50
indentações para cada composição	95
Tabela 24. Microdureza Vickers (HV0,5)	96
Tabela 25. Resistência a Flexão à alta temperatura	99
Tabela 26. Volume de desgaste para o sistema 1 e 2	. 106

1 Introdução

A partir da década de quarenta, os materiais cerâmicos têm experimentado uma contínua evolução e ampliação do campo de utilização na engenharia, já sendo amplamente utilizados como componentes estruturais e/ou funcionais. Particularmente, nas últimas duas décadas, têm-se observado em nível mundial uma alta taxa de crescimento do mercado para os produtos cerâmicos avançados. Por exemplo, o mercado das cerâmicas avançadas nos Estados Unidos em 2005 foi de US\$ 2,3 bilhões, aproximadamente, e para o ano de 2010 está estimado em US\$ 12 bilhões, o que significa uma taxa de crescimento de 6,5% ao ano [1].

As cerâmicas covalentes têm despertado grande interesse em função das suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, dentre as quais destacam-se as resistências à fluência, à fratura em altas temperaturas, ao desgaste e a meios químicos agressivos [2]. Uma das cerâmicas covalentes que vem sendo empregada com êxito a tais solicitações é o carbeto de silício, que é representado por sua fórmula química SiC. Este material é considerado o mais importante dos carbetos, apresentando dureza elevada, refratariedade, forte resistência à oxidação e baixo coeficiente de expansão térmica [3], além das propriedades supracitadas.

Dois problemas que ainda limitam o pleno uso de componentes de carbeto de silício, assim como de outros cerâmicos, são: dificuldade de se obter geometrias complexas com densidade elevada e a fragilidade inerente dos materiais cerâmicos. Contudo, um grande progresso se observou em ambas às áreas. Um rápido exemplo desta evolução foi o fato de que o SiC foi originalmente aplicado como abrasivo (e ainda o é) e material bruto para refratários. Atualmente, os avanços nas técnicas de sinterização permitiram sua aplicação em aletas de turbinas aeronáuticas [4].

Os componentes à base de SiC disponíveis comercialmente podem ser obtidos através de sinterização em estado sólido (SES) ou por sinterização em fase líquida (SFL). No entanto, como SiC exibe baixíssima difusão sua densificação em estado sólido é difícil e requer temperaturas entre 2000 e 2200 °C. A opção da SFL requer menores temperaturas de sinterização (entre 1750 e 1950 °C); contudo, a volatilização é elevada e propriedades como dureza e difusão térmica diminuem, em comparação com o SES. Em qualquer dos dois processos são necessários aditivos específicos. [5].

Uma terceira rota para processamento de SiC é a técnica de sinterização por reação. Carbeto de silício ligado por reação (SiCLR) foi desenvolvido em 1950, por Popper [6]. O processo envolve a infiltração, por capilaridade, de silício líquido em um compacto verde poroso de carbeto de silício e carbono [6]. As virtudes desta rota são

baixas temperaturas de processamento (na faixa de 1400 à 1600°C), tempos mais curtos e com baixíssima contração durante a sinterização [7].

Uma das aplicações que tem empregado SiC sinterizado em estado sólido (SES), e ligado por reação (SiCLR), são as sedes de selos mecânicos, cuja aplicação é a vedação de bombas de transporte de fluídos. Para um alto desempenho dessas bombas e de padrões ambientais cada vez mais exigentes, este componente requer materiais feitos sob encomenda, pois são sobrecarregados em áreas críticas e exigem um desempenho tribológico sob carga elevada (pressão, deslizamento em alta velocidade, temperatura), isto é, resistência elevada ao desgaste, resistência à corrosão em meios agressivos, resistência ao choque térmico e baixa distorção sob cargas térmicas [8].

Estudos relacionados ao SiCLR têm avaliado os efeitos do tipo de fonte de carbono, tamanho e distribuição de partícula [9,10,11]. Contudo, não foram observados estudos sobre os efeitos da temperatura, pressão e tempo de processamento, bem como estudos sobre a variação da quantidade de precursor de carbono particulado utilizado e sua influência sobre a microestrutura e parâmetros de processo. Esse trabalho de tese teve como objetivo o estudo do carbeto de silício ligado por reação, uma vez que este material não é fabricado no Brasil e não foram encontrados na literatura aberta nacional estudos sobre o mesmo. Sobre carbeto de silício em fase líquida, apresentam 03 dissertações defendidas de mestrado e 03 teses defendidas de doutorado e em fase sólida 01 dissertação defendida de mestrado [12] e 02 teses defendidas de doutorado, de acordo com o Banco de teses da Capes [13]. Uma das motivações desta tese foi perceber que seria uma importante contribuição tecnológica à indústria brasileira e a produção científica, visto que, não encontramos nenhuma publicação brasileira em nível nacional e internacional, assim como, teses defendidas sobre este assunto. Adicionalmente, outra motivação é a aplicação em sede de selos mecânicos para suprir uma área de interesse da indústria nacional.

Este material é amplamente usado nos países desenvolvidos, mas existem importantes questões a serem elucidadas no seu processamento, principalmente quanto os parâmetros de processamento que afetam diretamente a reação química, transferência de massa e calor com expansão de volume, fenômenos os quais ocorrem durante a infiltração reativa. No entanto, as publicações mais recentes focam a aplicação em espelhos ópticos [14] e desempenho tribológico [15]. Deste modo, a sinterização por reação do carbeto de silício foi estudada mediante a análise do tipo de precursor de carbono e parâmetros de processamento. Para tal fim, as amostras foram investigadas quanto as suas propriedades químicas e físicas. Foram analisadas a

2

composição química, área superficial específica, composição de fases, distribuição de tamanho e forma de partícula, densidade, microestrutura e propriedades mecânicas.

2 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi estudar o processamento do carbeto de silício ligado por reação:

- 1. Procurando entender cada fase do seu processamento. Temperatura e tempo de infiltração e pressão.
- Avaliar a microestrutura obtida quando se variam parâmetros tais como: tipo e quantidade de carbono (micro e nano partículas, ligante), distribuição de tamanho de partícula.
- 3. Avaliar as propriedades mecânicas e tribológicas dos sistemas estudados.

3. Revisão da Literatura

O carbeto de silício é uma das cerâmicas estruturais mais utilizadas devido às suas propriedades atrativas, tais como: boa resistência mecânica e elevado módulo de elasticidade (mesmo em temperaturas elevadas), baixa densidade, baixo coeficiente de atrito, resistência à corrosão (inerte) e à erosão, resistência ao choque térmico e disponibilidade de formas complexas.

Visando entender a origem destas propriedades, será apresentada a seguir uma breve revisão da literatura contendo os aspectos fundamentais que embasam o presente trabalho começando pelas aplicações de uma maneira geral e focando as propriedades de sedes de selos mecânicos, a fim de caracterizar uma aplicação típica.

3.1 Aplicações do SiCLR.

Devido às boas propriedades já citadas anteriormente, o uso comercial tanto do carbeto de silício sinterizado em estado sólido como do carbeto de silício ligado por reação toma espaço em aplicações na indústria de processo químico. São usados para selos e válvulas, bocal para jatos de areia, hidroclones, moldes de lentes, bocal de foguete, placas de desgaste para secagem por aspersão térmica ("*spray drying*"), nas turbinas a gás, nos motores a diesel e gasolina e também usado em moldes,

matriz para extrusão, engrenagens de turbinas entre muitas outras [16]. Em mecânica, uma das aplicações mais inovadoras consiste nos rolamentos de esferas (bilhas). Mais resistentes à corrosão e ao desgaste, as bilhas em cerâmica são aproximadamente 60% mais leves que as de aço, do que resulta a possibilidade de velocidades de rotação mais elevadas para os rolamentos. Adicionam-se outras duas vantagens: ausência de lubrificação e resistência à temperaturas da ordem de 1000 °C [17]. Na área aeroespacial e de defesa vem sendo usado em rolamentos de alto desempenho em artefatos espaciais e proteção contra projéteis. No setor de energia é usado nas pilhas a combustível ("fuel cells") [17]. A Tabela 1, exemplifica algumas aplicações, as condições impostas aos componentes de SiC e as reações demonstradas pelos mesmos, enquanto alguns exemplos de componentes podem ser observados na Figura 1.

Aplicação	Condições impostas ao SiC	Benefícios demonstrados ou percebidos pelo cliente
Selos, sede de selos, válvulas, partes de bombas, <i>liners</i> de ciclone	Abrasão, erosão, freqüente corrosão, faixa de temperatura.	Vida longa, demonstra baixa manutenção em processos químicos, refino, marinho, polpa e papel, nucleares e efluentes.
Queimadores e tubos de troca de calor	Alta temperatura, algumas vezes abrasão e/ou ambiente químico, choque térmico severo.	aumento do tempo de vida, baixa manutenção
Liners de alta temperatura, tais como: os usados em incineração de resíduos.	Alta temperatura, abrasão e baixo impacto, ambiente químico.	aumento do tempo de vida, baixa manutenção
Revestimento térmico para proteção de tubos	Alta temperatura	aumento do tempo de vida, baixa manutenção
Ligações para fornos <i>belt</i> de alta temperatura	Alta temperatura, tensão mecânica e térmica	aumento do tempo de vida, baixa manutenção
Rolamentos de bombas	corrosão, desgaste, temperatura acima de 700F	Seguro, tempo de vida longo, baixa manutenção

Tabela 1 Aplicações do carbeto de silício [18].



Figura 1: Variedade de componentes de SiC, resistentes a aplicações térmicas e de desgaste na indústria de semicondutores e Selos e Sede de selos mecânicos de SiC . Fonte: Esk & Burgmann e Saint-Gobain/Carborundum Structural Ceramics, Niagara Falls, N.Y.

Na próxima seção será dado maior atenção às sedes de selos mecânicos, uma das possíveis aplicações deste trabalho.

3.1.1 Sedes de Selos Mecânicos

As sedes de selos mecânicos são usadas para sustentação de selos que minimizam ou eliminam vazamentos em bombas centrífugas. A habilidade deste conjunto sede/selo alcançar o objetivo de desempenho depende de uma variedade de fatores envolvendo projeto de equipamentos, condições de operações e sistema de suporte. Incluindo nesta lista a seleção do material de construção do conjunto [19].

Um selo mecânico é usado para selar a interface entre um eixo em rotação e uma carcaça estacionária. Isto é comumente observado em bombas centrifugas, embora este desafio também exista em outros equipamentos como agitadores, compressores e turbinas. Os selos mecânicos alcançaram sucesso com o passar dos anos devido à habilidade de minimizar ou eliminar vazamentos de fluídos de processo para o meio ambiente ou atmosfera. Isto resultou em melhora dos equipamentos, redução de emissões e segurança.

Apesar de parecer enganosamente simples o próposito dos selos (estanqueidade), o projeto dos componentes dos selos é um significante desafio de engenharia. Para minimizar vazamentos a interface selante estacionária e em rotação é normalmente separada com um filme muitíssimo fino, na ordem de meio micrômetro. Como a face do selo e da sede do selo operam juntas, existe um nível de contato que resulta em desgaste e geração de calor. No balanceamento dos requerimentos de estanqueidade e baixo desgaste, a seleção de materiais torna-se importante. Isto não

é só imprescindível para as faces dos selos, mas para todos os componentes do selo que contribuem para sua habilidade de manter um filme fino de fluido aceitável [19].

Em situações onde o filme lubrificante se rompe ou está ausente, e a confiabilidade tribológica deve atuar, um cuidado deve ser considerar as propriedades chaves do SiC sinterizado ou ligado por reação [19], as quais são a base do sucesso da aplicação deste material em selos e sede de selos mecânicos. Estas propriedades são [19]:

- Resistência à corrosão universal: qualquer meio líquido (alcalino, ácido, solventes orgânicos), pode ser usado como um lubrificante para anéis de selos e sede de selos mecânicos de bombas seladas hermeticamente. O SiCLR não deve ser usado em ambientes cáusticos agressivos, ou seja, altamente alcalino, ou com ácidos fortes.
- Resistência ao desgaste mecânico proeminente: líquidos contendo partículas abrasivas não restringe o uso de SiC sinterizado ou ligado por reação.
- Estabilidade térmica: a resistência à corrosão e desgaste não são influenciadas por mudanças bruscas de temperatura, porém uma ressalva, no caso dos SiCLRs, temperaturas maiores que 1300 °C, podem lev ar a oxidação do Si.

O coeficiente de atrito de materiais cerâmicos duros e da superfície de recobrimento é sempre > 0,1 sob condições de ausência de lubrificação. Este é um valor alto que garante o desenvolvimento de confiança no desempenho na ausência de lubrificação de selos e sede de selos, especialmente sob carga quando gera calor sob atrito. Embora componentes de SiC sinterizados resistam ao calor facilmente, altas temperaturas podem causar altas tensões térmicas na estrutura global, sendo assim, fraturas e falhas podem ocorrer [19].

Sendo o coeficiente de atrito em condições lubrificadas (< 0,01), difícil de ser alcançado em condições de ausência de lubrificação, o conceito para desenvolvimento de produtos deve seguir fatores dentro dessas considerações:

- Estabilização do filme lubrificante hidrodinâmico;
- Prevenção de ausência de lubrificação.
- Redução da atrito e desgaste se a hidrodinâmica falhar.

A estabilização do filme lubrificante hidrodinâmico de sedes é possível ser obtido de duas formas. Uma é a topografia da face deslizante. A outra é a otimização do material das sedes de SiC. A microestrutura do material pode ser melhorada considerando o desempenho tribológico pelo acompanhamento da mudança da morfologia do grão, incorporando poros os quais irão agir como bolsas lubrificantes ou incorporando partículas de grafite que funcionarão como lubrificantes sólidos [19].

3.2 Carbeto de Silício e a Estrutura dos Cristais

O carbeto de silício é um material cristalino e que exibe várias formas polimórficas. Uma delas é cúbica, e as demais consistem das variedades hexagonal e romboédrica. A forma cúbica foi chamada de carbeto de silício beta (β -SiC) e as formas não cúbicas de carbeto silício alfa (α -SiC). Em geral as rotas de conversão química de precursores de polímeros 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, ocorre conversão $\beta \rightarrow \alpha$ quando a temperatura ultrapassa 2000°C [16].

A unidade básica de construção dos cristais de SiC é baseada em um arranjo tetraédrico, onde os átomos de C estão no centro e os de Si 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 [16].

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 camadas empilhadas [16].

3.3 Processamento de Carbeto de Silício.

Antes de apresentar a rota de processamento do SiCLR, se faz necessária a apresentação das duas outras rotas utilizadas para se obter carbeto de silício que são Sinterização em Estado Sólido (SiC-SES) e Sinterização em Presença de Fase Líquida (SiC-SFL) e que são também usadas na confecção de sede de selos mecânicos. A apresentação é importante para que se entenda as variáveis de cada processo e o que isso significa em termos de microestrutura e propriedades destes materiais.

1) Sinterização em Presença de Fase Líquida (SiC-SFL).

A rota de processamento via SFL faz uso de misturas de óxidos ou nitretos, cuja combinação possua pelo menos um eutético ao longo da faixa de composição química do diagrama de fase. A combinação do óxido de alumínio (Al₂O₃ ou alumina) com o óxido de ítrio (Y₂O₃ ou ítria), tem sido vastamente empregada na literatura por permitir a sinterização na faixa de 1785 a 1950 °C (a temperatura sofre influência da pureza do pó) e o controle da microestrutura, de forma a se obter um material com resistência mecânica e tenacidade à fratura similar ao SiC-SES [5].

Atualmente, o Brasil dispõe de pós de SiC com potencial para sinterização em presença de fase líquida. Todavia, estes pós precisam sofrer tratamentos específicos no sentido de torná-los apropriados ao processo de sinterização e, assim, resultar em elevadas densidades.

2) Sinterização em Estado Sólido (SiC-SES)

A obtenção de altas densidades em carberto de silício sinterizado em estado sólido (SiC-SES) é extremamente difícil, pois requerem pós muito puros e temperaturas de sinterização extremamente elevadas, superiores a 2100 °C. O SiC-SES possui propriedades únicas, quais sejam, elevadíssimo módulo de elasticidade (entre 390 a 440 GPa) e dureza (~2500 HV), inércia química, alta condutividade térmica, resistência mecânica sem variação até 1600 °C, baixo coeficiente de expansão térmica e de atrito. Contudo, a tenacidade à fratura é muito pequena (~3 MPa.m^{1/2}) e o processo de densificação é extremamente difícil, requer o uso combinado de carbono, e boro, pois uma das etapas chaves é a perfeita dispersão dos aditivos (C e B) no SiC, caso contrário ocorrerá sinterização diferencial e, devido a isto, não há densificação do material [12]

A sinterização do SiC-SES requer partículas com tamanho similar às reportadas para o SiC-SFL. Porém, a pureza da matéria prima precisa ser elevada,

8

normalmente pó 99,9% puro. Este tipo de matéria prima não é disponível no Brasil, razão pela qual necessita ser importada, sendo que seu custo para quantidades de até 100 kg é de EU\$ 40,00 (quarenta euros). Fabricantes renomados de pós de SiC são a Saint-Gobain (Carborundum - USA) e H. C. Starck (Alemã).

3.4 Carbeto de Silício Ligado por Reação (SiCLR)

A força motriz para uso deste material está na redução da temperatura e do tempo de sinterização (comparação com SFL e SES), não necessitar de pós submicrométrico (como necessário para SiC-SFL e SiC-SES) e com pureza elevada, além de possuir boa resistência mecânica e tenacidade à fratura quando comprado ao SES, e elevada condutividade térmica e resistência ao choque térmico. Todavia, o uso do mesmo para sedes de selos mecânicos está limitado aos meios com pH neutro.

Este processo foi inventado por Popper em 1950 como um material de "cladding" para combustíveis nucleares [6]. Ele é simples e não requer grãos muito finos de SiC, dispensando a etapa de moagem [16]. De forma geral, o processo consiste em misturar SiC e carbono formando um corpo poroso. Em seguida, a mistura é aquecida em contato com silício líquido. 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 para produzir um corpo com densidade perto da densidade teórica do SiC, como pode ser observado na Figura 3.



processamento de SiCLR.

A fase de carbeto 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 mícrons e a resistência do material final é inversamente

proporcional ao tamanho de grão, como observado para a maioria das cerâmicas. São usadas frações grosseiras por razões econômicas ou de formação [16].

As propriedades das preformas de carbono, tais como tamanho do poro, volume de poro e tamanho da partícula de carbono, o processo de infiltração de silício e a reação química para formar SiC são críticos e determinam a microestrutura final.

Para o processo de infiltração, a presença de reação química entre carbono e silício adiciona complexidade ao processo. De fato, interações não-lineares entre o fenômeno de transporte e fluxo complicam o cenário onde o fenômeno termomecânico e químico determinam as características do compósito resultante. Por exemplo, a reação entre o silício infiltrante e carbono resulta em redução do tamanho de poro (há um aumento de aproximadamente 58% em volume quando um mol de C reage para formar um mol de SiC), isto reduz a permeabilidade da preforma, reduzindo a velocidade de infiltração [4, 20]. Sendo assim, para preformas com tamanho de poro inicial pequeno, a infiltração de Si irá 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 preformas for grande e alta porosidade, estas serão infiltradas totalmente, mas o silício residual presente permanecerá no componente, com efeitos deletérios à aplicações a alta temperatura [4, 20].

Uma completa análise do processo seria muito complexa por causa das interações não lineares entre fenômenos em macro e micro escala. Os fenômenos em micro-escala, tais como, reação C-Si (reação exotérmica) e fenômeno de transporte de energia e massa, irão determinar as características do fluxo dentro de um poro individualmente. Já na macro-escala, as interações entre os poros vizinhos determinarão a estabilidade da frente de infiltração e, assim, a microestrutura do compósito e as taxas globais de infiltração/reação e conversão de SiC [20].

Tensões devido a gradientes térmicos severos resultantes da reação exotérmica causam trincas e a tensão residual devido à mudança de volume/mecanismo de resfriamento poderá ter efeitos deletérios sobre a fragilidade do material. Foi observado que temperaturas tão altas quanto 1900°C, podem ser geradas durante a reação exotérmica entre silício e carbono causando fraturas ocasionais [16,20].

Taylor em 1962 [21] foi o primeiro a patentear o processo, onde o SiC granular foi misturado a um ligante temporário (resina termofixa1 ou termoplástica²), o qual age

¹ Termofixo – polímero que não pode ser remoldado por calor ou qualquer outro processo. Uma vez curado, permanece nesta forma.

também como fonte de carbono. O ligante temporário é usado para dar resistência mecânica ao corpo verde de carbeto de silício durante a operação de prensagem a frio. Quando o componente é queimado, o ligante se decompõe e o carbono reveste os grãos de carbeto de silício. Uma vez que um corpo de estrutura porosa é obtido, a etapa seguinte consiste em preencher os poros com carbono adicional.

Outro desenvolvimento deste tema foi realizado pela empresa GE (General Electric) onde ocorre a reação de Si em preformas de fibras de carbono, fabricando um compósito de fibras de SiC na matriz de silício [4, 22,23].

Atualmente, existem estudos de uma variação do processo ligado por reação, que está sendo denominado de formado por reação. A maior diferença entre estes métodos é que um material não particulado é processado para obter a forma de um corpo poroso. O corpo é feito de um polímero líquido de baixa viscosidade, o qual é convertido em um esqueleto de carbono puro, com porosidade controlada após polimerização e pirólise. Subseqüentemente, o esqueleto é colocado para reagir com Si para formar SiC [24,25]. Uma outra variação é o compósito Si/SiC biomórfico, que são produzidos através de infiltração reativa de Si líquido em moldes porosos de C obtidos pela pirólise da madeira. Esta é uma rota de baixo-custo, taxa de síntese alta, componentes com baixa contração, produção de formas complexas e mudança de volume insignificante durante a infiltração e reação [26].

3.5 Evolução Microestrutural

3.5.1 Carbeto de Silício Ligado por Reação.

Este interessante material pode coexistir com cinco fases: grãos de SiC inicial: (α ou β), o novo β SiC formado, carbono ou grafite não reagido, silício residual, e finalmente, poros que não foram preenchidos pelo silício líquido, mostrado na Figura 4. Como mencionado previamente, uma variedade de microestruturas é possível dependendo da quantidade e tamanho de grão inicial de SiC usados, dando a ascensão a uma variedade de propriedades controladas. Mesmo sendo feito sob condições otimizadas, à microestrutura pode apresentar carbono não reagido ou grafite e vazios não preenchidos.

² Termoplástico - polímero que pode ser remoldado por calor ou qualquer outro processo. Ex: polietileno, etc



Figura 4. Micrografia de MEV do SiCLR comercial fornecido pela Petrobrás.

Significantes controvérsias sobre o exato mecanismo de formação do SiCLR foram levantadas na literatura. Um mecanismo é o de difusão controlada, onde assume que o silicio difunde através do SiC sólido e reage com o carbono na interface SiC-C [20], um fino filme de SiC é formado sob a superficie de carbono. Em alguns trabalhos reportados na Alemanha, foi observado que o SiC cresce como uma camada continua sobre placas de grafite. O SiC age como uma barreira para mais reação, e o processo torna-se controlado por difusão. Acredita-se que está camada está sujeita a um aumento de tensão com o crescimento, chegando se dividir ou fragmentar-se quando estas tensões atingem nível de tensão superior a resitência do SiC. A resistência a tração do SiC está entre 50 a 200 MPa. O outro mecanismo é o de reação em fase líquida, assume que primeiramente o carbono dissolve em silício líquido, através de um mecanismo autocatalítico. O carbono dissolvido difunde - se para regiões de temperatura mais baixa durante a fusão, onde devido a baixa solubilidade, precipita como partículas de SiC [16]. Este processo pode acarretar o crescimento das partículas de SiC.

