



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

POLI/UFRJ

Caio Pezzi Chimelli

Processamento, caracterização e propriedades do carbetto de silício (SiC) obtido por sinterização em fase líquida

Orientador: Célio Albano da Costa Neto, Ph. D.

Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Dezembro de 2010



Processamento, caracterização e propriedades do carbetto de silício (SiC) obtido por sinterização em fase líquida

Caio Pezzi Chimelli

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 obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Examinado por:

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

Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D. Sc.

Prof. Paula Mendes Jardim, Ph. D.

Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Dezembro de 2010

Agradecimentos

Ao Prof. Célio Albano da Costa Neto, pela orientação do trabalho, pela oportunidade de trabalho no Laboratório, pelos ensinamentos e experiências transmitidos e pela amizade.

Ao Prof. Rupen Adamian, pela tão importante orientação durante o período de Graduação.

Ao Prof. Tsuneharu Ogasawara (*in memoriam*), pelo exemplo, pelo incentivo, pela amizade e pelos conhecimentos transmitidos.

À minha família, pelo apoio incondicional em todos os momentos.

À minha namorada Thalita, pelo amor e dedicação.

Aos amigos do Laboratório, M^a Maria Gabriela Pereira, Dr. Cláudio Vasconcelos Rocha, Eng. Vitor Manuel Menezes, Eng. Rodrigo Portavales e aos técnicos Leonardo Moraes e Aline Fernandes pelos sempre gentis ensinamentos, suporte e disponibilidade em todas as etapas do Projeto e, especialmente, por suas amizades.

A todos os grandes amigos de Graduação.

A todos os Professores de Graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelos conhecimentos transmitidos e pelo exemplo.

À UFRJ, pela formação humana e técnica de excelência.

Ao CNPq pela concessão de bolsa durante o período de Iniciação Científica.

Resumo do Projeto apresentado ao DEMM / UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

**Processamento, caracterização e propriedades do carbeto de silício (SiC)
obtido por sinterização em fase líquida**

Caio Pezzi Chimelli

Dezembro de 2010

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

Departamento: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Palavras-chave: carbeto de silício ultra puro, sinterização em fase líquida, processamento cerâmico, comportamento mecânico, confiabilidade

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades de um carbeto de silício ultra puro. A matéria-prima brasileira foi purificada via HF e apresentou uma pureza superior ($\text{SiC}/\text{SiO}_2 = 15$) ao pó importado ($\text{SiC}/\text{SiO}_2 = 5$) pela técnica de XPS. O pó purificado foi sinterizado em fase líquida com adições de Al_2O_3 e Y_2O_3 em 1950°C . A análise de DRX não identificou a presença da fase YAG. As medidas de propriedades térmicas evidenciaram a influência da porosidade sobre o comportamento térmico do material. A densidade relativa média foi de 88% pelo método de Arquimedes. A resistência média à flexão em quatro pontos foi 188,9 MPa. O comportamento mecânico tornou-se superior ao pó não purificado SFL SiC. A confiabilidade da aplicação do material sinterizado foi investigada pela análise estatística de Weibull. O valor do módulo de Weibull (m) foi 5,83. A dispersão da porosidade foi investigada por micrografias representativas utilizando análise MEV.

Abstract of Project submitted to DEMM/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree in Materials Engineering.

Processing, characterization and properties of silicon carbide (SiC) obtained by liquid phase sintering

Caio Pezzi Chimelli

December 2010

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

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Keywords: pure silicon carbide, liquid phase sintering, ceramic processing, mechanical behavior, reliability

This study is aimed to investigate the properties of an ultra pure silicon carbide. The Brazilian raw material was purified via HF route and has shown a higher purity ($\text{SiC}/\text{SiO}_2=15$) than the imported powder ($\text{SiC}/\text{SiO}_2=5$) by XPS technique. The purified powder was sintered in liquid phase with Al_2O_3 and Y_2O_3 additions at $1950\text{ }^\circ\text{C}$. XRD analysis could not identify YAG phase presence. The thermal properties measurements showed the influence of porosity in thermal behavior. The average relative density was 88% by Archimedes method. The average four-point flexure resistance was 188.9 MPa. The mechanical behavior has become superior to the non purified LPS SiC. The reliability of its application was investigated by Weibull statistical analysis. The Weibull modulus (m) was 5.83. The porosity dispersion was investigated by representative microstructure SEM.

Índice

1. Introdução.....	1
2. Revisão da Literatura.....	4
2.1. Estrutura cristalina do carbeto de silício.....	4
2.2. Síntese do carbeto de silício.....	5
2.3. Processos de sinterização.....	7
2.3.1. Sinterização em fase líquida (SFL).....	9
2.4. Propriedades do carbeto de silício.....	10
2.5. Aplicações do carbeto de silício.....	11
3. Materiais e Métodos.....	12
3.1. Matéria-prima.....	13
3.2. Caracterização da matéria-prima.....	15
3.2.1. Medidas de densidade do pó.....	15
3.2.2. Identificação das fases cristalinas.....	15
3.2.3. Análise granulométrica.....	15
3.3. Preparação do corpo verde.....	15
3.3.1. Preparação das misturas.....	16
3.3.2. Homogeneização das misturas.....	17
3.3.3. Prensagem uniaxial.....	18
3.3.4. Prensagem isostática.....	19
3.4. Caracterização do corpo verde.....	19
3.4.1. Densidade geométrica do corpo verde.....	10
3.5. Sinterização.....	20
3.6. Caracterização dos corpos sinterizados.....	21

3.6.1. Identificação das fases cristalinas.....	21
3.6.2. Determinação das densidades aparente e geométrica.....	21
3.6.3. Condutividade térmica.....	22
3.6.4. Comportamento mecânico e confiabilidade.....	23
3.6.5. Observação da microestrutura.....	25
4. Resultados e Discussões.....	27
4.1. Caracterização da matéria-prima.....	27
4.1.1. Medidas de densidade do pó.....	27
4.1.2. Identificação das fases cristalinas.....	28
4.1.3. Análise granulométrica.....	28
4.2. Caracterização do corpo verde.....	30
4.2.1. Medidas de densidade geométrica.....	30
4.3. Caracterização dos corpos sinterizados.....	31
4.3.1. Identificação das fases cristalinas.....	31
4.3.2. Medidas de densidade geométrica.....	32
4.3.3. Medidas de densidade aparente.....	33
4.3.4. Medidas de condutividade térmica.....	34
4.3.5. Comportamento mecânico e confiabilidade.....	37
4.3.6. Observação da microestrutura.....	42
5. Conclusões.....	45
6. Referências da Literatura.....	46
Anexos.....	49

