

# **Estudo do processamento e microestrutura do carbetto de silício ligado por reação**

Rodrigo Portavales Silva

Projeto de Graduação submetido ao Corpo Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Projeto aprovado por

---

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

---

Prof. Tsuneharu Ogasawara, DSc., UFRJ

---

Cláudio Vasconcelos da Rocha DSc., UFRJ

Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Novembro de 2009

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ, como parte da obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

## ESTUDO DO PROCESSAMENTO E MICROESTRUTURA DO CARBETO DE SILÍCIO LIGADO POR REAÇÃO

Rodrigo Portavales Silva

Novembro de 2009

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

### **Resumo:**

Neste trabalho foram estudadas diferentes condições de processamento do carbeto de silício ligado por reação (Reaction Bonded Silicon Carbide – RBSiC). Em cada condição de processamento utilizada, um parâmetro do processo foi alterado para verificar sua influência no processo e nas características do material final. Foram analisados os seguintes parâmetros: temperatura e tempo de infiltração, tipo de coque utilizado na composição do corpo-verde, e densidade à verde. O tipo de coque utilizado se mostrou de extrema importância ao processo, para se obter um material completamente infiltrado foi observado que o coque utilizado deve ser calcinado e estar livre de voláteis. A maior densidade para o material infiltrado ( $2,78\text{g/cm}^3$ ) foi obtida na condição de processamento onde foi utilizado coque re-calcinado e o ciclo térmico possuía dois patamares para a infiltração do silício, um a  $1450^\circ\text{C}$  e outro a  $1600^\circ\text{C}$ , ambos com duração de 1 hora.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>3</b>
<b>3. APLICAÇÕES DO CARBETO DE SILÍCIO</b> .....	<b>3</b>
3.1. SEDE DE SELOS MECÂNICOS.....	4
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
4.1. ESTRUTURA CRISTALINA DO CARBETO DE SILÍCIO.....	6
4.2. SÍNTESE DO CARBETO DE SILÍCIO .....	7
4.3. PROCESSAMENTO DO CARBETO DE SILÍCIO .....	8
4.3.1. <i>Carbeto de silício ligado por reação (RBSiC)</i> .....	10
4.3.2. <i>Evolução microestrutural do carbeto de silício ligado por reação</i> ....	12
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>14</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA.....	15
5.1.1. <i>Medidas de densidade dos pós</i> .....	15
5.1.2. <i>Verificação da composição e presença de voláteis no coque</i> .....	15
5.1.3. <i>Análise da composição das fases cristalinas</i> .....	16
5.1.4. <i>Análise granulométrica</i> .....	16
5.1.5. <i>Área superficial</i> .....	17
5.2. PREPARAÇÃO DO CORPO-VERDE.....	17
5.2.1. <i>Homogeneização</i> .....	17
5.2.2. <i>Prensagem</i> .....	18
5.3. SINTERIZAÇÃO.....	18
5.3.1. <i>Ciclo de térmico n° 1 (T1)</i> .....	19
5.3.2. <i>Ciclo térmico n° 2 (T2)</i> .....	20
5.3.3. <i>Ciclo térmico n° 3 (T3)</i> .....	21
5.3.4. <i>Ciclo térmico n° 4 (T4)</i> .....	22

5.3.5.	<i>Ciclo térmico n° 5 (T5)</i> .....	22
5.4.	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INFILTRADO .....	23
5.4.1.	<i>Determinação da densidade aparente</i> .....	23
5.4.2.	<i>Microestrutura</i> .....	24
5.4.3.	<i>Análise da composição das fases cristalinas no material infiltrado.</i> ..	24
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>25</b>
6.1.	MATÉRIA-PRIMA.....	25
6.1.1.	<i>Análise das propriedades físicas das matérias-primas</i> .....	25
6.1.2.	<i>Composição do coque</i> .....	26
6.1.3.	<i>Análise das fases cristalinas</i> .....	27
6.2.	CORPO-VERDE.....	32
6.3.	MATERIAL INFILTRADO.....	33
6.3.1.	<i>Processamento</i> .....	33
6.3.2.	<i>Densidade aparente do material infiltrado</i> .....	35
6.3.3.	<i>Microestrutura</i> .....	36
6.3.4.	<i>Análise das fases no material infiltrado.</i> .....	48
<b>7.</b>	<b>DISCUSSÃO</b> .....	<b>51</b>
7.1.	MATÉRIA-PRIMA.....	51
7.1.1.	<i>Propriedades físicas das matérias-primas.</i> .....	51
7.1.2.	<i>Composição do Coque</i> .....	52
7.1.3.	<i>Fases cristalinas.</i> .....	52
7.2.	CORPO-VERDE .....	53
7.3.	MATERIAL INFILTRADO.....	54
7.3.1.	<i>Processamento</i> .....	54
7.3.2.	<i>Densidade aparente do material infiltrado</i> .....	54
7.3.3.	<i>Microestrutura</i> .....	55
7.3.4.	<i>Fases cristalinas do material infiltrado</i> .....	58
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>59</b>
<b>9.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>59</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Selos feitos de SiC.....	5
Figura 2 - Empilhamento dos cristais de SiC.....	7
Figura 3 - Forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces (Centorr Vacuum Industries).....	18
Figura 4 - Ciclo térmico n° 1.....	19
Figura 5 - Liberação de gases do coque verde .....	20
Figura 6 - Ciclo térmico n° 2.....	21
Figura 7 - Ciclo térmico n° 3.....	21
Figura 8 - Ciclo térmico n° 4.....	22
Figura 9 - Ciclo térmico n° 5.....	23
Figura 10 - Variação da pressão interna do forno devido a liberação de voláteis versus temperatura .....	27
Figura 11 - Difratoograma SiC. (a) SiC UF15; (b) SiC Premix; (c) Padrão JCPDS 291128 .....	29
Figura 12 - Difratoogramas dos coques. (a) Coque verde; (b) Coque Calcinado; (c) Coque calcinado em laboratório; (d) Padrão JCPDS 41-1487 .....	31
Figura 13 - Difratoograma do silício. (a) silício; (b) JCPDS 27-1402 .....	32
Figura 14 - Resultado do processamento de amostras que continham coque verde .....	34
Figura 15 - Amostras infiltradas utilizando coque calcinado na composição.....	35
Figura 16 - micrografias de MEV de amostras infiltradas na condição de processamento C2-T2.....	38
Figura 17 - Duas amostras infiltradas a 1450°C durante 30 min. (C2-T2).....	38
Figura 18 - Micrografia de MEV de amostras infiltradas na condição de processamento C2-T3.....	40
Figura 19 - Duas amostras infiltradas a 1450°C por 1 hora (C2-T3) .....	41
Figura 20 - Micrografia de MEV de amostras infiltradas na condição C2-T4 .....	43
Figura 21 - Amostras infiltradas na condição C2-T4 .....	44

Figura 22 - Micrografia de MEV de amostras infiltradas na condição de processamento C2-T5.....	46
Figura 23 - Amostras infiltradas na condição C2-T5 .....	46
Figura 24 - Amostra infiltrada na condição C3-T5 .....	47
Figura 25 - Amostra infiltrada na condição C3-T5 .....	48
Figura 26 - Difração de raios-X dos materiais infiltrados.....	50

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações químicas utilizadas .....	14
Tabela 2 - Características físicas das matérias-primas utilizadas.....	25
Tabela 3 - Composição do Coque .....	26
Tabela 4 - Densidade relativa para cada composição do corpo-verde utilizada.....	32
Tabela 5 - Densidade média das amostra infiltrada em cada condição de processamento.....	35

## 1. Introdução

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

O carbetto de silício (SiC) é o grande destaque desta classe de cerâmicos, ele é considerado o mais importante entre os carbetos. Este material possui um alto potencial como cerâmico avançado. Suas excelentes propriedades mecânicas a baixa e alta temperatura, resistência ao desgaste, propriedades térmicas e resistência a corrosão tem chamado a atenção de muitos pesquisadores [1]. As características singulares do carbetto de silício permitem que ele seja utilizado em diversas aplicações estruturais, onde o requisito performance é explorado ao máximo.

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

Processos convencionais para a fabricação de componentes a base de carbetto requerem temperaturas superiores a 1900°C e atmosfera inerte.



Normalmente objetos manufaturados convencionalmente requerem posteriormente usinagem utilizando ferramentas diamantadas. As rotas mais tradicionais e disponíveis comercialmente para a fabricação de componentes de carbetos de silício são através da sinterização em estado sólido (SES) ou sinterização em fase líquida (SFL). No entanto, como o SiC apresenta baixa difusividade, isto torna o processo de densificação em estado sólido muito difícil, para sinterizar o SiC em estado sólido são necessárias temperaturas entre 1900 e 2200 °C , além do uso de aditivos. A sinterização em fase líquida requer temperaturas menos elevadas entre 1700 e 1900°C, contudo ocorre elevada volatilização de aditivos, e a formação de uma fase vítrea nos contornos de grão é deletéria as propriedades do material; se comparado ao estado sólido o SiC em fase líquida apresenta menor dureza e condutividade térmica.

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

O procedimento para a obtenção de um material completamente infiltrado e com boas propriedades não é fácil. O processo de infiltração com reação é

complexo e, por isso, é difícil de ser modelado. As características do corpo-verde e do processo de infiltração influenciam diretamente as propriedades do corpo infiltrado [6]. Para ser obter um material de alta qualidade todos os parâmetros envolvidos no processo devem ser bem controlados, o que torna importante que seus efeitos sobre a propriedade final do material sinterizado sejam conhecidos.

A proposta deste trabalho é estudar o processo de sinterização por reação a fim de se entender melhor o processo e conhecer quais são as influências que os parâmetros envolvidos no processo exercem no resultado final.

## **2. Objetivo**

Este estudo tem como objetivo tentar determinar a condição de processamento mais próxima da ideal que produza um material com propriedades que sejam boas o suficiente para que este processo seja aplicado na produção de sedes de selos mecânicos utilizados como vedação de bombas transportadoras de fluídos.

## **3. Aplicações do carbetto de silício**

Devido as suas boas propriedades tribológicas, resistência a altas temperaturas, baixo coeficiente de expansão térmica e excelente resistência ao choque térmico tanto o carbetto de silício processado convencionalmente quanto o ligado por reação são usados em diversas aplicações estruturais. Pode-se citar como exemplo de utilização deste material a fabricação de componentes para freios a disco de alto desempenho, material para câmaras de combustão, turbinas a gás, trocadores de calor, bicos de solda, bocal para jatos de areia, hidroclones, moldes de lentes, bocal de foguete, placas de desgaste para secagem por aspersão térmica (“*spray drying*”), e também é usado em moldes e matriz para extrusão. Outra importante aplicação do carbetto de silício é na fabricação de sedes de selos mecânicos [7-9].

As atenções deste trabalho estão voltadas para o desenvolvimento de uma condição de processamento que permita a aplicação do carbetos de silício ligado por reação no processo de fabricação de sedes de selos mecânicos.

### **3.1. Sede de selos mecânicos**

O selo mecânico é usado para selar uma interface entre um eixo em rotação e uma carcaça estacionária. Esta condição é normalmente observada em bombas centrífugas, apesar de também poder ser observada em outros equipamentos rotativos. O sucesso alcançado pelos selos mecânicos se deve à habilidade de minimizar ou eliminar vazamentos de fluídos de processo para o meio ambiente ou atmosfera. A capacidade do conjunto sede/selo obter o desempenho desejado depende de uma série de fatores como, por exemplo, projeto do equipamento, condição de operação, e, principalmente, a seleção do material [10]. O carbetos de silício é o material que obtém o melhor desempenho na função de sede e, atualmente, todas as sedes de SiC são importadas, o que representa um montante superior a US\$ 80 MM/ano no país.

O projeto dos componentes dos selos é um desafio de engenharia. Para minimizar vazamentos, a sede selante estacionária e a sede em rotação devem ser separadas por um filme muito fino, na ordem de 0,5  $\mu\text{m}$ . Como as faces das sedes operam muito próximas, ou até juntas, existe um nível de contato que resulta em desgaste e geração de calor. Em situações onde o filme de fluido está ausente ou se rompe, as propriedades tribológicas do material são as responsáveis por evitar vazamentos e garantir a segurança do equipamento. Nesta situação, as propriedades do SiC fazem dele um sucesso na sua aplicação em sedes de selos mecânicos, conforme exemplificado na Figura 1. A seleção de materiais para aplicação como sedes de selos mecânicos envolve requisitos de elevada dureza, baixo coeficiente de fricção, resistência ao choque térmico e inércia química, para citar alguns [10].

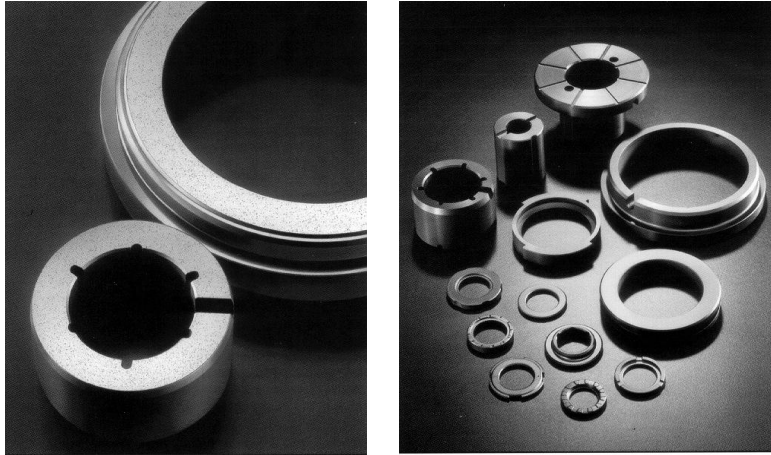


Figura 1 - Selos feitos de SiC.  
Fonte: Saint-Gobain/Carborundum Structural Ceramics,  
Niagara Falls, N.Y

#### 4. Revisão bibliográfica

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

A ampla variedade de propriedades do carbeto de silício é atribuída ao alto caráter covalente da ligação existente entre os átomos de carbono e silício. A ligação covalente é formada como resultado da sobreposição de orbitais eletrônicos de átomos vizinhos e ocorre tipicamente entre átomos não inertes de eletronegatividade similar. Sólidos covalentes, em geral, apresentam baixa densidade, isto é ocasionado pelo pequeno empacotamento oriundo da direcionalidade da ligação covalente. No carbeto de silício os átomos de carbono e silício são covalentemente ligados e estão arranjados em tetraedros coordenados, seja na forma  $\text{SiC}_4$  ou  $\text{CSi}_4$  [11,12].

#### 4.1. Estrutura cristalina do carbeto de silício

Carbeto de silício é um material cristalino que exibe várias formas polimórficas, sendo uma delas cúbica. As demais consistem de variedades hexagonais e romboédricas. A diferença entre as formas não cúbicas ocorre em suas origens devido a um deslocamento helicoidal durante a formação. A forma cúbica é denominada de carbeto de silício beta ( $\beta$ -SiC) e as formas não-cúbicas são denominadas de carbeto de silício alfa ( $\alpha$ -SiC). Em geral, as rotas de conversão química de precursores poliméricos originam a forma beta, já a redução carbotérmica da sílica a alta temperatura origina cristais de carbeto de silício alfa. De fato, a forma alfa é a mais estável, a conversão  $\beta \rightarrow \alpha$  ocorre quando a forma  $\beta$  é aquecida até temperaturas superiores a 2000°C [13].

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

A unidade básica de construção dos cristais de SiC é baseada em um arranjo tetraédrico, onde os átomos de Carbono estão no centro e os de Silício estão nos vértices (ou vice-versa), que se empilham de forma paralela ou antiparalela, conforme mostrado na Figura 2. Quando o arranjo é paralelo, o cristal formado é cúbico ( $\beta$ -SiC). E quando a seqüência de empilhamento envolve a combinação de camadas paralelas com antiparalelas, o sistema cristalino é hexagonal ou romboédrico ( $\alpha$ -SiC) [15].

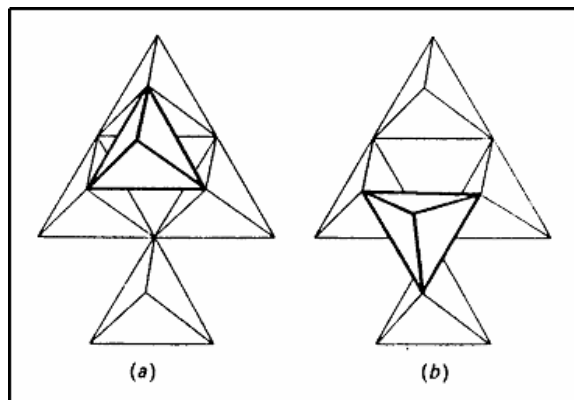


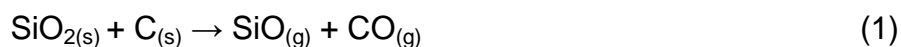
Figura 2 - Empilhamento dos cristais de SiC.

(a)  $\beta$ -SiC, (b)  $\alpha$ -SiC

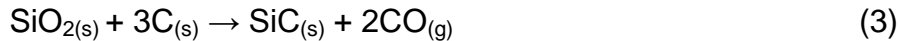
A natureza da estrutura  $\alpha$ -SiC permite uma variedade infinita de polítipos, sendo a forma mais comum a 6H. A designação dos polítipos é feita pela combinação de letras (H, R ou C para indicar se o tipo pertence a classe hexagonal, romboédrica ou cúbica, respectivamente) e números, os quais indicam a quantidade de duplas camadas empilhadas [13].

#### 4.2. Síntese do carbeto de silício

Comercialmente o pó de carbeto de silício tem sido obtido através de uma redução carbotérmica da sílica, sendo este procedimento denominado de processo Acheson. Este método de síntese consiste em se misturar em um forno sílica e uma fonte de carbono, que em geral é carvão ou coque de petróleo. Esta mistura é aquecida fazendo-se passar uma corrente elétrica entre grandes eletrodos posicionados em extremidades opostas do forno [12-14]. A reação que ocorre pode ser dividida em duas etapas [12].