No entanto, por meio das analíses dos dados reportados na literatura por Sangsuwan e colaboradores, o mecaninsmo de difusão controlada, mostra que o carbono siliconizado retém aproximadamente suas dimensões originais quando se converte em SiC. Desta forma, entra em conflito com outras observações, como por exemplo, é inconsistente com o fenômeno de fechamento dos poros (chocking) observado experimentalmente durante a siliconização das preformas de carbono porosa.

Já o mecanismo baseado na difusão de carbono seria consistente (a) com o fenômeno de "chocking", (b) crescimento continuo de camadas de SiC observada sobre placas de grafite em contato com o silício líquido (c) dissolução das fibras de carbono. Mas a importante questão de como o ciclo de dissolução e precipitação termina permanece sem resposta [20]. Estas observações, levaram a sugerir que um modelo realistico para SiCLR deva ser um mecanismo hibrido, que agrupe a teoria do mecanismo de difusão, que é consistente com muitos experimentos, e o trincamento observado, induzido por tensão. O crescimento difuso de SiC introduzirá tensão em tração na camada de SiC, como explicado, esta tensão irá rapidamente exceder a resistência a tração do SiC e o filme irá trincar e/ou fragmentar-se. Ocorrerá um rápido estágio de reação devido a exposição de uma nova camada de carbono livre ao silício. Uma nova camada de difusão formará-se e o estágio de difusão controlada seguirá até a tensão expor o carbono livre novamente. Os fragmentos de SiC precipitarão no silício líquido e agirão como um sitio de precipitação/crescimento de mais SiC [20]. Entretanto, este mecanismo é realístico para preformas com grandes tamanhos de poros, com pequenos tamanhos não são comuns.

No estudo da morfologia do carbeto de silício ligado por reação (REFEL®) conduzido por Clarke em 1977 [16] usando Microscopia Eletrônica de Transmissão, descobriu-se que existe uma interface $[011]\beta$ e $[1120]\alpha$ com regiões de empilhamento hexagonal (6H) separadas da região de empilhamento cúbico (3C). Isto sugere que a transformação de fase procede pela propagação de da base de uma célula unitária ao longo de um plano compacto. Uma caracterização guantitativa do REFEL® publicada em 1978 por Sawyer e Page [27], usando MEV no modo de elétrons secundários (com impureza controlada) e contraste de imagens, mostrou que o novo SiC formado é depositado da solução supersaturada de carbono em silício líquido ambos epitaxialmente crescidos sobre grãos de α-SiC (mantendo a mesma seqüência de empilhamento do polítipo alfa) e pela nucleação de β-SiC em outra parte. Uma análise da estrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão não encontrou a presença de grãos tendo estrutura exclusivamente 3C (cúbica). Estes resultados são confirmados pela análise de Difração de Raios X em amostras em forma de barras extrudadas. Grãos de β-SiC muito finos foram observados em chapas prensadas isostaticamente. Entretanto, isto sugeriu que o novo SiC formado poderia ser depositado: sobre o SiC inicial por crescimento epitaxial lateral, crescendo para manter a següência de empilhamento original, sob grafite ou sob ambos; a microestrutura final, entretanto, será governada pela disponibilidade de dois tipos de posições de nucleação e pelas taxas de nucleação e crescimento de cada. Baseado nestas observações, o modelo

de reação modificada foi proposto consistindo de uma frente de reação progressiva anterior à frente de silício líquido infiltrante a uma temperatura mais elevada.

3.6 Propriedades dos Carbetos de Silício.

O carbeto de silício é um material notável, exibindo uma variedade de propriedades úteis de engenharia, resultado de uma variedade de possibilidades estruturais. Ambos SiC ligado por reação e sinterizados são extremamente duros e resistentes. Eles fornecem resistência à abrasão, corrosão, erosão, choque térmico e oxidação. As propriedades típicas dos carbetos de silício (SES, HIP, LR) são dadas na Tabela 2.

Duran di a da da a	SiC ligado por reação			SiC sinterizado	Prensado à quente
Propriedades	REFEL SiCª	Hexoloy- KT ^b	NC-435°	Hexoloy-SA [♭]	SiC ^d
Massa específica (g/cm³)	2,9 a 3,10	3,09	3,00	3,10	3,21
Dureza Knoop (Kg/mm²)	3000	1900	-	3100	3100
Resistência à flexão (MPa)	200 a 525	280	450	460	930
Módulo de Young (GPa)	413	380	365	410	440
Razão de Poisson	0,24 a 0,25	0,22	-	0,14	~0,17
Coeficiente de expansão térmica (x10 ⁶ /℃)	4,3 a 4,6	5,04	-	4,02	4,8
Condutividade térmica à temperatura ambiente (w/mƘ)	-	130	-	126	79

Tabela 2: Propriedades dos Carbetos de Silício.

^a Kennedy (1979); - ^b Carborundum Resistant Materials Co. (1982). - ^c Larsen and Walther (1978), -^d Kamo and Bryzik (1984)

3.6.1 Resistência Mecânica

O carbeto de silício ligado por reação (SiCLR) é um material considerado importante para várias aplicações em cerâmicas estruturais. Watctman [16] apresentou que o material contém uma quantia substancial de Si (p. fusão 1410°C) o qual impõe severas restrições da utilização à alta temperatura na prática. Como observado na Figura 5, a resistência mecânica dos SiCLRs diminui próximo das temperaturas entre 1350 e 1400°C. O silício apresenta temperatura de fusão, propriedades físicas, químicas e deformação, semelhante as dos metais. A distribuição relativa de Si sobre SiC também resulta em diferentes características. Entretanto, o comportamento de deformação de tais materiais a 1300°C é de grande interesse.



Figura 5: Resistência a flexão de α-SiC ligado por reação em função da temperatura [16]. Observação: Os valores de desvio padrão, valores máximos e mínimos não foram fornecidos pelo autor, não possibilitando assim, plotar a barra de erro neste gráfico.

- Módulo de Weibull

Típico em cerâmicas, a distribuição da resistência do carbeto de silício varia enquanto obedece a estatística de Weibull [16]. O módulo de Weibull "m" fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto. Quanto maior é o módulo de Weibull, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica. Em materiais cerâmicos, o modulo de Weibull para baixa dispersão se encontra em torno

de 10 a 15 [28]. Para carbeto de silício sinterizado em estado sólido ou SiCLR o módulo de Weibull varia entre 6 e 15 [16].

- Resistência à Flexão e Módulo de Elasticidade

A maioria dos trabalhos conduzidos próximos à 1987 são baseados em ensaios de flexão de 3 e 4 pontos [16]. Dependendo do tipo de SiC e processamento usados, a resistência à flexão média à temperatura ambiente varia entre 200 a 550 MPa.

Chakrabarti e colaboradores [29], estudaram o papel da fase de Si residual sob o comportamento de preformas comerciais de SiC (diâmetro da partícula entre 0,2 a 26,65 µm) e coque de petróleo onde silício foi infiltrado para obter SiCLR com 16,5 a 42% em volume de Si residual. O comportamento de deflexão sob carga do material infiltrado foi avaliado através de teste de resistência à flexão de 4 pontos, à temperatura ambiente, 1300 e 1370℃. A deflexão a alta temperatura mostrou marcada diferença do comportamento a temperatura ambiente. A 1300 °C, a carga constante (150N), a deflexão aumentou de 0,16 mm para > 0,58 mm com o aumento de Si residual de 16,5 para 42% em volume, no caso de SiCLR preparados com grãos finos. Para materiais com grãos grossos, o aumento foi de 0,11 para 0,24 mm com um aumento de Si de 16,5 para 24% em volume. O comportamento de deflexão a temperatura ambiente foi em sua maioria de natureza elástica. Também foi notado que, nos SiCLRs feitos variando a pressão e composição durante a fabricação, varia a quantidade de Si livre. Os mesmos foram testados à temperatura ambiente, as resistências à flexão (MOR) e resistência à fratura, as quais diminuíram linearmente com o volume percentual de Si livre [29].

Wilhelm e colaboradores [30], estudaram também a influencia do tamanho de partícula do SiC original sobre as propriedades do SiCLR. Os compósitos usaram α -SiC com tamanho de partícula variando de 12,8, 6,4, 4,5 e 3 µm. Foi observado um claro aumento na resistência a flexão com a diminuição do tamanho de partícula. Entretanto, quando o tamanho de partícula foi diminuído de 3 para 0,5 µm, não foi observado aumento na resistência.

Wang e colaboradores [4] avaliaram os efeitos da preforma porosa e o processo de infiltração sobre as propriedades de SiCLR. Foram usadas 5 diferentes preformas porosas de carbono com porosidade na faixa de 35 - 67% e tamanho de poro 0,03 a 2,58 µm e as mesmas foram infiltradas com Silício na forma líquida ou vapor. O melhor resultado foi obtido com infiltração de silício na forma de vapor com a menor escala da preforma porosa de carbono, com densidade de 0,92 g.cm⁻³. O
carbeto de silício formado por reação com resistência à flexão de 630 MPa e densidade de 3,12 g.cm⁻³ e quantidade de Si residual de 8% vol.

Martinez – Fernandez et al. [31] observaram que a temperatura ambiente, sob ensaio de flexão de 4 pontos, o BioSiC (65% p.p de SiC) apresentou resistência mecânica reduzida ($130 \pm 12 a 98 \pm 12$ MPa) comparado ao SiCLR com 88% p.p de SiC ($245 \pm 20 a 168 \pm 30$ MPa).

Scafe et al. [32] compararam os resultados de módulo de elasticidade do SiCLR ER-RS7 (10-18µm) com a dos SiCLR Refel (11 µm e 15%vol. de Si), Silicomp® (100 µm) (%vol. de SiC de 20-25 e 80-85) e Sigri (17 µm e 17%vol. de Si). Os valores de módulo ficaram entre 200 e 370 GPa, pois o percentual de fases na microestrutura resultante é determinante para a propriedade medida.

- Dureza

A dureza Knoop dos carbetos de silício varia de 2500 a 2800 kg/mm², dependendo da porosidade residual de carbeto de silício sinterizado. SiC ligado por reação exibe dureza similar dependendo do comportamento do tamanho de grão de SiC inicial e a fração volumétrica de Si não reagido [16]. CHAKRABARTI e colaboradores [33], avaliaram a microdureza de SiCLR contendo diferentes proporções de Si residual (16,5; 26,0 e 42,5%), variando a carga usada (100 a 2000 g). A microdureza observada diminuiu de 24 GPa para 21GPa, conforme o teor de Si residual aumentou.

- Desgaste

Breznake et al apud Watctman [16] observaram no SiCLR que a diminuição no coeficiente de atrito é acompanhada por uma superfície global mais rugosa do que por uma mais lisa. Não foi possível relatar estas características topográficas da distribuição de Si e SiC na microestrutura.

Kezheng e colaboradores [34] usaram um tribômetro de pino sobre disco em 03 tipos de SiCLR com diferentes tamanhos de partículas (SiC-C – 88 μ m, SiC-F – 45 μ m e SiC-M – 45 e 88 μ m). Os pinos e discos foram feitos da mesma cerâmica de cada teste. Os testes foram conduzidos a 0,45 m/s sob carga de 20 N, umidade relativa de 30 a 50% e distância de deslizamento de 800 m. Os resultados mostraram que a composição SiC-M teve menor coeficiente de atrito e desgaste (~0,3 μ m e 10⁻⁴ Ws/mm³ (Nm)⁻¹) a alta temperatura (600 °C) do que as que foram obtidas com apenas um tamanho de partícula (45 ou 88 μ m) podendo ser atribuído ao sistema de distribuição de tamanho de partículas dentro do material e ao filme fino de SiO₂ formado durante o teste, como o sistema é composto por finas e grossas partículas, sugeriu-se que as partículas maiores dificultam a formação de trincas e as finas dificultam a propagação das mesmas.

- Corrosão

Não foram encontrados estudos sob corrosão aplicados para sede de selos mecânicos, mas é de fundamental importância, visto que, o meio no qual o material é aplicado ser agressivo. A comparação de SiCLR e outros materiais, quando observados em meios ácidos e alcalinos,pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3: Comparação da corrosão de SiC com outros materiais, em líquidos relativamente puros [18], Fonte: Saint Gobain.

Teste ambiente ^a	Temp	Perda de massa corrosiva (mg/cm²/ano) ^b						
Conc. do reagente (%p)	(°C)	Hexoloy SP (sem Si livre)	SiCLR (12% Si)	Carbeto de tungstênio (6% Co)	Óxido de Alumínio (99%)			
98% H ₂ SO ₄	100	1,8	55	>1000	65,0			
50%NAOH	100	2,5	>1000	5,0	75,0			
53% KF	25	< 0,2	7,9	8,0	20,0			
85% H ₃ PO ₄	100	< 0,2	8,8	55,0	>1000			
70% HNO ₃	100	< 0,2	0,5	>1000	6,0			
45% KOH	100	< 0,2	>1000	3,0	60,0			
25% HCI	70	< 0,2	0,5	85,0	72,0			
10% HF plus	-	-	-	-	-			

^a Tempo de teste: 125 à 300 h teste submerso, continuamente agitado

^b Guia de perda de massa corrosiva:

> 1000 mg/cm²/ano – destruído completamente dentro de dias.

100-999 mg/cm²/ano – Não recomendado para serviços acima de um mês.

50-99 mg/cm²/ano - Não recomendado para serviços acima de um ano

10 - 49 mg/cm²/ano – recomendado precaução, baseado nas aplicações específicas

0.3 - 9.9 mg/cm²/ano – recomendado para longos tempos de serviço.

< 0.2 mg/cm²/ano - recomendado para longos tempos de serviço, sem corrosão, funciona como limpeza da superfície.

4 Matérias, Processamento e Métodos de Análise

As etapas necessárias para o desenvolvimento deste estudo compreendem a caracterização das matérias primas, a preparação do corpo poroso, a infiltração e a caracterização das peças infiltradas.

4.1 Matérias-primas Utilizadas

Para o desenvolvimento do carbeto de silício ligado por reação (SiCLR) foram utilizados os pós de carbeto de silício, carbono, coque de petróleo e silício, descriminados na Tabela 4:

Material	Pureza	Fabricante	Função	Origem
α-SiC	98% (*)	Saint Gobain	Carga Inerte	Nacional
α-SiC	99%(*)	Superior Graphite	Carga Inerte	Importado
Carbono nanométrico	-	Degussa	Reagente	Nacional
Coque de petróleo	-	Petrobrás	Reagente	Nacional
Silício	99% (*)	Rima S. A.	Reagente	Nacional
PVA	-	Vetec Química	Ligante	Nacional

Fabela 4 :	Matérias-	primas	utilizadas

*Dado fornecido pelo fabricante.

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

4.2 Composições Químicas Estudadas

A literatura mostra que a formulação de SiCLR é muito diversificada, porém a maioria baseada no emprego de uma matriz de SiC com carbono, sendo que este último é adionado nas mais diferentes formas, enquanto o tamanho de partícula vária para os dois componentes da matriz. Exemplos de formulações são o uso do coque calcinado [35, 63], carbono submicrométrico [9], resina [7, 24], madeira [26, 36, 71],

amido [37], para citar alguns. Nada foi encontrado sobre o emprego de carbono nanométrico.

A seleção das composições químicas foi inicialmente baseada nos registros da literatura, com formulação típica de uma matriz de SiC com carbono, na forma de coque verde de petróleo (coque sem calcinar). Outra formulação estudada empregou o carbono na forma verdadeiramente nanométrica. Nas duas formulações, tanto a que usou o carbono nanométrico como a que usou o coque, o percentual em peso variou de 100% a 10%. Por fim, o efeito do tamanho de partícula e da pureza do SiC da matriz também foram avaliados. As variações no tipo, quantidade, forma e dimensão do carbono tiveram o objetivo de avaliar como estes reagentes influenciariam no processamento do SiCLR. Cabe ressaltar que o coque aqui utilizado não foi calcinado, o que gera elevados teores de voláteis (9 a 13% da massa do coque), e que o emprego de carbono nanométrico até este trabalho não havia sido reportado na literatura. As composições químicas usadas estão na Tabela 5.

		Comp	osicão (%p./p).)	
Código	Carbono Nanométrico- (C _N)	Coque (C _q)	SiC nacional (SiC _{nac})	SiC importado (SiC _{imp})	PVA
28C _N /72SiC _{nac} /PVA	28		72		2
28Cq/72SiCnac/PVA		28	72		2
100C _N	100				
50C _N /50SiC _{nac} /PVA	50		50		2
28C _N /72SiC _{nac} /PVA	28		72		2
10C _N /90SiC _{nac} /PVA	10		90		2
100C _q		100			
50Cq/50SiCnac/PVA		50	50		2
28Cq/72SiC _{nac} /PVA		28	72		2
10Cq/90SiC _{nac} /PVA		10	90		2
50Cq/50SiC _{imp} /PVA		50		50	2

Tabela 5. Composição química e codificação empregadas neste estudo.

O sistema de codificação adotoda foi o seguinte: i) percentual em peso e tipo de carbono usado na matriz (o reagente), ii) percentual em peso e tipo de SiC usado

na matriz (a carga inerte) e iii) tipo de ligante. A soma do reagente + carga inerte sempre será igual a 100%. O código usado para o reagente foi C_N para o carbono namométrico e C_q para o coque de petróleo; para a carga inerte foi Si C_{nac} ou Si C_{imp} para o pó nacional e importado, respectivamente. No caso dos ligantes, usou-se PVA para álcool polivinílico (de polyvynil alcohol³). Estas composições são nominais, pois o processo de moagem introduziu contaminação.

4.3 Processamento do corpo poroso (ou corpo verde)

A preparação do corpo verde compreendeu a homogeneização das misturas, a secagem, desaglomeração e a prensagem. A avaliação das condições de prensagem foi feita através da determinação da densidade geométrica a verde.

4.3.1 Homogenização

As misturas de pós de todas as etapas foram homogeneizadas em frascos de polietileno com capacidade de 1L, Figura 6.



Figura 6. Frasco reagente de polipropileno e esferas de alumina usados na etapa de homogeneização.

A mistura contendo: carbeto de silício, carbono, aditivos, esferas de alumina e água bidestilada (de forma que este conteúdo não ocupasse mais que 50% do volume do frasco) foi levada ao moinho de bolas por 24h. O conteúdo do frasco foi transferido para beckers de vidro, tipo pirex®, coberto com papel alumínio e colocados sobre uma placa aquecedora, com o meio em constante agitação, para evaporaração da água. O processo foi interrompido quando a mistura estava com viscosidade próxima a de

³ Pedimos desculpas ao leitor, porque no Brasil, PVA também é abreviatura reservada ao polivinil acetato.

uma pasta. Em seguida, o Becker foi colocado em uma estufa a 150°C por 12 h para completa secagem. Por fim, os pós foram desaglomerados em grau e foram passados em peneira com abertura ABNT 60. Em seguida, foram prensados.

4.3.2 Prensagem

As composições estudadas foram compactadas a verde utilizando-se prensagem uniaxial. Cerca de 2,0 g de cada amostra foram prensados uniaxialmente em uma prensa hidráulica Carver, mod C, sob uma pressão 30 MPa. Foi utilizado um molde de aço (temperado e revenido), com 15 mm de diâmetro interno para os testes iniciais. Para preparação das placas, foi usado um molde de 58,7x 65,2 x 5 mm, cuja finalidade era a confecção dos corpos de prova para ensaio mecânico de flexão a temperatura ambiente e alta temperatura, em Prensa Hidráulica EVA, tipo 40, N6052, mostrada na Figura 7.



Figura 7. Prensa hidraúlica EVA, usada na confecção das placas

Prensagem Isostática

Após a prensagem uniaxial, os corpos verdes prensados a 30 MPa foram encapsulados a vácuo em luvas de látex e prensados isostaticamente a frio, em uma prensa isostática ABB Autoclave Systems, modelo CIP62330, Figura 8, sob pressão de 172 MPa. O uso de prensagem uniaxial seguida de isostática foi utilizada somente em algumas condições específicas, as quais serão mostradas abaixo. O uso da prensagem isostática, foi observar o efeito da compactação na infiltração.



Figura 8. Prensa isostática ABB Autoclave Systems.

4.4 Infiltração

Para infiltração de silício líquido nos corpos porosos dos sistemas estudados foi utilizado o forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces, modelo 45-6x9-G-G-D6A3-A-25 (Centorr Vacuum Industries) com resistência e cadinhos de grafite e temperatura controlada por termopar (Tipo "C" W5%Re/W26%Re), do Laboratório I-235, PEMM-COPPE/UFRJ, mostrado na Figura 9.



Figura 9. Forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces (Centorr Vacuum Industries).

No início do estudo, usou-se cadinhos de gratife de alta densidade com 17 mm de diâmetro e 30 mm de altura (internos) e pastilhas de 15 mm de diâmetro e 8 mm de

altura. Esta relação entre o diâmetro, a altura e a massa de silício não se mostrou promissora por problemas ligados ao processamento e a própria união entre os cadinhos. Em seguinda, as dimensões do cadinho (mesmo material) foram alteradas para 95 mm de diâmetro por 35 mm de altura (internos) e, desta forma, o processamento se mostrou de melhor qualidade.

Os corpos de prova antes de serem levados ao forno eram colocados em cadinhos de grafite e, posteriormente, tampados com uma folha de grafite (Tipo PAPYEX I-980, Carbono Lorena), cuja finalidade era a de diminuir a perda de silício evaporado durante a infiltração. No fundo do cadinho de grafite, colocou-se o silício na forma de grânulos e, sobre este, os corpos porosos (máximo de 10), como mostrado na Figura 10. No máximo, quatro cadinhos foram empilhados e intercalados com folhas de grafite para serem levados ao forno. Quando corpos de prova com geometria de placas foram infiltradas, somente uma placa por cadinho podia ser colocada, em função das dimensões da mesma (58,7x 65,2 x 5 mm).





O resfriamento pós infiltração foi feito de forma controlada, para minimizar tensões causadas pela expansão do silício durante o resfriamento, devido à diferença de coeficiente de expansão térmico entre os materiais presentes.

4.5 Condições de Estudo.

No texto anterior foram apresentadas composições químicas e a metodologia de processamento de uma forma geral. Todavia, não foi explicitada a relação entre as composições químicas e suas respectivas condições de processamento. Estas combinações serão devidamente relacionadas e descriminadas. Ao todo, 4 condições de estudos foram feitas, quais sejam:

Estudo dos tipos de reagentes e da pressão de compactação na microestrutura:

Os reagentes usados possuem tamanhos de partículas muito diferentes, o que resultará em varição da densidade dos corpos porosos e, também, na velocidade de reação durante a infiltração [20, 69]. Já o efeito da pressão de compactação do corpo poroso está relacionado ao tamanho crítico dos poros para que a infiltração do silício possa ocorrer, sendo necessário que os mesmos sejam interconectados [10, 71, 38]. Também foi avaliado o efeito da temperatura e da pressão parcial de argônio, pois estas têm influência na temperatura de fusão, viscosidade e evaporação do silício [20,68].

Para dar início a este trabalho, escolheu-se seguir o que estava bem definido na literatura no que tocava a obteção de carbeto de silício ligado por reação. De acordo com Popper [6], a faixa ótima de carbono na matriz SiC/C encontrava-se em torno de 28% p.p, e a densidade na faixa de 30 a 50% [39,40]. Dois tipos de precursores de carbono foram utilizados (carbono nanométrico e coque de petróleo) e o SiC nacional como carga inerte.

As condições estudadas encontram-se na

Tabela 6. Nesta, as condições de prensagem foram acrescentadas ao final da codificação da composição química.

	Composicão (%p.p.)						
Código	Carbono Nanométrico- (C _N)	Coque (C _q)	SiC nacional (SiC _{nac})	PVA*	Pressão (MPa) (U + I)		
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/10	28	-	72	2	10		
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/20	28	-	72	2	20		
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30	28	-	72	2	30		
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30+172	28	-	72	2	30 + 172		
28Cq/72SiCnac/PVA/10	-	28	72	2	10		
28Cq/72SiCnac/PVA/20	-	28	72	2	20		
28Cq/72SiCnac/PVA/30	-	28	72	2	30		
28Cq/72SiCnac/PVA/30+172	-	28	72	2	30 + 172		

Tabela 6: Condições estudadas e nomenclatura das amostras.