Índice de Figuras

Figura 1. Representação esquemática da estrutura tetraédrica do SiC.....	4
Figura 2. Estruturas cristalinas características do SiC.....	5
Figura 3. Esquema do processo Acheson utilizado para produção de SiC, adaptado de W.F. Knippenberg.....	6
Figura 4. Evolução dos mecanismos microestruturais do SiC SFL, adaptado de Engineered Materials Handbook: Ceramic and Glasses.....	10
Figura 5. Fluxograma do processamento de SiC sinterizado em fase líquida.....	12
Figura 6. XPS do pó antes do processo de purificação.....	14
Figura 7. XPS do pó com maior razão de purificação.....	14
Figura 8. Diagrama de fases Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ , adaptado de N. A. TOROPOV et al.	16
Figura 9. Prensa hidráulica uniaxial.....	18
Figura 10. Prensa isostática a frio.....	19
Figura 11. Forno de sinterização a vácuo.....	20
Figura 12. Equipamento utilizado no ensaio de flexão.....	24
Figura 13. Fase líquida intergranular presente no SiC sinterizado em fase líquida, adaptado de SANTOS, M. A. P.	26
Figura 14. DRX da matéria-prima.....	28
Figura 15. Distribuição granulométrica da matéria-prima.....	29
Figura 16. Distribuição acumulada da matéria-prima.....	29
Figura 17. Densidade do corpo verde após as etapas de prensagem.....	31
Figura 18. DRX do corpo sinterizado.....	32
Figura 19. Dispersão das medidas de densidade geométrica.....	33
Figura 20. Comparação das medidas de densidade.....	34
Figura 21. Difusividade térmica em função da temperatura.....	35
Figura 22. Condutividade térmica em função da temperatura.....	35
Figura 23. Calor específico em função da temperatura.....	36

Figura 24. Comparação entre condutividade térmica de diferentes materiais.....	36
Figura 25. Curva resultante do ensaio de flexão.....	37
Figura 26. Curva de flexão ajustada.....	38
Figura 27. Resultados de resistência mecânica do material.....	38
Figura 28. Resultados de rigidez do material.....	38
Figura 29. Determinação do módulo de Weibull.....	40
Figura 30. Probabilidade de falha do material.....	41
Figura 31. Relação entre tensão de ruptura e densidade.....	41
Figura 32. Relação entre rigidez e densidade.....	42
Figura 33. Micrografias obtidas por MEV.....	43
Figura 34. Análises de EDS e pontos indicados na imagem.....	44

Índice de Tabelas

Tabela 1. Propriedades do SiC à temperatura ambiente.....	10
Tabela 2. Propriedades do SiC para diferentes rotas de processamento.....	11
Tabela 3. Exemplos de aplicações de SiC.....	11
Tabela 4. Composição química da matéria-prima.....	13
Tabela 5. Características dos aditivos de sinterização.....	16
Tabela 6. Composição química da mistura cerâmica.....	17
Tabela 7. Medidas de densidade da matéria-prima.....	27
Tabela 8. Volume de partículas acumulado.....	30
Tabela 9. Parâmetros granulométricos da amostra.....	30
Tabela 10. Dispersão das medidas de densidade geométrica.....	33
Tabela 11. Medidas de densidade aparente.....	34
Tabela 12. Medidas de densidade de diferentes materiais.....	34
Tabela 13. Medidas de propriedades térmicas.....	36
Tabela 14. Dispersão das medidas de propriedades mecânicas.....	39
Tabela 15. Propriedades mecânicas de diferentes materiais.....	39

1. Introdução

A classe dos materiais cerâmicos apresenta uma elevada gama de materiais com propriedades igualmente diversificadas. Tradicionalmente, os cerâmicos têm sido utilizados em grande parte no setor de construção civil e na fabricação de revestimentos e produtos relacionados. Estes componentes são denominados cerâmicas tradicionais [1], pois devido ao nível de exigência estrutural e solicitações mecânicas aos quais são submetidos, não demandam requisitos elevados de propriedades. Abaixo estão listados alguns exemplos das chamadas cerâmicas tradicionais:

- porcelanas
- vidros
- ladrilhos
- azulejos
- vasos
- tijolos

Por outro lado, com a expansão industrial crescente nas últimas décadas, temos experimentado uma demanda crescente por novos materiais e novas combinações de materiais (materiais compósitos, materiais recobertos) capazes de atender aos novos requisitos de propriedades. Como consequência disto, houve uma intensificação das pesquisas e desenvolvimento na área dos cerâmicos, acarretando em técnicas avançadas de processamento.

A evolução do processamento cerâmico e das matérias-primas envolvidas permitiu o desenvolvimento da 2ª geração de materiais cerâmicos, então denominados cerâmicas avançadas ou de engenharia [2,3]. Este nome resulta do fato desta nova classe de cerâmicos apresentar um conjunto singular de propriedades, conferindo a estes materiais elevado potencial de aplicação em diversas áreas da indústria. Algumas destas propriedades estão listadas abaixo [4].

- alta dureza e alta resistência mecânica, inclusive em temperaturas elevadas
- refratariedade
- resistência à fluência
- alta resistência à oxidação
- baixo coeficiente de expansão térmica
- resistência ao choque térmico
- baixa densidade, quando comparado, por exemplo, aos materiais metálicos

Por outro lado, os materiais cerâmicos apresentam algumas limitações em relação a propriedades e, conseqüentemente, a determinadas aplicações. Podem ser destacadas algumas limitações como elevado custo do processo de fabricação, dificuldade de sinterização, dificuldade de obtenção de geometrias complexas com elevada densidade e, sobretudo, a fragilidade intrínseca aos materiais cerâmicos, acarretando uma baixa tenacidade dos componentes cerâmicos.