Estas duas reações resultam na reação global:



No processo Acheson obtém-se o carbetto de silício na forma de grandes blocos que necessitam ser cominuídos para que se obtenha o pó com reduzido tamanho de partícula. O tempo e o tipo de moagem adotada definirão a distribuição granulométrica do pó resultante. Além disso, impurezas como o oxigênio, reduzem a qualidade do pó obtido. Nestes casos, a remoção de impurezas é realizada mediante a lavagem com ácido fluorídrico, em temperatura ambiente [12].

Existem outros métodos de obtenção de carbetto de silício, como a decomposição térmica de organosilanos, a conversão química de polímeros organometálicos, e ainda há métodos de produção de carbetto de silício por síntese em fase gasosa. Apesar de haver uma variedade de rotas para a síntese do carbetto de silício, o processo Acheson ainda é o mais utilizado, produzindo-se a fase alfa do carbetto de silício ( $\alpha$ -SiC) em temperaturas mais altas (2000 – 2600°C) ou a fase beta do carbetto de silício ( $\beta$ -SiC) em menores temperaturas (1500 – 2000°C) [12,13].

### **4.3. Processamento do carbetto de silício**

Embora o SiC apresente excelentes propriedades físicas e químicas, o aproveitamento completo de todo o potencial do material é dificultado por causa da dificuldade de sinterização apresentada por este material. A sinterização de sólidos covalentes é um processo complexo devido à alta energia da ligação covalente que conseqüentemente exigirá alta energia de ativação para que o processo de autodifusão ocorra [14].

Antes de se apresentar o processo do RBSiC serão apresentadas outras duas rotas de processamento, a Sinterização em Estado Sólido (SES) e a Sinterização em Fase Líquida (SFL). Essas rotas também são utilizadas para a

fabricação de sedes de selos, e a apresentação é importante para efeito de comparação e entendimento das variáveis envolvidas nos processos.

#### Sinterização em Estado Sólido:

Na sinterização em estado sólido, o transporte de material é realizado por difusão. A difusão pode ocorrer através do movimento de átomos ou de lacunas ao longo de uma superfície ou contorno de grão, ou ainda através do volume do material.

A força motriz desse processo é a redução do excesso de energia associada com superfícies. Isso ocorre pela redução da área superficial total através do aumento de tamanho médio das partículas, levando a um coalescimento. No coalescimento, as partículas pequenas são convertidas em partículas grandes [16].

A elevada razão entre a energia do contorno de grão e energia de superfície do SiC inibe a sua sinterização em altas densidades. Para se contornar esta dificuldade é necessária a adição de aditivos de sinterização. No caso do carbetto de silício os aditivos mais comuns são o boro e o carbono. O boro diminui a energia do contorno de grão através de uma segregação seletiva, enquanto o carbono aumenta a energia da superfície pela desoxidação e remoção da SiO<sub>2</sub> [16].

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

Contudo 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. Porém, a tenacidade à fratura é muito pequena (~3 MPa.m<sup>1/2</sup>) [15].



### Sinterização em Fase Líquida:

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

A combinação do óxido de alumínio ( $Al_2O_3$  ou alumina) com o óxido de ítria ( $Y_2O_3$  ou Ítria), tem sido vastamente empregada por permitir a sinterização na faixa de 1785 a 1950 °C (a temperatura sofre influência da pureza do pó).

Neste processo a redução na energia de superfície ocorre pela eliminação de interfaces sólido/vapor e criação de áreas de contornos de grãos (interface sólido/sólido), seguido por crescimento de grão, gerando a densificação. Quando este mecanismo domina o processo de difusão os poros presentes inicialmente no material diminuem com o tempo e com a contração volumétrica do corpo [16].

O processo de sinterização em fase líquida oferece duas vantagens em relação ao processo em estado sólido. O processo é mais rápido e resulta em densificação uniforme. Porém a presença de uma fase vítrea gerada ao final do processo poderá ter efeito deletério às propriedades do material.

#### **4.3.1. Carbetto de silício ligado por reação (RBSiC)**

A técnica para a fabricação do *reaction-bonded silicon carbide (RBSiC)* consiste em infiltrar silício fundido em uma pré-forma porosa (corpo-verde). Essa pré-forma em geral é composta por pós de SiC e uma fonte de carbono. O silício fundido infiltra através da ação da capilaridade no corpo-verde e reage com o carbono livre formando um novo SiC [17,18]. A maioria dos metais exibe um alto ângulo de contato com o carbono, requerendo, portanto, aplicação de pressão para realizar a infiltração, o silício, ao contrário, apresenta um baixo ângulo de

contato com o carbono, esta característica permite que o processo de infiltração ocorra espontaneamente através da ação capilar [1].

Neste processo a sinterização é na verdade um processo de reação. Para se fabricar um corpo denso, o corpo verde é aquecido em contato com o silício. Ao se fundir o silício flui para dentro do corpo poroso, desta forma, uma reação in situ ocorre entre Si + C formando uma fase  $\beta$ -SiC secundária, o qual se liga aos grãos de SiC originais, ao final do processo de reação o silício excedente preenche os poros do corpo-verde, produzindo um corpo com densidade perto da densidade teórica do SiC [7].

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 micron 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. Não há necessidade de tamanhos de partículas ultrafinas e de alta pureza.

As propriedades da pré-forma porosa, 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 o SiC são críticos e determinam a microestrutura final do material [6,19].

O fenômeno de infiltração e a reação química entre o silício e o carbono adicionam complexidade ao processo de densificação. A infiltração reativa é um processo complexo para ser modelado, pois não é isotérmica, uma vez, que a reação Si-C é exotérmica, além disso, envolve mudança de volume [20,21]. A formação do novo SiC reduz a permeabilidade da pré-forma, reduzindo a velocidade de infiltração. Sendo assim, para pré-formas com tamanho de poro inicial pequeno, a infiltração de silício 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 pré-formas 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 [2,6,20].

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 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 [15].

Tensões devido a gradientes térmicos severos resultantes da reação exotérmica causam trincas e a tensão residual devido à mudança de volume e ao mecanismo de resfriamento poderá ter efeitos deletérios sobre a fragilidade do material. Foi observado que aumentos de temperaturas da ordem de 400°C podem ser gerados durante a reação exotérmica entre silício e carbono causando fraturas ocasionais [15,20,21]. Para minimizar essas tensões térmicas é necessário reduzir a velocidade da reação, para isso utiliza-se carbono com tamanho de partícula mais grosseiro.

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

#### **4.3.2. Evolução microestrutural do carbetto de silício ligado por reação**

A infiltração de silício fundido em pré-formas contendo SiC e uma fonte de carbono, em condições ideais, leva a uma conversão completa do carbono em carbetto de silício. Os materiais totalmente convertidos contem carbetto de silício

como a principal fase e silício residual como fase secundária. No entanto, em condições experimentais não ideais, é possível ter carbono livre não reagido e porosidade no material final. A microestrutura final e, conseqüentemente, as propriedades do material serão função das características da pré-forma, tais como, tamanho e quantidade dos grãos originais de SiC, presença, ou não, de voláteis na matéria-prima precursora e também tamanho e ligação entre os poros.

A teoria exata para explicar o processo de sinterização por reação ainda não é conhecida. Atualmente a literatura apresenta interpretações conflitantes sobre o exato mecanismo de formação do SiC através da reação do silício fundido com o carbono [15,20].

Um dos mecanismos citados é o de difusão controlada. Como o silício molha o carbono, este ao entrar em contato com a pré-forma se infiltra pelos micro-poros e reage com o carbono convertendo-se em SiC gerando uma camada sobre o carbono. Esta camada de SiC age como uma barreira para mais reação e o processo torna-se controlado pela difusão do silício ou carbono sobre esta camada. A difusão do silício ou carbono será a responsável pelo restante da conversão [3,8,15]. Acredita-se que esta camada está sujeita a um aumento de tensão com o crescimento, chegando a se dividir ou fragmentar-se quando estas tensões atingem nível de tensão superior a resistência do SiC expondo assim mais carbono livre para a reação [15].

Outro mecanismo é a precipitação do  $\beta$ -SiC a partir de uma solução de carbono em silício fundido. A solução seria continuamente alimentada com carbono devido a um transporte de massa gerado por um gradiente térmico resultante da reação exotérmica, em fase líquida, entre carbono e silício. O carbono dissolvido difunde-se para regiões de temperatura mais baixa, onde devido à baixa solubilidade, precipita como partículas de SiC [13-15].

No entanto, nem a teoria do mecanismo de difusão controlada, nem a teoria do mecanismo de precipitação do SiC, são capazes de descrever sozinhas todos os fenômenos de formação do RBSiC, por isso acredita-se que um modelo realístico para a formação do RBSiC, deva ser um mecanismo híbrido.

## 5. Materiais e métodos

Dois tipos de carbetos de silício foram usados neste estudo, ambos fornecidos pela fabricante H.C. Starck. O grau SiC UF-15 é um pó submicrométrico ( $d_{50} = 0,7 \mu\text{m}$  e BET  $15 \text{ g/m}^2$ ) com cristalografia alfa ( $\alpha\text{-SiC}$ ), e o grau PREMIX que é uma pré-mistura do SiC UF-15 com carbono, boro e ligantes, que são aditivos de conformação a verde e de sinterização.

O coque de petróleo foi fornecido pela Petrocoque, mas uma parte foi enviada a verde (sem calcinação) e outra calcinada a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente. O coque calcinado necessitou ser re-calcinado no laboratório a  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ , a fim de remover os gases remanescentes no coque, dado que os mesmos ainda prejudicavam o processamento.

O silício metálico utilizado foi fornecido pela fabricante Rima S.A., cuja pureza comunicada foi de 99%.

Três formulações químicas foram preparadas e submetidas a diferentes condições de processamento.

Tabela 1 - Formulações químicas utilizadas

Condição	Composição do Corpo-Verde
C1	70% SiC (UF-15); 30% coque verde*
C2	70% SiC (Premix); 30% coque calcinado
C3	70% SiC (UF-15); 30% coque re-calcinado em laboratório**

\*Foi adicionado 2% pp de resina NOVOLAK sobre a massa total

\*\*Foi adicionado 3% pp de PVA e 3% PEG sobre a massa total

As etapas necessárias para o desenvolvimento deste estudo compreendem a caracterização das matérias-primas, a preparação do corpo-verde, a sinterização e a caracterização do material sinterizado. Diferentes pressões de compactação e ciclos de sinterização foram utilizados a fim de se estudar a influência destes parâmetros no processamento dos materiais. Os seguintes parâmetros foram analisados: tipo de coque utilizado, tempo e temperatura de infiltração.

## **5.1. Caracterização da matéria-prima utilizada.**

### **5.1.1. Medidas de densidade dos pós**

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

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

### **5.1.2. Verificação da composição e presença de voláteis no coque**

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

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

Na análise feita pela empresa não foi fornecido gráfico de perda de volátil versus temperatura, então foi feito em nosso laboratório um acompanhamento do desprendimento de volátil em função da temperatura. Nesta análise, uma massa

de 200 gramas de cada tipo de coque foi aquecida em vácuo contínuo até 1600°C e a variação da pressão interna do forno em função da temperatura foi registrada.

### **5.1.3. Análise da composição das fases cristalinas**

A identificação das fases cristalinas presentes na matéria-prima utilizada e no material infiltrado foi realizada através da comparação dos dados relativos à posição e intensidade dos picos de difração das amostras com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – International Center for Diffraction Data) mediante o uso dos cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Assim, medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando-se um Difrátômetro LabX XRD-6000 Shimadzu do Laboratório de Difração de Raios-X (DEMM - UFRJ). Foi utilizada radiação  $\text{CuK}\alpha$ -1,5418 Å, 30kV/15mA. A varredura foi de  $2\theta$  de 10° a 80°, num passo de 2° por minuto.

### **5.1.4. Análise granulométrica**

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

Para analisar os pós de SiC foi utilizada uma solução de água ultra-pura (MiliQ) com 0,1M de NaOH como meio dispersante. Os coques foram analisados em álcool iso-propílico.

### **5.1.5. Área superficial**

Para a medição da área superficial das partículas dos pós, foi utilizado o Micrometrics ASAP 2020 V3 2H. A medição da área superficial específica 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.

Antes do início da análise as amostras sofreram um pré-tratamento para a eliminação de umidade e gases adsorvidos na superfície dos pós. Nesta etapa as amostras foram aquecidas em vácuo para que a umidade e gases adsorvidos fossem liberados da superfície e não interferissem no resultado. Após esse pré-tratamento as amostras foram pesadas para se determinar a massa real agora livre de impurezas. A massa real é importante para se estabelecer a relação correta entre área e massa.

## **5.2. Preparação do corpo-verde**

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

### **5.2.1. Homogeneização**

A composição C1 (70% de SiC UF15 e 30% de coque verde) foi homogeneizada em frascos de polietileno em meio contendo esferas de alumina e álcool isopropílico durante 20 horas em um moinho de rolo. O uso do álcool se fez necessários em função do uso da resina fenólica Novolak. A composição C2 (Premix e coque calcinado) foi homogeneizada a seco em frascos de polietileno com esferas de alumina durante 20 horas em um moinho de rolo. A composição C3 (SiC UF15 e 30% de coque re-calcinado no laboratório) foi homogeneizada a



em frascos de polietileno com meio de água destilada e esferas de alumina durante 20 horas em um moinho de rolo.

### 5.2.2. Prensagem

Foi utilizada prensagem uniaxial para a conformação dos corpos-verdes. Estes corpos foram prensados em forma de placa de aproximadamente 66x60x7 mm. Para a composição C1, foi utilizada uma pressão de 30 MPa, já para C2 utilizou-se 5 MPa, enquanto para a C3 usou-se 25 MPa.

### 5.3. Sinterização

O processo de infiltração do silício no corpo-verde ocorreu entre 1450 e 1600°C em atmosfera inerte. Para isto, utilizou-se um forno de atmosfera controlada com resistência e isolamento de grafite. Foi utilizado o forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces, modelo 45-6x9-G-G-D6A3-A-25 (Centorr Vacuum Industries), apresentado na Figura 3.



Figura 3 - Forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces (Centorr Vacuum Industries)

### 5.3.1. Ciclo de térmico n° 1 (T1)

Este ciclo foi empregado somente na composição C1. Ele foi utilizado como referência, sendo esta proveniente da tese de Doutorado de Evelise [15]. O ciclo térmico utilizado para a sinterização está demonstrado na Figura 4.

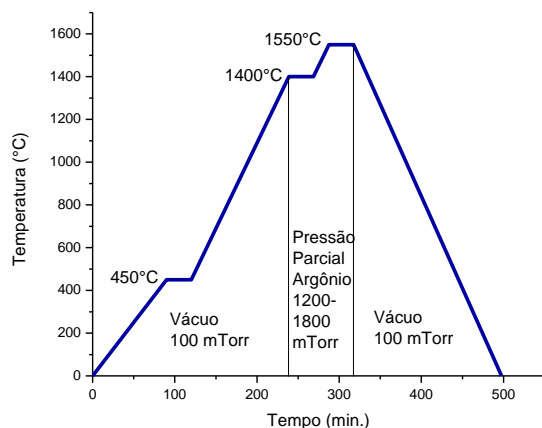


Figura 4 - Ciclo térmico n° 1.

Esta primeira tentativa não resultou em sucesso. Então, um estudo foi feito para analisar os parâmetros envolvidos no processo. Foram analisados os seguintes parâmetros: temperatura, nível de vácuo e matéria-prima (coque).

Primeiramente, o ciclo térmico acima foi interrompido nas temperaturas de 1400, 1420, 1440, 1460, 1480, 1500 e 1550°C, cuja finalidade era a de verificar a temperatura de fusão do silício e, assim, se o processo de infiltração teria início. O nível de pressão parcial dentro da câmara foi alterado para 1700 e 1900 mTorr. Constatou-se que era possível infiltrar o silício a 1450°C na faixa de pressão entre 1700 e 1900 mTorr. Contudo os resultados das infiltrações ainda não foram satisfatórios, pois todas as amostras infiltradas, independente da temperatura, apresentavam grandes defeitos (fratura típica de explosão). Observou-se, também, uma grande dificuldade em controlar o nível de pressão parcial dentro da câmara.

Em função dos resultados cima, decidiu-se por repetir o ciclo térmico mostrado na Figura 4, mas agora com o sistema vácuo continuamente atuando. O resultado foi a constatação de enorme quantidade de gases retidas no material, mesmo em temperaturas acima de 950 C, conforme mostrado na Figura 5.

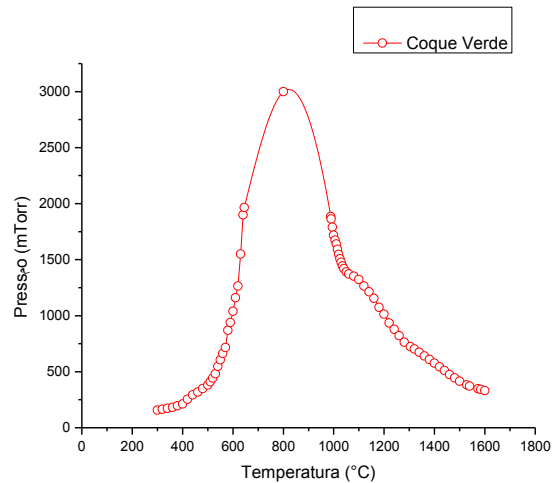


Figura 5 - Liberação de gases do coque verde

A etapa seguinte foi a substituição do coque verde pelo coque calcinado. Cabe ressaltar que o problema das explosões dos corpos de prova não pode ser atribuído ao ciclo térmico.