* Os percentual de PVA adicionado foi de 2% da massa total.

O primeiro número representa a pressão uniaxial e o segundo a pressão sido isostática. caso esta tenha aplicada. Desta forma, а coficação 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/10 significa que o corpo poroso tem a composição química de 28% p.p de carbono nanométrico, 72 % p.p. de SiC nacional, PVA como ligante e foi prensado uniaxialmente com 10 MPa. Já a colocação 28Co/72SiCnac/PVA/30+172 mostra que o corpo poroso tem a composição química de 28% p.p de coque, 72 % p.p de SiC nacional, PVA como ligante e foi prensado uniaxialmente com 30 MPa e, em seguinda, foi prensado isostaticamente com 172 MPa.

А

Tabela 6 mostra que as variações ocorreram no tipo de carbono e nas pressões de compactação, pois se queria avaliar como os reagentes e as condições de prensagem influenciariam na infiltração, densidade e microestrutura final.

Todas as condições contidas na

Tabela 6 sofreram o ciclo de infiltração mostrado na Figura 11.



Figura 11: Ciclo térmico de processamento aplicado as composições químicas mostradas na Tabela 6.

O patamar de 450 °C teve o ojetivo de eleminar o li gante, o patamar a 1400 °C e vácuo foi para fundir o silício, enquanto o patamar de 1600 °C (30 min) e vácuo visava à infiltração, com respectiva reação. Foram realizadas 4 corridas, com 1 corpo de prova de cada condição por corrida, totalizando 32 corpos. Foi observada em todas as amostras uma densidade baixa e isto foi atribuído ao excesso de volatilização causado pelas condições do patamar de infiltração. A quantidade de silício adotada e necessária para infiltrar e densificar o composto formado foi de 4 vezes a quantidade estequiométrica Si:C. Importante ressaltar que após a infiltração, o silício líquido estabelecia uma ligação entre o cadinho e corpo infiltrado. Por isso, todos os corpos

26

de prova infiltrados tiveram que retornar ao forno, sob mesmas condições de processamento, para eliminar o silício excedente e, desta forma, pudessem ser retirados livremente do cadinho. Fica então, a importante observação que os dados obtidos são referentes a um duplo processamento do material.

Foi inserido no forno 1 corpo de prova de cada uma das 8 condições da Tabela 6, num total de 4 corridas, totalizando 32 corpos.

Estudo da pressão parcial de argônio na infiltração do corpo poroso:

As condições de infiltração são bastante sensíveis à pressão total, pois se o silício for fundido rapidamente ele reagirá rapidamente com o C da preforma porosa havendo um aumento de volume na reação do Si com o C, haverá uma tendência ao fechamento (chocking off) dos poros das preformas, impedindo a propagação da reação até o interior das preformas porosas. Este estudo teve a finalidade de verificar em qual pressão parcial de argônio o silício fundiria para uma temperatura inferior a 1410 °C, que é sua temperatura de fusão a 1 atm. Desta forma, acredita-se que a viscosidade seria baixa o suficiente para infiltrar e não causaria "explosões" de bolhas no líquido.

A condição selecionada foi a 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30, os parâmetros de processo estão mostrados na Tabela 7 e o ciclo térmico está mostrado na Figura 12. Observa-se que para a pressão de 250 a 500 Torr não houve fusão total do silício e, por isso, a infiltração foi nula. Para as demais pressões estudadas, houve fusão total e a infiltração foi praticamente idêntica para todos. Desta forma, foi escolhida a pressão parcial de 1200 a 1800 mTorr para os demais ciclos de processamento. A quantidade de silício adotada e necessária para infiltrar e densificar o composto formado foi de 4 vezes a quantidade estequiométrica Si:C. Para cada condição estudada, 5 corpos de prova foram levados para infiltração.

Temperatura do patamar de Infiltração (⁰ C)	Pressão parcial de argônio no patamar de Infiltração	Espessura de infiltração (mm)
1400 (30min)	250 a 500 Torr	0
1400 (30min)	Parcial – 1200 a 1800 mTorr	0,5
1400 (30min)	Parcial – 400 a 900 mTorr	0,5
1400 (30min)	Parcial – 60 a 260 mTorr	0,5



Figura 12. Ciclo térmico de processamento para avaliar a pressão de infiltração.

Estudo da quantidade e dos tipos de reagentes na microestrutura:

A quantidade e o tipo de carbono têm influência na reação de formação do carbeto de silício gerado durante a infiltração, objetivo principal desta fase. Aqui, a pressão de compactação foi igual para todas as condições, mas a estrutura dos poros e a densidade variaram em função do tipo e da proprorçao SiC/C utilizadas. As composições químicas e a pressão de compactação estão mostradas na Tabela 8.

	Composicão (%p.p.)						
Código	Carbono Nanométrico- (C _N)	Coque (C _q)	SiC nacional (SiC _{nac})	PVA*	Pressão de compactação (MPa)		
100C _N /0SiCnac/ 30	100	-	0	0	30		
50C _N /50SiC _{nac} /PVA/30	50	-	50	2	30		
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30	28	-	72	2	30		
10C _N /90SiC _{nac} /PVA/30	10	-	90	2	30		
100C _q /0SiCimp/30	-	100	0	0	30		
50Cq/50SiCnac/PVA/30	-	50	50	2	30		
28Cq/72SiCnac/PVA/30	-	28	72	2	30		
10Cq/90SiC _{nac} /PVA/30	-	10	90	2	30		

Tabela 8. Condições estudadas e nomenclatura das amostras.

* Os percentual de PVA adicionado foi de 2% da massa total.

O ciclo térmico pode ser observado na Figura 13. Tal como no ciclo anterior, o patamar de 450°C teve o objetivo de eleminar o ligante, o patamar a 1400°C e vácuo foi para fundir o silício, enquanto o patamar de 1550°C (30min) e vácuo possibilitava a infiltração, com respectiva reação. O uso da temperatura de 1550°C foi uma tentativa de reduzir a volatilização observada a 1600°C. A qu antidade de silício adotada e necessária para infiltrar e densificar o composto formado foi de 4 vezes a quantidade estequiométrica Si:C. Todos os corpos de prova infiltrados tiveram que retornar ao forno (pastilhas e placas), sob mesmas condições de processamento, para eliminar o silício excedente e, desta forma, pudessem ser retirados livremente do cadinho. Foram levados ao forno 05 corpos de prova (pastilhas) e 04 placas por composição estudada.



Figura 13. Ciclo térmico de processamento.

Estudo do tamanho de partícula e da pureza da carga inerte na microestrutura:

O objetivo foi estudar a natureza da carga inerte utilizada. Para isso, comparouse o pó de SiC importado (pureza superior a 99% e $d_{50} = 0,6 \mu$ m) com o pó nacional (pureza de 98% e d50 = 70 μ m), a composição química e condições estudadas estão na Tabela 9. O ciclo térmico está mostrado na Figura 14, com o patamar a 1550°C por 30 min e pressão parcial de argônio de -1200 a -1800 mTorr. As placas fabricadas com o SiC nacional quase não densificaram (explodiram durante a infiltração), razão pela qual não foram avaliadas. A quantidade de silício adotada e necessária para infiltrar e densificar o composto formado foi de 4 vezes a quantidade estequiométrica Si:C. Todos os corpos de prova infiltrados tiveram que retornar ao forno, sob mesmas condições de processamento, para eliminar o silício excedente e, desta forma, pudessem ser retirados livremente do cadinho. Quatro placas foram levadas ao forno para infiltração.

	Composição (% em peso)						
Código	Coque (C _q)	SiC nacional (SiC _{nac})	SiC importadol (SiC _{imp})	PVA*	Pressão (MPa)		
50Cq/50SiCnac/PVA/30	50	50		2	30		

Tabela 9. Condições estudadas e nomenclatura das amostras

^{*} Os percentual de PVA adicionado foi de 2% da massa total.



Figura 14. Ciclo térmico de processamento.

4.6 Métodos de Análises

Para caracterização das matérias-primas, bem como do material infiltrado (SiCLR formado) foram adotadas técnicas para avaliação química, fisíca e mecânica, .conforme mostrado na Figura 15; enquanto para os material infiltrado, as técnicas físicas, químicas e mecânicas que encontram-se na Figura 16. E todos os procedimentos adotados para estas técnicas foram descritos abaixo.



Figura 15. Representação esquemética das técnicas utilizadas para caracterização química e física das matérias primas utilizadas neste trabalho.



Figura 16. Representação esquemática das técnicas utilizadas para caracterização química e física e mecânica do material obtido pós infiltração, (SiCLR formado).

4.6.1 Composição Química

Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos pós de SiC_{nac}. e Silício foram identificadas através de análise semiquantitativa em espectrômetros de Fluorescência de Raios X, utilizando o equipamento PW 2400, Philips, Núcleo de Catálise (NUCAT) – PEQ/COPPE/UFRJ. A FRX é uma técnica rápida e fácil para identificar e quantificar a composição elementar de pós e corpos metálicos e cerâmicos, porém, não é capaz de

identificar todos os elementos, principalmente aqueles com número atômico menor ou igual a 5. Todavia, ela não pode distinguir o que é uma argila mineral (alumino silicato hidratado) de uma mistura de silica e alumina pura, pois só quantifica os elementos. Por esta razão, não foi possível separar a SiO₂ do SiC. Consequentemente, ela foi complementada por espectroscopia de fotoelétrons XPS. As amostras foram prensadas com cera Wax e a seguir os elementos foram analisados com cristais LiF 200 e PET sob voltagem de 50keV com 50 mA.

Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios – X (XPS)

As amostras de SiC nacional e importado foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por feixe de raios X visando quantificar ou distinguir a camada superficial de SiO₂ presente. As amostras foram fixadas ao porta-amostras com o uso de fita dupla face, onde se polvilhou homogeneamente a superfície da fita procurando o seu recobrimento por completo. As análises foram feitas com feixe de raios X produzidos a partir de um anodo de Mg, cuja linha mais intensa é a Kalpha (1256,6eV) com uma corrente de emissão de 10mA e tensão de 14kV. O ângulo de ejeção dos elétrons foi o de 90 graus em relação à superfície. A pressão na câmara de análises durante as medidas foi sempre menor que 9x10⁻⁹mbar

Em todas as amostras foi realizado um espectro exploratório varrendo em energias de 0-1100eV e energia de passagem de 50eV. A partir deste espectro exploratório, se fez a quantificação dos elementos presentes nas amostras e a identificação de contaminantes. Após este espectro exploratório, foi feito um espectro com alta resolução nas regiões relativas ao carbono 1s, ao oxigênio 1s e ao silício 2p, todos com energia de passagem fixa em 20eV. A partir destes espectros identificamos a presença de carbeto de silício e óxido de silício nas amostras.

Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS).

O pó de coque foi analisado qualitativamente por EDS, devido a fluorescência de raios X disponível, não apresentar padrão para quantificação do mesmo. Dessa maneira, para análise em EDS, o pó de coque utilizado foi disperso em acetona utilizando para tanto um vibrador ultra-sônico por um tempo de 10 minutos. Uma gotícula de cada suspensão foi colocada em suportes individuais de maneira que todo o suporte estivesse coberto com o pó, com aspecto semelhante a um filme.

As amostras infiltradas tiveram sua composição química investigada qualitativamente, concomitante a análise da microestrutura.

4.6.2 Composição das Fases Cristalinas

A identificação qualitativa das fases cristalinas para as matérias – primas e material infiltrado foram realizadas 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).

Para as amostras obtidas pós infiltração foram cortados discos de 2,0 mm de espessura. Utilizou-se para tal uma máquina Isomet Buehler 4000, com velocidade da corte igual a 3000 rotações por minuto sob uma taxa de avanço de 1,2 mm/min. A camada de corte do disco utilizado é recoberta com diamante de granulometria fina, sendo assim, as superfícies dos discos mantêm-se planas, sem curvaturas, não causando efeito de rugosidade para a análise de difração de raios X.

Assim, medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando-se um Sistema Gerador/Difratômetro X'Pert PRO (Philips, Panalytical) do Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), (radiação CuKα-1,5418 Å, 30kV/15mA). A varredura foi de 20 de 10° a 100°, num passo de 0,05° e um segundo por passo.

A quantificação de cada fase presente para ambas foi feito através do refinamento pelo método de Rietveld que baseia-se na simulação de um espectro digital de DRX a partir dos dados cristaloquímicos da totalidade das fases cristalinas contidas na amostra. Este espectro calculado é então subtraído do espectro observado, sendo a diferença entre os dois minimizada através da adequação nos parâmetros da estrutura cristalinas dos compostos e nas funções que descrevem o formato dos picos. O software utilizado neste trabalho baseia-se em parâmetros fundamentais, um avanço em relação ao método tradicional de mínimos quadrados [41]. O software utilizado foi o Topas version Academic 3.1.

Para a identificação das fases cristalinas do material infiltrado também foi usada paralelamente a difração de raios X e o refinamento pelo método de Rietveld, a Espectroscopia Raman.

Para esta técnica o equipamento usado foi o Dilor XY800 Raman Microprobe System, resolução espacial de aproximadamente 2 µm e profundidade 5 µm, no ORNL, EUA. Foram coletados 101 espectros ao longo de uma linha de 100 µm de comprimento, assim cada espectro foi espaçado por 1 µm e com "*spotsize*" de 1 µm.

As amostras usadas foram as mesmas preparadas para o teste de nanoindentação, porém, tomou-se cuidado ao escolher a região não indentada para análise.

4.6.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica permite determinar o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas em um dado sistema. Neste trabalho foi utilizado o equipamento Malvern Mastersizer Micro "Plus", MAF 5001 do NUCAT e também o Mastersizer Hydro 2000SM do Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM) -Coordenação de Análises Minerais – COAM - Setor de Caracterização Tecnológica – SCT. Este equipamento baseia-se no princípio de difração da luz por uma partícula, Malvern Zetasize Nano, laboratório I-235, PEMM, COPPE-UFRJ. Para medida, utiliza-se água como meio de dispersão e a quantidade de pó adicionada é a necessária para que o item "obscuração", medido pelo aparelho, fique entre 20 e 30%. Usou-se como dispersante pirofosfato de sódio. Como meio de dispersão utilizou-se também álcool isopropílico, acetona e tolueno.

Foram realizadas medidas de distribuição granulométrica do carbeto de silício nacional e importado, carbono nanométrico e coque. As análises do carbono nanométrico e coque foram comprometidas pela aglomeração dos mesmos. Como o sílicio é usado na forma fundida esta análise não se fez necessária.

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

Para a medição da área superficial das partículas dos pós, foi utilizado o equipamento ASAP 2000, Micrometrics do Núcleo de catálise – NUCAT – PEQ/COPPE-UFRJ e do Instituto de Engenharia Nuclear - IEN. A análise baseia-se na adsorção de gás nitrogênio por um material, e então é feita a relação entre o volume de gás adsorvido e o volume de gás que foi injetado.

O tubo de análise deve ser cuidadosamente limpo, seco e pesado. A seguir pesa-se a amostra que é transferida para o tubo de análise. Então, deixa-se estabelecer o vácuo e assim que o vácuo estiver estabelecido deve-se começar o aquecimento para eliminação de gases adsorvidos na superfície das partículas e eliminar umidade superficial que também impediriam a adsorção do nitrogênio. Após o término do aquecimento, pesa-se novamente o tubo de análise para se obter a massa real de amostra, agora livre de impurezas e umidade. Inicia-se então a análise. A equação para calcular a área superficial específica do volume da monocamada de nitrogênio foi mostrado por Webb e Orr na Equação 1.

$$s(m^{2} / g) = \frac{4.35V_{m}(cm^{3}CNTP)}{m(g)}$$
(1)

35

(1)

Onde: s= área superficial específica em m²/g, Vm= volume da monocamada adsorvida de N₂, m= massa da amostra do pó.

4.6.5 Observação da Microestrutura

A microestrutura dos pós foi observada mediante o uso de um Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM-6460LV acoplado com o Espectrômetro de Energia Dispersiva por Raios X EDS - EDX Noran System SIX, Modelo 200 do laboratório F-203 de Microscopia Eletrônica e do Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais (PEMM, COPPE- UFRJ).

Para observação microestrutural das peças infiltradas utilizou-se a superfície dos discos cortados para análise de difração de raios X. As amostras foram polidas com pasta de diamante de granulometria de 9, 6, 3 e 1 µm. Nestas amostras não houve necessidade de metalização uma vez que o carbeto de silício sinterizado é material condutor. As imagens foram obtidas por elétrons retroespalhados a fim de verificar identificar a presença de fases no material.

Para obtenção do espectro utiliza-se a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para selecionar as áreas ou pontos de análise, também foi utilizado o modelo HITACHI S-3400N, EDAX-GENESIS do MAUC – Material Analysis User Center, HTML (High Temperature Material Laboratory – Materials Science, ORNL-USA

4.6.6 Medidas de Densidade dos Pós

A densidade dos pós foi determinada utilizando-se o picnômetro ACCUPYC 1330 Micromeritics. A densidade por picnômetro baseia-se na determinação da densidade aparente de sólidos por meio da medição direta da massa e indireta do volume do sólido em um meio líquido. Os pós são secos a 120 °C por cerca de 3 h, resfriados em dessecador e então colocados na câmara de análise. Foram utilizados os equipamentos do Grupo de Materiais Especiais, Laboratório de Caracterização Física do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPQM) e do Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM) - Coordenação de Análises Minerais – COAM - Setor de Caracterização Tecnológica – SCT

4.6.7 Caracterização do corpo verde – Densidade Geométrica

Após compactação, determinou-se a densidade dos corpos verdes utilizando a técnica de medida de densidade geométrica. Mede-se a massa da amostra em balança analítica e com o auxílio de um paquímetro mede-se o diâmetro e a altura de

cada amostra. A seguir calcula-se a densidade através da relação entre massa e volume, seguindo-se a equação (2):

$$\rho_{g} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{\pi . \phi^{2}}{4} . h}$$
(2)

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

4.6.8 Determinação da Densidade Aparente

As amostras infiltradas tiveram sua densidade determinada utilizando-se o método de Arquimedes. Este método é um dos mais simples para determinar a densidade de um material, baseando-se no volume de líquido deslocado por um corpo sólido quando imerso em um líquido. As amostras são pesadas ainda secas, a seguir são imersas em água destilada, fervidas por 1 h e a seguir realiza-se a pesagem da amostra fervida, chamada de massa imersa, pois a pesagem realiza-se com a amostra imersa na água, sobre uma tela metálica. Após a retirada do excesso de água da superfície da amostra, realiza-se novamente a pesagem da amostra, chamada agora de massa úmida. A densidade aparente *Da* é obtida pela equação (3):

$$D_a = \frac{M_s}{M_U - M_I} \cdot \rho_{H_2 O}$$
(3)

Onde: *Ms* corresponde à massa da amostra seca, *Mu* corresponde à massa da amostra úmida, *Mi* corresponde à massa da amostra imersa e finalmente, corresponde à densidade da água na temperatura de trabalho. Foi utilizada uma balança GEHAKA, mod., equipada com dispositivos apropriados para determinação de densidade.

4.6.9 Ensaio de Módulo de Elasticidade pela técnica de pulso.

A inclinação da região linear da curva de tensão-deformação é o Módulo de Elasticidade e Módulo de Cisalhamento. Este módulo é também uma medida da rigidez do material.

A verificação do Módulo de Elasticidade de um material pode ser feita por técnicas estáticas, que são: através de medida direta de tensão e deformação, durante testes mecânicos (flexão, tração, compressão, etc) (o módulo pode ser determinado da inclinação da região linear da curva tensão x deformação (usando extensômetro)) e nanoindentação; e técnicas dinâmicas: ressonância (sônica e ultrassônica) e métodos de pulso [42]. O módulo de elasticidade das placas foi obtido através da técnica de pulso que são geralmente baseadas na medida do tempo de trânsito; que é o tempo gasto por um pulso ultrassônico para atravessar a amostra do transdutor ao receptor. Conhecendo as dimensões e densidade da amostra, e o tempo de trânsito das ondas ultrassônicas longitudinais e transversais, é possível calcular o módulo de elasticidade e cisalhamento do material. O ensaio por ultra-som é um método não destrutivo e foi baseado na norma ASTM C1259-98 [43]

O equipamento utilizado neste trabalho foi um 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 freqüência de 5 MHz para a medição da velocidade longitudinal do Laboratório I – 243, LABOEND – Laboratório de Ensaios Não- Destrutivos, PEMM/COPPE- UFRJ.

O transdutor utilizado para a medição de cada velocidade foi único, pois foi feita a técnica do pulso-eco. Nesta técnica o transdutor emite os pulsos de energia sônica, que são introduzidos no material em intervalos regulares de tempo, através do acoplante. Quando os pulsos encontram uma superfície refletora, toda a energia ou parte dela é refletida e retorna ao transdutor, que converte as vibrações em energia elétrica e a transforma em sinal na tela do aparelho. Tanto a quantidade de energia refletida quanto o tempo decorrido entre a transmissão do pulso inicial e a recepção foram medidos pelo equipamento. O método pulso-eco é o mais utilizado, por ser de aplicação simples, exigindo poucos dispositivos ou equipamentos e requer o acesso a apenas uma das superfícies. Foi feita a calibração do equipamento no início de cada série de ensaios.

As placas de SiCLR apresentavam espessura média em torno de 5 a 8 mm, a partir da média de oito pontos diferentes. Após a calibração, aplicou-se uma fina camada de gel (mel) à face do transdutor como material de interface.

Foi feita a leitura do tempo (t) em microssegundos, necessário para que a onda ultra-sônica atravessasse a placa cerâmica e retornasse ao transdutor. Sendo assim, os valores do tempo obtidos foram divididos por dois. A partir do tempo de propagação da onda e do comprimento do trecho percorrido (espessura da placa), calculou-se a velocidade de propagação da onda.

38

As velocidades obtidas foram as velocidades transversal (cisalhamento) e a longitudinal, dependendo da localização em que se posicionou o transdutor na placa.

O Módulo de Elasticidade (E) e o Módulo de Rigidez (G) foram calculados a partir da relação entre densidade, coeficiente de Poisson e velocidade de propagação das ondas ultra-sonoras. A equação 4 foi utilizada para calcular o coeficiente de Poisson e as equações 5 e 6 para os cálculos dos Módulos de Elasticidade e de Rigidez, respectivamente.

$$\mu = 1-2 (vt \div vI) 2 / 2 - 2 (vt \div vI) 2$$
(4)

$$E = vI 2\rho (1+\mu) (1-2\mu) / (1-\mu)$$
(5)

$$G = vt 2\rho \tag{6}$$

Onde:

vl = velocidade de propagação da onda longitudinal (m/seg)

vt = velocidade de propagação da onda transversal (m/seg)

E = Módulo de Elasticidade (GPa)

G = Módulo de Rigidez (GPa)

 μ = Coeficiente de Poisson

 ρ = massa específica geométrica (kg/m³)

4.6.10 Ensaio de Módulo de Elasticidade à temperatura ambiente através de Espectroscopia de Ressonância Ultra-sônica (RUS).

O módulo de elasticidade do material foi obtido através de espectroscopia de ressonância ultra-sônica, esta técnica que pode ser usada para determinar as constantes elásticas de sólidos. A técnica é baseada em obter um espectro ressonante (Figura 17), de uma ressonância mecânica em uma amostra de dimensões, forma e massa conhecidas. É bem conhecido, que a frequência das ressonâncias mecânicas de um objeto sólido, livremente suspenso, é uma solução especial para a equação de movimento, a qual depende da densidade, módulo elástico e forma do objeto. Estas soluções determinam todas possíveis freqüências tais quais envolveriam um objeto. Um transdutor (transmissão) é usado para gerar uma onda elástica de amplitude constante e frequência variada, enquanto que outros dois transdutores (receptores) são usados para detectar a ressonância, os mesmos podem ser observados na



Figura 18. O espectro obtido não pode ser diretamente deconvoluído para deduzir as constantes elásticas. Desta forma, um espectro aproximado é calculado das conhecidas dimensões, densidade e "supostas" constantes elásticas estimadas. As freqüências ressonantes foram medidas em um equipamento da Quasar Instruments Inc, do HTML /ORNL, TN, EUA, e adquiridas em um software de aquisição ressonante (RUSpec).