A dificuldade de obtenção de geometrias complexas se deve ao fato da sinterização ser o principal processo de fabricação das cerâmicas avançadas, em detrimento do processo de fundição. Isso ocorre porque as cerâmicas avançadas apresentam a fragilidade como característica determinante, o que se reflete em uma baixa capacidade de deformação plástica para alívio de tensões internas (residuais e/ou provenientes de carregamento externo). Com isso, as tensões geradas pela transformação de fase sólido-líquido no processo de fundição provocariam a fratura do material, já que os mecanismos de alívio de tensão ocorrem via deformação plástica ou via formação e propagação de trinca/fratura. Por outro lado, cabe ressaltar que, devido a suas propriedades, o SiC não está sujeito a problemas recorrentes, por exemplo, aos materiais metálicos, como amolecimento em temperaturas elevadas.

O carbeto de silício (SiC) destaca-se entre as cerâmicas avançadas, sendo seu uso adequado para aplicações onde elevado desempenho mecânico seja requerido. Apesar das limitações existentes, o desenvolvimento das técnicas de processamento tornou possível a utilização do SiC em aplicações funcionais e elementos estruturais de suporte. Abaixo estão listadas algumas das aplicações do SiC [4,5].

- selos mecânicos
- recobrimentos
- elementos de aquecimento
- tuberias
- blindagem balística

A utilização do SiC na fabricação dos elementos estruturais tem apresentado uma série de benefícios. Algumas das vantagens observadas estão listadas abaixo [4].

- maior tempo de vida-útil
- menor custo de manutenção

As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos são resultado direto da densidade, tamanho e geometria do componente cerâmico, assim como do tamanho e distribuição de tamanho dos grãos e poros resultantes do processo de sinterização na microestrutura do material. Por isto, na fabricação de componentes para aplicações nobres, onde se deseja máximo desempenho mecânico, deve-se

selecionar a rota de processamento mais adequada para alcançar as propriedades desejadas.

As cerâmicas avançadas podem ser fabricadas através de diferentes rotas de processamento, como sinterização convencional – ocorre em forno a vácuo com atmosfera controlada em temperaturas elevadas, prensagem a quente (PQ) e prensagem isostática a quente (PIQ). Além disso, no que diz respeito à composição química, são três as principais rotas utilizadas:

- Sinterização em estado sólido (SES)
- Sinterização em fase líquida (SFL)
- Ligação por reação (LR)

A combinação entre a composição química e a rota de processamento é fundamental para obtenção de um componente com as propriedades desejadas, fato que se torna ainda mais crítico dada a baixa difusividade (coeficiente de difusão) do SiC [6]. Com isto, a sinterização em estado sólido requer temperaturas mais elevadas, da ordem de 2200 °C, enquanto a sinterização em fase líquida – se caracteriza por uma elevada volatilização dos aditivos e formação de uma fase vítrea nos contornos de grão – ocorre em temperaturas na ordem de 1900 °C, pois conta com o auxílio dos aditivos de sinterização. Já o SiC ligado por reação (LR) – se caracteriza pela infiltração por capilaridade de Si fundido em uma matriz porosa de Si e C – ocorre em temperaturas ainda mais baixas, na ordem de 1600 °C.

O objetivo deste trabalho se baseia na purificação e processamento de matéria-prima nacional e posterior avaliação das propriedades mecânicas resultantes. A motivação para purificação da matéria-prima nacional se baseia no bom desempenho mecânico apresentado por matérias-primas importadas, característica perseguida no campo das cerâmicas estruturais, que apresentam pureza superior à matéria-prima nacional.

2. Revisão da literatura

Esta seção tem como finalidade apresentar referências da literatura para os conceitos e informações apresentados e discutidos ao longo do trabalho, visando fundamentar os pontos expostos.

2.1. Estrutura cristalina do carbeto de silício

O carbeto de silício é um material predominantemente covalente – decorre da pequena diferença de eletronegatividade entre os átomos de C e Si – e, por isto, apresenta ligações fortes e direcionais. Em decorrência da elevada energia característica das ligações covalentes, há uma dificuldade inerente ao processamento do SiC pela necessidade de quebra destas ligações fortes. A característica fortemente direcional das ligações covalentes leva à formação de uma estrutura cristalina com ângulos bem definidos e de menor empacotamento atômica (número de átomos/unidade de volume), acarretando uma baixa densidade atômica [6]. Tais ligações químicas são igualmente responsáveis por propriedades como resistência mecânica e dureza em temperaturas elevadas.

A estrutura cristalina do SiC se caracteriza pela formação de tetraedros coordenados do tipo Si_4C ou SiC_4 . A figura a seguir ilustra a estrutura em questão:

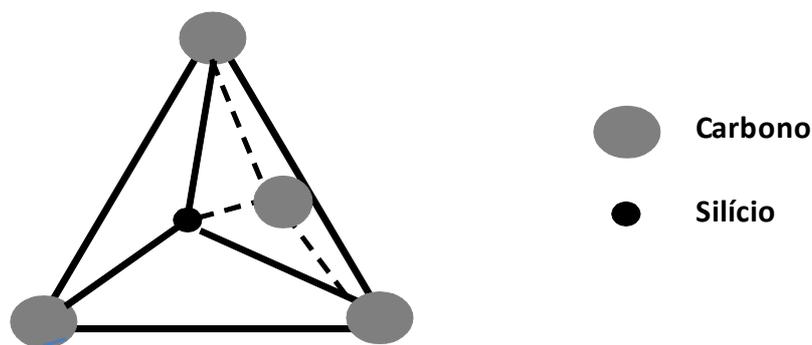


Figura 1. Representação esquemática da estrutura tetraédrica do SiC.

A estrutura tetraédrica de SiC apresenta formas polimórficas diversas. Há duas fases de SiC características e bem definidas, a saber [7]:

- α -SiC
 - Constitui a fase mais estável
 - Apresenta estrutura cristalina hexagonal ou romboédrica
 - Ocorre em temperaturas superiores a 2000 °C
 - Geralmente decorre da redução carbotérmica da sílica
- β -SiC

- Constitui a fase menos estável
- Apresenta estrutura cristalina cúbica
- Ocorre em temperaturas inferiores a 2000 °C
- Geralmente decorre da conversão química de polímeros

A forma α -SiC é mais estável termicamente, já que em temperaturas na ordem de 2000 °C ocorre uma transformação cristalográfica $\beta \rightarrow \alpha$. Com isso, a fase β -SiC se caracteriza com uma fase termicamente metaestável.