### 5.3.2. Ciclo térmico n° 2 (T2)

Baseado nos dados do ciclo térmico T1, submeteu-se a composição C2 (Premix + coque calcinado comercial) a quatro ciclos térmicos diferentes, mas complementares entre si, conforme será mostrado abaixo. As escolhas da composição C2 deu-se em função do coque calcinado possuir menores teores de substâncias voláteis, já o SiC Premix por ser um pó fácil de conformar e que resulta em um corpo-verde mais resistente sem a necessidade de adicionar ligante a mistura de pós. O ciclo térmico T2 está mostrado na Figura 6. Importante frisar que o patamar de infiltração ocorreu durante 30 minutos.

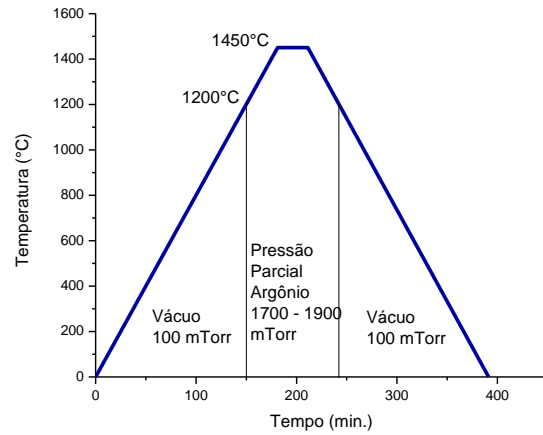


Figura 6 - Ciclo térmico nº 2.

### 5.3.3. Ciclo térmico nº 3 (T3)

A composição C2 foi submetida ao ciclo T3, mostrado na Figura 7. Este ciclo é similar ao da Figura 6, porém com tempo do patamar de infiltração de 60 minutos. O objetivo era verificar se o aumento do tempo resultaria em um material mais infiltrado e homogêneo.

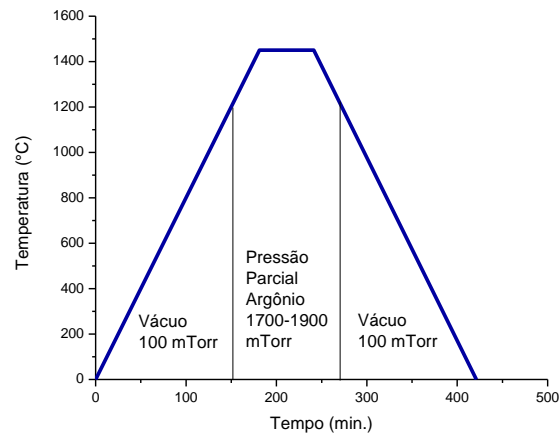


Figura 7 - Ciclo térmico nº 3

#### 5.3.4. Ciclo térmico n° 4 (T4)

A composição C2 foi submetida a um novo ciclo térmico, mostrado na Figura 8. Nesta condição foram adicionados dois patamares ao ciclo térmico, um a 1200°C, para eliminação de possíveis voláteis ainda existentes e fazer uma pré-sinterização, e outro a 1600°C para crescimento dos grãos, preenchimento da porosidade residual e consolidação da microestrutura. Os patamares de 1200, 1450 e 1600°C tiveram duração de 30 minutos, 1 hora e 30 minutos, respectivamente.

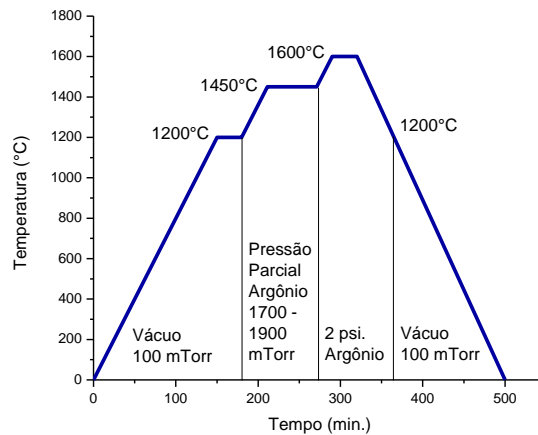


Figura 8 - Ciclo térmico n° 4

#### 5.3.5. Ciclo térmico n° 5 (T5)

A composição C2 foi submetida ao ciclo térmico mostrado na Figura 9. Neste ciclo, o tempo de duração do patamar a 1600°C foi aumentado para 1 hora. O objetivo era verificar o efeito do tempo a esta temperatura na consolidação do material.

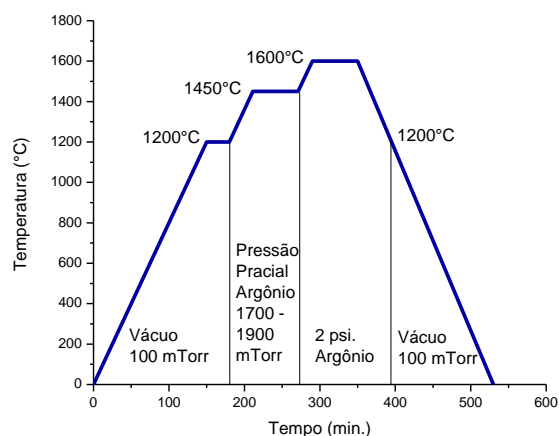


Figura 9 - Ciclo térmico nº 5

A composição C3 (SiC UF15 e o coque re-calcinado no laboratório) também foi submetida ao ciclo de processamento T5. A introdução do coque re-calcinado foi feita para garantir que não haveria nenhum teor de volátil no material utilizado.

## 5.4. Caracterização do material infiltrado

### 5.4.1. Determinação da densidade aparente

As amostras sinterizadas tiveram sua densidade determinada utilizando-se o método de Arquimedes. Este método é um dos mais simples para determinar a densidade de um material, baseando-se no volume de líquido deslocado por um corpo sólido quando imerso em um líquido. As amostras são pesadas ainda secas ( $M_s$ ), a seguir são imersas em água destilada, fervidas durante um tempo e a seguir realiza-se a pesagem da amostra fervida, chamada de massa imersa ( $M_i$ ), 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 ( $M_U$ ). A densidade aparente  $D_a$  é obtida pela equação:

$$D_a = \frac{M_s}{M_U - M_I} \cdot \rho_{H_2O}$$

Este procedimento foi realizado seguindo a norma ASTM C 20 – 00 [22].

#### **5.4.2. Microestrutura**

A análise microestrutural das amostras infiltradas foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica com luz refletida. Foram utilizados o microscópio eletrônico JOEL JSM 6460 LV e o microscópio ótico ZEISS AXIO IMAGER A1m. As amostras antes de serem analisadas foram polidas em uma politriz semi-automática modelo MINIMET 1000 da Buehler. Para o polimento foram utilizadas 5 pastas de diamante com granulometria de 15, 9, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Foi aplicada uma carga de 3 lbf e uma rotação de 25 rpm nas amostras.

#### **5.4.3. Análise da composição das fases cristalinas no material infiltrado**

A difração de raio-x foi utilizada para analisar as fases presentes no material infiltrado. O principal objetivo foi identificar a fase do novo SiC formado e observar se seria detectado fase de carbono. A presença, ou não, de picos referentes ao carbono pode indicar se o processo de conversão do carbono em SiC foi completo, ou se existe uma fase de carbono não reagido no material. O procedimento utilizado na análise foi o mesmo utilizado na análise das matérias-primas.

## 6. Resultados

### 6.1. Matéria-prima

#### 6.1.1. Análise das propriedades físicas das matérias-primas

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

A densidade da matéria-prima é utilizada para o cálculo da densidade teórica das misturas de pós. Através da razão entre densidade teórica e densidade do corpo-verde obtém-se o grau de porosidade presente no corpo-verde em questão. A porosidade é um parâmetro de extrema importância no processo de infiltração do silício e conseqüentemente influenciará a microestrutura do material final. O tamanho e forma das partículas afetaram o modo de empacotamento do corpo-verde e a área superficial do coque influencia a taxa de reação.

A fim de agrupar as informações a respeito das características físicas relativas a dados de densidade, área superficial específica e tamanho médio de partícula dos pós utilizados, os resultados estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 - Características físicas das matérias-primas utilizadas

Matéria-Prima	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Tamanho Médio de Partícula (µm)	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
SiC UF15	3,18	0,51	15,12
SiC Premix	2,73	0,51	15,12
Coque Verde	1,43	2,50	5,79
Coque Calcinado Comercial	2,03	2,60	3,79
Coque Calcinado em Laboratório	2,05	2,35	11,11



A análise de tamanho médio de partícula realizada nos três tipos de coque não resultou em medidas exatas, pois não foi possível desaglomerar completamente as partículas. O próprio equipamento avaliou o resultado como sendo uma análise de baixa qualidade.

Como o silício teve de ser fundido, não fazia sentido fazer a caracterização deste material em relação as propriedades citadas acima.

### 6.1.2. Composição do coque

O resultado da análise da composição dos coques feita pela empresa Bureau Veritas está apresentado na Tabela 3. Deve-se lembrar que o resultado referente a material volátil (MV) se refere a perda de massa ocorrida até 950°C, e este valor está bem abaixo da temperatura máxima atingida no processo estudado.

Tabela 3 - Composição do Coque

Amostra	CZ (%)	MV (%)	S (%)	CF (%)
Coque Verde	0,375	0,635	0,824	98,99
Coque Calcinado	0,415	0,085	0,893	99,5

A calcinação do coque que foi feita no laboratório foi realizada após a análise feita pela empresa, por isso os valores referentes a este coque não estão apresentados.

O acompanhamento da liberação de voláteis feita em laboratório mostrou que uma quantidade muito grande de gases é liberada após 950°C, isto mostra que o teor de material volátil presente no coque é maior que o indicado na tabela 3. Curvas referentes a liberação de gases em função da temperatura para cada tipo de coque estão apresentadas na Figura 10.

A Figura 10 tem como objetivo mostrar uma tendência de comportamento, e não de apresentar valores exatos. Deve-se destacar que esta análise foi feita em vácuo contínuo, ou seja, havia uma bomba de vácuo ligada o tempo todo, então

pode-se dizer que a quantidade de gases liberados foi muito maior que o verificado, por isso os valores apresentados no gráfico não são exatos.

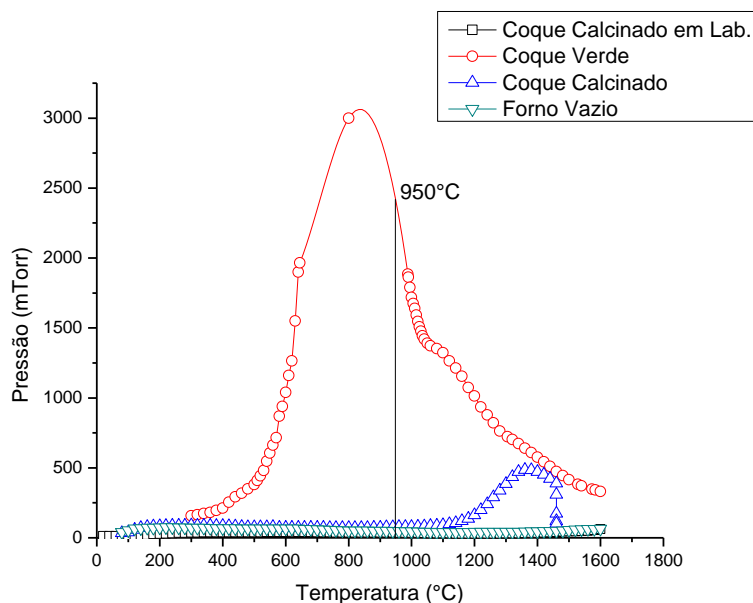


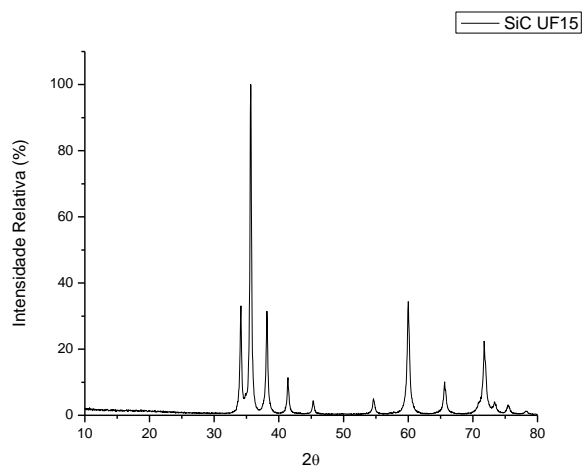
Figura 10 - Variação da pressão interna do forno devido a liberação de voláteis versus temperatura

### 6.1.3. Análise das fases cristalinas

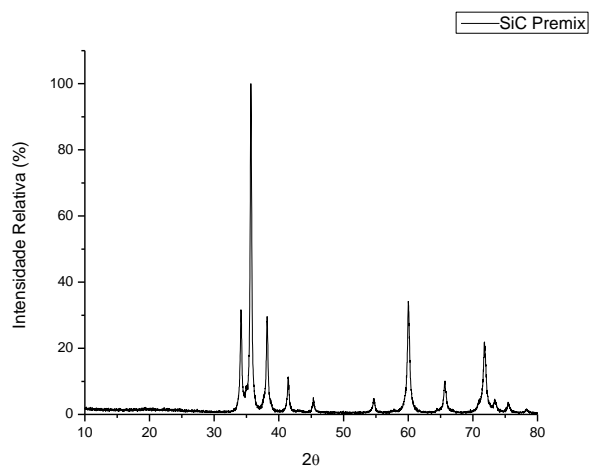
O carbeto de silício apresenta um número bastante grande de polítipos, a identificação precisa destes pode ser feita utilizando-se métodos teóricos de refinamento como, por exemplo, o método de refinamento de RIETVELD. No entanto, a quantificação precisa dos polítipos presentes nos pós utilizados não está entre os objetivos deste trabalho, pois isto não altera o processo. Aqui se busca a identificação das fases cristalinas presentes nos pós de carbeto de silício. Desta maneira, verifica-se se os mesmos são majoritariamente  $\alpha$  ou  $\beta$ .

As intensidades observadas nos difratogramas apresentados são baseadas em intensidades relativas ao maior valor de intensidade obtido para cada caso. Nos difratogramas apresentados na Figura 11 pode-se observar que os dois carbetos utilizados apresentam espectros muito semelhantes, através de

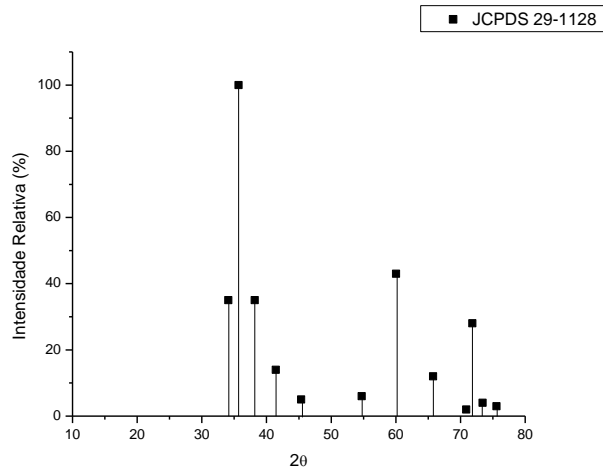
comparação com o cartão JCPDS 29-1128 verificou-se que ambos os carbetos são  $\alpha$ -SiC com polítipo 6H.



(a)



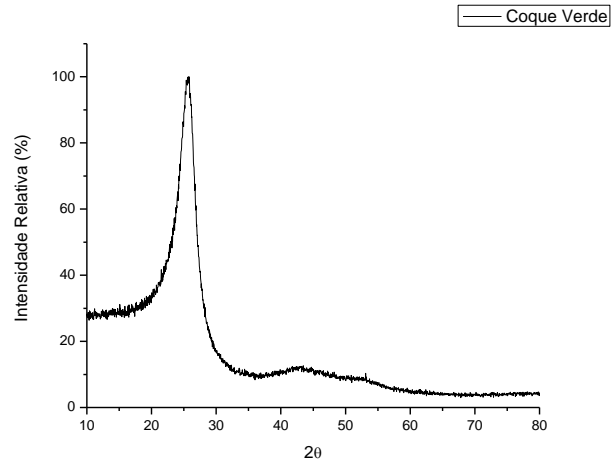
(b)



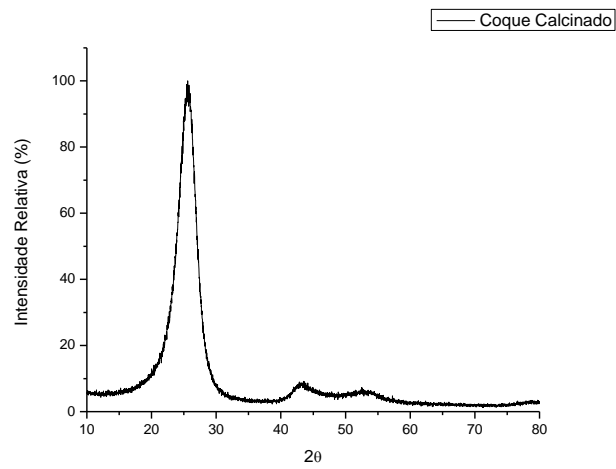
(c)

Figura 11 - Difratograma SiC. (a) SiC UF15; (b) SiC Premix; (c) Padrão JCPDS 291128

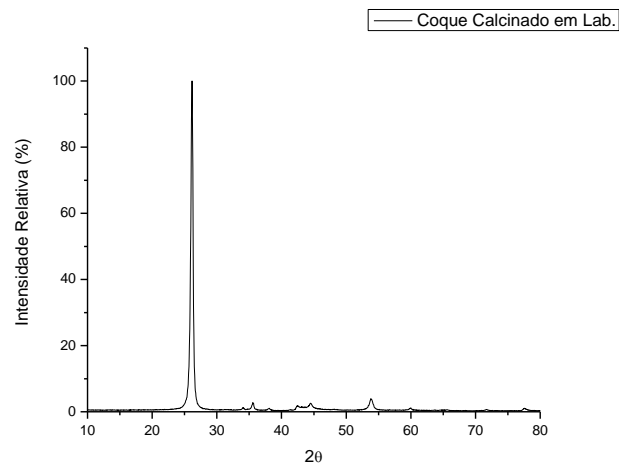
Os difratogramas dos coques estão apresentados na Figura 12. O coque verde e o calcinado comercial apresentam o difratograma com aspecto serrilhado e com picos largos, já o coque calcinado em laboratório apresenta um pico mais definido e sem o aspecto serrilhado. O difratograma do coque calcinado em laboratório foi comparado com os padrões dos cartões JCPDS, o cartão que apresentou melhor correlação foi o 41-1487, de acordo como cartão o coque apresenta estrutura hexagonal. Como os outros difratogramas não são bem definidos não foi possível fazer uma comparação, mas acredita-se que a estrutura seja a mesma.