Figura 17. Espectro das freqüências ressonantes adquiridas pelo RUSpec.



Figura 18. O sistema Ruspec, mostrando o transdutor (transmissor e receptor) a) temperatura ambiente e b alta temperatura.

No software Rpmodel V2.68b entrou-se com a constante elástica estimada, as dimensões e peso, medidos, as ressonâncias calculadas e ordem polinomial (6 a 12), conforme mostrado na Figura 19. Desta maneira, foi possível obter as freqüências ressonantes calculadas. Para este ensaio foi usado uma amostra em forma de paralepípedo de 14,99 x 10,00 x 4.92 mm de comprimento, largura e espessura respectivamente, e massa 2,183 g. Como mostrado Figura 20 ao lado das frequências calculadas são adicionadas as freqüências ressonantes medidas pelo Quasar Instruments observadas na Figura 17.

🐳 RPMa	del v2.68b									×
Proble	m Definition and/or Se RPModel CODE: Ela	stic Modu	Calculate I li & Control	Besonance I S	al Enter	/Edit Mode Fre	n's I r	Then Saved ∆nalu	eie	ок
	Title Typ	pe Descripti	on Here						ОК	ו ור
Re: Re:	# Free Moduli	2	2 (isotropic)	3 (cubic)	5 (hexagonal)	6(tetragonal)	9 (orthorhon	nbic)	Cancel	
Nu	c11 c	-22	c33	c23	c13	c12	c44	c55	c66	
Po. Mai	360.91 27	70.47	270.47	270.47	77.79	77.79	119.75	77.79	77.79	
Coi				All Elastic	c Constants in Gi	iga Pascals (GF	Pa)			
Ne:	# of Modes to calculate (>5)	90					Pa	rallelipiped Dimens	ions (cm)	
	Convergence [1					length (x)	width (y)	height (z)	-
	Rate (0.5 to 1.0)	'				l).1499	0.1004	0.0492	
	🔽 Fit Dimensions	s				Pa	rallelipiped M	ass Paralle	lipiped Density	
	Polynomial Order	12				21	(grams)	2948 1	175191	
	(0+12)					tab tr	oo or click on r	new field to undate	densitu or mass	
,						(30)(S OF CHECK OFFT	iom noid to update	density of mass.	2003
	10.01				Clear	Pri	int	(505	i) 247-9660	0.01

Figura 19. Cálculo das freqüências ressonantes pelo software Rpmodel v2.68b.



Figura 20.Etapa onde as freqüências ressonantes medidas e o fator peso são inseridos no programa de cáculo.

Desta forma, permite o software de cálculo executar a rotina adequada e obter o módulo elástico e cisalhante. Como ocasionalmente, a localização dos picos ressonantes é incerta (isto é, baixa amplitude), é sugerido pelo fabricante que o fator peso deve ser adicionado.

Após serem colocadas todas as freqüências medidas, o módulo foi calculado. Normalmente, é necessário um mínimo de 20 ressonâncias para melhor precisão, todavia, estes números sofrem alterações em função do próprio material. O erro reflete a frequência adequada em percentual e este está em torno de aproximadamente 0,5%. O módulo elástico é calculado das constantes elásticas, as demais propriedades elásticas são obtidas de relações algébricas.

Neste estudo foram usados os 90 primeiros picos de ressonância assumindo isotropia elástica. Duas medidas independentes foram feitas para a amostra na faixa de 0 a 200 kHz de frequência, com 0,03 kHz de resolução de frequência.

4.6.11 Dureza Instrumentada (H) e Módulo de Elasticidade (E).

O ensaio é baseado na resistência que o material oferece à penetração de uma ponta de diamante (indentador Bercovick) sob uma máxima profundidade ou carga, que é posteriormente removida. A carga aplicada para fazer a indentação é monitorada e registrada continuamente em função do deslocamento. Uma curva carga X deslocamento, dureza e módulo de elasticidade podem ser analisado usando o método de Oliver and Pharr [44, 45, 46]. Uma vez determinada a área de contato, a dureza é estimada pela equação 7.

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A} \tag{7}$$

O modulo de elasticidade do material determinado por indentação instrumentada pode ser calculado pela equação 8 [46]:

$$E_{OP} = \frac{1 - \nu^2}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}\right)}$$
(8)

onde, Er é o modulo elástico reduzido, E_i e v_i são o módulo elástico do indentador e o Coeficiente de Poisson, respectivamente, e EOP e v são o módulo elástico e o Coeficiente de Poisson do material, respectivamente. Baseado nas relações desenvolvidas por SNEDDON e colaboradores [46, 47], foi obtida uma expressão para o módulo elástico reduzido, equação 9.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \tag{9}$$

onde S = (dP/dh) é a rigidez obtida experimentalmente pela curvatura inicial da curva de descarregamento e β é uma constante dependente da geometria do indentador, sendo igual a 1,034 para uma geometria triangular [46]. O ensaio de dureza e módulo de elasticidade foram realizados sob os seguintes parâmentros: profundidade máxima 1000 nm, e taxas de carregamento e descarregamento de 0,05 mN.s⁻¹, a temperatura ambiente, usando um Nanoindentador Mod. XP da MTS Nano Instruments, instalado no ORNL (TN, EUA). Os corpos de prova foram montados em epóxi, metalograficamente polidos, com etapa final de polimento fino usando pasta de diamante de 0,25 µm. Em cada amostra foi feita uma matriz (5x10), num total de 50 indentações por amostra, distanciadas de 20 µm entre si. Para cada indentação foram realizados 10 carregamentos.

As impressões (indentações) obtidas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura HITACHI S-3400N, EDAX-GENESIS do MAUC (Material

Analysis User Center), HTML (High Temperature Material Laboratory) – Materials Science, ORNL-EUA.

4.6.12 Ensaio de Microdureza Vickers

O ensaio de Microdureza Vickers foi baseado na resistência que o material ofereceu à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° (indentador). Nos ensaios aqui realiz ados a carga aplicada foi de 500 gramas força (500 Kgf), por 30 segundos para cada impressão (indentação).

O equipamento utilizado para a medição da Microdureza Vickers foi um Durômetro Shimadzu, Modelo HSV-30 – Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES). A norma utilizada foi ASTM E384-89 [48]. Os corpos de provas medidos foram em formato de disco cerâmico (Φ 15 mm e 6 mm de altura), um de cada composição. Foram realizadas 30 indentações em cada amostra.

Os corpos de prova foram metalograficamente polidos. As impressões (indentações) obtidas foram observadas em microscópio óptico no próprio durômetro e posteriormente observados em MEV.

O valor da Microdureza Vickers (HV) foi então calculado através da equação 10.

$$HV = F/A = 1,8544 F/d^2$$
 (10)

Considerando-se que o ângulo entre as faces opostas do diamante é de 136°. Onde;

HV = Microdureza Vickers

F = Força aplicada (kgf).

A = Area da impressão produzida (mm²).

d = comprimento das diagonais (mm).

4.6.13 Avaliação da Resistência Mecânica à Flexão a Temperatura Ambiente e a Alta Temperatura.

A norma usada para avaliar a resistência mecânica à flexão a temperatura ambiente foi ASTM C 1161 – 02c [49], Método de Teste Padrão para Resistência Mecânica a Flexão de Cerâmicas Avançadas a Temperatura Ambiente, e ASTM C 1211 Método de Teste Padrão para Resistência Mecânica a Flexão de Cerâmicas Avançadas a Alta Temperatura Ambiente [50].

As amostras, para medição da resistência mecânica à flexão, foram preparados pela Bomas Machine Specialties, Inc. nos EUA. A tolerância dimensional aceita para

seção transversal foi \pm 0,13 mm. E as dimensões para os corpos de prova foram de 50x4x3 mm de comprimento, largura e altura, respectivamente.

Cerca de 8 corpos de prova foram submetidos a ensaio. Cabe ressaltar que o número recomendado são 10 CP's para obtenção da média aritmética, conforme estabelecido na ASTM C 1161 e um mínimo de 30 CP's para estimativa da distribuição da resistência mecânica (por exemplo, módulo de Weibull). Esse número reduzido de CP's ensaiados se deve à quantidade limitada de matérias-primas processadas e longos tempos envolvidos na usinagem.

Os corpos de prova foram ensaiados em máquina de teste, este equipamento era controlado pela carga, usou-se pre-carga de 2Lb e taxa de carregamento de 0,5 mm/min.

Os roletes foram cuidadosamente posicionados de forma que os vãos ficassem precisos dentro de \pm 0,1 mm, conforme pode ser observado na Figura 21. Os roletes ficaram livres para girar de maneira a eliminar forças de atrito. Usou - se uma graxa de silicone para fixação dos roletes, de forma que pudessem se mover livremente, mas não cair. Foram inspecionados os pontos de contato entre os roletes e o corpo de prova para assegurar igual linha de carregamento e que nenhuma sujeira e contaminação estivessem presentes. Foram usados dispositivos completamente articulados, para amenizar desalinhamento.



Figura 21. Dispositivos de ensaio de Flexão a quatro pontos usados nos ensaios (ORNL-EUA).

As superfícies dos corpos de provas foram marcadas com canetas para identificar os pontos de aplicação de carga e também para que as faces de tração e compressão pudessem ser distinguidas. Foram ensaiados 03 corpos de prova por vez, tanto a temperatura ambiente quanto a alta temperatura. Após a fratura, os corpos de prova foram coletados e cuidadosamente protegidos para análise fractográfica.

A equação usada para avaliação da resistência mecânica foi a Equação 11:

$$S = \frac{3PL}{4BW^2} \tag{11}$$

Onde:

S – Resistência mecânica (Pa)

P – Carga para a fratura (N)

L – Vão Externo (m)

B – Largura do corpo de prova (m)

W – Altura do corpo de prova (m)

n – Número de corpos de prova

Os testes a temperatura elevadas foram feitos a 400, 800 e 1200 °C. Com taxa de aquecimento de 5 °C/mim e resfriamento de 10 °C/ min, em ar. Foram ensaiados 03 corpos a cada temperatura. O forno usado foi fabricado pela CM Inc. High Temperature Furnaces – Boomfield N.J. O sistema de flexão foi projetado por Mattison K. Ferber, Dep. Of Ceramic Engineering University Illinois. Célula de carga de 2224 N. Foi observada a superfície de fratura do material após ensaio, seguindo a norma ASTM C 1322 -05be1 [51].

4.6.14 Atrito e Desgaste

O comportamento de atrito e desgaste foi avaliado pelo método pino sobre disco. A amostra usada foi um quadrado de 25,4 x 25,4 mm de lado e espessura de 4 mm. Foram feitos dois testes um usando uma esfera de metal 52100 (9.525 mm de diâmetro) acoplada ao pino, e no outro teste uma esfera cerâmica de SiC (10 mm de diâmetro). Dois materiais de diferentes módulos de elasticidade (E), foram escolhidos para as esferas, pois o aumento de E resulta em menor deformação sob tensão e , assim, maior pressão de contato. A carga normal utilizada foi a máxima do equipamento (10 N), velocidade rotacional de 0.5 m/s (955 rpm), e distância de deslizamento (ds) de 1000m. Os testes foram conduzidos a temperatura ambiente (24°C), umidade relativa de 60% e ausência de lubrificação. As condições escolhidas 46

para avaliar a atrito e desgaste, devido a possível aplicação do material, como sede de selos mecânicos, visaram o momento de falha de lubrificação, condição extrema ao que realmente acontece durante o emprego de tais sedes. O equipamento usado foi o POD Sliding Test ORNL– software Lasvicio 7 Express. (ORNL, TN, EUA), como mostrado na Figura 23. Seguindo a norma ASTM G99-05 [52, 53].

Como o desgaste sofrido pelo pino (esfera) não foi plano, apresentou uma leve curvatura esférica, e o método utilizado para calcular o volume de desgaste foi o reportado por Jun e Thruhan [54], chamado de análise por traço único. Este método requer apenas a medida do tamanho do "*scar*", onde um único traço por perfilometria é traçado na superfície do do mesmo e o cálculo envolve equações analíticas como demonstradas nas equações 13, 14, 15, e 16. O raio da ponta desgastante antes e após o teste é chamada de R_o e R_w, respectivamente, como ilustrado na Figura 22. R_w pode ser obtido por uma curva de ajuste do perfil da superfície através do centro do scar de desgaste usando perfilometria. O diâmetro do scar pode ser medido usando microscópio ou perfilometria. Como mostrado na Figura 22, o volume de desgate pode ser obtido subtraindo o volume na linha sólida abaixo do plano A-A, do volume da esfera original (linha tracejada). Desta forma o volume de desgaste V e a profundidade de desgaste h são:

$$V = \frac{1}{3}\pi [h_o^2 (3R_o - h_o) - h_w^2 (R_w - h_w)]$$
(13)

$$h = h_o - h_w \tag{14}$$

Onde:

$$h_{o} = R_{o} - \sqrt{R_{o}^{2} - \frac{d_{scar}^{2}}{4}}$$
(15)

$$h_{w} = R_{w} - \sqrt{R_{w}^{2} - \frac{d_{scar}^{2}}{4}}$$
(16)



Figura 22. Vista lateral da ponta antes e depois de desgastada (pino esférico).



Figura 23. Tribômetro pino sobre disco ORNL-USA.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das Matérias-primas

Nesta seção serão reportadas e discutidas as características químicas e físicas dos pós utilizados, as quais influenciaram o processamento dos materiais, as microestruturas e as respectivas propriedades mecânicas. As técnicas de caracterização adotadas foram descritas na seção anterior.

5.1.1 Composição Química

Fluorescência de Raios X

A análise de fluorescência foi realizada no pó de SiC_{nac} e de silício. A análise no pó de SiC importado não foi realizada em tempo de ser inserida no manuscrito. Já as análises referentes ao coque e ao carbono nanométrico foram realizadas, porém não havia padrão para que uma semi-quantificação pudesse ser feita. Os dados do SiC_{nac} e de silício estão mostrados na Tabela 10.

SiC Na	cional	Si		
Elem.	% wt	Elem.	% wt	
Si _(SiC+SiO2)	67,53	Si	99,8557	
С	32,38	Fe	0,1040	
Fe ₂ O ₃	0,038	Ca	0,02232	
CaO	0,023	AI	0,01716	
AI_2O_3	0,018	Р	0,00082	
NO	0,08			
ZrO ₂	0,007			

Tabela 10. Resultados das análises de Fluorescência de Raios –X para o SiC nacional e silício.

A pureza do pó pode ter influência sobre o processo de reação e, especialmente, sobre formação de polítipos do carbeto de silício. O percentual em peso de pureza fornecido pelo fabricante foi em torno de 98%. Todavia, o somatório de SiC, SiO₂ e C, totalizam 99,91%, estando em contradição com a pureza de 98% de SiC fornecida pela Saint Gobain, demonstrada na Tabela 4. Os demais elementos

(compostos) podem ser considerados como traços. A técnica quantifica o elemento químico e a atribuição deste a um composto químico é baseada em informações fornecidas ao programa. Desta forma, não há como separar os teores de SiC com os de SiO₂. Todavia, pode-se especular que a espessura da camada superficial de sílica (SiO₂) seja bastante espessa. A determinação desta camada (SiO₂) foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons (XPS). A pureza do silício é aproximadamente 99,9%, valor muito bom para o presente processamento e condizente com os dados fornecidos pelo fabricante.

No que toca a pureza, Wilhelm e Wruss [55] reportaram que uma fina camada de sílica na superfície de SiC é necessária para uma boa infiltração dos materiais SiCLR. Elevados valores de SiO₂ podem resultar na reação C + SiO₂, resultando nos gases CO e SiO, os quais são expelidos do corpo poroso durante a infiltração e podem impedir o silício líquido de penetrar no compacto poroso (não geraria o SiCLR). No mesmo sentido, uma elevada taxa de reação Si + C ou C + SiO₂ (esta na superfície) pode levar o corpo de prova ao trincamento ou explosão, respectivamente [55, 63].

Quanto às impurezas, outro aspecto importante diz respeito ao papel das impurezas, os elementos do grupo III e V da tabela periódica mostram ter influência sobre a formação de politipos em SiC. Por exemplo, boro e alumínio tendem a estabilizar as estruturas hexagonais (6H, 4H e 2H) [56], enquanto nitrogênio e fósforo tendem a estabilizar a estrutura cúbica [56]. No SiC analisado, foi constatada a presença de alumínio e nitrogênio, o que pode vir a estabilizar ou influenciar a formação das fases alfa e beta pós-reação.

Medidas por espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

As medidas de XPS para o SiC nacional e SiC importado estão mostradas na Tabela 11. Em ambos, foram detectadas a presença de carbono e silício. No SiC nacional outro elemento detectado foi cloro, enquanto o fluor foi observado no SiC importado. A presença do flúor sugere que este SiC passou por um processo químico para purificação, onde acido fluorídrico foi usado. O mesmo reage com a SiO₂, formando um sobrenadante de SiF₄ e H₂O, que são posteriormente separados. Na Figura 24 pode ser observado o espectro encontrado na análise do SiC nacional e importado.

Pela análise quantitativa dos picos, a razão atômica C:Si, foi de 1:1,2 e 1:1,4, para SiC importado e nacional, respectivamente, mostrando-se que o SiC nacional apresenta estequiometria mais rica em Si que o SiC importado.

Elementos (% atômico)	SiC importado	SiC nacional
С	43,40	48,5
Si	37,00	33,7
0	19,10	11,1
F	0,50	-
Fe	0,00	-
CI	-	0,7

Tabela 11. Percentual atômico dos elementos químicos encontrados.



Figura 24. Espectro de fotoelétrons (XPS) do a) SiC nacional e b) SiC importado.

Para ambas amostras, no espectro com alta resolução da região do silício 2p, foi feita a deconvolução em 2 picos, observado na Figura 25. A componente da linha Si 2p de menor energia de ligação (~100 eV) é atribuída a ligação Si-C, enquanto a maior energia de ligação (~102 eV) à ligação Si-O₂, onde as áreas desses picos correspondem a uma fração da área total do silício indicada na Tabela 12. A localização das componentes de Si 2p para SiC e SiO₂ tem sido reportada na literatura em torno de 100 eV para SiC e 102-103 eV para SiO₂ [57,58]. O pico não identificado, na Tabela 12, alguns autores atribuem à SiO₂ em amostras de sílica gel

[59]. Desta forma, neste trabalho foram somadas as frações da área total das posições 102,4 e 103, 9 eV e atribuídas a silica. Para o SiC_{imp} não foi encontrado o pico em torno de 103,9 referente a SiO₂, como encontrado no SiC nacional. A fração SiC/SiO₂ no SiC importado é maior que a apresentada para o SiC nacional. A camada de SiO₂ é menor neste pó quando comparada ao SiC nacional.

Ligação Química	SiC nacional Fração da área total (%)	SiC importado Fração da área total (%)
SiC	82,5	83,5
SiO ₂	11,9	16,5
SiO ₂	5,7	-
SiC/SiO ₂	4,7	5,1

Tabela 12. Percentual dos compostos químicos encontrados na deconvolução na região do silício 2p do do SiC_{nacional} e SiC_{importado}.



Figura 25. Deconvolução em 2 picos no Espectro com alta resolução na região do silício 2p do SiC a) nacional e b) importado.
No espectro com alta resolução da região do carbono 1s foi feita a deconvolução em 4 picos que podem ser observados na Figura 26. Estes picos são atribuídos a ligação Si-C, C-C e contaminantes, cujas energias de ligação foram de aproximadamente 283, 285 e 286 eV, respectivamente. O valor da energia de ligação do SiC, na região do C1s, é reportada na literatura como sendo em torno de 283 eV, valor igual ao aqui medido [57, 58]. As áreas desses picos correspondem a uma fração da área total do tipo de ligação de cada composto, os quais estão mostrados na Tabela 13. Desta tabela, observa-se que a superfície do SiC importado possui menor fração de ligações entre carbono e oxigêncio do que o SiC nacional. Consequentemente, confirma-se a maior pureza do SiC importado.

região do carbono 1s do SiC_{nacional} e SiC_{importado}. SiC nacional SiC importado

Tabela 13. Percentual dos compostos químicos encontrados na deconvolução na

Ligação Química	SiC nacional Fração da área total (%)	SiC importado Fração da área total (%)			
SiC	38,8	57,0			
C-C	46,3	35,0			
C-O	11,5	5,5			
C=O	3,4	2,5			

Quando se observa a razão do percentual das ligações químicas do SiC nacional e importado (calculadas da Tabela 14 e mostradas na Table 15) reconfirmase que o pó importado possui muito menos carbono e oxigênio na superfície que o pó nacional, sendo este valor de no mínimo dois.

Razão	SiC nacional	SiC importado
SiC/C-C	0,8	1,6
SiC/C-O	3,4	10,4
SiC/C=O	11,4	22,8

Tabela 14. Razão SiC/ ligação química para para o SiC nacional e importado



Figura 26. Deconvolução em 4 picos no Espectro com alta resolução na região do carbono 1s do SiC a) nacional e b) importado.

Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Devido devido ao fato do coque de petróleo ser constituído majoritariamente por carbono em sua composição química, foi difícil encontrar uma técnica que apresentasse um banco de dados disponível para quantificá-lo, entre as técnicas disponíveis, sendo assim, foi realizada apenas análise qualitativa. Segundo a Petrobrás, que forneceu a matéria-prima, este apresenta 87% de carbono, 12% de material volátil e 1% de enxofre. A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios - X confirma a presença de enxofre e carbono e é mostrada na Figura 27.



Figura 27. Espectroscopia de energia dispersiva do coque

A presença desta grande quantidade de material volátil poderá influenciar no processo de infiltração do material, pois pode causar retração do corpo de prova, acarretando diminuição do diâmetro dos poros, e liberação de gases, este assunto será abordado quando da discussão da infiltração.

5.1.2 Identificação das Fases Cristalinas das Matérias-Primas

Carbeto de Silício (SiC nacional)

O SiCLR é um processo a baixa temperatura quando comparado a sinterização em fase líquida e estado sólido. Durante a infiltração, quando o Si reage com C para formar SiC, ocorre uma reação exotérmica, esta reação pode elevar a temperatura até cerca de 400°C por poucos segundos e, assim, ocasio nar mudança de fase beta para alfa, caso a temperatura alcançada seja superior a 2000°C [20, 55, 27].

As intensidades observadas no difratograma apresentado na Figura 28 são baseadas em intensidades relativas, isto é, o valor do pico de maior intensidade corresponde a 100% da intensidade. Comparou-se o difratograma mostrado na Figura 28 com os cartões JCPDS [60] 73-1663, 72-0018, 74-1302, 21-464, 29-1131 e verificou-se a predominância da fase hexagonal (α -SiC), que também foi relatada pelo fabricante como majoritária.



Figura 28. Difratograma de raios X do pó α-SiC. Carbeto de silício Saint Gobain (nacional).



Figura 29. Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) do pó de SiC nacional.

Na Figura 29 encontra-se o refinamento utilizando o método de Rietveld para as fases α , β , SiO₂, grafite e silício para o SiC_{nac}. A linha azul representa o difratograma experimental, a vermelha, o simulado e a cinza a correlação entre o ajuste de ambos. Somente os picos referentes à fase alfa, representada pelo politipo 6H não foram bem ajustados com o padrão teórico desta fase. A partir disto, as fases alfa+beta foram referidas como SiC e o percentual de frações volumétricas desta fase (SiC), do silício e de outras fases, que possivelmente possam aparecer, serão estimados. A fração volumétrica estimada da fase SiC foi de aproximadamente 97% e os outros 3%vol. correspondem as fases SiO₂, grafite e silício.