O empilhamento dos tetraedros de SiC pode ocorrer de forma paralela ou antiparalela, caracterizando o cristal resultante. O empilhamento paralelo leva à formação de um cristal cúbico (β -SiC), enquanto a sequência de empilhamento combinando camadas paralelas e antiparalelas leva à formação de um cristal hexagonal ou romboédrico (α -SiC). Estas estruturas cristalinas estão representadas na figura a seguir.

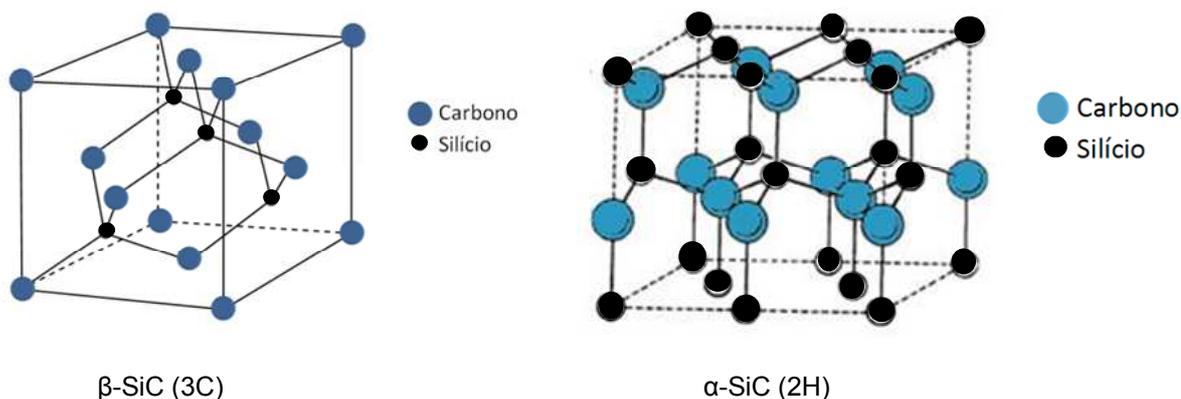


Figura 2. Estruturas cristalinas características do SiC.

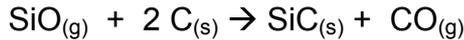
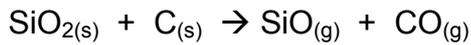
A fase α -SiC apresenta uma grande variedade de politipos, sendo o 6H a forma mais comum [7]. Os politipos são designados pela combinação de letras e números. As letras e números utilizados estão listados a seguir:

- as letras H, R e C indicam a estrutura do politipo, respectivamente, como hexagonal, romboédrica ou cúbica
- os números indicam o número de duplas camadas empilhadas

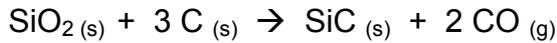
2.2. Síntese do carbeto de silício

A principal rota de fabricação de SiC em escala industrial se baseia na redução carbotérmica da sílica (SiO_2) [8,9]. Este processo se caracteriza pela mistura entre uma fonte de SiO_2 e uma fonte de carbono, sendo tradicionalmente utilizadas como fontes areia e coque de petróleo ou carvão, respectivamente. A reação relativa ao processo de redução carbotérmica está descrita a seguir [8].

- Reações intermediárias



- Reação global



A reação de síntese do SiC ocorre em um forno em decorrência da passagem de uma corrente elétrica através de eletrodos de carbono, tendo em vista que ocorre um aquecimento da fonte de carbono a temperaturas na ordem de 2600 °C, promovendo um aumento da cinética de reação de transformação de SiO₂ e C em SiC. Esta rota de fabricação, em particular, é denominada processo Acheson [10]. A figura a seguir ilustra o forno utilizado para a síntese do SiC.

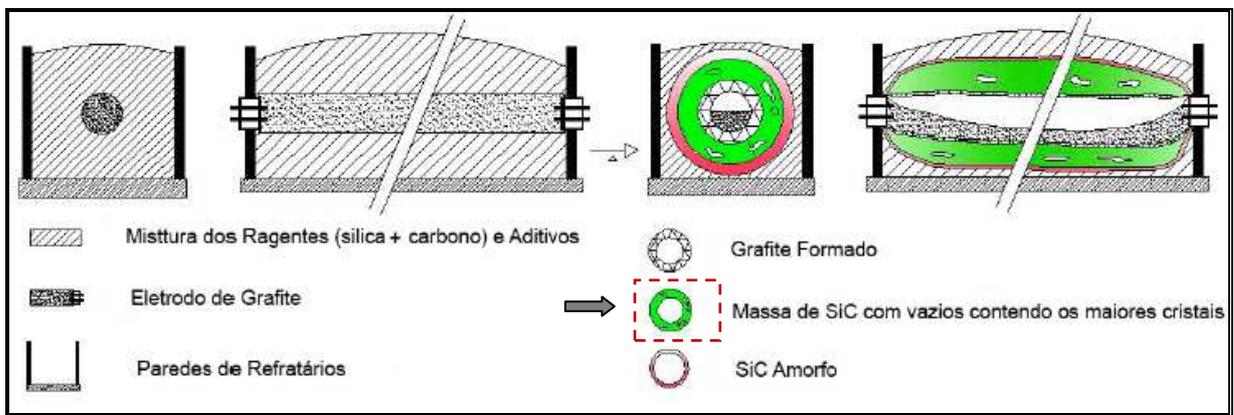


Figura 3. Esquema do processo Acheson utilizado para produção de SiC, adaptado de W.F. Knippenberg [11].

O produto resultante do processo se baseia em um grande bloco de SiC. Devido a sua geometria, as regiões internas do forno estão submetidas a diferentes tratamentos térmicos, fato inerente à grande maioria dos processos industriais envolvendo variação significativa de temperatura. Com consequência disto, ocorre formação de um gradiente de temperatura no interior do forno, havendo formação de diferentes fases microestruturais em função da temperatura local. Na região próxima aos eletrodos, onde a temperatura atinge valores da ordem de 2000 °C, há formação de α-SiC. Por outro lado, em regiões distantes dos eletrodos, onde a temperatura é significativamente inferior a 2000 °C, há formação de β-SiC [12].