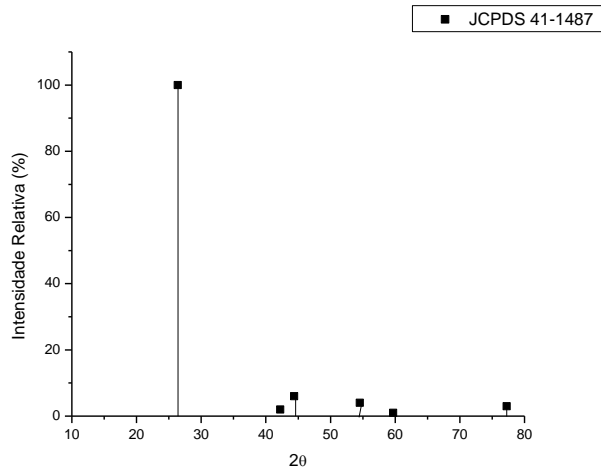
(a)



(b)



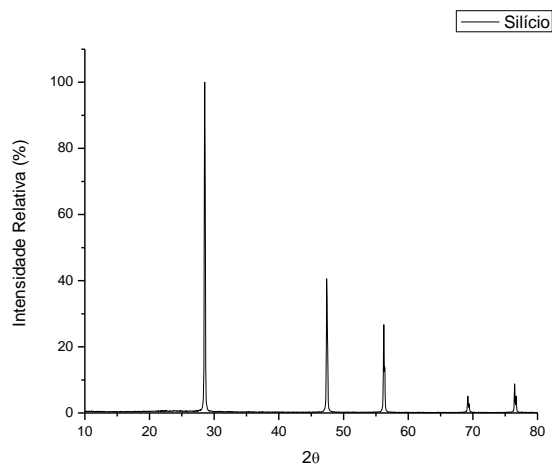
(c)



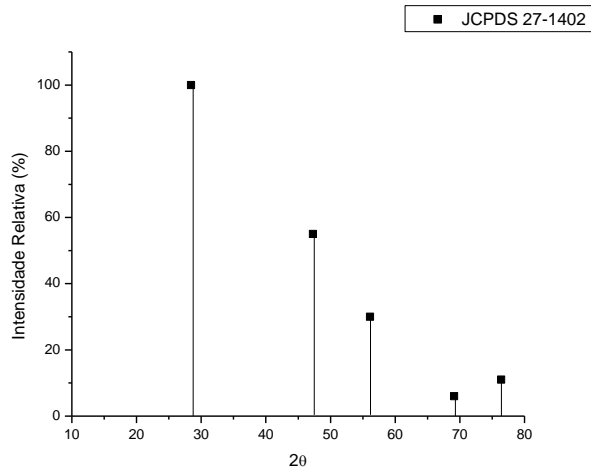
(d)

Figura 12 - Difratomogramas dos coques. (a) Coque verde; (b) Coque Calcinado; (c) Coque calcinado em laboratório; (d) Padrão JCPDS 41-1487

O difratograma do silício está apresentado na Figura 13. O cartão JCPDS que apresentou a melhor correlação com o espectro observado foi o 27-1402, este cartão indica que o silício apresenta estrutura cúbica de fase centrada com orientação no plano [111].



(a)



(b)

Figura 13 - Difratograma do silício. (a) silício; (b) JCPDS 27-1402

## 6.2. Corpo-Verde

Após a prensagem a densidade geométrica dos corpos-verdes foi calculada. A densidade calculada foi comparada com a densidade teórica da mistura que compunha os corpos-verdes. A média obtida para cada composição está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Densidade relativa para cada composição do corpo-verde utilizada

Composição do Corpo-verde	Densidade relativa (%)	Pressão de Compactação (MPa)
70% SiC UF15; 30% Coque verde (C1)	45	30
70% SiC Premix; 30% Coque Calcinado (C2)	55	5
70% SiC UF15; 30% Coque calcinado em laboratório (C3)	42	25

Os corpos-verdes compostos por SiC Premix mais Coque calcinado apresentaram boa resistência, em geral, estes corpos não apresentavam defeitos de prensagem e eram fáceis de manusear. Os corpos-verdes compostos por SiC UF15 mais coque verde apresentaram uma resistência moderada, as bordas eram

regiões frágeis que quebravam ao serem tocadas, era preciso cuidado ao manusear estes corpos para que defeitos não fossem gerados. Os corpos-verdes compostos por SiC UF15 mais coque calcinado em laboratório ficaram muitos frágeis, ao se manusear estes corpos defeitos, como trincas, eram gerados ao longo do corpo.

### **6.3. Material infiltrado**

#### **6.3.1. Processamento**

Em um primeiro momento do trabalho, quando foi utilizado o coque verde na composição das pré-formas os resultados obtidos não foram bons, todas as tentativas de infiltração do silício resultaram em amostras parcialmente infiltradas e/ou com grandes defeitos, muitas vezes as amostras fraturavam durante o processo. Apesar das inúmeras tentativas os resultados eram sempre semelhantes, independentemente da condição de processamento utilizada. A Figura 14 apresenta exemplos de resultados do processamento de amostras que continham o coque verde em sua composição.

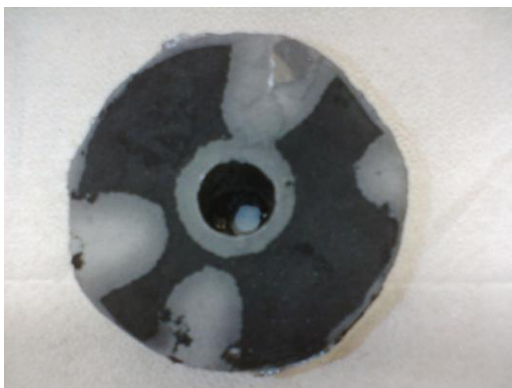
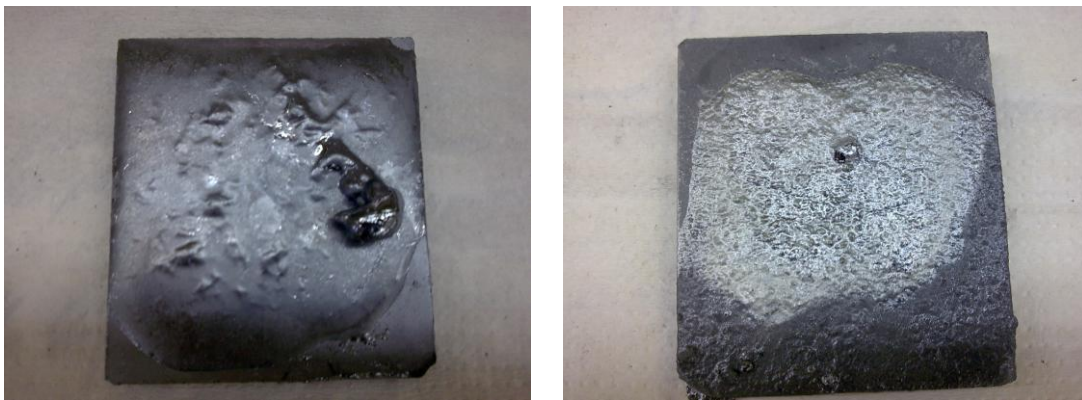






Figura 14 - Resultado do processamento de amostras que continham coque verde

Em um segundo momento, ao se substituir o coque verde pelo coque calcinado foi possível obter um processamento bem sucedido, a partir deste momento todas as amostras processadas foram infiltradas e o problema de quebra das amostras não foi mais observado. A Figura 15 apresenta exemplos de amostras infiltradas que não apresentaram defeitos como os observados na Figura 14.



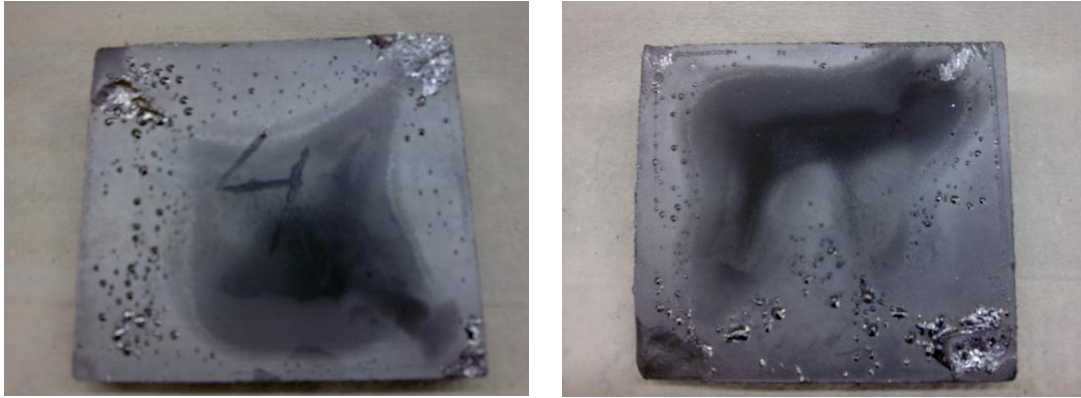


Figura 15 - Amostras infiltradas utilizando coque calcinado na composição

### 6.3.2. Densidade aparente do material infiltrado

As amostras infiltradas foram caracterizadas quanto a densidade. A média das densidades das amostras em cada condição de processamento estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Densidade média das amostra infiltrada em cada condição de processamento

<b>Condição de processamento</b>	<b>Densidade média (g/cm<sup>3</sup>)</b>
C2 – T2	2,52
C2 – T3	2,61
C2 – T4	2,71
C2 – T5	2,70
C3 – T5	2,78

As amostras da condição de processamento C1-T1 não foram analisadas porque a infiltração foi parcial, resultando em amostras com grandes regiões não reagidas.

Percebe-se pela tabela 5 que a menor densidade foi obtida na condição de processamento de menor temperatura e tempo, já a maior densidade foi obtida no processamento de maior temperatura e tempo, o que era um fato esperado.

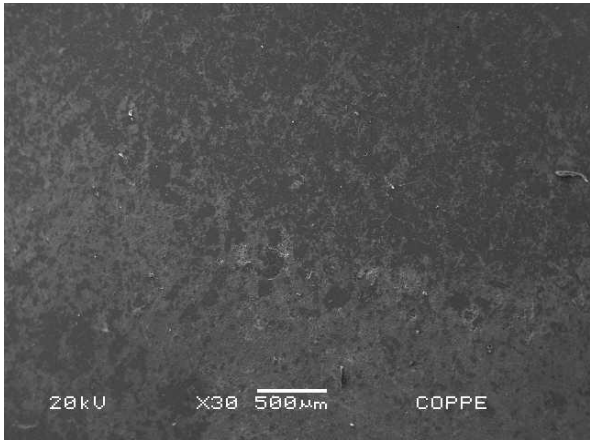
O aumento no tempo do patamar a 1450°C contribuiu para aumentar a densidade média de 2,52 para 2,61 g/cm<sup>3</sup>. A adição de um patamar a 1600°C no processo também resultou em aumento da densidade obtida que passou de 2,61

para  $2,71\text{g/cm}^3$ . Já o aumento no tempo do patamar a  $1600^\circ\text{C}$  não gerou aumento de densidade, esta se manteve aproximadamente igual. Novo aumento de densidade só foi obtido com a mudança da composição do corpo-verde, a densidade passou então de 2,70 para  $2,78\text{ g/cm}^3$ . A mudança da composição do corpo-verde alterou o grau de porosidade no mesmo, na composição C2 o grau de porosidade era de aproximadamente 45%, enquanto que no corpo-verde com composição C3 era 58%, esta maior porosidade aliada ao fato do coque recalcinado utilizado na C3 estar livre de voláteis facilitou o processo de infiltração contribuindo para o aumento da densidade.

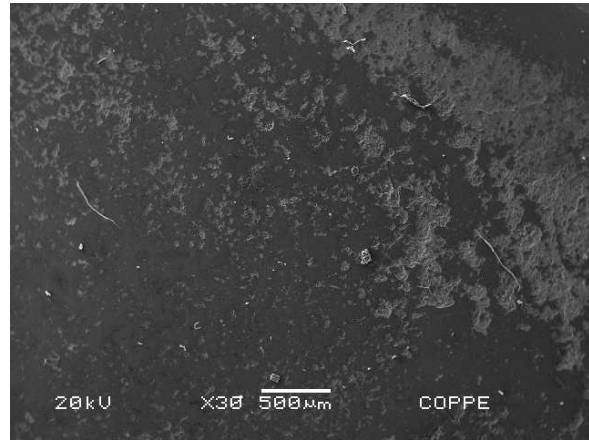
### **6.3.3. Microestrutura**

Com os equipamentos disponíveis não foi possível obter um bom polimento das amostras, com isso a observação da microestrutura do material ficou prejudicada. Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica para analisar o material, porém devido a baixa qualidade do polimento não foi possível observar o contraste entre as fases SiC e silício quando as amostras foram observadas no MEV. No microscópio ótico o contraste entre as fases foi observado, mas não foi possível observar a microestrutura com maiores aumentos, as amostras mesmo parecendo estar polidas não apresentaram superfícies completamente planas, como o foco do microscópio ótico é muito sensível a diferenças de profundidades na superfície analisada, as micrografias obtidas com 400 vezes de aumento, ou mais, ficaram desfocadas.

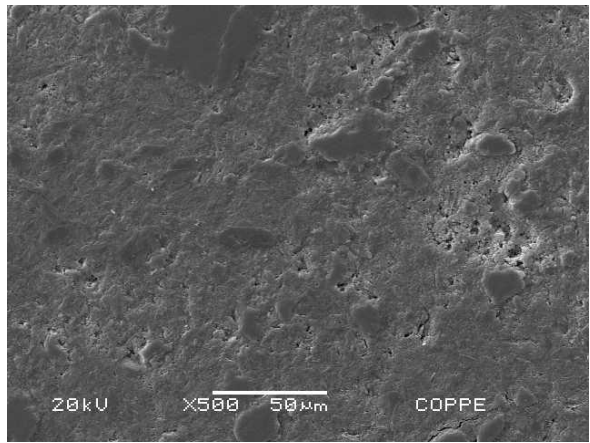
As amostras infiltradas a  $1450^\circ\text{C}$  por 30 minutos (C2-T2) apresentaram algumas regiões mais densas próximas as bordas da placa infiltrada e regiões porosas distribuídas por todo o volume da placa. As micrografias de MEV da Figura 16 apresentam o aspecto das amostras infiltradas nesta condição. As regiões mais escuras são as áreas mais densas compostas por SiC e silício, as regiões um pouco mais claras são regiões porosas.