Carbeto de Silício (SiC importado)

O refinamento do difratograma pelo método de Rietveld foi também realizado para o SiC importado e se observa na Figura 30 a presença predominante das fases SiC. O fabricante deste pó informa que ele é constituído predominantemente de α SiC, mas o refinamento de Rietveld considerando apenas α SiC não se ajustabem ao difratograma experimental. O melhor valor encontrado foi inserindo as fases $\alpha \in \beta$ na análise.



Silício

O difratograma do silício encontra-se na Figura 31 e pode-se notar que ele apresenta-se na forma cúbica de acordo com os cartões JCPDS 80-0018, 77-2111, 77-2110, 77-2108, 77-2107, fato confirmado pelo refinamento de Rietveld, mostrando forte orientação no plano 111.



Figura 31. Difratograma de raios X do silício, Rima S.A.

Carbono Nanométrico

O difratograma do carbono, mostrado na Figura 32, apresenta um pico intenso e largo em 25,5 graus e outro também largo em 44 graus. Este efeito pode ser provocado pelo reduzido tamanho de partícula (cristalitos) já que, segundo o fabricante, é da ordem de nanômetros. Porém, o aspecto serrilhado do difratograma e a existência de pequenos ombros (ou halos) [61] aproximadamente em 14 e 80 graus, indicam que o material também pode possuir fase amorfa.



Figura 32: Difratograma de raios X do pó de Carbono.

Coque de Petróleo

O difratograma do coque de petróleo, mostrado na Figura 33, apresenta um pico intenso e largo em 25,5 graus e um halo a 44°, bem semelhante ao difratograma encontrado para o carbono nanométrico. No entanto, através da análise prévia do tamanho de partícula do pó, foi observado que o mesmo se encontra em escala micrométrica, uma vez que a área superficial específica é de 5,75 m²/g. Como o coque de petróleo é um coque verde sem calcinação, produzido a baixa temperatura, é possível o mesmo apresentar fase amorfa.



Figura 33: Difratograma de raios X do pó de Coque de Petróleo.

5.1.3 - Distribuição de Tamanhos de Partículas

A distribuição dos tamanhos de partículas é importante neste estudo, pois ela determinará o grau de empacotamento a verde do corpo poroso. Deseja-se uma distribuição uniforme de poros interligados para evitar o chamado bloqueio (*"chocking off"*) na infiltração do silício. Partículas muito finas (nanométricas) oferecem resistência à compactação quando comparadas às partículas mais grossas, uma vez que elas tedem a aglomerar-se [10]. Muitos autores trabalharam com partículas grosseiras, médias e finas e obtiveram boas propriedades mecânicas [9, 10, 62], o que mostra que distribuição de tamanhos de partículas são parâmetros importantes as propriedades do SiCLR.

O pó de carbeto de silício nacional utilizado como carga inerte apresentou partículas com tamanho micrométrico. A curva de distribuição granulométrica deste pó está apresentada na Figura 34. O pó de SiC_{nac} apresentou distribuição de tamanho de partícula em d₅₀ (diâmetro das medianas referente a 50% da população) em torno de 75,65 μ m e d₉₀ (diâmetro das medianas referente a 90% da população) em torno de 127,27 μ m. Nota-se também um pequeno volume com distribuição de tamanho de partícula menor que um micrometro. O mesmo pode ser observado analisando-se a micrografia de MEV do SiC_{nac} na Figura 35, as partículas apresentam-se angulares e de tamanho bastante constante.



Figura 34. Distribuição granulométrica do pó de SiC_{nacional}.



Figura 35. Micrografia de MEV do pó de carbeto de silício nacional. a) tamanho de partícula fino e b) tamanho de partícula grossa.

Foram realizados 03 testes de análise granulométrica para o carbeto de silício importado (SiC_{imp}) e os valores médios de d_{10} , d_{50} e d_{90} foram 0,26 µm, 0,53 µm e 1,11 µm, respectivamente. Pela micrografia de MEV mostrada na Figura 36, observou-se que os tamanhos das partículas estão bem ajustados à distribuição medida e que as mesmas encontram-se aglomeradas, formação natural para reduzir a energia de superfície. Nota-se que a morfologia das partículas é majoritariamente equiaxial, mas existe um bom percentual de partículas com arestas vivas, sendo estas as partículas de maior tamanho.



Figura 36. Micrografia de MEV do pó de carbeto de silício importado.

O tamanho de partícula do carbono amorfo foi reportado pelo fabricante como nanométrico. Medição desta ordem de grandeza é muito difícil, pois as forças superficiais tendem a aglomerar as partículas e, por isso, mostram um tamanho bem maior do que realmente elas têm. Mesmo utilizando dispersantes para evitar a aglomeração do pó, não foi possível medir o tamanho real. Paralelamente, foram realizadas tentativas de visualização das partículas em microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de até 20.000 vezes, conforme pode ser observado na Figura 37. O foco obtido não foi o ideal, mas permite constatar que as partículas são naométricas. Em um estudo futuro, o aprimoramento da técnica de dispersão e/ou o uso de microscopia de transmissão (MET), cujo aumento pode alcançar 600 mil vezes, será bem vinda. Foi feita a análise da área superficial específica e o valor encontrado foi 105,72 m²/g, o que confirma que o pó é nanométrico.



Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura do pó de carbono nanométrico.

Na análise da distribuição do tamanho de partícula do coque de petróleo foi observado comportamento similar ao carbono nanométrico, isto é, a medição não foi boa. A explicação foi que o pó aglomerava-se e a obscuração do aparelho não ficou dentro de uma faixa não aceitável para um bom resultado. Quando foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), observado na Figura 38, com aumentos de até 10.000 vezes pode-se observar partículas na faixa de 1 a 5 µm, valores estes que correspondem a maior escala lida pelo equipamento (faixa de 0,6nm a 6 µm), o que pode ter contribuído para a não obtenção de uma medida confiável. A forma das partículas apresentou-se assimétrica e angular.



Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura do pó de coque de petróleo.

A micrografia da amostra de silício feita em MEV (Figura 39) mostrou que as mesmas são partículas angulares, assimétricas e também apresentam tamanhos variáveis, tão pequenas quanto 0,5 µm até mais grosseiras como 1000 µm. Os dados fornecidos pelo fabricante são que as partículas possuem uma distribuição de

tamanho entre 0,1 a 420 µm, o que não foi confirmado aqui. Cabe enfatizar que para o silício o tamanho e a forma da partícula não são preocupantes, pois o mesmo é usado no estado fundido/líquido.



Figura 39. Microscopia eletrônica dos grânulos de silício

O resumo das características físicas relativas à densidade, área superficial específica e tamanho médio de partícula podem ser visto na

Tabela 15.

Material	Tamanho médio de partículas (µm)	S (m²/g)	Massa específica (g/cm ³)
SiC nacional	75,65	0,33	3,20
SiC importado	0,54	13,33	3,18
C amorfo	Nanométrico (≤ 150nm)	105,72	2,03
Coque	2,5	5,79	1,43
Si	420	1,44	2,30

Tabela 15. Resultado da Análise da matéria-prima.

5.2 Homogeneização das Misturas

A homogeneização das composições foi feita com esferas de alumina. A alumina possui dureza inferior ao SiC e, consequentemente, a mesma pode

contaminar a composição. Desta forma, investigou-se a moagem estaria introduzindo novos elementos químicos, estudo feito com difração de raios X. O resultado mostrou que há contaminação por parte da alumina, porém em pequenas quantidades, conforme pode ser observado na Figura 40 é apresentado o difratograma de raios X das amostras homogeneizadas. No ângulo de 25,5º há a sobreposição dos picos da alumina e do carbono, não permitindo distinguir um do outro.



Figura 40. Difratograma de raios X do pó de SiC nacional (preto) e da mistura SiC, carbono e PVA (vermelho), onde a letra "a" correponde aos picos de alumina.

5.3 Estudo do efeito dos tipos de reagentes e da pressão de compactação na microestrutura

O objetivo deste estudo foi verificar como a pressão de compactação e cada composição influencia na infiltração e, logo, a microestrutura. As condições de processamento (Figura 11) foram iguais para todas as amostras.

5.3.1 – Avaliação da densidade e microestrutura antes e após a infiltração.

Para se avaliar o efeito da pressão de compactação sobre a infiltração é necessário ter a densidade a verde das composições logo após a prensagem. A densidade teórica de cada composição foi feita com base na regra das mistruras, e os

valores de densidade de cada material utilizado SiC = 3,2 g/cm³, $C_N = 2,02$ g/cm³ e C_q = 1,43 g/cm³. Os valores de densidade medidos estão na Tabela 16.

Código	m(g)	* <i>h</i> (mm)	*Φ(mm)	V (cm ³)	*D _{verde} (g/cm ³)	D _R (%)
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/10	1,97	9,00	15,30	1,67	1,18	41
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/20	1,98	8,90	15,40	1,66	1,19	42
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30	1,98	8,70	15,60	1,66	1,19	42
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30+172	1,98	8,40	15,40	1,55	1,29	44
28Cq/72SiCnac/PVA/10	1,97	8,80	15,50	1,66	1,19	44
28Cq/72SiCnac/PVA/20	2,00	8,10	15,23	1,51	1,32	49
28Cq/72SiCnac/PVA/30	0,97	4,00	15,30	0,74	1,35	50
28Cq/72SiCnac/PVA/30+172	1,98	7,8	14,90	1,74	1,44	52

Tabela 16: Características do Corpo Verde prensado uniaxialmente

*Valores médios de cinco corpos de prova.

Como pode ser observado para o sistema com carbono nanométrico, as densidades relativas encontram-se na faixa de 41% a 44%. Também foi observado que os corpos de prova 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30+172 apresentaram trincas após terem sido prensados isostáticamente. Já as composições com coque de petróleo encontram-se na faixa de 44 a 52%, mas nenhuma apresentou trincas. Wu e colaboradores [63], reportaram que a melhor densidade relativa à verde para se obter SiCLR está em torno de 30 a 50 %, a qual permite ao silício infiltrar-se e reagir com o carbono para formar o novo SiC e, após reação, preencher os poros remanescentes, possibilitando corpos completamente densos. Os valores de densidade obtidos neste trabalho estão dentro da faixa reportado por Wu [63]. Para se observar o efeito da pressão de compactação e, assim, encaminhar a discussão, o gráfico de densidade a verde (relativa) versus a pressão de compactação está aprsentado na Figura 41.

Para as composições com carbono nanométrico (C_N) a estabilidade na curva densidade x pressão de compactação foi atingida a 20 MPa, mantendo a mesma densidade mesmo quando a pressão uniaxial foi 50% superior. Quando a pressão isostática de 172 MPa foi aplicada, a compactação foi elevada para 44%, um aumento de aproximadamente 5%. Já a composição com coque de petróleo (C_q) teve um aumento expressivo de densidade expressiva, indo de 44% para 49% quando a pressão foi elevada de 10 para 20 MPa, respectivamente. Aumentos adicionais de

pressão resultaram em aumento de densidade, porém menor. Comparando a densidade das duas composições após a prensagem isostática verifica-se que a composição com C_q possui uma densidade 18% superior àquela referente ao C_N . Este tipo de comportamento é função do tamanho médio e da distribuição de tamanho das partículas. Particulas com distribuição estreita de tamanho tendem a empacotar bem menos do que partículas com distribuição mais larga [74], fenômeno observado aqui.



Figura 41. Densidade à verde versus pressão de compactação dos corpos de prova da 28C_N/72SiC_{nac}/PVA e 28C_q/72SiC_{nac}/PVA.

Pelos dados de Wu et al. [63], é esperada uma boa infiltração para todas as condições mostradas na Tabela 17, pois a densidade está entre 30 e 50%. A exceção esperada é da composição $28C_q/72SiC_{nac}/PVA/30+172$, pois apresentou densidade relativa de 52%. Como a infiltração depende da porosidade, realizou-se análise da superfície de fratura de corpos verdes das duas composições para todas as pressões. O comportamento típico de cada composição está mostrado na Figura 42. Nesta observa-se que a composição com o C_N , para todas as pressões de prensagem, apresentava partículas de SiC mais afastadas umas das outras e o carbono parece ocupar todo o espaço entre as partículas (vide Figura 42 a). Já na Figura 42 b, nota-se

que as partículas de SiC encontram-se mais próximas e existe um maior empacotamento das mesmas, mostrando maior quantidade de SiC interligado. Isto explica a maior densidade a verde desta composição quando comparada ao sistema com C_N . Em nenhuma condição de composição e pressão foi possível observar grande fração volumétrica de poros, com um aumento de 2000x, pois valores mais elevados não resultaram em boa resolução da imagem. Na composição com C_q , vê-se poros ao redor das partículas de SiC, o que já não é percebido de forma tão nítida para o C_N . Esta observação micrográfica contrasta com os dados de densidade, que apontam o sistema C_q sempre com maior densidade.



Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura da fratura do corpo verde (a) $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/20 e$ (b) $28C_q/72SiC_{nac}/PVA/20$.

A infiltração dos sistemas mostrados na Tabela 16, foi feita com patamar de 1600°C, por 30 minutos e pressão de vácuo de 60 mTorr. Ao todo quatro corridas foram executadas (denominadas de A a D), cada uma contendo uma amostra do par composição e pressão de compactação da Tabela 16. Observou-se que nas duas primeiras corridas (A e B) houve ausência total de infiltração e que nas duas outras corridas (C e D) algumas amostras não foram infiltradas. A ausência de infiltração foi atribuida aos fatores abaixo, de forma combinada ou não.

- Dado ao pequeno diâmetro e altura dos cadinhos usados, notou-se que o silício fundia e derramava pelo topo (cada cadinho tinha somente um corpo de prova).
 Desta forma, não ficava silício suficiente no cadinho para infiltrar o corpo de prova, formando somente uma camada muito fina.
- Constatou-se que o cadinho ganhou massa durante estas duas primeiras corridas, o que indicou que o mesmo competia com a amostra no processo de infiltração. Doravante, a massa do cadinho ficou constante.

 Por fim, houve uma perda considerável de silício líquido por evaporação, pois a pressão de vácuo de 60 mTorr era muito baixa.

Nas corridas C e D a infiltração teve início e os valores de densidade estão mostrados na Tabela 17. Nesta observa-se que a infiltração foi mais efetiva na corrida D do que na C, visto que as densidades foram maiores na corrida D. Isto mostra que a competição entre a infiltração do material e do cadinho pode ser o fator preponderante dentre os três reportados acima.

Corrida	Código	Massa específica Geométrica CV (corpo verde) (g/cm3)	Massa específica Geométrica PI (pós - infiltração)	Massa específica de Arquimede s (g/cm3)
			(g/onto)	
	28C _N /72SiC _{nac} /PVA/10 ₆	1,18	2,14	2,22
С	$28C_N/72SiC_{nac}/PVA/20_2$	1,19	1,76	2,00
	$28C_N/72SiC_{nac}/PVA/20_6$	1,18	1,52	1,96
	$28C_q/72SiC_{nac}/PVA/10_4$	1,23	1,93	2,02
	28C _N /72SiC _{nac} /PVA/20 ₂	1,19	1,68	2,34
D	$28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30_3$	1,19	2,53	2,64
	28Cq/72SiCnac/PVA/30 5	1,33	-	2,51

Tabela 17: Massa espacífica de Arquimédes de cada corpo de prova infiltrados a 1600°C e 60 mTorr.

Os valores de densidade (Tabela 17) da corrida C mostram que o sistema C_N diminiu a densidade conforme a pressão uniaxial foi aumentada de 10 para 20 MPa e no sistema Cq o valor da densidade a 10 MPa é similar ao observado com pressão de 20 MPa no sistema C_N . Na corrida D, há uma inversão do comportamento do sistema C_N , pois neste caso a infiltração foi maior conforme a pressão aumentou. Este tipo de comportamento pode estar relacionado com os três fatores relatados anteriormente, não sendo possível, neste momento, fazer uma correlação direta entre a pressão de compactação e a infiltração. Todavia, confirma-se que as densidades da corrida D foram superiores às da corrida C, levando-se em conta que os dados foram obtidos para uma única amostra. As densidades aqui obtidas após a infiltração são inferiores às reportadas na literatura, sendo estas na faixa de 2,9 a 3,05 g/cm³ [22, 64, 65]. Os valores de densidade encontrados na literatura são baseados em tamanho de partícula de SiC, indo do submicrométrico [55] até o 1000 µm [39] e o carbono na faixa de 0,25 a 20 µm [30, 66]. Um estudo com o uso de carbono nanométrico não foi encontrado e, logo, comparação direta não pode ser feita. Com relação ao uso de coque, a faixa usada está dentro da encontrada na literatura [39, 63], porém o mesmo apresenta elevado teor de voláteis e estes podem ter impedido o processo de infiltração associado às outras condições de infiltração.

Verificou-se que no sistema $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30+172$ as trincas provenientes da prensagem isostática se propagaram com a infiltração, mostrando a inviabilidade de se usar este nível de pressão isostática no sistema com C_N . Já no sistema $28C_q/72SiC_{nac}/PVA/30+172$, a infiltração não ocorreu. A densidade a verde deste material foi de 52%, um valor reportado na literatura [39, 63] como não indicado para SiCLR. Estes resultados indicaram que o uso de prensagem isostática, no nível aqui empregado, não é recomendado para as composições químicas estudadas.

Obsevou-se as microestruturas das 03 amostras mais densas, quais sejam, $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/20_2$ (2,34 g/cm³), $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/20_3$ (2,64 g/cm³) e $28C_q/72SiC_{nac}/PVA/30_5$ (2,51 g/cm³), mostradas na Figura 43. As amostras apresentavam áreas com bastante porosidade e o polimento alcançado não foi satisfatório. A amostra $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/20_2$ apresentou poros ou carbono sem reagir (área escura), silício residual (área cinza clara) e SiC (área cinza escura), como observada na Figura 43 a. A região B da Figura 43 a é observada com maior aumento (1kX) na Figura 43 b, onde se observa uma região relativamente extensa de carbono sem reagir, com a presença de novo SiC formado. Nota-se que novos grãos de SiC bem pequenos estão crescendo ao lado dos grão maiores. As microestruturas da amostra $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30_3$ e $28C_q/72SiC_{nac}/PVA/30_5$ estão mostradas na Figura 44 e Figura 45 e são bastante similares àquelas da Figura 43, com a excessão dos veios de carbono não reagidos observados nesta última. A composição $28C_q/72SiC_{nac}/PVA/30_5$ apresenta mais regiões não preenchidas por Si.



Figura 43. Micrografia de MEV, elétrons retroespalhados, a) da superfície da amostra $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/20$ após infiltração aumento de 200X e b) aumento de 1K na região

Β.



Figura 44. Micrografia de MEV, elétrons retroespalhados, da superfície da amostra $28 C_{\text{N}}/72 Si C_{\text{nac}}/\text{PVA}/30_3, \text{ após infiltração}.$



Figura 45. Micrografia de MEV, elétrons retroespalhados, da superfície da amostra 28C_q/72SiC_{nac}/PVA/30 ₅, após infiltração.

As maiores densidades foram obtidas para a corrida D e elas são praticamente idênticas, levando em conta que não são dados médios. Os baixos valores de densidade obtidos para estas condições de infiltração podem ser o resultado da perda de silicio por evaporação ou da baixa viscosidade do silício, o que causou uma rápida infiltração seguida de reação exotérmica entre Si + C para formar o novo SiC (ΔH_f β SiC a 2000 °C = - 67 kJ/mol). Wang e colaboradores [67] observaram reação violenta quando o silício encontra com o carbono da preforma, pode resultar em tensão térmica e tensão devido à expansão volumétrica quando 1 mol de C reage para formar 1 mol de SiC (aproximadamente 58%), pode levar a diminuição do diâmetro dos poros dificultando o preenchimento dos poros remanescentes por Si.

5.4 Estudo da pressão parcial de argônio na infiltração do corpo poroso.

A finalidade deste estudo foi observar o comportamente de infiltração no corpo poroso variando-se a pressão parcial de argônio na infiltração próxima à temperatura de fusão do silício (1410 $^{\circ}$). O sistema escolhido f oi o C_N, pois foi o que apresentou o maior número de corpos de prova infiltrado na etapa anterior e por ser um sistema novo para estudo.

A temperatura foi mantida a 1400 ℃ e variou-se a p ressão de vácuo nas faixas de 250 a 500 Torr, 1200 a 1800 mTorr, 400 a 900 mTorr e 60 a 260 mTorr, como mostrado na Tabela 7. Os corpos de prova infiltrados nesta fase foram colocados dentro de cadinhos maiores, onde até 10 corpos eram infiltrados de uma só vez, como

ilustrado na seção 4.5. O objetivo de se usar um cadinho maior foi a de disponibilizar maior quantidade de silício para o processo e impedir que o mesmo vazasse pelo topo. Na primeira infiltração, onde a pressão utilizada foi de 250 a 500 Torr, observouse que nenhum corpo foi infiltrado, apenas uma finíssima casca de cor esverdeada formou-se sobre os corpos de prova. Para as faixas de pressões parciais compreendidas entre 1200 a 1800, 400 a 900 e 60 a 260 mTorr, verificou-se uma camada reagida e recoberta de silício de aproximadamente 0,5 mm de espessura em todos os corpos de prova, permanecendo o seu interior sem reagir, conforme exemplificado na Figura 46.



Figura 46. Exemplificação de uma amostra reagida sob pressões parciais compreendidas entre 1200 a 1800, 400 a 900 e 60 a 260 mTorr, onde se observa a diferença entre borda e interior.

Notou-se que nas pressões e temperatura utilizadas, foi possível fundir o silício, no entanto, a viscosidade do silício permanecia alta e a difusão do silício foi limitante ao processo. A reação ocorreu apenas em uma fina camada externa, a cinética da reação foi diminuida, e no tempo de infiltração de 30 min, não foi possível infiltrar uma camada maior que a observada. No entanto, notou-se que a infiltração ocorreu ao redor de todo o corpo poroso, não apresentando um caminho preferencial para a mesma. De acordo, com o reportado por Sangsuwan e colaboradores [20], 30 min foi o tempo que o silício levou para fundir e recobrir um corpo poroso de 10 mm de altura e, dar inicío ao processo de infiltração. Utilizando fluxo de argônio durante o processo.

Rajesh e colaboradores [68] reportaram que o efeito da temperatura inicial do reagente tem considerável importância, pois quando esta é alta (1550 a 1700 °C), o estágio inicial de reação procede muito mais rápido quando comparado à menor temperatura (1400 °C). A razão é que para temperaturas iniciais maiores a taxa de reação é maior e será mais rápida a transferência de calor da superficie para o meio

do fluído. Existe sempre competição entre a barreira de difusão e a taxa de reação. Durante o estágio inicial de reação, a barreira de difusão é menor e a taxa de reação maior; a reação química é sempre um fator limitante e a taxa de reação é consideravelmente maior para maiores temperaturas, devido a dependência da constante de velocidade (Arrhenius) da temperatura. Quando a camada de reação crescer, a barreira de difusão torna-se-a a taxa limitante e a reação será mais lenta, por outro lado, o estágio inicial de reação não será tão rápido quando a temperatura inicial do reagente na superfície for similar à temperatura do meio da fase. Uma lenta taxa de expansão volumétrica é favorável para a infiltração e irá minimizar o fechamento dos poros.

As observações acima indicaram que as próximas etapas a serem estudadas deveriam ter a temperatura de infiltração superior a 1400 e inferior a 1600°C, sendo a adotada 1550°C, dado que esta é reportada em muitos estudos da literatura [22, 24, 62, 69, 70]. À esta temperatura o tempo de patamar é da ordem de 30 min, para obter completa reação e microestrutura estável [71], com vácuo de 1200 a 1800 mTorr, pois nesta faixa de pressão se observou infiltração com menor perda de silício por evaporação.