O processo de redução carbotérmica, além da produção de SiC, gera a formação da SiO₂ como subproduto. Esta sílica formada constitui um agente contaminante, já que adere à superfície da partícula de SiC e apresenta difícil remoção. O oxigênio constitui outra impureza do processo, sendo determinante para a redução da qualidade do pó de SiC. A lavagem do pó com HF a temperatura ambiente é uma alternativa para remoção destas impurezas. Teores de sílica na ordem de 1% inviabilizam o processo de sinterização em estado sólido, enquanto que para o processo de sinterização em fase líquida este mesmo teor contribui para a produção

de uma peça sinterizada de maior densidade, pois é responsável pela formação de uma fase líquida de mais baixa temperatura de fusão.

Visando à comercialização do SiC resultante do processo Acheson, faz-se necessário o processamento do bloco de SiC, ou seja, há cominuição – britagem e moagem – do material até que atinja a granulometria adequada para as diferentes aplicações a que se destina. Abaixo estão listadas algumas rotas alternativas para produção de SiC [12]:

- Decomposição térmica de organosilanos
- Conversão química de polímeros organometálicos
- Deposição química por vapor (CVD)

2.3. Processos de sinterização

A sinterização é um tratamento térmico responsável pela transformação do corpo verde cerâmico, de baixa resistência mecânica, em um produto de propriedades mecânicas superiores. Esta transformação resulta do processo de densificação do corpo verde causado pelos mecanismos difusionais ativados em temperaturas elevadas – acima da temperatura homóloga do material – nas quais geralmente a sinterização ocorre [13]. A força motriz da sinterização – no qual ocorre coalescimento das espécies envolvidas – é função do tamanho e distribuição de tamanho de partícula do corpo verde, ou seja, quanto menor o tamanho de partícula e mais estreita sua distribuição, mais efetivo será o processo de difusão, levando a densificação e propriedades mecânicas superiores.

Devido à baixa difusividade do SiC [14], há uma dificuldade inerente ao processo de densificação do corpo verde, mesmo para pequenas granulometrias empregadas. Em função disto, a aplicação e geometria desejadas regem a seleção da composição química e rota de processamento utilizadas. A seguir estão listados os 4 principais processos de sinterização utilizados, cada um levando a propriedades e microestruturas distintas:

- Sinterização em estado sólido (SES) [4,10,15]

No processo SES, a densificação resulta do coalescimento das partículas viabilizado pela diminuição de energia livre de superfície. Por outro lado, para densidades mais elevadas, há um aumento significativo de dificuldade de sinterização decorrente da elevada razão entre as energias de contorno de grão e de superfície das partículas de SiC. Por isto, se faz necessária a incorporação de aditivos de sinterização, como B e C. Os mecanismos associados aos aditivos são o aumento de energia superficial pelo C através da desoxidação e remoção da SiO₂ e a diminuição da energia de contorno de grão pelo B através de uma segregação seletiva e adsorção de impurezas. O transporte de material por difusão ocorre em etapas, são elas:

- Fase inicial – ocorre rearranjo das partículas, formação de ligações fortes seguidas de formação de pescoço. Ocorre densificação (incremento de densidade) em torno de 10% e diminuição da superfície específica em torno de 50%.
- Fase intermediária – ocorre formação dos contornos de grão, maior número de pontos de contato, diminuição de porosidade, gerando uma densificação em torno de 90%.
- Fase final – ocorre fechamento dos poros, crescimento dos grãos e não há densificação substancial quando comparada às etapas anteriores.

Embora a obtenção de um corpo sinterizado via SES demande uma matéria-prima particulada de alta pureza, granulometria da ordem de μm e temperaturas da ordem de $2000\text{ }^\circ\text{C}$, o produto sinterizado apresenta propriedades mecânicas extremamente elevadas.

- SiC ligado por reação (LR ou RBSiC, em inglês, “reaction-bonded silicon carbide”) [16,17]

O processo LR se caracteriza pela formação de uma estrutura porosa de SiC a partir de uma mistura entre Si metálico e fonte de carbono infiltrada com vapor de Si ou Si fundido. O processo ocorre em atmosfera inerte ou a vácuo. Algumas variáveis importantes do processo são: químicas (concentração, tempo e temperatura) e mecânicas (mistura e prensagem). Devido à baixa retração linear, o produto final apresenta dimensões próximas ao formato desejado (“near net shape”), permitindo a obtenção de geometrias mais complexas.

- Prensagem a quente (PQ) [18,19]

O processo de prensagem a quente se caracteriza pela formação de um produto sinterizado de densidade extremamente elevada e, em decorrência, excelentes propriedades mecânicas. Em contrapartida, há uma elevada dificuldade na obtenção de geometrias complexas e sua produtividade é limitada.

A aplicação de pressão no processo gera um elevado nível de tensões internas, gerando um aumento de difusividade e possibilitando que o processo ocorra em temperaturas mais baixas em relação à SES. O processo de PQ possibilita a sinterização em fase líquida ou em estado sólido.

- Sinterização em fase líquida (SFL)

Este trabalho foca no processo de sinterização em fase líquida (SFL), já que constitui a rota de processamento utilizada para obtenção do material sinterizado. A seção a seguir apresenta maiores detalhes sobre o processo em questão.

2.3.1. Sinterização em fase líquida (SFL)

A sinterização em fase líquida se caracteriza pela incorporação de aditivos de sinterização à composição química da mistura cerâmica [20]. Estes aditivos, óxidos ou nitretos, apresentam um ponto eutético em seus diagramas de fase. Com isso, a utilização destes aditivos na composição relativa ao eutético leva à formação de uma fase líquida durante o processo, possibilitando temperaturas de sinterização inferiores [21]. A combinação dos óxidos Al_2O_3 e Y_2O_3 tem sido amplamente utilizada, por permitir a sinterização em temperaturas na ordem de $1950\text{ }^\circ\text{C}$ [15]. É recorrente a utilização de quantidades de Al_2O_3 e Y_2O_3 na razão 60% - 40%, pois se refere justamente ao ponto eutético do diagrama com temperatura de $1780\text{ }^\circ\text{C}$.

No processo SFL ocorre fusão de um dos componentes e/ou reação entre os componentes [21], formando a fase líquida que, então, passa a molhar os grãos resultando em uma densificação elevada em baixas temperaturas, além da inibição de crescimento dos grãos excessivo – propriedades como resistência mecânica e dureza são inversamente proporcionais ao tamanho de grão do material.