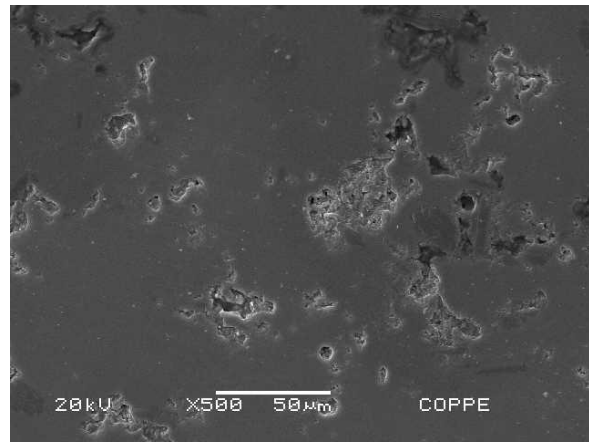
(a)



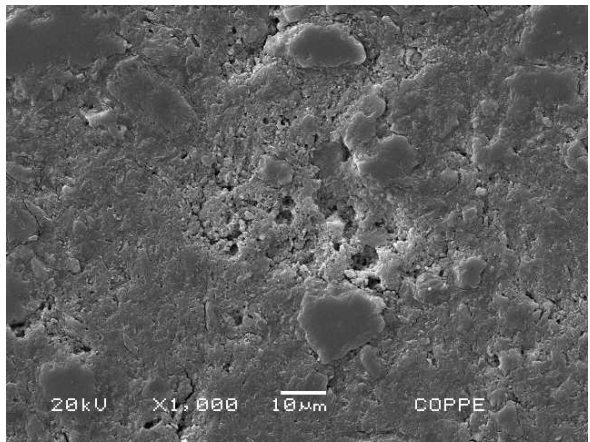
(b)



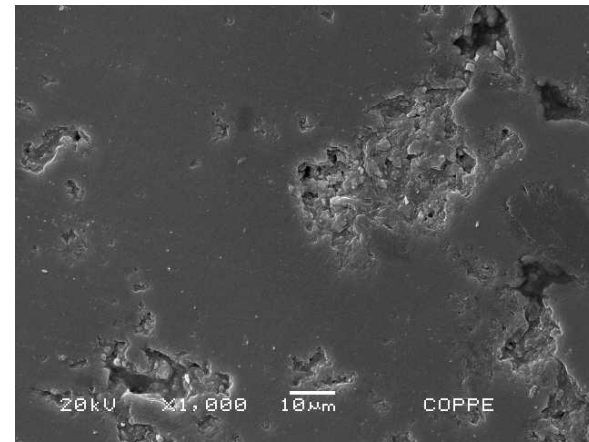
(c)



(d)



(e)



(f)

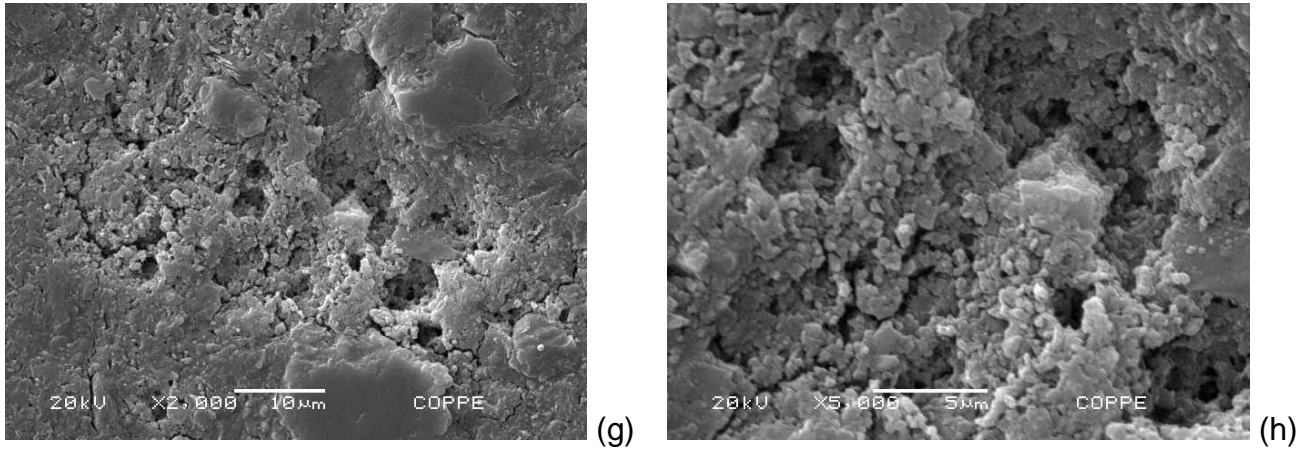


Figura 16 - micrografias de MEV de amostras infiltradas na condição de processamento C2-T2 . (a) e (b) aumento de 30X; (c) aumento de 500x na região porosa, (d) aumento de 500X na região densa, (e) aumento de 1000x na região porosa, (f) aumento de 1000x na região densa, (g) aumento de 2000x na região porosa, (h) aumento de 5000x na região porosa.

Na análise feita com microscópio ótico obteve-se uma melhor distinção entre a fase SiC e o silício, porém não foi possível obter micrografias com grandes aumentos, por isso não é possível visualizar claramente os contornos dos grãos de SiC. Nas micrografias feitas com microscópio ótico as regiões claras são a fase silício, as regiões cinza correspondem a fase SiC e as regiões pretas são poros e/ou carbono não reagido.

Na Figura 17 são apresentadas micrografias de amostras infiltradas a 1450°C durante 30 minutos (C2-T2).

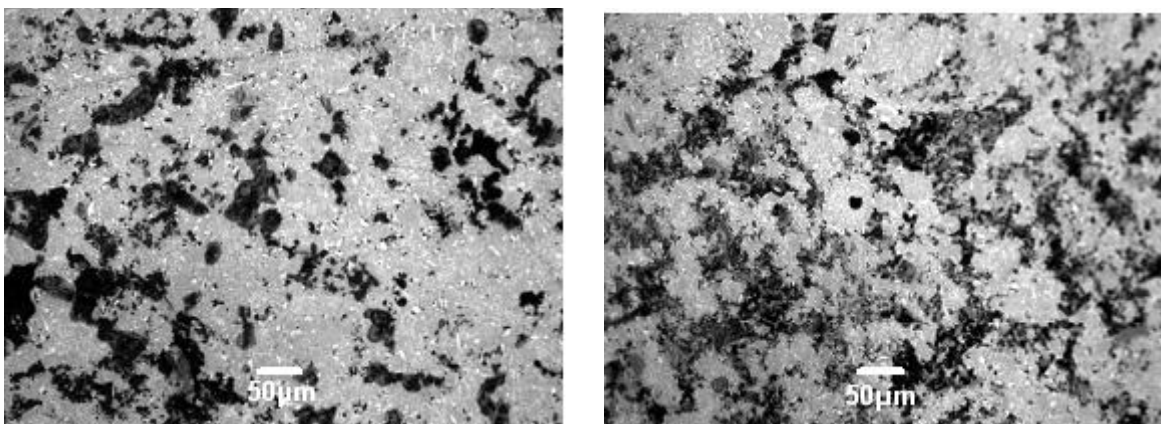
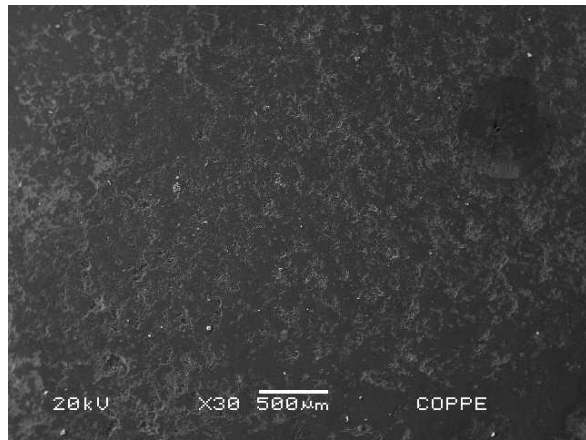


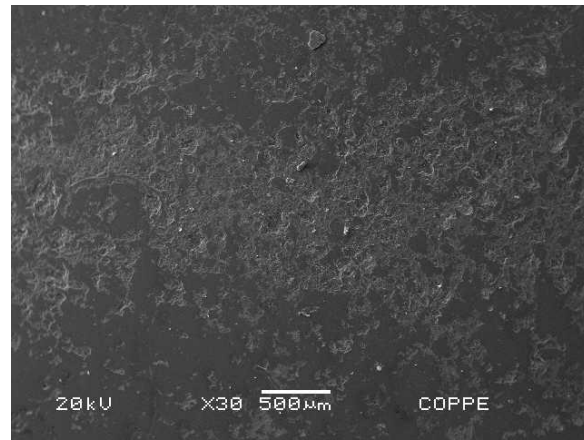
Figura 17 - Duas amostras infiltradas a 1450°C durante 30 min. (C2-T2) . Aumento de 200x

Podem-se notar poros e/ou carbono não reagido por toda a extensão das amostras, também é possível observar pequenas regiões claras correspondentes ao silício residual em meio a fase SiC.

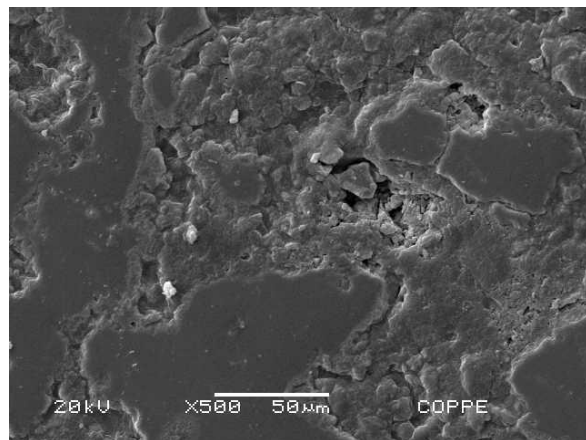
As amostras infiltradas a 1450°C por 1 hora (C2-T3) apresentaram maior densidade que as infiltradas durante 30 minutos, mas também foi observada porosidade distribuída por toda amostra como no caso anterior. A Figura 18 apresenta micrografias de amostras infiltradas nesta condição. Nestas amostras as regiões mais densas também se concentram nas bordas das placas.



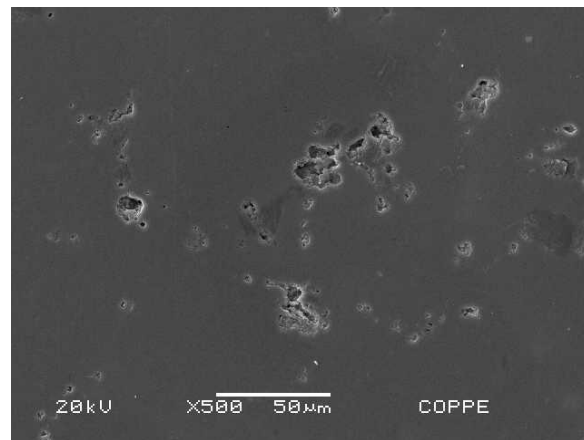
(a)



(b)



(c)



(d)



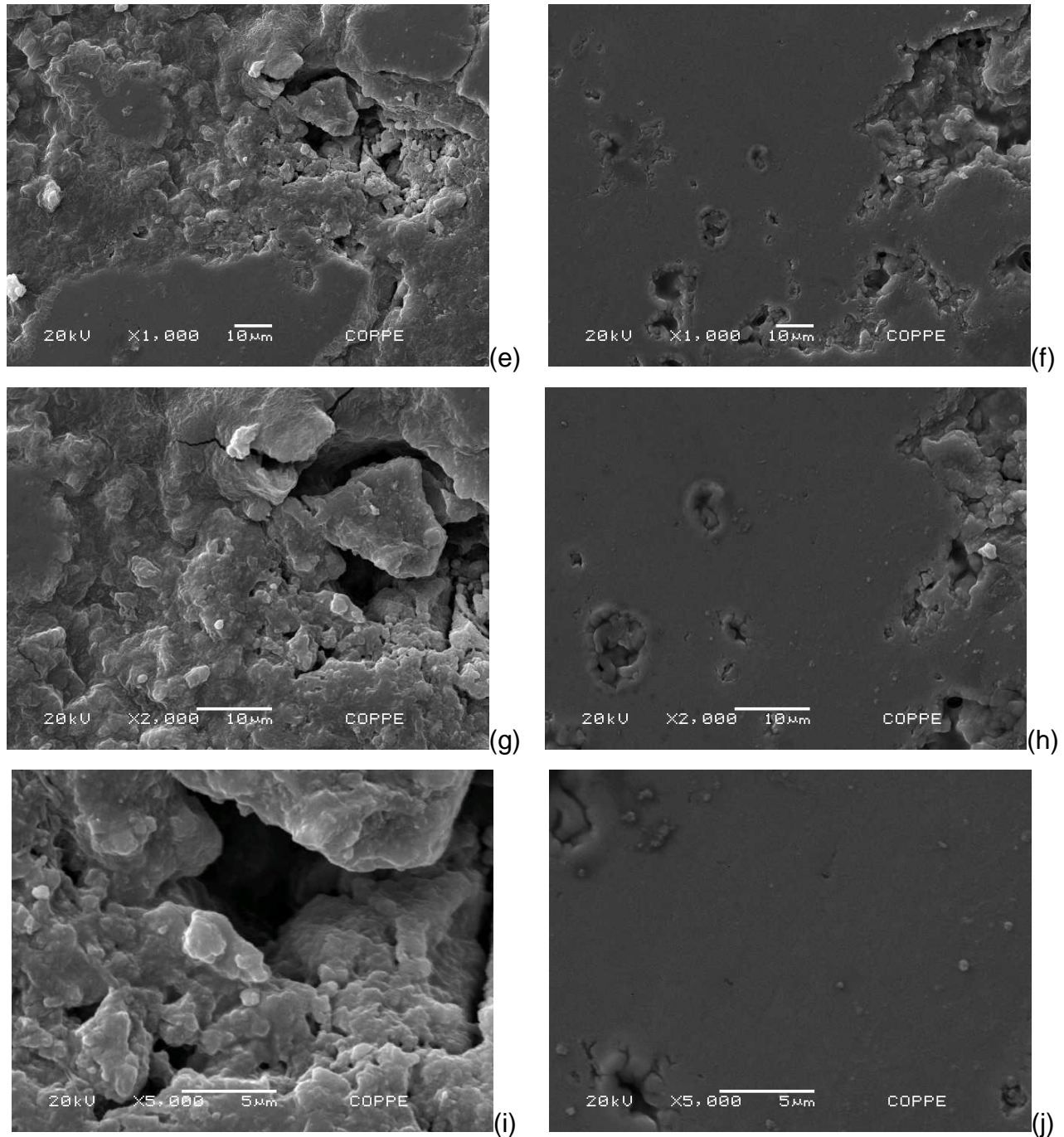


Figura 18 - Micrografia de MEV de amostras infiltradas na condição de processamento C2-T3 . (a) e (b) aumento de 30x, (c) aumento de 500x na região mais porosa, (d) aumento de 500x na região mais densa, (e) aumento de 1000x na região porosa, (f) aumento de 1000x na região densa, (g) aumento de 2000x na região porosa, (h) aumento de 2000x na região densa, (i) aumento de 5000x na região porosa, (j) aumento de 5000x na região densa.

Na figura 19 são apresentadas micrografias feitas com microscópio ótico de amostras infiltradas a 1450°C durante 1 hora (C2-T3).

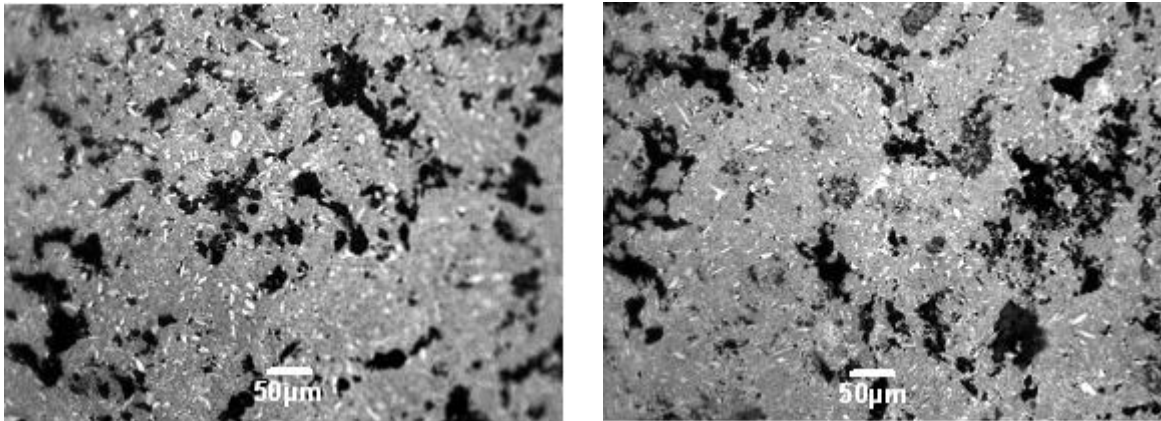


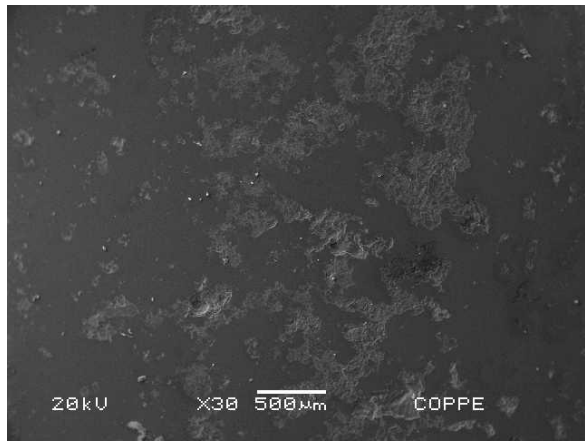
Figura 19 - Duas amostras infiltradas a 1450°C por 1 hora (C2-T3)  
. Aumento de 200x

Apesar do aumento de densidade obtido com esta condição de processamento, regiões porosas ainda são observadas por toda extensão das amostras. Outro ponto a ser observado são as regiões densas, com este aumento, estas regiões são semelhantes as obtidas com a condição de processamento anterior.

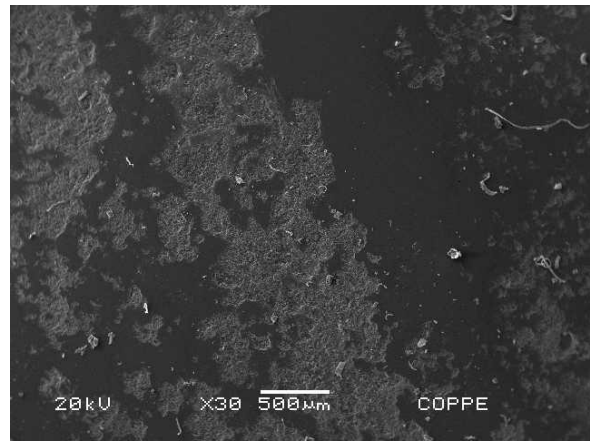
Quando um patamar a 1600°C foi adicionado ao ciclo térmico o processo de infiltração foi mais efetivo. As amostras infiltradas na condição C2-T4 apresentaram regiões porosas mais concentradas em uma faixa ao centro das amostras. Observa-se que as áreas não densificadas neste processamento são menores se comparadas aos processos anteriores. Os poros nestas amostras são menores e menos profundos e estão mais afastados um dos outros.

A Figura 20 apresenta as micrografias obtidas no MEV das amostras infiltradas com esta condição.