5.5 Estudo da quantidade e dos tipos de reagentes na microestrutura.

O objetivo deste estudo foi observar a influência da quantidade e do tipo de precursor de carbono sobre a microestrutura final do composto formado, bem como suas propriedades mecânicas. Avaliou-se também a massa específica antes e após infiltração, as fases presentes e a quantidade de silício residual através do refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld e Espectroscopia Raman e sua microestrutura. As propriedades mecânicas observadas foram dureza, módulo de elasticidade e resistência à flexão a temperatura ambiente e alta temperatura.

5.5.1 Avaliação da densidade geométrica a verde das composições com carbono nanométrico e coque.

O estudo com o C_N é novo, enquanto o uso C_q já é bastante reportado na literatura [6, 29, 63, 72, 73, 88], sendo que as composições típicas têm o teor de carbono (na forma particulada) de até 30 %p.p. Não se encontrou uma explicação para o uso desta composição, mas a mesma deve estar baseada no controle da reação exotérmica de formação do novo SiC. Decidiu-se, então, fazer um estudo variando o teor e os tipos de carbono (C_N ou C_q) usados como reagentes. Os dados das

composições estão mostrados na Tabela 8, a pressão uniaxial de compactação foi de 30 MPa. A Figura 47 mostra como a densidade relativa a verde é influenciada em função da quantidade e do tipo de precursor utilizado. Primeiramente, serão abordadas as composições com carbono nanométrico. Observa-se uma contínua queda da densidade a verde conforme o percentual de C_N aumenta. O valor máximo de densidade (54%) foi medido para a composição com 10% de C_N (10 C_N /90SiC_{nac}/PVA/30), enquanto o valor mínimo de 28% de densidade foi obtido para a composição com 100% de C_N (100 C_N /0SiC/30). As composições com o C_q mostraram uma queda na densidade a verde de 54% para 48% conforme o teor de C_q foi aumentado de 10% p. para 50% p. p. (10 C_q /90SiC_{nac}/PVA/30, 28 C_q /72SiC_{nac}/PVA/30, 50 C_q /50SiC_{nac}/PVA/30). Quando o teor de C_q foi elevado para 100 % p. p. (100 C_q /0SiC_{nac}/PVA/30), houve um aumento na densidade a verde de 35%. Quando composição 50 C_q /50SiC_{imp}/PVA/30, observou-se densidade a verde de 35%. Quando comparada a mesma proporção, usando SiC_{nac}, está foi menor.

As composições com coque de petróleo e SiC_{nac} apresentaram maior compactação quando comparadas com as composições com carbono nanométrico. Esta diferença pode ser atribuída à distribuição de tamanho de partícula em cada sistema. No caso dos sistemas com 100 %p.p de carbono, observa-se que as partículas nanométricas oferecem maior resistência à compactação do que as micrométricas. Relatos de Wu e colaboradores [63] também revelaram que obter um corpo poroso com 100% p.p de C_a é bastante diícil, pois a resistência a verde é muito baixa e o mesmo pode não suportar as tensões que são geradas durante a infiltração. Já Reed [74] reportou que a compactação de partículas em escala nanométrica é igualmente difícil, pois as mesmas aglomeram-se muito facilmente, fenômeno que foi aqui observado. Para o sistema C_N , constatou-se que a pressão de compactação de 30 MPa era suficiente para causar trincas no corpos verdes que tivessem mais do que 50%p.p de C_N na sua composição, estes serão mostrados pós-infiltração. Para a composição com 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30, a pressão de compactação de 30 MPa não foi suficiente para densificar mais este sistema, quando comparado aos sistemas anteriores na mesma proporção. Quando se utilizou SiCnac (70 µm), as partículas finas C_N e C_q agiram preenchendo os interstícios entre as partículas maiores, promovendo assim maior densidade a verde, o que explica a maior compactação destes sistemas. Quando usou-se SiC_{imp} (0,54 μ m) e C_a (1 μ m) verificou-se que existe um outro tipo de interação entre as partículas, diferente dos outros sistemas estudados anteriormente. Neste segundo caso o tamanho de partículas de ambos os pós são próximos, de forma a não haver grandes interstícios para serem preenchidos pelas partículas menores.



Figura 47. Influência do tipo e quatidade de carbono sobre a densidade geométrica a verde.

5.5.2 – Avaliação da Densidade das Composições com C_N e C_q Após a Infiltração

As condições de infiltração foram de 1550 °C e pressão parcial de argônio entre 1200 e 1800 mTorr (vide Tabela 8). Todas as amostras sofreram um segundo ciclo de processamento, nas mesmas condições do primeiro, cuja finalidade era de remover o excesso de silício que unia os corpos de prova ao cadinho.

Na

Tabela 18 encontram-se os valores medidos das densidades (método de Arquimedes) das composições com C_N/SiC_{nac} e coque e C_q/SiC_{imp} . As amostras selecionadas para as medidas de densidade foram aquelas livres de defeitos aparentes (poros, regiões com carbono ou coque não reagido, etc). A densidade teórica de cada sistema foi baseada na estimativa da fração volumétrica das fases SiC, Si e Al_2O_3 (decorrente de contaminação) presentes, sendo estas estimadas pelo método de Rietveld, o qual será mostrado abaixo. É importante frisar que os valores de densidade reportados na literatura são os medidos, e quase nunca os relativos. Por exemplo, valores típicos de densidade encontrados variaram de 2,94 a 3,30 [64] 2,85 a 3,0 g/cm³ [75], 3,1 [77]. Este cenário ocorre em função da quantificação das fases presentes não ser trivial, além de bastante sujeita ao método usado e a interpretação dos próprios dados, o que pode gerar erros.

Tabela 18 que as densidades medidas estão dentro do que foi observado na literatura. Quando as mesmas são convertidas para a densidade relativa, os valores do sistema C_N ficaram entre 90 e 95 %, o que mostra uma boa infiltração. Também se pode constatar que não há influência direta da densidade a verde sobre o processo de infiltração para o sistema C_N, uma vez que as densidades foram elevadas e próximas. Para o sistema C_q, somente a composição com 100 %p.p sofreu infiltração considerável e o valor de densidade obtido foi o maior de todos (93%), para as demais composições o valor de massa específica foi abaixo de 1,8 g/cm³ e, por isso, não foram incluídas no presente estudo. Para o sistema Cq/SiC_{imp} representado pela composição 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30 a densidade relativa foi de 98%. Foi observada pequena retração linear para os sistemas com Cq, devido à eliminação de voláteis ou moléculas de baixo peso molecular.

Código	Geometria Infiltrada	Percentual de fase Após infiltração (Rietveld) SiC/Si %p.p.	Densidade de Arquimedes Média (g/cm ³)	Densidade relativa (%)	Retração linear %
$100C_N/0SiC_{nac}/30$	cilíndrico	90/10	2,80 ± 0,01	90	-
50C _N /50SiC _{nac} /PVA/30	placa	76,8/14,4	2,91 ± 0,05	94	-
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30	placa	73,7/19,5	2,91±0,05	95	-
10C _N /90SiC _{nac} /PVA/30	placa	80,2/9,7	$2,90 \pm 0,06$	91	-
$100C_q/0SiC_{nac}/30$	cilíndrico	94,4/2	$2,90 \pm 0,02$	93	10
50Cq/50SiCimp/PVA/30	placa	84,5/15,5	2,97 ± 0,03	98	6,7

Tabela 18. Densidade pelo método de Arquimedes dos corpos após a infiltração.

*média de dois corpos de prova por composição.

Verifica-se que a densidade das amostras com 100 % p.p de C_N foi a menor de todas, enquanto para o sistema C_q o uso de 100 % p.p gerou o maior valor de densidade. Neste momento, esta diferença pode ser atribuída a dois efeitos concomitantes, quais sejam, a maior densidade do corpo verde e a diferença intrínseca do tamanho de partícula. A introdução de SiC no sistema C_N resultou em densidade similar a dos sistema C_q , mostrando que a densidade do corpo verde não teve influência sobre a infiltração. A maior densidade foi atingida para a composição $50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30$. A discussão destes valores será feita junto da discussão da

76

microestrutura. As composições com coque de petróleo mostram retração linear decorrente da grande quantidade de voláteis que são pirolisados/eliminados durante o ciclo térmico de processamento. Não se estudou qual a influência ou efeito sob a infiltração após pirólise/eliminação destes voláteis.

5.5.3 Avaliação Microestrutural Após Infiltração dos Sistemas C_N e C_q

As microestruturas das composições com carbono nanométrico são mostradas na Figura 48. As 4 composições são compostas por Si (regiões cinza clara), SiC (cinza escuro), poros e carbono sem reagir (estes dois último são regiões pretas). Em todas as composições do sistema C_N verificou-se a formação do SiCLR. Para melhor observação microestrutural, foi dado um aumento de 500 x na região destacada na Figura 48, e pode ser observada na Figura 49.



Figura 48. Micrografias de MEV da superfície das amostras de SiCLR, a) $100C_N/0SiC/30$, b) $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$, c) $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$, d) $10C_N/90SiC_{nac}/PVA/30$.

Nas micrografias apresentadas na Figura 49, observa-se que a amostra $100C_N/0SiC_{nac}/30$ (Figura 49(a)) possui grãos de SiC com forma equiaxial, grãos com tamanho médio em torno de 20 μ m, que o silício (contraste claro) é distribuído

uniformemente entre os grãos de SiC (contraste escuro) e que as regiões de contato entre os grãos de SiC são poucas e pequenas. Esta micrografia mostra que a partir de carbono puro nanométrico houve o processo de nucleação e crescimento do SiC. Contudo, não é possível atestar se os grão de SiC observados são monocristais ou mesmo policristais em si. Mais, existem regiões escuras dentro de quase todos os grãos de SiC, que muito provavelmente, são arrancamentos de material (carbono não reagido ou grão de SiC, por exemplo) causado pelo polimento manual ou até poros (provenientes de falhas de crescimento entre grãos adjacentes de SiC ou falha de preenchimento de Si, por exemplo) – enfatiaza-se que o problema pode ser de polimento porque quando o mesmo foi feito em equipamento automático não se verificou tais regiões (vide Figura 58).



Figura 49 - Micrografias de MEV da superfície das amostras de SiCLR, a) $100C_N/0SiC/30$, b) $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$, c) $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$, d) $10C_N/90SiC_{nac}/PVA/30$.

Na Figura 49(b), composição $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$, nota-se que o silício também é uma fase intergranular, mas o grãos de SiC são menores do que o visto na Figura 49(a). A espessura da fase intergranular é menor e, por isso, os grãos de SiC

parecem estar mais fina e homogeneamente distribuídos no material. Cabe citar que o tamanho médio dos grãos de SiC observados é menor do que o tamanho médio das partículas do pó usado (~70 µm), mostrando uma redução de tamanho durante o processo. Também verifica-se um grande número de partículas de SiC pequenas, ligadas às partículas maiores. As regiões pretas dentro da grande maioria dos grãos de SiC são também observados, tendo a mesma descrição reportada acima.

Na Figura 49(c), 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30, observa-se que partículas de SiC são maiores do que as então vistas e com tamanho médio de aproximadamente 70 µm. Elas também estão interligadas entre si, na grande maioria. Vê-se também a existência de pequenos grãos de SiC próximo aos grãos maiores e, também, no meio do silício. Novamente, as regiões escuras estão presentes em grãos de SiC. A Figura 49(d), 10C_N/90SiC_{nac}/PVA/30, é bastante similar à Figura (c), porém os grãos de SiC estão menos interligados. As microestruras mostradas aqui são similares às encontradas na literatura [62,76,77], função do tamanho dos pós de partidas utilizados.

A microestrutura para os sistemas com $100C_q/0SiC_{nac}/30$ e $50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30$ podem ser observadas nas

Figura 50 e Figura 51. Nota-se a presença de pequenos poros e uma microestrutura composta quase que totalmente de SiC (cinza escuro), com poucas e pequenas regiões de Si, não interligadas (cinza claro), e muito semelhantes entre si, diferenciando-se apenas na quantidade e tamanho de poros observada, e as mesmas mostram menos regiões interligadas e preenchidas por silício quando comparadas às microestruturas da Figura 48 e Figura 49. Para a composição 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30, observou-se a presença de defeitos ou falhas preenchidos por silício, como mostrado na Figura 51(b), que podem ser decorrentes dos parâmetros de processamento ou quantidade de oxigênio presentes que serão discutidos a seguir [55, 63].



Figura 50. Micrografias de MEV da composição $100C_q/0SiC_{nac}/30$ infiltrada, a) aumento de 35X, b) aumento de 500X.



Figura 51. Micrografia de MEV da superfície polida da composição 50Cq/50SiCimp/PVA/30, a) aumento de 50X, b) aumento de 500X.

Antes da discussão da formação das microestruturas acima, faz-se necessário o estudo de difração de raios X, incluindo a quantificação das fases pelo método de Rietveld e análise qualitativa pela espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman foi usada com o intuito de quantificar o percentual em volume das fases presentes nos compósitos $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$, $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30 e 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30$. Porém de acordo com os resultados obtidos, verificou-se que esta técnica foi adequada somente para análise qualitativa e foi aliada ao método de Rietveld para qualificar os politipos presente. Como esperado, o pico do silício estava sempre presente, mesmo quando o laser incidia sobre a fase

SiC. A Figura 52 mostra o espectro Raman, obtido dos 3 compósitos, onde observase que as intensidades e a área abaixo da curva para o pico de Si é maior para composição $50C_q/50SiC_{imp}/30$. Levando-se em consideração que o tamanho de grão de SiC encontra-se em torno de 5 µm, visto o observado nas Figura 51 e Figura 59 (a), e a profundidade do feixe incidente de 5 µm, esta pode atravessar o grão de SiC, sugerindo que o feixe de laser mesmo quando incidente sobre o SiC detectou a fase Si. Para a composição $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$ que apresentou maior tamanho de grãos em sua microestrutura (Figura 49 c), este efeito foi menos pronunciado. O espectro mostra o silício sendo relatado sobre o pico em torno de 520 cm⁻¹ e para o carbeto de silício foram encontrados 3 picos na região de 750 a 800 cm⁻¹ e outro pico em torno de 950 a 1000 cm⁻¹. Wu e colaboradores [78], observaram para a fase cúbica do SiC um pico em torno de 982,2 cm⁻¹. Outros autores atribuem a posição dos 3 picos encontrados em torno de 750 a 800 cm⁻¹ aos politipos 4H, 6H e 15R [79, 80].



Figura 52. Espectro Raman para os corpos de prova $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30 = 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30 = 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30$.

Os difratogramas de raios X das 5 composições de SiCLR são mostradas na Figura 53. De forma geral, foi observada a presença das fases α SiC, β SiC e silício, as quais confirmam a reação entre carbono e silício líquido que se convertem em

grãos de β SiC e o silício como fase intergranular, gerando corpos densos. Para a composição $100C_N/0SiC_{nac}/30$ e $100C_q/0SiC_{nac}/30$ nota-se apenas a presença das fases β SiC e Si. A presença da nova fase β -SiC foi decorrente do processamento ter ocorrido a 1550 °C, abaixo de 2000 °C, que é a temperatura de transf ormação da fase β para α [12,16]. Para a composição $50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30$, foi observada a presença das fases α -SiC, β -SiC e Si, não foi detectada a presença da alumina neste processamento nem carbono sem reagir.

Os difração das composições 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30, picos de $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30 e 10C_N/90SiC_{nac}/PVA/30$ mostram a presença das fases α -SiC, β-SiC, Si e Al₂O₃, conforme exemplificado na Figura 53 (os difratogramas das composições estudadas e os respectivos refinamentos estão no Anexo I). No refinamento de Rietveld, constatou-se a presença de alumina em teores elevados, os quais são provenientes das moagens. As composições antes de serem infiltradas possuiam um composto (aditivo ou contaminação) que não está explicito nos códigos das amostras porque a mistura dos pós após homogenização não foi avaliada por Rietveld. Assim, os valores de composição são nominais, mas não reais. A análise dos difratogramas pelo método de Rietveld estimou a quantidade de cada fase presente, as quais estão mostradas na Tabela 19. Os valores estimados em %vol pelo refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld, foram transformados a %p.p. das fases SiC, Si e Al₂O_{3.}

Para a composição $100C_N/0SiC_{nac}/30$, foi estimada a presença 90% p.p. de SiC e 10% p.p de Si, o que reconfirma um elevado percentual de transformação de fase, partindo de um corpo verde bastante poroso (28%). Para a composição $100C_q/0SiC_{nac}/30$ estima-se 94,4 %p.p. de SiC, 2,6 %p.p. Si e 3 %p.p. de grafite sem reagir, também confima um alto percentual de transformação de fase, a quantidade de silicio residual baixa, pode ser atribuída a alta compactação verde encontrada de 62%. Para as demais composições os valores de Si estão estimados entre 10 e 19% p.p., os quais são similares as reportados na literatura [67].

Observa-se que à medida que a quantidade de carbono é aumentada, promove-se a maior formação de SiC e há uma menor quantidade de Si residual, com exceção da composição $10C_N/90SiC_{nac}/PVA/30$. É possível que os maiores teores de SiC e Al_2O_3 tenham influenciado o comportamento desta última composição, pois haveria pouco C_N para reagir e a alumina pode ter influenciado o processo.

83



Figura 53. Difratometrias de Raios X das composições com carbono nanométrico Onde : $\circ - \beta$ SiC / + - α SiC/ * - Silício.

Tabela 19 Refinamento pelo método de Rietveld e quantidade das fases presentes nas composições nominais estudadas.

Composição	Corundum (Al ₂ O ₃) (% p.p.)	Grafite 2H (% p.p.)	Silício (% p.p.)	Total de SiC (% p.p.)
100C _N /0SiC _{nac} /30	-	-	10	90
$50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$	8,7	-	14,4	76,8
$28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$	6,7	0,11	19,5	73,7
10C _N /90SiC _{nac} /PVA/30	10,1	-	9,7	80,2
100Cq/0SiC _{nac} /30	-	3	2,6	94,4
50Cq/50SiC _{imp} /PVA/30	-	-	15,5	84,5

A formação do SiCLR é baseada na existência de porosidade interconectada, onde há carbono dentro desta. Conforme o silício penetra por capilaridade, este encontra o carbono e reage para dar início à formação do SiC, esta reação é espontânea e exotérmica [4,20].

A porosidade e o controle do processo de infiltração devem ser feitos de forma ajustada à composição química do sistema, pois o processo de reação C+Si -> SiC

trabalha no sentido de impedir a própria reação. Explica-se, a reação de 1 mol de C para formar 1 mol de SiC é acompanhada de em expansão volumétrica de 58% vol, aproximadamente. Esta grande expansão volumétrica tende reduzir o tamanho dos poros, podendo até chegar a fechá-los. Desta forma, a permeabilidade do corpo poroso pode ser drasticamente reduzida e causar infiltração parcialmente completa ou totalmente incompleta (choking-off) [20, 68, 69]. Quando este fenômeno ocorre, formase uma fina casca de SiC sobre os corpos de prova e a infiltração não é mais possível. Nos sistemas C_N, não foi verificado o fenômeno de "choking-off", até porque as densidades a verde diminuíram conforme o teor de carbono aumentou. Isto mostra que os poros relativamente grandes e interligados estiveram presentes, conforme recomendado pela literatura [9,67]. Poros grandes e interligados são responsáveis por completa infiltração, no entanto, proporcionam maior quantidade de silício residual na preforma. As partículas nanométricas mostraram maior resistência a compactação, devido a alta energia superficial estas tendem a aglomerar-se, dificultando a compactação, apesar da expansão volumétrica ocorrer após o novo SiC ser formado, esta não foi suficiente para minimizar a quantidade de Si na preforma porosa.

Quando temperaturas acima de 1500 °C são empregadas, a viscosidade do fundido diminui, o que proporciona alta taxa de penetração/infiltração do mesmo, favorecendo um aumento da taxa de reação, já que este processo de formação de SiC é espontâneo e exotérmico. Não foram observadas explosões quando se estudou a infiltração de pastilhas, no entanto, quando se aumentou a geometria dos corpos infiltrados para placas, as mesmas explodiram, como pode ser observado na Figura 54.

Para as composições 100C_N/OSiC_{nac}/30 e 100C_q/OSiC_{nac}/30, nenhuma placa foi obtida, sugerindo que isso possa ter sido decorrente da temperatura (1550 °C e pressãode vácuo de 1200 a 1800 mTorr) no patamar de infiltração, que tornam o processo incontrolável quando se infiltra 100% de precursor de carbono na forma particulada. Para as composições com SiC_{nac} e C_N também foram observadas explosões durante infiltração, independente da composição estudada. Quando se emprega C_N ao sistema, que apresenta grande área superficial, consequentemente, maior superfície de contato para reagir quando encontra o silício líquido, para formar o novo SiC, e a reação pode acontecer muito rapidamente tornando-se incontrolável. Foi observado que temperaturas tão altas quanto 1900 °C podem ser geradas durante a reação exotérmica entre silício e carbono, causando fraturas ocasionais [20, 68]. Tais fraturas podem prevenir completa infiltração e reação, sendo assim, seria necessário retardar a taxa de penetração do líquido, fato este também observado por outros pesquisadores [9, 10, 20]. Estes defeitos e trincas, e áreas não preenchidas por silício

devido à presença de gases durante a reação exotérmica sob temperaturas acima de 1500 °C podem ocasionar efeitos deletérios as propriedades mecânicas destes compósitos e serão discutidos na seção 5.6.

Estas explosões dos corpos verdes durante a infiltração também foram observadas por Wilhelm e colaboradores [55, 63], que atribuíram esse comportamento à reação entre Si, C e SiO₂, formando produtos gasosos tais como CO e SiO, os quais deixam o compacto verde durante a infiltração e impedem o fluxo de silício para dentro do corpo de prova. Não existem dados diretos, mas a literatura indica que uma fina camada de sílica é necessária para completa infiltração, pois o SiO produzido durante reação, reage com o carbono da superfície e abre o caminho dos poros para infiltração. No presente estudo, foi possível obter placas inteiras e densas para as composições com C_N/SiC_{nac}, no entanto, algumas destas também explodiram, independente da composição. Desta forma, sugere-se que os parâmetros de processamento devem ser reavaliados. É possível que estas explosões sejam fatores conjuntos, tais como, parâmetros de processamento, associados a fatores como tamanho nanométrico do reagente, presença de oxigênio na superfície do SiC_{nac}.



Figura 54. Placas explodidas durante o processo de infiltração.

Pode-se observar no processo a presença de silício no estado gasoso como observado na Figura 55, as composições com C_q e Si C_{nac} aqui estudadas. A formação de "*whiskers*" na composição $10C_q/90SiC_{nac}/PVA/30$, pode ser explicada considerando que parte do silício infiltrado encontrava-se na forma de vapor e reagiu com o coque formando o novo SiC. Wilhelm e colaboradores [10] também reportaram semelhante formação durante o processo de infiltração e atribuíram-na a uma conseqüência de um ambiente especial dentro do poro (vácuo e temperatura) onde os "*whiskers*" cresceram

por processo de CVD (deposição química à vapor) durante a infiltração. Wu e colaboradores [63], também relataram formação de wiskers do processo onde carbono (sólido) e silício (gasoso) eram usados. Isto mostra que a pressão parcial utilizada a esta temperatura, favorece a evaporação do silício e os parâmetros de processamento precisam ser reavaliados.