A força motriz do processo SFL se baseia na redução de energia superficial resultante da eliminação de interfaces sólido – vapor [6]. Além disso, há uma redução de energia relativa à criação de interfaces sólido – sólido (área de contorno de grão) seguida de crescimento de grão. O processo ocorre em 3 estágios descritos a seguir:

- Estágio de rearranjo de partículas
 - A fase líquida formada molha a fase sólida, promovendo uma aproximação instantânea das partículas por efeito de capilaridade, representando uma densificação inicial na ordem de 80 – 90% (em relação à densidade teórica)
- Estágio de dissolução – reprecipitação
 - Ocorre dissolução do material no meio líquido e posterior precipitação do material na superfície de partículas menores
- Estágio de coalescência
 - Ocorre remoção final dos poros e crescimento de grão, levando a densidades finais na ordem de 95%

A figura a seguir apresenta a curva de densificação do SiC SFL em função do tempo de sinterização, destacando o influência dos mecanismos sobre o aumento de densidade durante o processo [21].

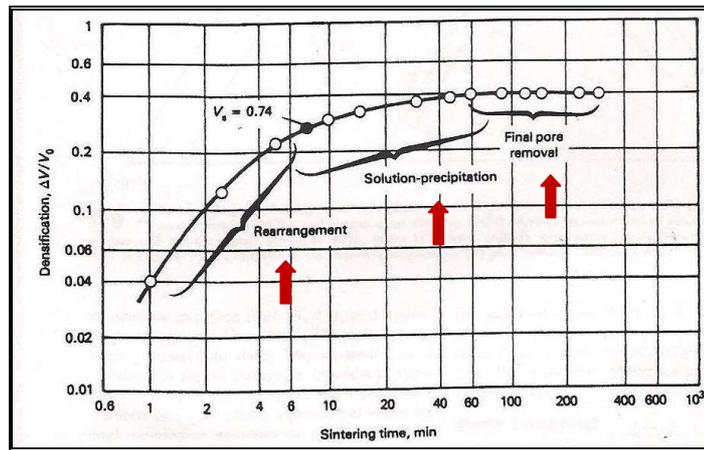


Figura 4. Evolução dos mecanismos microestruturais do SiC SFL, adaptado de Engineered Materials Handbook: Ceramic and Glasses [21].

O processo SFL, comparativamente ao processo SES, apresenta maior cinética de reação e resulta em densificação uniforme ao longo da microestrutura do material. Por outro lado, durante o resfriamento há formação de uma fase vítrea nos contornos de grão – a SiO_2 presente nas partículas de SiC reagem com os aditivos de sinterização e forma um silicato complexo amorfo – que gera uma perda substancial de propriedades mecânicas, tornando o material ainda mais frágil [6].

2.4. Propriedades do carbeto de silício

Como visto anteriormente, o SiC apresenta diferentes rotas de processamento e sinterização e cada processo empregado gera microestruturas e, conseqüentemente, propriedades características. São propriedades gerais do SiC elevada dureza e resistência mecânica, alta temperatura de fusão (refratariedade), inércia química e elevadas resistências ao choque térmico e à oxidação. Por outro lado, há propriedades significativamente influenciadas pela rota de processamento adotada, como tenacidade à fratura, módulo de elasticidade, resistências à fluência e à flexão. A tabela abaixo [22] lista algumas propriedades do SiC à temperatura ambiente.

Propriedade	Sinterização Convencional	Prensado a quente
Densidade Teórica (g/cm^3)	3,2	3,2
Módulo de Elasticidade (GPa)	207 – 483	207 – 483
Limite de Resistência à Tração (MPa)	230 – 825	96 – 520
Tenacidade à Fratura ($\text{Mpa}\cdot\sqrt{\text{m}}$)	4,8 – 6,1	4,8
Coefficiente de Expansão Térmica ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	4,6	4,5
Condutividade térmica ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	85	71
Calor Específico ($\text{J/Kg}\cdot\text{K}$)	670	590
Resistividade Elétrica ($\text{W}\cdot\text{m}$)	$1,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$

Tabela 1. Propriedades do SiC à temperatura ambiente.

Um aspecto fundamental em relação aos materiais cerâmicos – em especial o SiC – se baseia na influência da densidade nas propriedades mecânicas do produto final. Com isso, como os processos de sinterização geram densidades distintas, há também uma diferença entre as propriedades mecânicas resultantes. A tabela a seguir ilustra a diferença entre algumas propriedades resultantes de diferentes rotas de processamento [23]. Além disto, também ilustra a capacidade do SiC de manter suas propriedades a altas temperaturas, sendo extremamente recomendado para aplicações que demandem resistência a altas temperaturas/dureza a quente, sendo essa uma vantagem competitiva em relação aos metais.

Propriedades x Processamento						
Rota de Processamento	Tensão de Ruptura (MPa)			Módulo de Young (GPa)	Coef. Expansão Térmica ($10^{-6} K^{-1}$)	Condutividade Térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
	25 °C	1000 °C	1375 °C			
Prensagem a quente (aditivo MgO)	690	620	330	317	3,0	30-15
Sinterizado (aditivo Y2O3)	655	585	275	236	3,2	28-12
Reação de ligação	210	345	380	380	2,8	6-3

Tabela 2. Propriedades do SiC para diferentes rotas de processamento.

2.5. Aplicações do carbeto de silício

Esse conjunto de propriedades físicas, térmicas, elétricas e, sobretudo, mecânicas, permite ao SiC ser utilizado em aplicações estruturais de alto desempenho. Dentre as diversas possíveis aplicações do SiC estão: abrasivos, bocal de foguetes, refratários, motores, matrizes, semicondutores, sedes de selos mecânicos, válvulas, tubos trocadores de calor e revestimentos térmicos [26].

Uma promissora recente aplicação do SiC se baseia na fabricação de filtros cerâmicos porosos. O SiC permite, devido a suas propriedades, temperatura e pressão de trabalho elevadas e, logo, atua como catalisador no aumento da cinética do processo de filtração [25]. A tabela a seguir ilustra algumas aplicações do SiC, assim como as vantagens observadas durante seu uso [25,26].