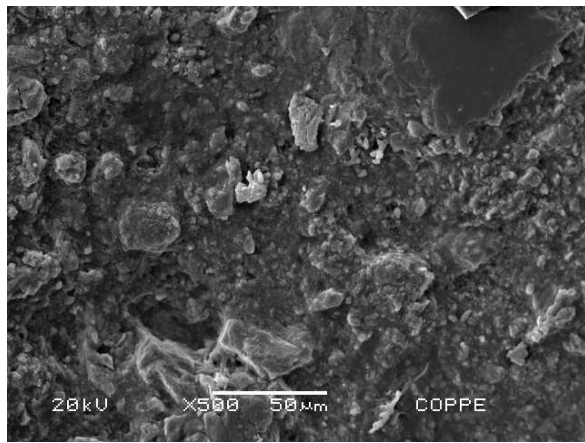




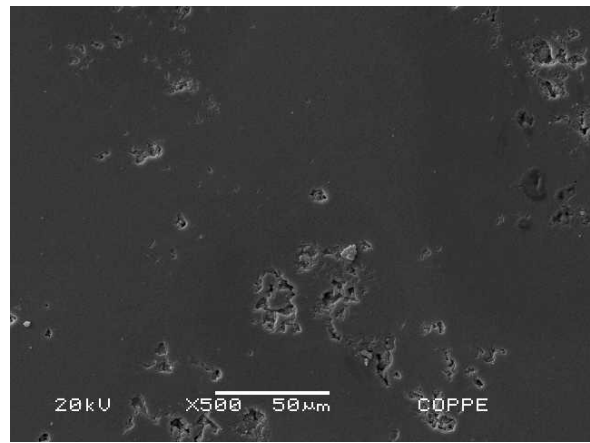
(a)



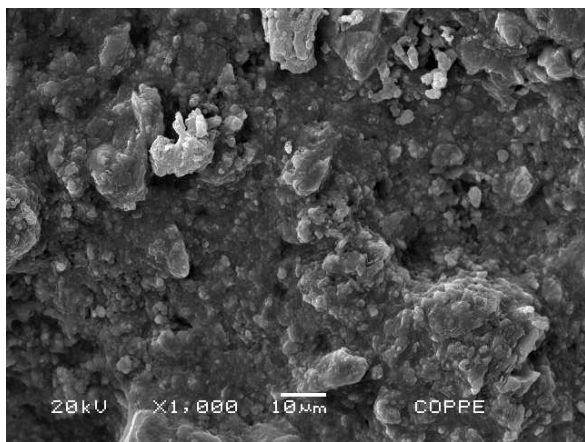
(b)



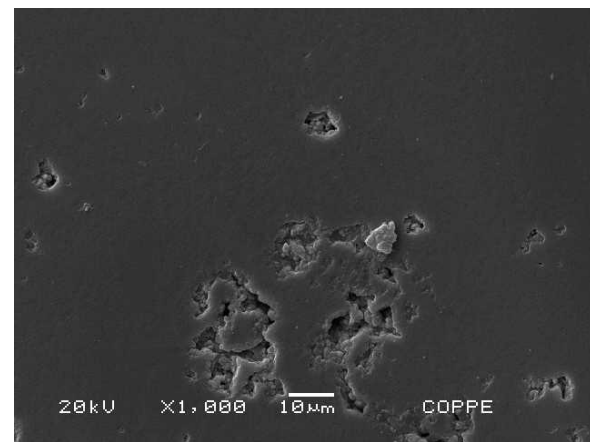
(c)



(d)



(e)



(f)

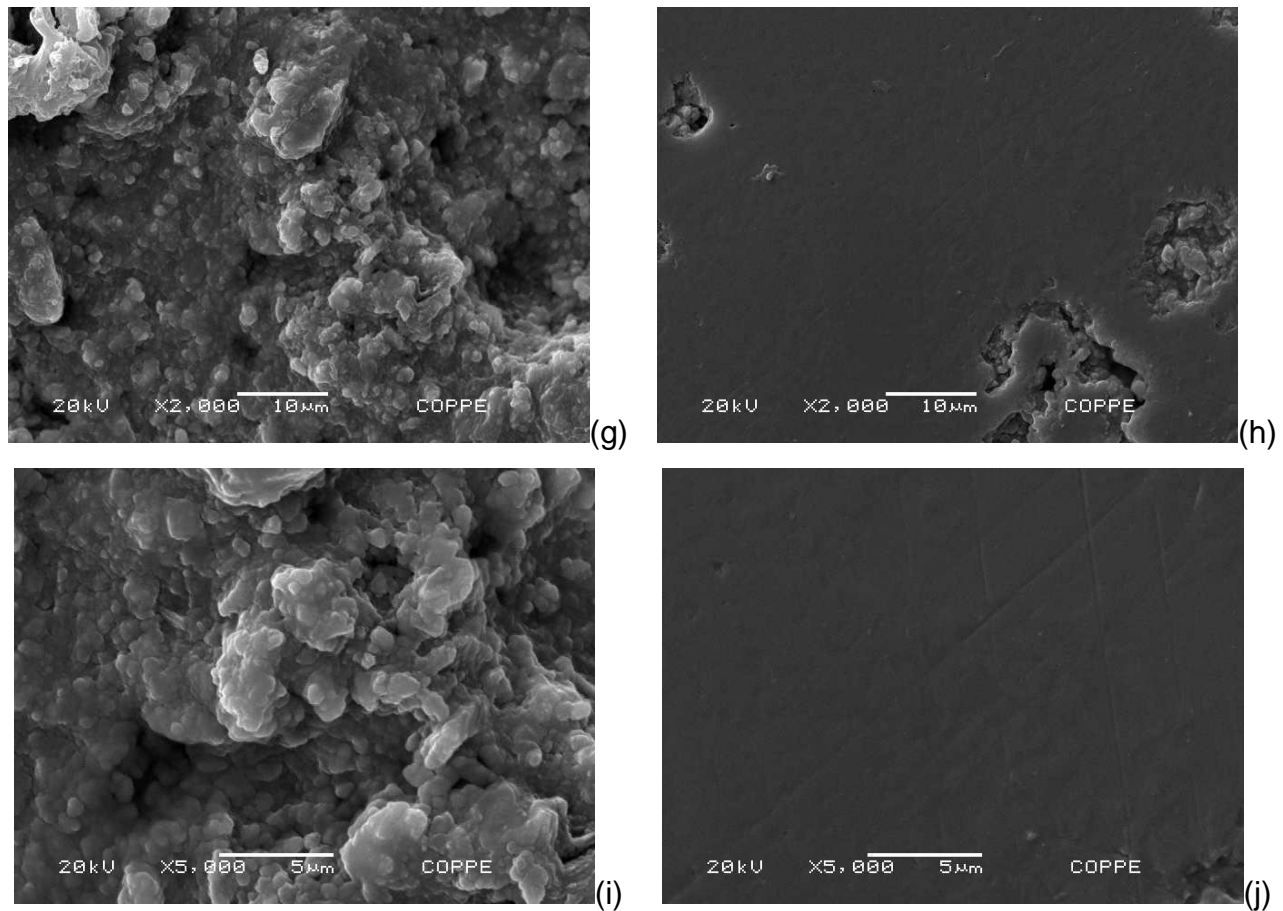


Figura 20 - Micrografia de MEV de amostras infiltradas na condição C2-T4

. (a) e (b) aumento de 30x, (c) aumento de 500x na região mais porosa, (d) aumento de 500x na região mais densa, (e) aumento de 1000x na região porosa, (f) aumento de 1000x na região densa, (g) aumento de 2000x na região porosa, (h) aumento de 2000x na região densa, (i) aumento de 5000x na região porosa, (j) aumento de 5000x na região densa.

A Figura 21 apresenta as micrografias obtidas no microscópio ótico das amostras infiltradas na condição C2-T4. Pode-se observar que a porosidade diminuiu drasticamente, os poros presentes são menores e dispersos em meio a regiões completamente densas.

Com o aumento máximo que foi possível atingir, não se observou grandes diferenças em relação a tamanhos e distribuição de grãos entre as amostras desta condição e das condições anteriores.

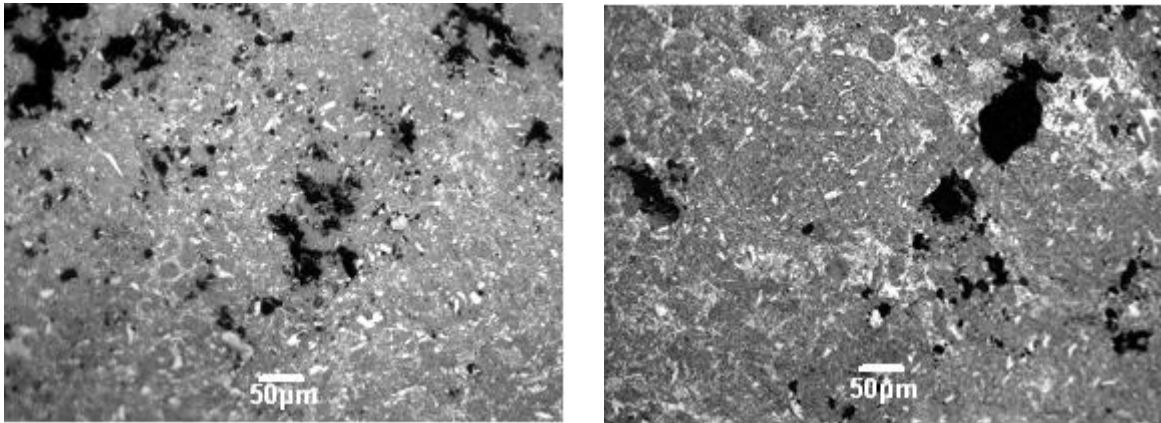
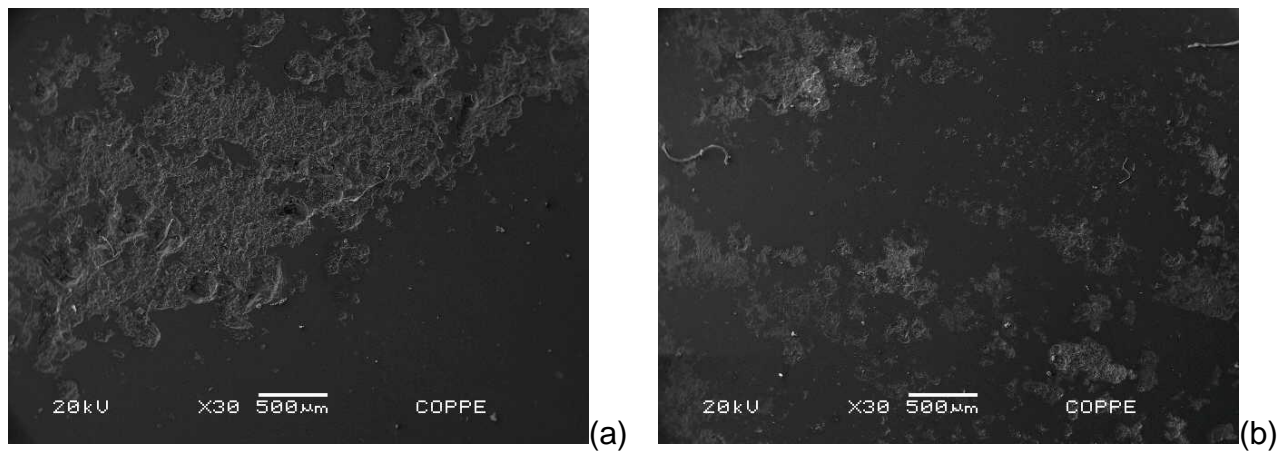
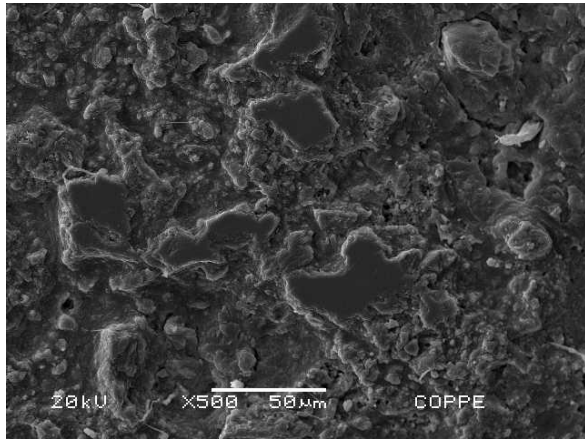


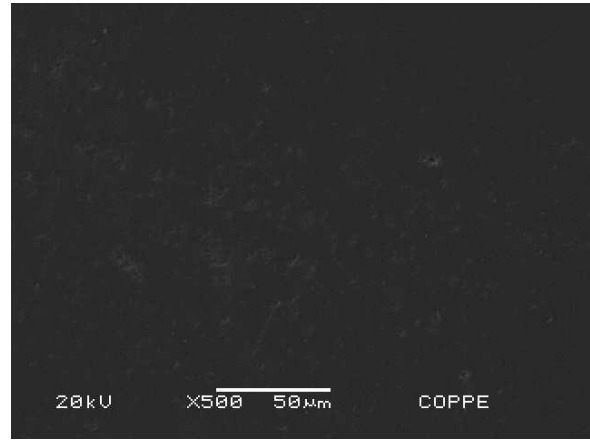
Figura 21 - Amostras infiltradas na condição C2-T4  
. Aumento de 200x

Com o aumento do tempo de duração do patamar a 1600°C a porosidade fica ainda mais restrita a faixa central das amostras. A Figura 22 apresenta micrografias de MEV de amostras infiltradas na condição de processamento C2-T5.

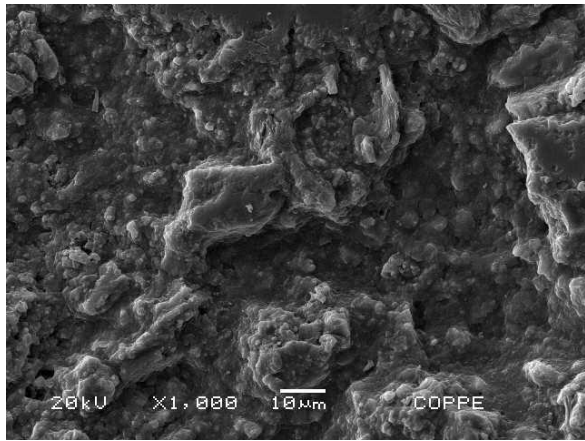




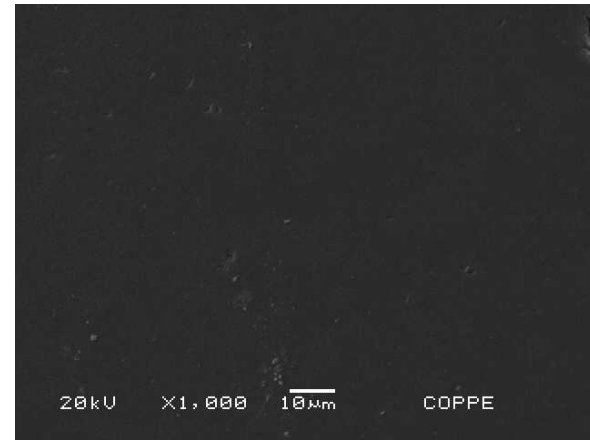
(c)



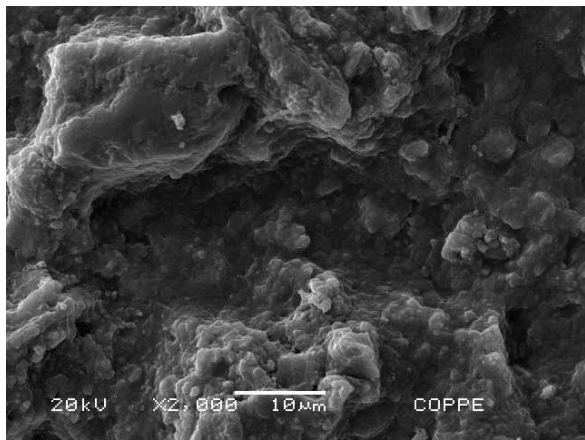
(d)



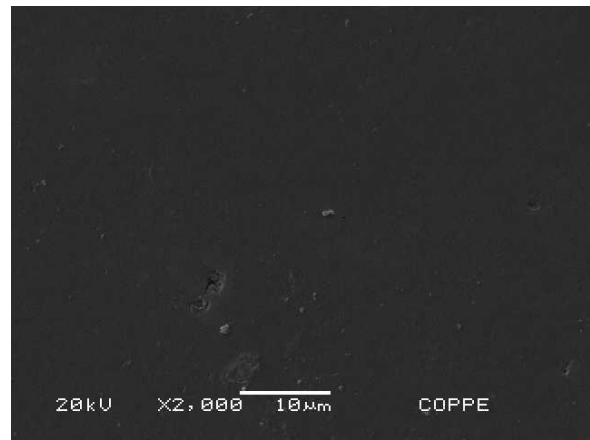
(e)



(f)



(g)



(h)

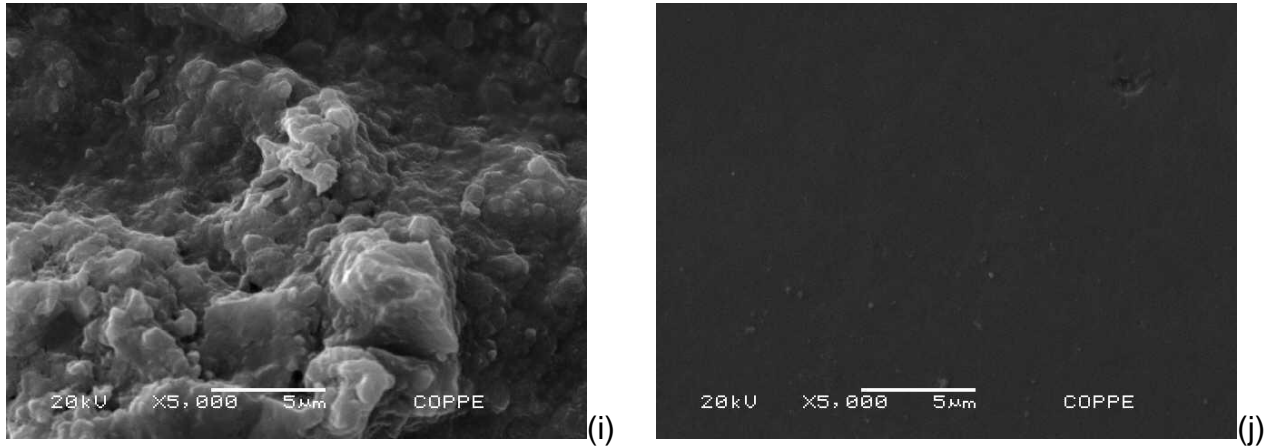


Figura 22 - Micrografia de MEV de amostras infiltradas na condição de processamento C2-T5 . (a) e (b) aumento de 30x, (c) aumento de 500x na região mais porosa, (d) aumento de 500x na região mais densa, (e) aumento de 1000x na região porosa, (f) aumento de 1000x na região densa, (g) aumento de 2000x na região porosa, (h) aumento de 2000x na região densa, (i) aumento de 5000x na região porosa, (j) aumento de 5000x na região densa.