A microestrutura da composição 50C_a/50SiC_{imp}/30, observada na Figura 51, na região A, nota-se a presença de lagos e região B, veios, completados por silício pós reação. Estes defeitos ou falhas são resultantes de tensão térmica e da tensão causada pela expansão volumétrica do novo SiC formado, quando o Si reage com o C da preforma. Trabalhos anteriores, também reportaram estas falhas e atribuíram à reação exotérmica quando Si encontra com C para formar o novo SiC [81]. A temperatura de infiltração do sistema atual (1550 °C), pode ter sido aumentada em até 400°C quando se procede a reação. Fato este observado por Sangsuwan [20], que estudou a cinética de reação para estes compósitos. Então, o sistema apresenta tensão térmica, e esta resulta em trincas na preforma durante a infiltração, as falhas são preenchidas com Si líquido, o qual se solidifica em lagos e/ou veios durante o resfriamento. Algumas placas desta composição explodiram durante infiltração, isto pode estar associado às condições de infiltração, somadas aos efeitos da camada de silica presente na superfície do pó de SiC_{imp} (apesar da razão SiC/SiO₂ (5,1) observada estar em menor proporção quando comparado ao SiCnac (4,7)) e a expansão volumétrica. Wilhem e colaboradores [55] observaram efeitos de explosões quando usado o mesmo SiCimp empregado neste trabalho com condições de infiltração de 1500 °C (vácuo 37 mTorr). Sugerindo que seja estudada a purificação dos pós de SiC empregados para completa infiltração e densificação.



Figura 55. Micrografias de MEV (elétrons retroespalhados) da composição 10C_g/90SiC_{nac}/PVA/30 infiltrada.

5.6 Propriedades Mecânicas.

As propriedades mecânicas caracterizadas foram: i) módulo de elasticidade (E) utilizando as técnicas de pulso eco (US) e por espectroscopia de ressonância ultrasônica (RUS), ii) resistência à flexão (MOR) à temperatura ambiente e acima de 400 °C, iii) dureza com indentador Vickers na escal a micrométrica, iv) dureza instrumentada com indentador Bercovick (BV) na escala nanométrica e v) desgaste. As composições ensaiadas estão mostradas na Tabela 20. Para as composições $100C_N/0SiC_{nac}/PVA/30$ e $100C_q/0SiC_{nac}/PVA/30$ não se obteve placas infiltradas com as mesmas densidades reportadas na Tabela 20 (as mesmas explodiram no forno).

Composiçao	E	MOR 25°C	MOR > 400°C	ΗV	BV	Desgaste
100C _N /0SiC _{nac} /PVA/30				Sim		
50C _N /50SiC _{nac} /PVA/30	US	Sim	Sim	Sim	Sim	
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30	US	Sim	Sim	Sim	Sim	
10C _N /90SiC _{nac} /PVA/30	US	Sim		Sim		
100Cq/0SiCnac/PVA/30				Sim		
50Cq/50SiC1mp/PVA/30	RUS	Sim	Sim		Sim	Sim

Tabela 20. Quadro das composições e propriedades mecânicas realizadas

5.6.1 Medição de Módulos Elásticos e de Dureza

O módulo de elasticidade e dureza dependem da estrutura cristalina, ligação atômica e fração volumétrica das fases e dos poros presentes no material. Consequentemente, a técnica empregada para medir estas propriedades pode gerar valores bastante diferentes, conforme a mesma messa o comportamente global ou pontual.

A medição dos módulos elásticos pela técnica de ultrasom é bastante empregada na caracterização de cerâmicas avançadas que são elásticas, homogêneas e isotrópicas. Nesta técnica, os valores medidos tendem a representar a média de todo o volume analisado [82]. O módulo de elasticidade por ultra-som de cada fase presente encontrado na literatura é: silício=164 GPa, β SiC=432 GPa e α SiC=436 GPa [32].

Outra técnica que vem sendo empregada na medição de módulo elástico é a dureza instrumentada. Apesar de recente, ela vem ganhando muita força no meio
científico. Esta técnica mede as propriedades de forma pontual, as quais podem não ser representativas do volume global.

Os valores dos módulos elásticos medidos por US e por dureza instrumentada estão mostrados nas Tabela 21 e 22, respectivamente.

código	E (US) (GPa)	G (US) (GPa)	SiC % p.p	Poro %vol.	E (regra das misturas) (GPa)
10C _N /90SiC _{nac} /PVA/30 (corpos de prova da placa 1)	150	62	80,2	12	372
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (corpos de prova da placa 1)	187	84	73,7	*	376
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (corpos de prova da placa 2)	150	63	73,7	12	376
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (corpos de prova da placa 3)	282	116	73,7	*	376
50C _N /50SiC _{nac} /PVA/3 (corpos de prova da placa 1)	229	93	76,8	7	375
código	E (RUS) (GPa)	G (RUS) (GPa)			
50Cq/50SiCimp/PVA/30	301	120	84,5	7	391

Tabela 21. Módulo de Elasticidade e Módulo de Cisalhamento medido por meio da velocidade do som por ultra-som (US).

* Os valores de densidade não foram medidos nestas placas.

As microestruturas e a análise de Rietveld mostraram que o tamanho, distribuição e o %p.p de SiC não foram os fatores determinantes no módulo de elasticidade das placas aqui processadas, enquanto o %p.p. de poros mostrou-se bastante relevante. Os valores médios obtidos aqui (150 a 301 GPa) estão dentro da faixa reportada da literatura 200 a 370 GPa [77, 87]. Aplicando a regra das misturas para calcular os presentes módulos de elastidade (E = $E_1V_1 + E_2V_2 + E_3V_3$), os valores encontrados para as composições seriam em torno 370 GPa (valor teórico, livre de porosidade).

código	Módulo de elasticidade E (NI) (GPa)	Desvio Padrão (%)	Média do E (GPa)	
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (placa 1)	276	98		
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (placa 2)	260	99	282	
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (placa 3)	309	101		
50C _N /50SiC _{nac} /PVA/30 (placa 1)	289	85	204	
50C _N /50SiC _{nac} /PVA/30 (placa 2)	298	88	294	
50Cq/50SiC _{imp} /PVA/30 (placa 1)	308	36	207	
50Cq/50SiC _{imp} /PVA/30 (placa 2)	305	6	307	

Tabela 22. Módulo de Elasticidade por Nanoindentação (NI), média de 50 indentações por composição.

Como pode ser observado na Figura 56, à medida que se aumenta a porosidade nas composições com C_N o módulo cai drasticamente, isso foi também observado por outros autores, quando se estudou o efeito da porosidade sobre as propriedades elásticas de cerâmicos [83, 84, 85].



Figura 56. Porosidade Média, Módulo de Elasticidade e cisalhamento (US) versus percentual em peso de carbono nanométrico.

Os valores apresentados para módulo de elasticidade na Tabela 22, em todas as composições, encontram-se significantemente maiores aos analisados por ultrasom. A dispersão média (das placas analisadas) para a composição 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30, mostrou-se maior do que para 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30 e 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30. Em nanoindentação, a resposta elástica de uma pequena quantidade do material sob a indentação é medida; logo, a diferença microestrutural local entre diferentes indentações tem efeito sobre os valores medidos. Na Figura 57, Figura 58 e Figura 59 observa-se a microestrutura da área indentada, onde as figuras (a) são de baixo aumento e observa-se as 50 indentações feitas, enquanto na Figura (b) aumento de 3000x foi dado, o que permite mostrar a microestrutura onde a indentação foi executada.



Figura 57.Microindentações obtidas para a composição $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$ (placa 1), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x.



Figura 58. Microindentações obtidas para a composição $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$ (placa 3), a) aumento de 650x e b) aumento de 3000x.



Figura 59. Microindentações obtidas para a composição 50Cq/50SiCimp/PVA/30, aumento de 650x e aumento de 3000x.

Observa-se que as indentações acontecem tanto na fase SiC, como na fase silício individualmente e, também, em ambas. Nota-se trincas, nos vértices dos triângulos, das indentações na fase SiC. Já a fase Si não apresentou trincas, possivelmente, por apresentar ductilidade. Na composição 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30 (Figura 59 b) observam-se pequenos grãos de SiC (5 µm) interligados e pequenas regiões de Si, e o tamanho das indentações em torno de 5 µm, próximo ao tamanho

do grão de SiC. Nota-se na área indentada a presença das duas fases, e isso parece ocorrer em todas as indentações, o que explica a baixa média da dispersão observada neste sistema quando comparado às composições anteriores.

Isto pode também ser exemplificado na Figura 60, onde plotou-se o módulo de elasticidade versus o deslocamento de dois pontos indentados de cada fase presente. Para as composições com C_N, nota-se que os valores encontrados são característicos das fases analisadas, qual seja, em torno de 400 GPa para a fase SiC, 150 GPa para a fase Silício, e quando incide sobre ambas, encontra-se próximo à média destes valores. Nota-se que quando a profundidade da indentação aumenta, há uma redução no módulo. Este comportamento é mais pronunciado na composição com menor tamanho de grão, sugerindo a contribuição da fase Si que pode estar presente nas camadas abaixo da superfície. E dependendo da fase indentada o módulo sofre diferentes comportamentos com o aumento do deslocamento nas composições com C_N. Para a fase SiC, observa-se o decaimento no módulo quando o deslocamento (carga) é aumentado, sugerindo que o material pode sofrer influência da fase silício a medida que a profundidade aumenta, ou devido às trincas que ocorrem com o aumenta da carga. Para a fase silício, à medida que a profundidade aumenta o módulo permanece constante. A diferença entre determinados valores, de indentação para indentação, reflete a variação na resposta elástica do material em torno da área indentada. Se uma indentação está distante de um poro, ou da fase silício quando indentada em SiC, a reposta elástica do material será similar ao material composto completamente de SiC, enquanto que, se uma indentação estiver muito próxima de poros ou do silício, a resposta elástica será afetada pela presença destas fases. Para a composição com C_q, os valores de módulo encontrados ficam próximos ao da fase SiC, e da média de ambas as fases. A menor variação dos resultados obtidos pode ser atribuída a pequenos tamanhos de grãos interligados e a pequenas regiões da fase silício observada.



Módulo de Elasticidade (GPa)

composições $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30 = 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30 = 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30.$

A dureza por nanoindentação das composições 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30, 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30 e 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30 estão dispostas na Tabela 23. Como mostrado anteriormente, os valores para dureza também são obtidos de uma média de 50 indentações para cada corpo de prova. Os valores para as composições são bem similares e sofrem a influência das fases presentes adjascentes. Os valores aqui medidos são bem similares para todas as composições estudadas, não se encontrou valores obtidos com indentador de Bercovick para SiCLR na literatura. No entato,

estes valores estão dentro dos valores de microdureza dureza Vickers reportados na literatura [86]

código	Dureza BV (Bercovick) (GPa)	Desvio Padrão (GPa)
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (placa 1)	26	10
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (placa 2)	20	12
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30 (placa 3)	26	11
50C _N /50SiC _{nac} /PVA/30 (placa 1)	23	10
$50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$ (placa 2)	23	11
50C _q /50SiC _{imp} /PVA/30 (placa 1)	24	6
50C _q /50SiC _{imp} /PVA/30 (placa 2)	24	6

Tabela 23. Dureza Instrumentada–Nanoindentação, Bercovick (BV), média de 50 indentações para cada composição.

Os valores obtidos de dureza para a composição C_q a dispersão encontrada em torno de 6% foi menor quando comparada aos resultados para as composições com C_N (em torno de 12%), sendo isto atribuido ao tamanho de grão de SiC presente, e a distribuição mais homogênea das fases quando as indentações são obtidas.

A microdureza Vickers (HV) foi avaliada para todas as composições com carbono nanométrico e para a composição 100C_q/OSiC_{nac}/30, como pode ser visto na Figura 61. A força aplicada para obtenção da microdureza Vickers foi limitada a uma faixa onde um mínimo de fraturas ocorreu, que foi de 0,5 kgf. Desta forma, baixas cargas levam a pequenos tamanhos de indentações em materiais que apresentam alta dureza, consequentemente, erros decorrentes dessas medidas podem ser maiores. Os valores mostrados na Tabela 24, para microdureza Vickers das composições estudadas mostraram-se bem próximos dos resultados obtidos por nanoindentação, com exceção das composições 10C_N/90SiC_{nac}/PVA/30 e 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30. Mas quando se observa a dispersão para estas composições, elas apresentam-se muito maiores do que para outras composições. Como pode ser observado na Figura 61, os valores mínimos são bem próximos para todas as composições. Este tipo de diferença no comportamento pode estar relacionado ao efeito das fases presentes abaixo da

Código	Dureza (HV0,5) GPa	Desvio Padrão %		
100C _N /30	24	6		
10C _N /90SiC _{nac} /PVA/30	32	14		
$28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$	27	5		
$50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$	41	16		
100C _q /30	26	4		

indentação e na faixa de carga de microdureza este problema pode ser mais sensível, induzindo ao maior erro.



Tabela 24. Microdureza Vickers (HV0,5)



Foi difícil uma comparação direta dos dados de dureza obtidos na literatura aberta, porque os resultados são altamente dependentes da carga e técnica utilizados. Citam a dureza HV01 (1kgf) de SiCLR com 88,5% em p.p. de SiC em torno de 13 GPa, e observaram que a dureza diminui quando se diminui o percentual de SiC na composição e, também, diminuiu quando se aumentou a carga aplicada.

Os dados de Gutierrez-Mora e colaboradores [86] vão de encontro aos aqui medidos, pois diferentes técnicas e diferentes cargas resultam em valores de dureza similares. Os valores de dureza instrumentada e a microdureza Vickers apresentaram valores bem similares e encontram-se dentro da faixa reportada na literatura [86].

5.6.2 – Resistência à Flexão à temperatura ambiente e à alta temperatura.

A medição da resistência mecânica de cerâmicas avançadas é de importância crítica para as aplicações estruturais e, consequentemente, sua prospecção comercial. A medição de resistência mecânica nos cerâmicos avançados é feita através de ensaios de flexão, pois o uso de tração é complexo e caro. A resistência à flexão a temperatura ambiente foi analisada para as composições 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30, $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30 e 10C_N/90SiC_{nac}/PVA/30 e 50C_o/50SiC_{imp}/PVA/30$, e pode ser observada na Figura 62. Foram analisados em média 8 corpos de prova para cada composição. Para avaliar a resistência mecânica à temperatura ambiente para a composição 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30 foram utilizados corpos de provas confeccionados da placa 1 (E= 187GPa), enquanto para os testes a alta temperatura foram usados os corpos de provas da placa 3 (E=282 GPa). Para a composição 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30, à temperatura ambiente foram utilizados corpos de prova da placa 1 e alta temperatura, placa 2. Para a composição 10C_N/90SiC_{nac}/PVA/30 (placa 1), foi feita avaliação somente à temperatura ambiente, pois não foi possível a obtenção de corpos de prova para ensaios à alta temperatura. Para a composição 50C_o/50SiC_{imp}/PVA/30, a placa 1 foi utilizada para temperatura ambiente e placa 2 para as demais temperaturas.

Como pode ser observado na Figura 62, o maior valor de resistência à Flexão à temperatura ambiente foi para a composição $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$, em torno de 120 MPa, valor abaixo do reportado para SiCLR por Martinez-Fernandez e colaboradores que foi de 168 ± 30 a 245 ± 20 MPa para 88% p/p. de SiC [31]. O menor valor foi observado para a composição $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$, sugerindo que este valor pode estar associado ao maior percentual em peso de silício na composição (19%) quando comparado as demais (10 a 15%p.p). Como se pode perceber, a porosidade pode ter sido um dos principais fatores para baixa resistência, como também notado para as propriedades elásticas discutidas anteriormente.

Presas e colaboradores [26] reportaram que a resistência diminui com o aumento de poros no material. Os poros são deletérios para resistência em cerâmicas, não apenas porque reduzem a área da seção transversal sob a qual a carga é aplicada, mas também agem como concentradores de tensões [87]. Nas micrografias da superfície interna dos corpos de prova das composições 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30,

 $28C_N/72SiC_{nac}/PVA$, mostradas na Figura 67, pode-se observar bastante defeitos (falhas de infiltração e poros que parecem decorrentes do processo de infiltração. Para a composição $50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30$ quando se observou a microestrutura da Figura 51, constatou-se a presença de falhas e lagos preenchidos com Si, estes veios também limitam a resitência a flexão de 4 pontos, fato este também apresentado na literatura [7].



Figura 62. Resistência à Flexão á temperatura ambiente para as composições 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30, 28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30 e 10C_N/90SiC_{nac}/PVA/30, e 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30.

O efeito da temperatura sobre a resistência de cerâmicas depende de muitos fatores, o mais importante é a atmosfera na qual o teste é conduzido e as falhas preexistentes na superfície do material. Não foi o objetivo deste trabalho, avaliar a atmosfera durante o ensaio de flexão a alta temperatura, e os mesmos não foram conduzidos em atmosfera inerte. No entanto, dados reportados da literatura [88], mostram que a oxidação pode contribuir para um aumento da resistência à flexão e tenacidade a fratura do SiCLR. Kim e colaboradores *apud* Huang [88], mostraram que curtos períodos de oxidação aumentam a resistência à flexão a temperatura ambiente, devido a formação de óxido sobre a superfície da amostra. A alta temperatura

(1100°C, 12%v.v de Si) por exemplo, quando o patama r foi prolongado de 0,25 h para 6 h, a resistência à flexão aumentou de 322 para 345 MPa. Este trabalho foi conduzido a um tempo de patamar de 0,20 h para estabilização da temperatura de teste, Huang e colaboradores [88] também mostraram que para curto período de teste como o citado neste trabalho, a oxidação não contribuiu para um aumento da resistência à flexão até 1200°C. Os valores de resistência a flexão a 25, 400, 800 e 1200°C para as composições $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$ e $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$, estão citados na Tabela 25 e mostrados na Figura 63.

Código	Resistência à Flexão (MPa)			
	25°C	400℃*	800℃*	1200℃*
28C _N /72SiC _{nac} /PVA/30	75 ± 8	127 ± 13	131 ± 11	131 ± 17
50C _N /50SiC _{nac} /PVA/30	113 ± 13	112 ± 11	140 ± 14	217 ± 123
50Cq/50SiCimp/PVA/30	95 ± 7	187 ± 59	179 ± 14	670 ± 548

Tabela 25. Resistência a Flexão à alta temperatura

*média de 3 corpos de prova

Foi observado que a resistência à temperatura ambiente foi abaixo de 150 MPa para todas composições como reportado anteriormente, as resitências a temperatura de 400, 800 e 1200 ℃ para todas as composições fo ram muito similares. A dispersão para as temperaturas 25, 400 e 800 °C foi baixa para todas as composições estudadas. Nos ensaios a 1200 °C, pode-se constatar um aumento de resistência, para as composições 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30 e 50C_o/50SiC_{imp}/PVA/30 apesar da alta dispersão dos resultados. Nota-se na Figura 65, que mostra a curva tensão deformação das composições 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30, e 50C_o/50SiC_{imp}/PVA/30, nas temperaturas estudadas, que o comportamento da curva é tipicamente linear e a partir de 800 °C, apresenta um pequeno aumento na deflexão da curva. Nota-se, que a temperatura tem grande influência no comportamento da curva carga-deslocamento. Com o aumento da temperatura de teste, a plasticidade também aumentou e a carga envolvida durante a transição de deformação elástica linear para plástica não linear também diminui, como reportado por Chakrabarti e colaboradores [29]. Conforme Watctman [16], o comportamento mecânico até 600 °C é controlado pelo SiC e, para temperaturas superiores, a plasticidade do silício permite uma elevação da resistência, mas próximo do ponto de fusão do silício (1410 °C) a mesma cai a valores próximo a resistência à temperatura ambiente. O mesmo comportamento é observado para a

composição 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30 e mostrado na Figura 66. Neste trabalho, foi observado um baixo valor na resistência mecânica a temperatura ambiente e alta temperatura, quando comparado aos encontrados na literatura (~200 a 370 MPa) [75, 77]. Mais uma vez os defeitos provenientes da tecnologia no processamento foram constatados aqui os quais podem ser observados na Figura 64, em (a) porosidade (área preta), decorrentes, da ausência de preenchimento por silício, e em (b) no centro do corpo de prova, nota-se a presença de uma faixa densa, e veios porosos não preenchidos por silício. Estes defeitos podem ter sido ocasionados, durante a reação para formação do novo SiC, onde o conjunto, temperatura/pressão de vácuo (na infiltração), possibilitam diminuir a viscosidade do silício (possibilitando rápida infiltração e maior taxa de reação) que em contato com partículas de carbono nanométricas, de alta área superficial, podem levar ao aumento de tensões térmicas, as quais podem gerar as falhas e defeitos observados.



Figura 63. Resistência a Flexão à 25, 400, 800 e 1200°C das composições $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30$ e $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$ e $50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30$ infiltradas.



Figura 64. Microestrutura de MeV da superficie polida dos corpos de prova da composição $28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30 = 50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$



Figura 65. Comportamento da Carga-deslocamento da composição $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$ a diferentes temperaturas



50C_g/50SiC_{imp}/PVA/30 a diferentes temperaturas

Observações fractográficas foram conduzidas para verificar a razão da menor resistência à temperatura ambiente. A superfície de fratura, mostrada na Figura 67, para a composição $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$, (a) 25 °C e (b) 1200 °C, a área cinza corresponde ao SiC e a área clara ao silício residual. Pode ser observado que o modo de fratura para esta composição, a temperatura ambiente, foi tipicamente frágil, apresentando facetas de clivagem transgranular em grãos de SiC, também reportado por Huang e colaboradores [88, 89]. As trincas podem ter se originado de falhas na superfície ou de poros dentro da amostra, como observado anteriormente na microestrutura da composição. Observou-se também a presença de grãos largos de SiC (Figura 67 (b)), e sabe-se que, tipicamente, a resistência de cerâmicos mostra uma relação inversa com o tamanho médio de partículas. Pode-se assumir que os defeitos encontrados são decorrentes de problemas de processamento. Outro fator que pode afetar a resistência deste compósito reportado por Wilhlem e colaboradores [10] é quantidade de oxigênio presente no pó de SiC. Através da observação fractográfica da Figura 67 (c e d), mostra-se um comportamento de fratura frágil, Chackrabarti e outros pesquisadores [29, 33, 88] reportaram igual comportamento nos compósitos de SiCLR estudados.



Figura 67. Superfície de fratura da composição $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30$ infiltrada (a) e (b) temperatura ambiente, (c) e (d) 1200 °C.

Para Figura 68 a e b, composição $50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30$, observa-se a presença de fratura frágil. Os defeitos e falhas que levaram a origem da fratura parecem ser decorrentes da temperatura/vácuo utilizados no processamento, os quais podem gerar defeitos ocasionados por tensão térmica, ou mesmo pela presença de oxigênio superficial (SiO₂), que pode reagir com carbono gerando subprodutos gasosos (CO e SiO) que partem da preforma porosa, impedindo o preenchimento por Si, também observado na literatura [55, 62, 90]



Figura 68. Superfície de fratura da composição 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30. (a) e(b) temperatura ambiente, (c) e (d) 1200°C.

5.6.3 Atrito e Desgaste

O método escolhido para avaliar a atrito e desgaste do material foi o pino sobre disco, pois o mesmo se mostra adequado para analisar como o material se comporta na ausência de lubrificação, condição extrema ao que realmente acontece durante o emprego de tais sedes. Materiais de diferentes módulos de elasticidade (E) foram escolhidos para as esferas. Sabe-se que materiais com mais alto E têm menor deformação sob tensão e produz maior pressão de contato. Foram escolhidos dois materiais diferentes contra a composição 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30, composição que apresentou menos defeitos ou falhas na superfície.

A rugosidade do SiCLR para ambos os sistemas foi de Ra 0,4 µm (o material não teve nenhum tipo de tratamento superficial). Na Figura 69, observa-se que o valor inicial do coeficiente de atrito para ambos os sistemas é o mesmo, aproximadamente 0,65 e o mesmo diminui após alguns segundos de teste, o coeficiente de atrito dinâmico é menor que o coeficiente de atrito estático, explicando o decaimento inicial no valor do coeficiente de atrito. No sistema 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30/aço foi observado

uma estabilidade no coeficiente de atrito de 0,5 até aproximadamente 700 m, a mesma foi aumentada com o aumento da distância coincidindo com o valor do coeficiente de atrito do sistema 2, isto pode ser atribuído ao aumento de temperatura no processo com o aumento da distância de deslizamento, propiciando a formação de óxidos proveniente da reação metal-oxigênio que podem ser observados na Figura 70. No sistema 2 a curva se mantém estável com o aumento da distância de deslizamento e com valores de coeficiente de atrito bem próximos à média. Na Figura 71, observa-se um menor volume de pó gerado durante o teste. O coeficiente de atrito médio encontrado para 50Cq/50SiC_{imp}/PVA/30 contra aço (sistema 1) foi de 0,57, e o valor para 50Cq/50SiC_{imp}/PVA/30 contra SiC (sistema 2) foi de 0,62, ambos testados na mesma condição. No começo do deslizamento ocorre ainda, o polimento das superfícies que estão em contato.