Aplicações do SiC		
Aplicação	Condições de trabalho	Benefícios observados pelo cliente
Sede de selos, válvulas, partes de bombas, <i>liners</i> de ciclone	Abrasão, erosão, frequente degradação, faixa de temperatura	Vida longa, demonstra baixa manutenção em processos químicos, refino, marinho, polpa e papel, nuclear e efluentes
Queimadores e tubos de troca de calor	Alta temperatura, algumas vezes abrasão e/ou ambiente químico, choque térmico	Aumento do tempo de vida, baixa manutenção
Revestimento térmico para proteção de tubos	Alta temperatura	Aumento do tempo de vida, baixa manutenção
Rolamentos de bombas	Degradação, desgaste, temperatura acima de 370 °C	Seguro, tempo de vida longo, baixa manutenção

Tabela 3. Exemplos de aplicações de SiC.

3. Materiais e métodos

As atividades realizadas neste trabalho constituiram todo o ciclo de processamento e caracterização do material cerâmico, envolvendo as etapas de análise da matéria-prima particulada utilizada no processo, passando por seu processamento, sinterização e caracterização das peças sinterizadas, além da avaliação dos resultados dos ensaios realizados. O fluxograma contendo um resumo de todas as etapas do processamento do material está ilustrado a seguir. Os materiais e métodos utilizados neste trabalho e contidos no fluxograma serão detalhados a seguir.

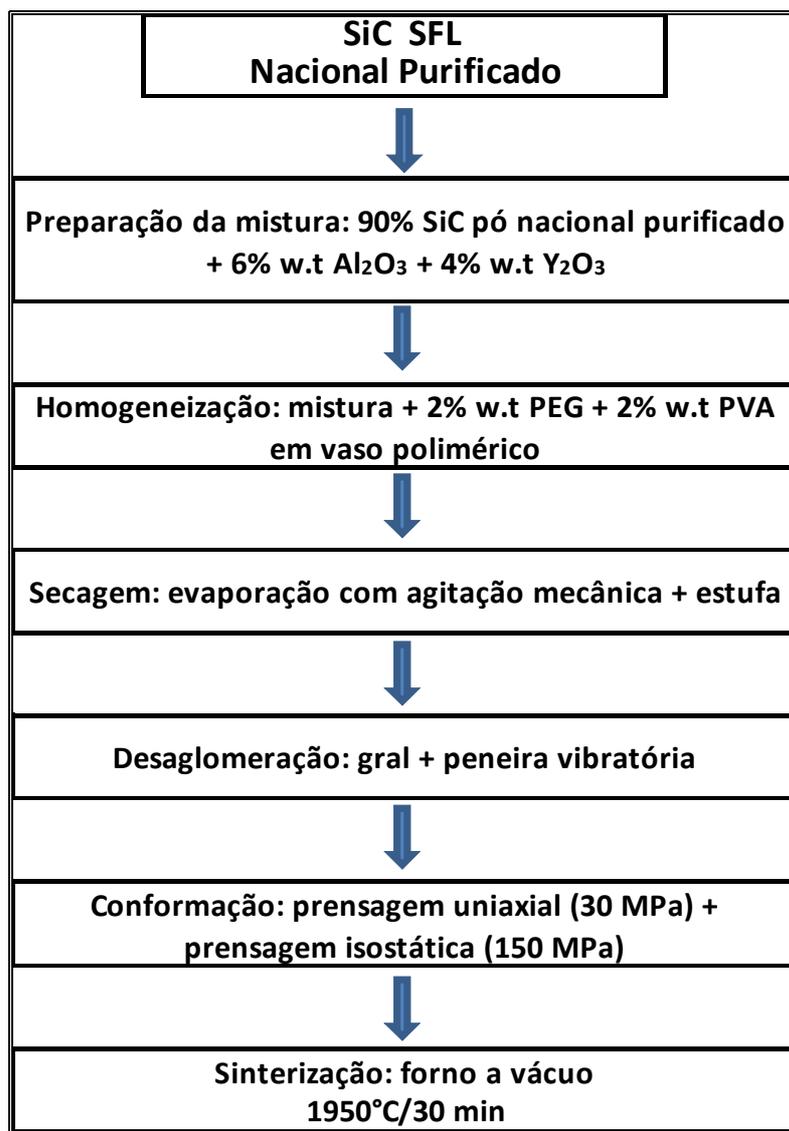


Figura 5. Fluxograma do processamento de SiC sinterizado em fase líquida.

3.1. Matéria- prima

A matéria-prima básica utilizada no processo se baseia em um material particulado de SiC proveniente da indústria nacional, especificamente da empresa Saint-Gobain, tratando-se de um pó não-moído (granulometria grosseira). Posteriormente, esta matéria prima sofreu um processo de micronização (cominuição) pela empresa Micro Service, com o objetivo de atender aos requisitos granulométricos necessários para obtenção de um material sinterizado com propriedades mecânicas satisfatórias. Na tabela abaixo constam as especificações da matéria-prima nacional como recebida.

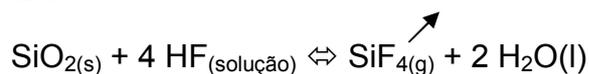
- Fase cristalina: α -SiC
- Produto: SiC verde F220
- Lote: 526/07

SiC Nacional Como Recebido	
Constituintes	% w.t.
SiC	92,3
Carbono livre (CL)	3
Si + SiO ₂	2,94
Al	0,75
Fe	0,21

Tabela 4. Composição química da matéria-prima.

O material particulado foi então submetido a um processo de purificação no Laboratório de Análises Químicas e Processamento Cerâmico – COPPE/UFRJ. A motivação para a purificação se baseia no bom comportamento mecânico apresentado pela matéria-prima importada nos ensaios realizados. Este material importado apresenta uma razão SiC/SiO₂, que representa uma medida da pureza do material, igual a 5, enquanto a matéria-prima nacional (como recebida) apresentava pureza, ou seja, razão SiC/SiO₂ igual a 4. Com isso, o processo de purificação visou à produção de um material potencialmente gerador de propriedades mecânicas superiores.

A rota de purificação do material particulado de SiC ocorreu via HF, visando à remoção da camada superficial de SiO₂ presente na superfície das partículas. Tal remoção ocorre através da reação entre HF e Si, gerando um produto volátil SiF₄, conforme a reação abaixo:



Primeiramente foram realizados testes com concentrações distintas de HF sobre o SiC, sendo o produto de cada teste avaliado por XPS (espectroscopia de fotoelétrons), técnica que analisa a composição química da superfície da partícula. A análise de XPS mostrou o percentual de C, Si, O, F e Fe. O resultado do silício é expresso em Si total, SiC e SiO₂, enquanto o resultado do carbono é expresso em C total, SiC, C-C, C-O, C=O, C-N e CO.