Devido a falta de contraste entre a fase SiC e o silício as regiões mais densas das amostras processadas nesta condição se apresentam na micrografia como uma imagem de uma tonalidade só, assim, não é possível identificar os detalhes da microestrutura nas regiões mais densas apresentadas nas micrografias acima.

A Figura 23 apresenta as micrografias obtidas no microscópio ótico das amostras infiltradas no processamento C2-T5. Nelas é possível diferenciar o SiC do silício residual.

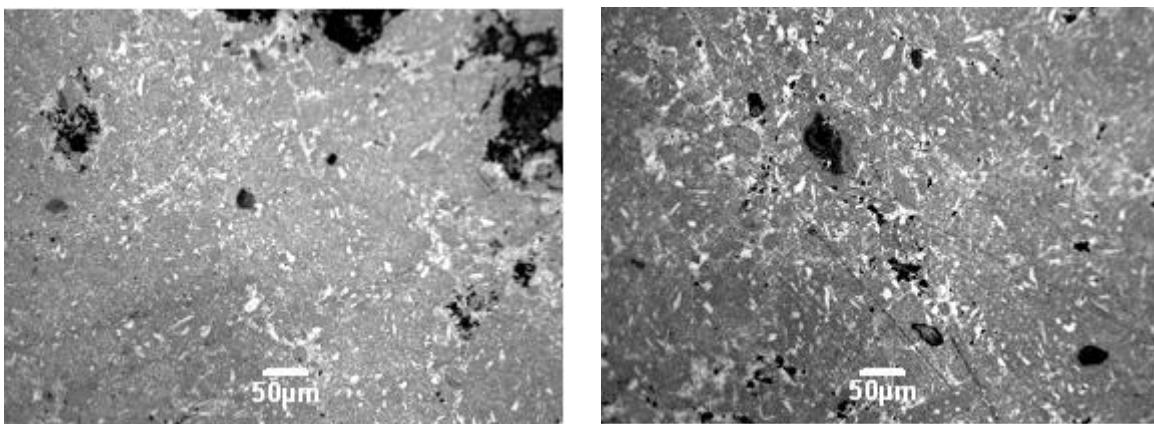


Figura 23 - Amostras infiltradas na condição C2-T5 . Aumento de 200x

As amostras infiltradas na condição C3-T5 tiveram infiltração completa. A Figura 24 apresenta uma micrografia de MEV de uma amostra infiltrada nesta condição, mas devido a falta de contraste entre SiC e silício, e por ter havido infiltração completa, nada pode ser observado. O que se pode dizer é que não há poros, aparentemente.

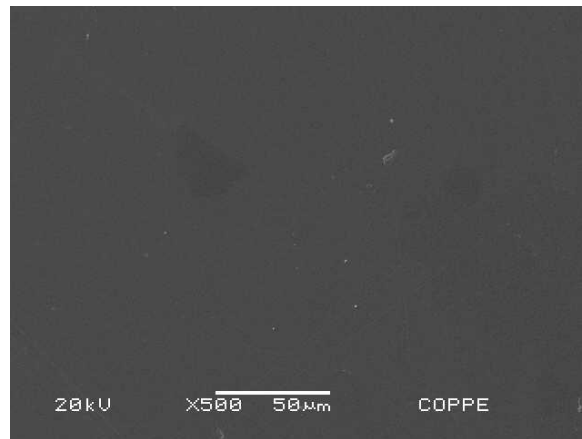
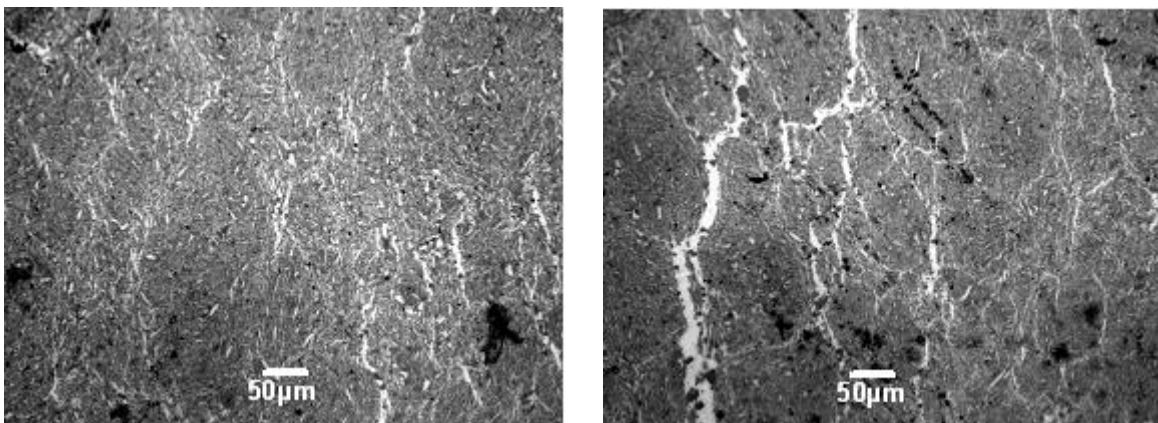


Figura 24 - Amostra infiltrada na condição C3-T5  
(aumento 500x)

A Figura 25 apresenta as micrografias obtidas no microscópio ótico de uma amostra infiltrada nesta condição de processamento.





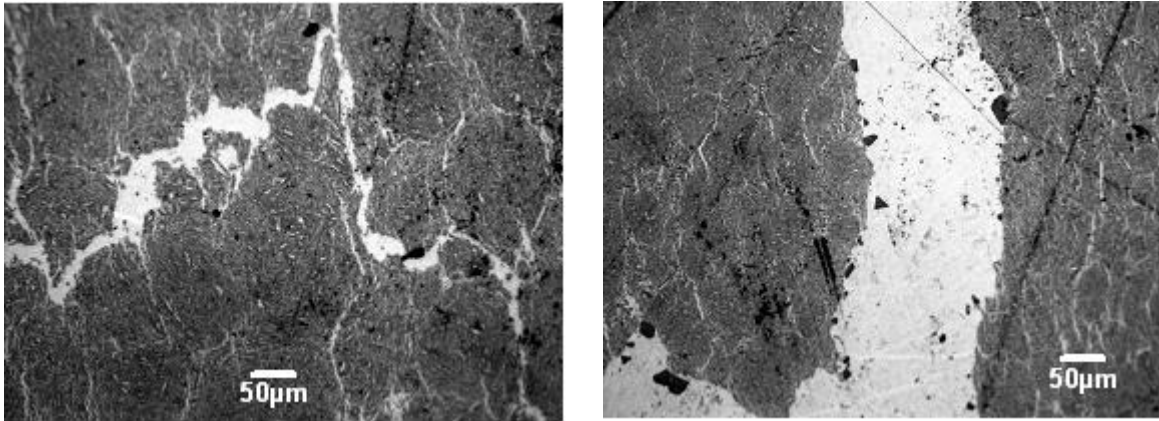


Figura 25 - Amostra infiltrada na condição C3-T5  
(aumento 200x)

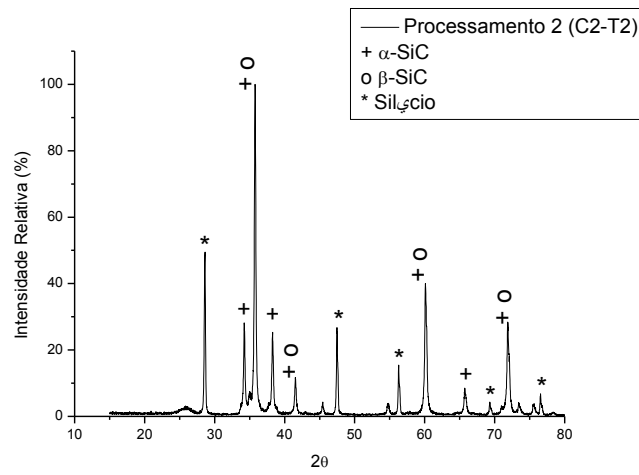
As amostras resultantes deste processamento foram completamente infiltradas, porém estas amostras apresentaram áreas extensas e com formato alongado preenchidas com silício residual, estas regiões têm a característica de trincas. Estas trincas podem ter sido causadas por defeitos de prensagem ou foram geradas ao se manusear os corpos-verdes, já que estes eram muito frágeis.

#### **6.3.4. Análise das fases no material infiltrado.**

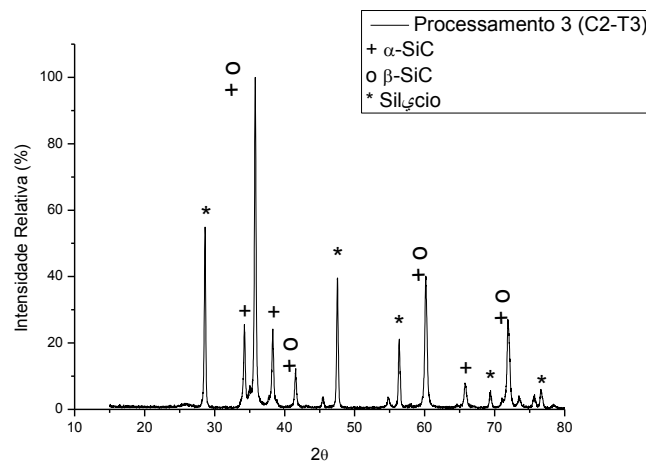
Os difratogramas de raios-X dos materiais infiltrados estão apresentados na Figura 26. Exceto no processamento 1, quando não houve infiltração significativa, de forma geral, nos materiais que foram infiltrados foi observada a presença das fases  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC e silício, a fase carbono não foi observada.

A figura 26(f) apresenta o padrão de difração da fase  $\beta$ -SiC (cartão JCPDS 29-1129), como observado, os picos da fase  $\beta$  em sua maioria coincidem com a posição dos picos da fase  $\alpha$  (Figura 11(c)), a fase  $\beta$  foi determinada pelo aumento de intensidade do pico em torno de  $71^\circ$ . Na fase  $\alpha$  que compõe o SiC utilizado como matéria-prima o pico a  $71^\circ$  é o de quarta maior intensidade, no material infiltrado se considerarmos apenas os picos referentes ao SiC, o pico a  $71^\circ$  é o terceiro mais intenso, esse aumento de intensidade foi causado pela formação da

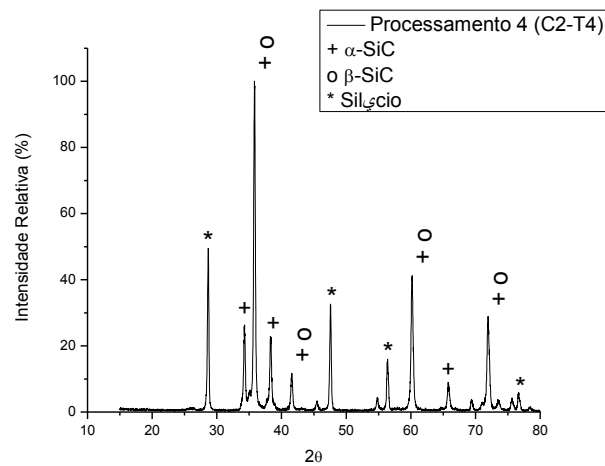
fase  $\beta$ , como pode ser visto na figura 26(f) a fase  $\beta$  possui o terceiro pico mais intenso a exatamente  $71^\circ$ .



(a)

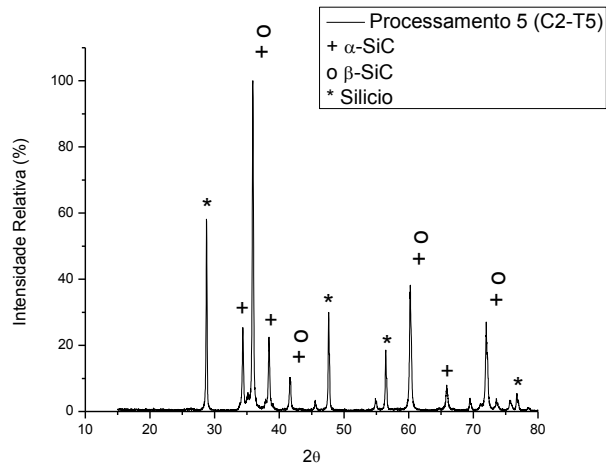


(b)

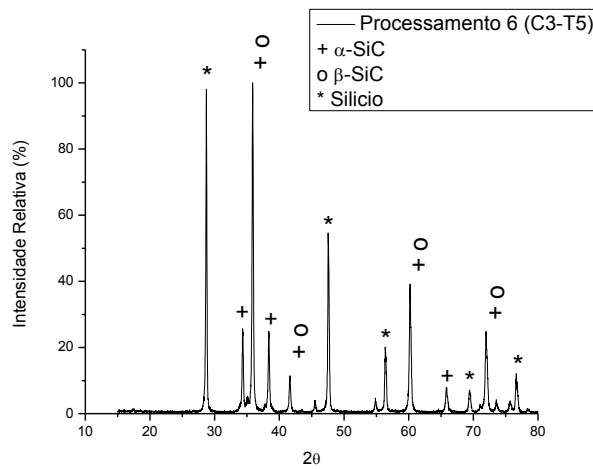


(c)

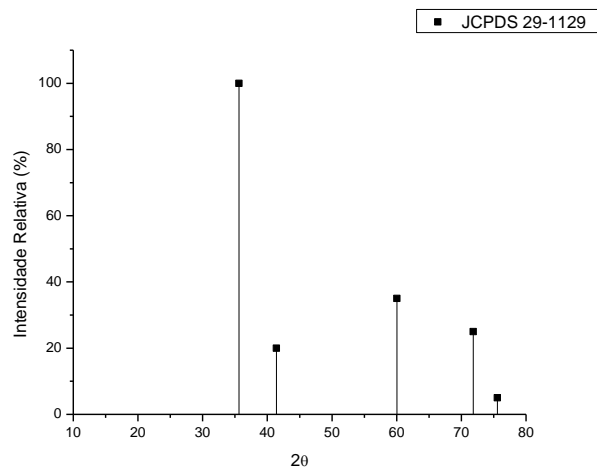




(d)



(e)



(f)

Figura 26 - Difração de raios-X dos materiais infiltrados  
 . (a) processamento 2 (C2-T2); (b) processamento 3 (C2-T3); (c) processamento 4 (C2-T4); (d)  
 processamento 5 (C2-T5); (e) processamento 6 (C3-T5); (f) cartão JCPDS 29-1129

## **7. Discussão**

### **7.1. Matéria-prima**

#### **7.1.1. Propriedades físicas das matérias-primas.**

Tanto o carvão de silício quanto o coque utilizado neste trabalho possuem características semelhantes aos que são comumente utilizados em trabalhos reportados na literatura. MATTHIAS *et.al* [5,7,9] utilizou um carvão de silício do mesmo tipo e fabricante em seus trabalhos. No trabalho de CHAKRABARTI e Das [23] foi utilizado um coque de petróleo com área superficial próxima ao dos coques utilizados aqui. Pode-se dizer que uma área em torno de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  é baixa, com isso a taxa de reação se torna mais lenta.

O SiC Premix se diferencia do UF15 somente por ter tido o pó misturado a agentes sinterizantes e aditivos. O ligante presente no pó do SiC Premix facilita sua conformação inibindo a formação de defeitos de prensagem no corpo-verde e também aumenta a resistência do mesmo. Segundo informações do fabricante o Premix possui 10%, em massa, de ligante em sua composição, por isso sua densidade é mais baixa.

Os coques utilizados se diferenciam uns dos outros principalmente pela quantidade de material volátil presente na composição de cada um. Foi observado que a densidade do coque verde ( $1,43 \text{ g/cm}^3$ ) é muito menor que a densidade dos demais coques utilizados, esta baixa densidade é causada pela enorme quantidade de substâncias voláteis presentes na composição deste coque.

### **7.1.2. Composição do Coque**

Através da análise da composição dos coques observou-se que o coque verde possui uma quantidade muito grande de material volátil. O coque calcinado comercial possui uma quantidade muito menor de voláteis, mas mesmo assim um desprendimento de gases ocorre em temperaturas acima de 1200°C, conforme pode ser visto na Figura 10.

A faixa de temperatura em que ocorre a liberação de gases do coque calcinado comercialmente é crítica para o processo, pois é nesta faixa de temperatura que ocorre o início da infiltração. Por isso o coque teve que ser recalcinado a uma temperatura superior (2100°C). Pode-se observar também pela figura 10 que o coque calcinado em laboratório não apresentou liberação de gases significativa quando aquecido.

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

### **7.1.3. Fases cristalinas.**

A fase  $\alpha$  apresentada pelos dois carbetos utilizados é a fase mais estável do SiC, esta se forma em temperaturas superiores a 2000°C [13]. Como esta fase é estável ela não sofrerá modificação no processo de sinterização, por isso ela estará presente na microestrutura do material infiltrado.