Dados encontrados por Booser [91,64] mostram que o coeficiente de atrito de SiC-SES contra aço variou de 0,17 a 0,71, o que mostra que o material aqui desenvolvido está dentro de uma faixa de valores reconhecida. Não se encontrou na literatura, resultados nas mesmas condições do sistema 2 aqui estudado. A comparação deste tipo de análise é bastante complexa e até discutível, pois não há uma padronização na literatura sobre as variáveis de ensaio.

Pelo exposto podemos observar que as características de atrito para o material estudado é similar ao encontrado na literatura aplicando contra o SiCLR, materiais com diferentes durezas e módulos (aço e SiC).



Figura 69. Coeficiente de atrito dos conjuntos SiCLR contra aço 52100 e contra SiC.



Figura 70. Fotos das amostras desgastadas a) 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30 e b) aço 52100



Figura 71. Fotos das amostras desgastadas a) 50C_q/50SiC_{imp}/PVA/30 e b) SiC.

A constante de desgate foi menor no sitema 1 comparado ao sistema 2, os valores encontrados foram $1,20x10^{-4}$ e $7,48x10^{-3}$ mm³/N, respectivamente. Os volumes de desgastes para ambos os sistemas são observados na Tabela 26. Podemos observar um maior desgaste para o sistema 2 comparado ao sistema 1. Os valores para constante de desgaste de ambos sistemas estão de acordo com os valores encontrados para SiC- SES que se encontra na faixa de $10^{-3} - 10^{-4}$ de acordo com o elucidado por Booser [91].

Sistema 1 - Volume (nm ³)		Sistema 2 Volume (nm ³)		
50Cq/50SiC _{imp} /PVA/30	Aço	50Cq/50SiC _{imp} /PVA/30	SiC (SES)	
1,20E-09	2,2E-15	7,5E-08	1,1E-15	

Tabela 26. Volume de desgaste para o sistema 1 e 2.

6.0 Conclusões

Foi estudado no presente trabalho a quantidade e os tipos de reagentes, o efeito da pressão de compactação na microestrutura, a pressão parcial e temperaturas na infiltração do corpo poroso, o tamanho de partícula e a pureza da carga inerte na microestrutura, bem como as propriedades mecânicas dos SiCLR. De acordo com os resultados conclui-se que:

Foi possível obter SiCLR para os parâmetros de processamento utilizados para as composições utilizando C_N e C_q .

Um excesso de quatro vezes a quantidade estequiométrica de Si:C foi suficiente para permitir a infiltração e formação do SiCLR e ainda preencher os poros remanescentes para as composições estudadas.

As pressões de compactação de 10, 20 e 30 MPa, para as composições com 28% p.p. de C_q e C_N proporcionaram permeabilidade para o silicio infiltrar o sistema estudado.

O alto vácuo (60mTorr) e temperatura (1600°C) utilizados para infiltração não são recomendados.

Para os demais estudos realizados, a temperatura escolhida para infiltrar foi de 1550 °C e pressão parcial de argônio de 1200 a 1800 mTorr,.

Densificação: A densidade a verde não influenciou no processo de densificação dos materiais pós infiltração. Nas composições com SiC_{nac}/C_q, observou-se baixíssima densificação pós infiltração, portanto a densificação a verde acima de 50% não é recomendada para este sistema. A densificação pós infiltração foi maior para as composições com 100% C_q que para 100% C_N, o que pode estar associado à maior densidade a verde, e ao maior tamanho de partícula do C_q. Para o sistema C_q/SiC_{imp}, observou-se que a baixa densificação a verde, não teve influência na densificação pós infiltração, apresentando a maior densificação quando comparada aos outros compósitos formados.

Infiltração: a temperatura 1550 °C e vácuo a 1200 e 1800 mTorr, no patamar de infiltração, não se mostraram eficientes para as composições estudadas, no sentido

107

de se evitar falhas e trincas causadas pelo aumento de tensão térmica durante reação exotérmica. A camada de sílica superficial pode ter contribuído para os defeitos e falhas observados para os sistemas com SiC_{nac} e SiC_{imp}.

O percentual em peso das fases estimados pelo método de Rietveld para composição com 100%Cq revelou maior formação de SiC (94,4%p.p) e menor percentual de Si residual (3%p.p). Para as demais composições os percentuais para a fase SiC e Si foram bem similares, estimados em torno 80%p.p para a fase SiC e em torno de 15% p.p para a fase Si. Para as composições com C_N/SiC_{nac} este percentual foi afetado pela presença da fase alumina, decorrente de contaminação.

Propriedades Mecânicas: As microestruturas e a análise de Rietveld mostraram que o tamanho, distribuição e o %p.p de SiC não foram o fator determinante no módulo de elasticidade e resitência à flexão, das composições estudadas, enquanto o %p.p de poros mostrou-se bastante relevante. Os valores de módulo por nanoindentação mostraram-se superiores aos encontrados pela técnica de ultrasson, e estão dentro da faixa reportada da literatura (200 a 370 GPa). Os valores de dureza instrumentada e a microdureza Vickers para as todas as composições foram bastante similares em torno de 24 GPa, e encontram-se dentro da faixa reportada na literatura. Os valores de resistência à flexão à temperatura ambiente e alta temperatura encontram-se abaixo dos mencionados na literatura (300 MPa). Os valores de atrito e desgaste encontram-se dentro dos valores encontrados na literatura para SiCLR.

7.0 Sugestões para Trabalhos Futuros.

As sugestões para estudos futuros que foram demostradas neste estudo são:

- Avaliar os parâmetros de infiltração na composição com 100% p.p C_q , estudando os efeitos da temperatura de (1400°C a 1500°C) sobre a infiltração.
- Avaliar outras proporções de coque com SiC_{imp}, estudando a curva de compactação deste sistema, o volume e diâmetro de poro no corpo poroso antes da eliminação do volátil e após. Estudar os efeitos da temperatura de (1400°C a 1500°C e pressão parcial de argônio) sobre a infiltração.

- Purificar o pó de carbeto de silício e analisar até qual percentual de oxigênio pode estar presente na composição estudada, para que os efeitos da reação SiO₂+C, não prejudique no processo de infiltração.
- Usar coque calcinado ou calcinar o coque verde de petróleo.
- Quantificar o percentual volumétrico das fases SiC/Si através de análise quantitativa de imagens.
- Estudar a cinética da reação para estes sistemas.

8.0 Referências Bibliográficas

1 http://www.marketreserch.com acessada em 14/09/2008.

- 2 Filho, F. A. "Processamento e Caracterização de Materiais de Alta Resistência Mecânica e ao Desgaste", Pronex - Projeto: 203/1997.
- 3 Werheit, H., Schwetz, K. A. "Comparative optical investigations of sintered and monocrystalline black and green silicon carbide (SiC)", Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 580–585
- 4 WANG, Y. et al, "The Effect of porous Carbon preform and the Infiltration process on the properties of Reaction-Formed SiC", *Carbon*, v 42 pp. 1833-1839 2004.
- 5 SANTOS, M. A. P. Processamento e Sinterização de Carbeto de Silício Nacional, 2003.
- 6 POPPER, P. et al, "Production of dense Bodies of Silicon Carbide", *United States Patent Office*, 3,275,722, patended Sept 27, 1966.
- 7 WANG, Y. et al, "Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution". *Carbon v* 41, p.p. 2065-2072, 2003.
- 8 SHUAIB, M., DAVIES, T.J., "Wear behavior of a Refel SiC Containing Fluorides up to 900°C". *Wear*, vol. 249, pp. 20-30, 2001.
- 9 PAIK U., et al, "Effect of particle dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide", *Materials Science and Engineering* A334, p.p. 267-274, 2002.
- 10 WILHELM, M., et al. "Development of SiC-Si Composites with Fine-Grained SiC Microstructures". *Journal of The European Ceramic Society* 19 v.12: p.p.2155-2163, 1999.
- 11 CHAKRABARTI, O. P. et al. "Influence of Grain Size, Free Silicon Carbide Content and Temperature on the Stregth and Tougness of RBSiC". *Ceramic International*, 20 v.5: p.p. 283-286 – 1994

- 12 BELTRÃO, M. S. S., Sinterização em Estado Sólido do Carbeto de Silício em Presença de Carbeto de Boro, Carbono e Zircônia., Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2005.
- 13 Disponivel em: http://www.capes.gov.br/capes/portal/conteudo/10/Teses_Dissertacoes.htm. Acesso em 01 de fevereiro de 2008 às 14:30h.
- 14 GUO, S. ZHANG, G. Et al, "Effect of Materials and Modelling on the design of the Space-based Lightweight Mirror", *Materials and Design*, v. 30, pp. 9-14, 2009.
- 15 CHOI, H. J., BAE, H.-T, et al, "Slinding Wear of Silicon Carbide Modified by etching with chlorine at various Temperatures". *Wear*, xxx, pp 1-6, 2008.
- 16 WATCHTMAN J. B. J. Structural Ceramics, vol 29, Academic Press, Inc, 1989 USA
- 17 ADAMIAN, R. Estrutura dos Materiais <Estrut_atomica.doc> julho 2005 Acesso: em 20 de outubro de 2008 às 10:20h.
- 18 FREITAG, R., D. W. DOE/ORO 2076, Opportunities for Advanced Ceramics to Meet the Needs of the Industries of the Future for Oak Ridge national Laboratory, 1998.
- 19 HUEBNER, M. "Material Selection for Mechanical Seals", In: *Proceedings Of The Twenty* – *Second International Pump Users Symposium*,pp.127-135, 2005.
- 20 SANGSUWAN, P. et al, Reaction-Bonded Silicon Carbide by Reactive Infiltration, Ind Eng. Chem. Res., v 40, pp. 5191-5198. 2001
- 21 TAYLOR, K. M. et al, Cold Molded Dense Silicon Carbide Articles and Method of Making the Same, United States Patent office, 3,205,043, patended April 04, 1962.
- 22 SCAFE E. Et al, "Mechanical Behaviour of Silicon-Silicon Carbide Composites" Journal of the American Ceramics Society v 16, p.p. 703-713, 1996

- 23 NIE, J. XU, Y. "Microestructure and tensile behavior of multiply needled C/SiC composite fabricated by chemical Vapor Infiltration", *Journal of Materials Processing Technology*, v 209, pp. 572-576, 2009.
- 24 WANG, Y. et al, Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution Carbon 41, 2065-2072, 2003.
- 25 MOON, J. et al, "Fabrication of functionally graded reaction infiltrated SiC-Si composite by three-dimensional priting (3DPTM) process", *Materials Science and Engineering*, A298, p.p. 110-119, 2001
- 26 PRESAS, M. et al, "Mechanical behavior of biomorphic Si/SiC porous composites", *Scripta Materialia*, v 53, p.p.1175-1180, 2005
- 27 PAGE, T.F., SAWYER, G.R., "Discussion of Microstructural characterization of R.E.F.E.L., (reaction bonded) silicon carbide: autors reply, *J. Material Science*, 15, p.p. 1850-1856, 1980.
- 28 MENEGAZZO, A.P.M. "Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito". *Cerâmica Industrial*, 7 v. 1, 2002.
- 29 CHAKRABARTI, O. P. Et al., "High temperature load-deflection behaviour of reaction bonded SiC (RBSC), *Ceramics International* 27, 559-563, 2001.
- 30 WILHELM, M. KORNFELD, M., WRUSS, W., "Development of SiC-Si Composites with Fine-grained SiC Microstructure". *Journal of the European Ceramic Society*, vol 19, pp 2155-2163, 1999.
- 31 MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, P. et al. "Biomorphic SiC: A New Engineering Ceramic Material", International Journal of Applied Ceramic Technology, V. 1 ,p.p.56– 67, 2005.
- 32 SCAFE E. Et al, "Mechanical Behaviour of Silicon-Silicon Carbide Composites", Journal of the American Ceramics Society, v. 16, p.703-713, 1996
- 33 CHAKRABARTI, O. P. et al. "Influence of Free Silicon Content on the Microhardness of RBSiC". CFI – Ceramic Forum International 74 v 2: p.p.98-101 – 1997.

- 34 KEZHENG, S., LIN, L., ZHIHAO, Jin, "Improvements on Dry Friction and Wear Properties for Reaction- Sintered Silicon Carbide by the Matching Size of SiC Particles", *Materials and Design* v 28, p.p.735-738, 2007.
- 35 LI, Y. LIN, J., GAO, J. et al, "Fabrication of Reaction Bonded SiC Ceramics by slip Casting of SiC/C Suspension", *Materials Science Engineering A*, vol 483-485, pp. 676-678, 2008.
- 36 HOU, G., JIN, Z., Qian, J. "Effect of Holding Time on the basic Properties of biomorphic SiC ceramic derived from beech wood"Materials Science Engineering A, vol 452-453, pp. 278-283, 2007.
- 37 LI, M. J. WU, Q. et al, "Preparation of Pure Carbon Reaction Bonded silicon Carbide by In-Situ Consolidation Molding method.". *Journal of Wuhan University of thechnology – Mater. Sci. Ed.*, vol 19, pp. 43-45 2004.
- 38 DYBAN, Y. P., Structure Formation of Multiphase Compacts in the system SiCcarbon. III Structuring During Sintering, *Powder Metallurgical and Metal ceramics*, vol 41, pp. 207-211, 2002.
- 39 BRUN et al, United States Patent, 5,205,9701993. http://www.freepatents online.com, Acessada em 15 de agosto de 2008 às 15h.
- 39 DYBAN, Y. P., Structuring of Multiphase compacts in the SiC- carbon system. II Structuring During Sintering, *Powder Metallurgical and Metal ceramics*, vol 40, pp. 301-305, 2001.
- 41 OLIVEIRA, T.F., "Análise de incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de Raios X", Tese de Doutorado, PUC, Fev. 2005.
- 42 RADOVIC, M. et al "Comparison of Different Experimental Techniques for Determination of Elastic Properties of Solids". *Materials Science and Engineering*, A368 p.p. 56-70, 2004
- 43 STANDARD ASTM,Standart Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poison's ratio for advanced ceramics by impulsive excitation of vibration - C1259-98, 2007

- 44 OLIVER, W.C., PHARR, G.M., "Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinaments to methodology", Journal of Materials Research, vol. 19, pp3-20, 2003.
- 45 QIAN, L et al, "Comparasion of nano Indantation Hardness to Microhardness", *Surface and Coating Technology*, 195, p.p. 264 -271, 2005.
- 46 MAIER, P., RICHTER, R.G. et al, "Application of Nanoindentation Techinique for Structural Characterization of Weld Materials", *Materials Characterization*, 48, p.p. 329-339, 2002.
- 47 KENG, K. CHIU, C-H. An Analysis of Load- Penetration Curves from Instrumented Indentation, Acta materialia, vol. 49, pp 3359-3551, 2001.
- 48 STANDARD ASTM, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials Standard E384-07a, West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 2007.
- 49 STANDARD ASTM, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, Designation: C 1161 - 02, West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 2007.
- 50 STANDARD ASTM, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at High Temperature, Designation: C 1211 - 02, West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 2007.
- 51 STANDARD ASTM, Standard Test Method forFractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics. Designation: C 1322 – 05be1. West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 2007
- 52 STANDARD ASTM, Standard Test Method Wear Testing with Pin on Disk Apparatus. Designation: G99 – 05. West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 2007
- 53 CRANMER, D.C., RICHERSON, D. W. "Mechanical Testing Methodology for Ceramic Design and Reliability, Marcel Dekker, Inc. 1998

- 54 JUN, Q. TRUHAN, J. J, "An Efficient method for accurately determining wear volumes of sliders with non-flat wear scar and compound curvatures. *Wear,* 261, p.p. 848-855, 2006.
- 55 WILHELM, M. WRUSS, W. "Influence of Annealing on Mechanical Properties of SiC-Si composites with sub-micron SiC microstructures", *Journal of the European ceramic Society.* 20, p.p. 1205-1213, (2000).
- 56 IZHEVSKYI, V.A., GENOVA, L.A. et al, "Reviewarticle: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing", *Cerâmica*, v. 46, 297, p.p.1-34, 2000.
- 57 SREEMANY, M., GHOSH, T. B. et al," XPS STUDIES on Oxidation Behavior of SiC Particles". *Materials Research Bulletin*, v 33, 2, 1998
- 58 CONTARINI, S., HOWLETT, S.P. et al, "XPS study on the dispersion of carbon additives in silicon carbide powders". *Applied Surface Science*, v 51, p.p.177-183, 1991.
- 59 SHIMODA, K., PARK ,J.-S., HINOKI, T., KOHYAMA , A. "Influence of surface structure of SiC nano-sized powder analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy on basic powder characteristics", *Applied Surface Science*, vol. 253 pp. 9450-9456 (2007).
- 60 JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, International Center of Diffraction Data, Base de dados em CD Rom, 1995.
- 61 CULLITY, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, 2ed. Addilson Wesley Publishing Company Inc, 555p., 1978
- 62 MARTINEZ-FERNANDEZ, J. MUÑOZ, A, et al, "Microstructure-mechanical properties correlation in siliconized silicon carbide ceramics" *Acta Materialia*, 51, p.p. 3259-3275.
- 63 WU, Q., GUO, B. YAN, Y. et al, "Effect of SiO₂ on the preparation and properties of Pure Carbon Reaction Bonded Silicon Carbide Ceramics". *Journal of Wuhan University of Thecnology-Mater. Science*. 19, v 1,p.p. 1-4, 2004

- 64 SANG, K., LIU, L. JIN, Z.,"Improvements on dry friction and wear properties for reaction-sintered silicon carbide by matching size of SiC particles", *Materials* and Design, vol 28, pp. 735-738, 2007.
- 65 GOMEZ, M. PEREZ, A., et al, "Production of Silicon Carbide Pieces by Immersion of Silicon preforms in Carbonaceous Powders", *J. Am. Ceramic Society*, vol 89, pp 1266-1272, 2006.
- 66 DING, S., ZENG, Y. P. JIANG, D. "Thermal shock resistance of in situ reaction bonded porous silicon carbide", *Materials Science and Engineering A*, vol. 425, pp. 326-329, 2006.
- 67 WANG, Y., TAN, S. JIANG, D. "The Effect of Porous Carbon and the Infiltration Process on the Properties of Reaction – Formed SiC", *Carbon* v 42, p.p 1833-1839. 2004
- 68 RAJESH,G. and BHAGAT, R.B., "Modelling micro-level volume expansion during reative melt infiltration using non- isothermal unreacted-shrinking core models". *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 6, pp. 771-786, 1998.
- 69 GERN, F.H., KOCHENDORFER, R. "Liquid Silicon Infiltration: Description of Infiltration Dynamics and Silicon Carbide Formation", *Composites Part A.* 28A, p.p. 355-364, 1997.
- 70 YANZHI, C. YONGDONG, X. et al, "Microstructural and Mechanical Pproperties of a low- cost Three- Dimensional Needled Carbon/ Silicon Carbide Composites. *Materials Science and Engeneering A.* 497, pp. 278-282, 2008.
- 71 ARELLANO-LOPEZ, A.R., MARTINEZ-FERNANDEZ, J. Et al, "BioMorphic SiC: A new Engenineering Ceramic material". *Int. Journal Appl. Ceramic Technol.*, pp. 56-67, 2004.
- 72 CHAKRABARTI, O. P., DAS, P.K., MONDAL, S." Study of indentation induced cracks in MoSi2-reaction bonded SiC ceramics", *Bull. Mater. Sci*, Vol 24, pp. 181-184, 2001.
- 73 DYBAN, Y. P., Structuring of Multiphase compacts in the SiC- carbon system. I Structuring in Green Blanks, *Powder Metallurgical and Metal ceramics*, vol 40, pp. 84-89, 2001.

- 74 REED, J. S. Introduction to the Principles of Ceramic Processing, 20ed. New York John Wiley & Sons, Inc. 1988.
- 75 LI, Y, Lin, J, et al, "Fabrication of reaction Bonded SiC Ceramics by Slip Casting of SiC/C suspension, Materials Science and Engineering A, vol. 483-484, pp.676-678, 2008.
- 76 WANG, Y. YUMIN, Z. et al, Fabrication and Test of Reaction Bonded Silicon Carbide for Optical Applications, Trans. Nonferrous Met. China, vol 16, pp. 409-413, 2006.
- 77 LARA-CURZIO, E., SALEM, J., ZHU, D. "Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites III: A Collection of Papers Presented at the 31st International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 21-26, 2007, Daytona Beach, Florida. pp. 101-109.
- 78 WU, R., YANG, G. et al, "Prism Shaped SiC Nanowhiskers", *Journal of Alloys and Compounds*, 453, pp. 241-246, 2008.
- 79 SHIRYAEV, A.A., WIEDENBECK, M. et al, "Isotopic Heterogeneity in Synthetic and Natural Silicon carbide" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, pp. 2492-2498, 2008.
- 80 AMER, M. S., DURGAM, L., and EL-ASHRY, M. "Raman Mapping of Local Phases and Local Stress fields in Silicon- Silicon Carbide Composites, *Materials Chemistry and Physics*, 98, pp. 410-414, 2006.
- 81 SIMNER, S.P., XIAO, P., DERBY, B., "Processing and microstructural Characterisation of RBSiC-TaSi2 composites". Journal of Materials Science, 33 p.p.5557-5568. 1998.
- 82 ZAWRAH, M. F., EL-GAZERY, M. "Mechanical Properties of SiC Ceramics by Ultrassonic nondestructive technique and its bioactivity, vol. 106, pp. 330-337, 2007.
- 83 YOSHIMURA, H. N., Molisani, A. L., "Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza" Cerâmica, vol.51 no.319, pp.239-251, 2005.

- 84 GATT, J.-M., MONERIE, Y. Et al, "Elastic Behavior of Porous Ceramics: Application to Nuclear Fuel Materials, Jounal of Nuclear materials, vol. 336, pp. 145-155, 2005.
- 85 CALLISTER, W. D. Jr. "Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução", 5º ed. LTC, 2002
- 86 GUTIERREZ-MORA, F., GORETTA, K.C. et al, "Indentation Hardness of Biomorfic SiC", International Journal Refractory Metals & Hard Materials 23, p.p.369-374, 2005.
- 87 BARSOUM, M.W., Fundamentals of Ceramics, Ed. Michael Graw-Hill, cap.11, pp.391-484, 1996.
- 88 HUANG, Q-W. ZHU, L.H. "High temperature strength and toughness behaviors for reaction bonded SiC ceramics below 1400℃", *Materials Letter* 59, p.p.1732-1735, 2005.
- 89 AGHAJANIAN, M.K., MORGAN, B.N., SINGH, J.R."A new family of reaction bonded silicon carbide for armor applications". Paper N° PAC 6-H-04 2001.
- 90 ZHU, Q., SHOBU, K. et al, "High Temperature and Creep Behavior of Melt-Infiltrated SiC-Mo≤5Si3C≤1 Composites", J. American Ceramic Society, vol.82, pp. 2276-78, 1999.
- 91 BOOSER, E. R."CRC Handbook of Lubrication: Theory and Practice of Tribology Por, American Society of Lubrication Engineers", Society of Tribologists and Lubrication Engineers Publicado por CRC Press, 1989.

ANEXO 1



ura 1. Difratograma (azul) e simulação pelo metodo de Rietveid (vermein amostra 100C_N/0SiC_{nac}/30.





28C_N/72SiC_{nac}/PVA/30.



 $50C_N/50SiC_{nac}/PVA/30.$



Figura 5. Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da amostra 100Cq/0SiCnac/30.