A natureza da fase  $\alpha$  permite uma infinidade de polítipos, o mais comum é o 6H [13], justamente o polítipo apresentado pelos carbetos utilizados. Este polítipo é formado por uma estrutura hexagonal com 6 camadas empilhadas.

Os picos largos e o aspecto serrilhado apresentado pelo coque verde e também pelo calcinado comercial (Figura 12(a) e (b)) possivelmente foram causados devido a impurezas na composição destes coques.

O coque é um subproduto resultante da operação de refinamento do petróleo. O coque fica como resíduo no fundo da coluna de destilação após a etapa denominada “*cracking*”. Em geral, o coque possui uma quantidade significativa de hidrocarbonetos e impurezas (cinzas) [24] que poderiam gerar o aspecto apresentado pelos difratogramas.

O difratograma do coque calcinado em laboratório apresenta um pico característico bem definido. Este material é o coque calcinado comercial, porém calcinado a 2100°C. Isto reforça a idéia que as impurezas e os voláteis são os responsáveis pelo alargamento dos picos dos outros dois coques.

## **7.2. Corpo-verde**

O processo de infiltração é muito influenciado pelas propriedades do corpo-verde, parâmetros tais como tamanho e volume dos poros e o modo como os poros são interconectados afetam a infiltração do silício na pré-forma [6]. Em geral, corpos-verdes com poros muito pequenos são infiltrados parcialmente devido ao fenômeno que “*chocking off*” [20], este fenômeno consiste no estreitamento e fechamento dos poros interrompendo o fluxo de infiltração.

Poros pequenos são associados a corpos-verdes com alta densidade, como a apresentada pela composição C2 (55% em relação a densidade teórica). Em todas as condições de processamento em que esta composição foi utilizada verificou-se certa porosidade no material final. A composição C3, por outro lado, foi completamente infiltrada, a densidade do corpo-verde com esta composição foi de 42% da densidade teórica.

Pode-se dizer que o sucesso da infiltração depende do ajuste das propriedades do corpo-verde.

## **7.3. Material infiltrado**

### **7.3.1. Processamento**

A dependência do comportamento de infiltração em relação a interação entre os capilares que formam a porosidade aberta da amostra e o fato de haver uma diminuição do tamanho dos poros devido a conversão do carbono em SiC já eram conhecidos. Mas a liberação de voláteis por parte do coque se mostrou um aspecto de fundamental importância para o processo.

Quando ocorre um desprendimento violento de gases, como ocorre com o coque verde, ao sair o gás gera defeitos no corpo-verde como, por exemplo, trincas. Se o desprendimento ocorre em uma temperatura acima do ponto de fusão do silício um processo concorrente tem início, o silício tenta infiltrar na amostra e o gás tenta sair, com isso a frente de infiltração é freada ficando então, restrita as áreas próximas da superfície externa. O silício reage com o carbono e se converte em SiC formando uma camada externa que fecha os poros, com os poros fechados ocorre um aumento da pressão interna na amostra devido a liberação de gases, quando a pressão atinge um nível crítico a amostra quebra conforme visto na figura 14.

Quando foi utilizado coque com menor teor de volátil a infiltração ocorreu sem maiores problemas, e os defeitos de fratura explosiva não foram mais observados.

### **7.3.2. Densidade aparente do material infiltrado**

As densidades obtidas neste trabalho ficaram abaixo da faixa de densidade reportada na literatura, que em condições ideais normalmente se encontra entre 2,90 e 3,05 g/cm<sup>3</sup> [7,9,21,25].

Nas amostras resultantes dos processamentos C2-T2, C2-T3, C2-T4 e C2-T5 foi observado que as mesmas apresentavam porosidade e possivelmente carbono não reagido também, isto justificaria o valor de densidade abaixo dos

reportados. No caso das amostras do processamento C3-T5 não foram observados poros de tamanhos significativos, porém estas amostras apresentaram grandes regiões preenchidas somente com silício, como mostrado na figura 25, a quantidade excessiva de silício residual nestas áreas, que estão por toda a amostra, são a explicação para a densidade mais baixa.

Aprimorando as propriedades do corpo-verde para eliminar estas regiões defeituosas será possível obter uma densidade mais elevada.

Foi observado que as densidades para os materiais infiltrados com os ciclos T4 e T5 foram praticamente as mesmas, ou seja, o aumento no tempo de duração do patamar a 1600°C não gerou efeito sobre a densidade, uma explicação para isso poderia ser a liberação de gases ainda presentes no coque. Como pode ser observado na Figura 10 o coque comercial, mesmo calcinado, ainda apresenta voláteis que são liberados em uma faixa de temperatura crítica ao processo. Por ainda haver gases no material, este tenta sair, mas como o processo de infiltração e fechamento dos poros ocorre, o gás liberado do coque fica retido ocupando espaço na forma de poros dentro da microestrutura do material.

Um aumento de densidade foi observado ao se substituir a composição C2 pela C3, nesta última foi utilizado o coque re-calcinado em laboratório, este coque por ter sido calcinado a 2100°C não apresenta voláteis que sejam liberados durante o processo. Outro ponto que pode ser considerado na composição C3 é a densidade à verde obtida, que foi menor que obtida com a C2, isto também pode ter contribuído para uma infiltração mais fácil.

### **7.3.3. Microestrutura**

Os resultados dos processamentos com as condições C2-T2 e C2-T3 não foram satisfatórios, o material obtido nestes processamentos apresentaram regiões porosas distribuídas por todo volume das amostras. O ajuste dos parâmetros temperatura, tempo e densidade à verde não foi adequado, ficou claro que não é possível obter um material completamente denso com a condição utilizada nestes processos. A densidade à verde de 55% em relação teórica

resulta em uma porosidade aberta muito estreita, isto diminui a velocidade da frente de infiltração. Na temperatura de 1450°C o tempo utilizado não foi o suficiente para que a infiltração do silício em todos os micro-poros fosse completa, também parece não ter havido tempo suficiente para o crescimento dos grãos da fase  $\beta$ -SiC.

Nas micrografias de regiões porosas apresentadas nas Figuras 16(h) e 18(i) pode ser observado que há pequenos grãos se aglomerando na superfície de grãos maiores, estes grãos menores podem ser o  $\beta$ -SiC crescendo na superfície dos grãos originais das amostras. Fato semelhante foi observado por CHAKRABARTI [25].

Nos processamentos com as condições C2-T4 e C2-T5, quando um patamar 1600°C foi adicionado ao processo, materiais com densidades maiores foram obtidos e a porosidade ficou restrita a uma faixa concentrada no centro das amostras. A densidade média das amostras obtidas nestes processos foram praticamente as mesmas (2,71 e 2,70 g/cm<sup>3</sup>), ou seja, o aumento no tempo de duração do patamar a 1600°C feito ciclo térmico T5 não resultou em aumento da densidade.

As micrografias das Figuras 20(i) e 22(i) revelam que a porosidade dos materiais obtidos nestes processamentos são menos profundas se comparadas aos processos anteriores (Figuras 16(h) e 18(i)). Os pequenos grãos que cresciam na superfície de grão maiores observados nas Figuras 16(h) e 18(i) agora se apresentam em tamanhos maiores, figura 20(i) e 22(i). Ao que parece, o patamar a 1600°C contribuiu para o crescimento dos grãos de  $\beta$ -SiC e consolidação da microestrutura. Com a temperatura mais alta o silício se torna menos viscoso e infiltra mais facilmente pelos poros, tornando o material mais denso.

As figuras 21 e 23 mostram que as regiões pretas que podem ser poros ou carbono não reagido se apresentam isoladamente em meio a uma região densa, ou seja, não há conexão entre as áreas não convertidas em SiC. Estas áreas não convertidas podem ter como causa a alta densidade à verde obtida pelas amostras que dificultaria a penetração do silício na pré-forma, ou a liberação de gases provenientes do coque durante o processo que ocuparia espaço na

microestrutura gerando poros. Estas áreas também podem ter como causa aglomerados de carbono, já que a homogeneização foi feita a seco.

O processamento na condição C3-T5 resultou em um material que aparenta estar completamente denso. Apesar de uma infiltração completa ter sido obtida, o material resultante deste processo apresentou muitos defeitos que se assemelham a trincas e veios preenchidos com silício, como mostrado na figura 25. Segundo a literatura, trincas podem ser geradas no material infiltrado devido a variações volumétricas ou tensões térmicas geradas no processo [3,20]. Como estes defeitos não foram observados nos processos anteriores onde se utilizou o mesmo ciclo térmico e as amostras continham menos espaços para a acomodação do SiC formado, acredita-se que os defeitos no material tenham tido origem em falhas na prensagem.

MATTHIAS [7] utilizou o mesmo SiC UF15 utilizado aqui, e observou que por este pó ter tamanho sub-micrométrico a área superficial de contato entre as partículas é muito grande, o maior contato entre partículas aumenta a fricção entre as mesmas dificultando a prensagem. Esta dificuldade na prensagem também foi observada aqui, a conformação dos corpos-verdes de composição C3 foi complicada e estes corpos ficaram extremamente frágeis.

Apesar de ainda haver áreas não convertidas em SiC nas amostras feitas na condição C2-T4, a microestrutura destes materiais parecem ser mais promissoras que as apresentadas pelas amostras C3-T5, devido a grande presença de trincas e veios de silício neste último caso.

O fato de haver agente sinterizante e de compactação na composição do Premix ajudou na consolidação do material. Os agentes de compactação facilitaram a prensagem, livrando os corpos-verdes de defeitos nesta etapa. Acredita-se que os agentes sinterizantes tenham contribuído para uma pré-sinterização no patamar a 1200°C gerando um material com estrutura mais reforçada que suportaria melhor as possíveis tensões, sejam térmicas ou ocasionadas por variações volumétricas, geradas durante o processo

Analisando-se somente as áreas densificadas das amostras obtidas em todos os processos nota-se que a quantidade de silício residual presente é



relativamente pequena. Com o aumento utilizado no microscópio ótico não foi possível observar diferenças significativas em relação a tamanho de grão e silício residual para os diferentes processos. Aparentemente as microestruturas obtidas nas regiões infiltradas são semelhantes a microestrutura obtida por MATTHIAS [7] em seu trabalho.

#### **7.3.4. Fases cristalinas do material infiltrado**

Como observado nos difratogramas, os materiais infiltrados apresentam três fases sendo elas,  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC e silício residual. A presença da fase  $\alpha$ -SiC se deve principalmente à matéria-prima utilizada, como esta fase é a mais estável ela não sofre alteração durante o processo. A fase  $\beta$ -SiC foi formada devido a reação entre o silício e o carbono livre durante o processo de infiltração, a fase  $\beta$  é menos estável e se forma em temperatura inferiores a 2000°C. O silício é uma fase residual que preenche os espaços vazios remanescentes após o final do processo de reação.

Em todos os difratogramas a presença da fase  $\beta$  foi verificada pelo aumento de intensidade no pico a 71°, este aumento de intensidade indica que a difração de raios-X foi causada majoritariamente pela fase  $\beta$ , uma vez que a fase  $\alpha$  apresenta um pico nesta posição com intensidade menor.

O difratograma apresentado na figura 25(e) referente ao processamento de nº 6 se diferencia dos demais pela alta intensidade apresentada pelos picos referentes a fase de silício residual. A alta intensidade destes picos se dá devido ao aumento da quantidade de silício residual na microestrutura do material. Os materiais resultantes deste processamento apresentaram áreas defeituosas muito extensas preenchidas com o silício, como pode ser visto na figura 24, esta maior quantidade de silício presente nas amostras gerou picos mais intensos.

## 8. Conclusão

Neste trabalho foram estudadas diferentes condições de processamento do RBSiC com o objetivo de analisar a influência dos parâmetros envolvidos no processo nas características finais do material processado. Foram analisados a temperatura e o tempo de infiltração, o tipo de coque utilizado na composição do corpo-verde e a densidade do mesmo.

Com base nos resultados pode-se dizer que o tipo de coque utilizado é fundamental, para se obter uma infiltração completa o coque deve ser calcinado e estar livre de voláteis. A densidade do corpo-verde também é um fator importante, a maior densidade para o material infiltrado foi obtida com um corpo-verde que possuía 42% da densidade teórica.

O ciclo térmico T5 se mostrou eficiente, com pequenos ajustes de composição e conformação do corpo-verde será possível processar um material com características semelhantes as apresentadas na literatura.

Quando o ciclo T5 foi aplicado as composições C2 e C3 o material apresentou uma microestrutura interessante, apesar da presença de alguns defeitos. Como não foram feitos ensaios mecânicos não é possível dizer qual das duas composições apresentaria melhores propriedades.

## 9. Referências Bibliográficas

- [1] LESZEK HOZER, JONQ-REN LEE, YET-MING CHIANG. "Reaction-infiltrated, net-shape SiC Composites", *Materials Science Engineering*, A195, pp. 131-143, 1995
- [2] M. SINGH, D.R. BEHRENDT. "Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon performs", *Materials Science Engineering*, A194, pp. 193-200, 1995.

- [3] P. SANGSUWAN, S.N. TEWARI, J.E. GATICA, M.SINGH, R.DICKERSON. "Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon performs", *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 30B, pp. 933-944, 1999.
- [4] J.YANG, O.J.ILEGBUSI. "Kinetics of silicon-metal alloy infiltration into porous carbon", *Composites, Part. A* 31, pp. 617-325, 2000.
- [5] MATTHIAS WILHELM, WERNER WRUSS. "Influence of annealing on the mechanical properties of SiC-Si composites with sub-micron SiC microstructures", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, pp. 1205-1213, 2000.
- [6] YANXIANG WANG, SHOUHONG TAN, DONGLIANG JIANG. "The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC", *Carbon*, v.42, pp. 1833-1839, 2004.
- [7] MATTHIAS WILHELM, MARTIN KORNFELD, WERNER WRUSS. "Development of SiC-Si Composites with fine-grained SiC Microstructures", *Journal of the European Ceramic Society*, v.19, pp. 2155-2163, 1999.
- [8] FRANK H. GERN, RICHARD KOCHENDORFFER. "Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation", *Composites, Part. A* 28A, pp. 355-364, 1997.
- [9] MATTHIAS WILHELM, SILVIA WERDENNICH, WERNER WRUSS. "Influence of resin content and compactation pressure on the mechanical properties of SiC-Si composites with sub-micron SiC microstructures", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, pp. 981-990, 2001

- [10] HUEBNER, M. "Material Selection for Mechanical Seals", *Proceedings Of The Twenty – Second International Pump Users Symposium*, pp.127-135, 2005.
- [11] V. A. IZHEVSKYI, L. A. GENOVA, J. C. BRESSIANI, A. H. A BRESSIANI., "Reviewarticle: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing", *Cerâmica*, v. 46, 297, p.p.1-34, 2000.
- [12] BELTRÃO, M. S. S., *Sinterização em Estado Sólido do Carbetto de Silício em Presença de Carbetto 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] WATCHTMAN J. B. J. "Structural Ceramics", vol 29, Academic Press, Inc, 1989 – USA
- [14] LEE, W. E., RAINFORTH, W. M. "Ceramic Microstructures: property control by processing", Chapman&Hall, Londres – 1994.
- [15] SILVA, C. E. R. da, *Processamento do Carbetto de Silício Ligado por Reação.*, Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2008.
- [16] BARSOUM, M. W., "Fundamentals of Ceramics", Mc Graw Hill, NY – 1997.
- [17] NESS, N. J., PAGE, T. F., " Microstructural evolution in reaction bonded silicon carbide", *Journal of Material Science*, v. 21, pp. 1377-1397, 1986.
- [18] ZHOU H., SINGH RN., "Kinetics model for the growth of silicon carbide by reaction of liquid silicon with carbon", *Journal of American Ceramic Society*, v. 78(9), pp. 2456 – 2462, 1995.
- [19] UNGYU PAIK, HEYON-CHEOL PARK, SUNG-CHURL CHOI, CHANG-GI HA, JAE-WON KIM, YEON-GIL JUNG. "Effect of particle dispersion on

microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide”, *Materials Science Engineering*, A334, pp.267-274, 2002.

[20] YET-MING CHIANG, ROBERT P. MESSNER, CHRYSANTHE D. TERWILLIGER. “Reaction-formed silicon carbide”, *Materials Science Engineering*, A144, pp. 63-74, 1991.

[21] E. SCAFE, G. GIUNTA, L. FABBRI, L. DI RESE, G. DE PORTU, S. GUICCIARDI. “ Mechanical Behaviour of Silicon-Silicon Carbide Composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 16, pp. 703-713, 1996.

[22] ASTM C 20 – 00 (Reapproved 2005) - Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water

[23] O.P. CHAKRABARTI, P. K. DAS. “High temperature load-deflection behaviour of reaction bonded SiC (RBSC)”, *Ceramics International*, v.27, pp. 559-563, 2000.

[24] PETRBRAS – link:

[http://www.br.com.br/wps/portal!/ut/p/c0/04\\_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N\\_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQwsTM\\_2CbEdFALa3pF8!/?PC\\_7\\_901ONKG10G02F02LFJ8ODA0080\\_WCM\\_CONTEXT=/wps/wcm/connect/portal+de+conteudo/Produtos/Para+Industrias+e+termelétricas/CoqueVerdedePetroleo/](http://www.br.com.br/wps/portal!/ut/p/c0/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQwsTM_2CbEdFALa3pF8!/?PC_7_901ONKG10G02F02LFJ8ODA0080_WCM_CONTEXT=/wps/wcm/connect/portal+de+conteudo/Produtos/Para+Industrias+e+termelétricas/CoqueVerdedePetroleo/)  
acessado em: 22/09/2009

[25] O.P. CHAKRABARTI, P. K. DAS, J. MUKERJI. “ Growth of SiC particles in reaction sintered SiC”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 67, pp. 199-202, 2001.