Cada rota de purificação, utilizando uma concentração específica de HF, resultou em diferentes graus de pureza da matéria-prima particulada. O produto/pó utilizado no processamento descrito neste trabalho foi aquele com maior grau de pureza obtido, alcançando uma razão SiC/SiO₂ igual a 15. Uma vez que a matéria-prima particulada constitui um *input* do processamento descrito neste trabalho, a deconvolução dos picos de Si – análise quantitativa – foi realizada e possibilitou determinar as quantidades relativas de SiC e SiO₂ através das frações relativas de área destes compostos. As figuras abaixo ilustram as análises de XPS realizadas antes e após a rota de purificação mais eficiente.

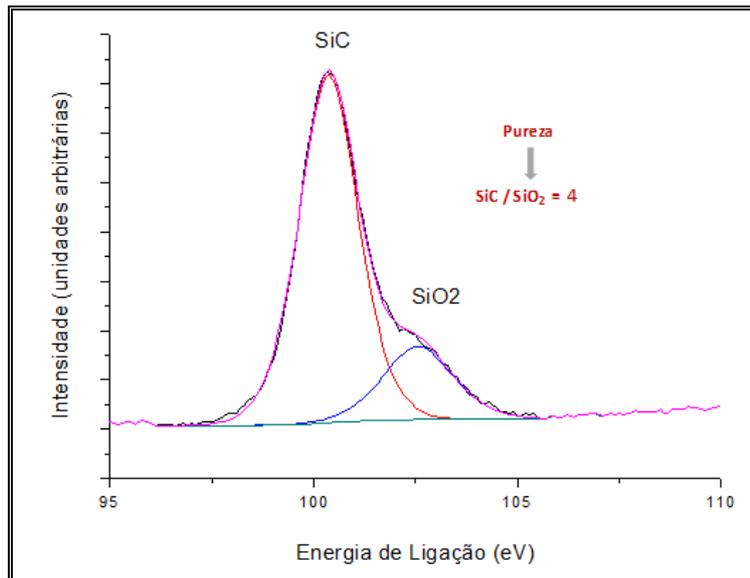


Figura 6. XPS do pó antes do processo de purificação.

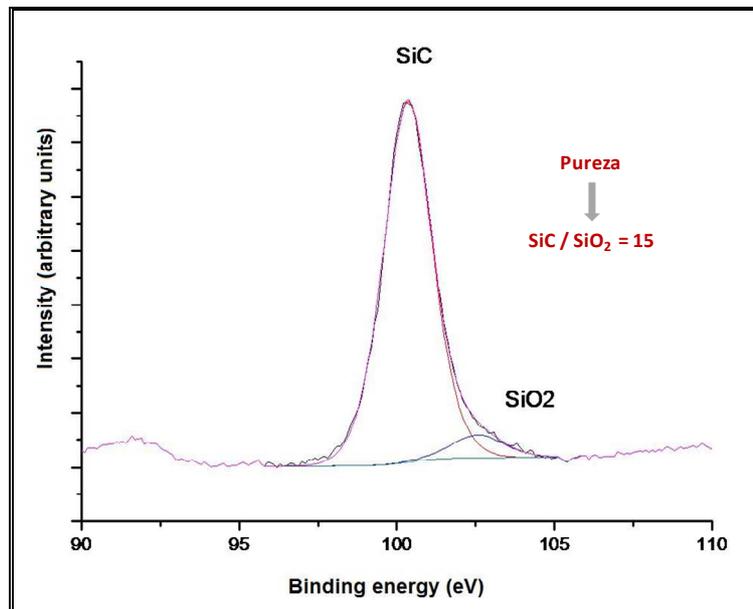


Figura 7. XPS do pó com maior razão de purificação.

3.2. Caracterização da matéria-prima

A caracterização da matéria-prima foi realizada de modo a conhecer suas características básicas, já que as propriedades do produto final dependem diretamente de características do pó, como pureza e granulometria.

3.2.1. Medidas de densidade do pó

A determinação de densidade do pó foi realizada a partir da técnica de picnometria de hélio. O equipamento utilizado, picnômetro ACCUPYC 1330 Micromeritics, pertence ao IPqM – Instituto de Pesquisas da Marinha.

A 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. As 5 amostras utilizadas foram secas à temperatura de 110 °C durante 2 horas, a peso constante, e então resfriados em dessecador para análise.

3.2.2. Identificação das fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas formadas ocorreu através do ensaio de difração de raios-x (DRX). Os parâmetros de realização do ensaio estão listados abaixo:

- ângulo de varredura 2θ de 20 a 80°
- passo de 0,03°
- 2 segundos por passo

A identificação das fases cristalinas presentes nas peças sinterizadas é realizada através do difratograma gerado. Através da comparação entre os dados de posição e intensidade dos picos de difração e os dados constantes nos cartões de difração – contêm conjuntos de dados de padrões de difração – é possível determinar as fases formadas.

3.2.3. Análise granulométrica

A análise de tamanho e distribuição de tamanho de partícula foi realizada através da técnica de espalhamento de luz. Para determinação do tamanho médio de partículas foi utilizado o equipamento Malvern Zetasize Nano. Para a análise, foi utilizada H₂O de ultra pureza (Milli-Q; pH~5) adicionada de 0,1M de NaOH (pH~11).

3.3. Preparação do corpo verde

A preparação do corpo verde apresenta uma ordem cronológica descrita no fluxograma mostrado anteriormente. As etapas do fluxograma estão detalhadas a seguir.

3.3.1. Preparação das misturas

A rota de processamento adotada neste trabalho tem por objetivo a realização de uma sinterização em fase líquida (SFL), processo que se caracteriza pela incorporação à composição química de aditivos de sinterização, sendo a ítria (Y_2O_3) e a alumina (Al_2O_3) as substâncias adicionadas. A adição destes compostos é fundamental para o processo, pois viabiliza a sinterização do corpo verde em temperaturas inferiores através do uso da composição relativa ao ponto eutético do diagrama de fases $Al_2O_3 - Y_2O_3$. A figura abaixo ilustra o diagrama binário e sinaliza o ponto eutético do sistema.

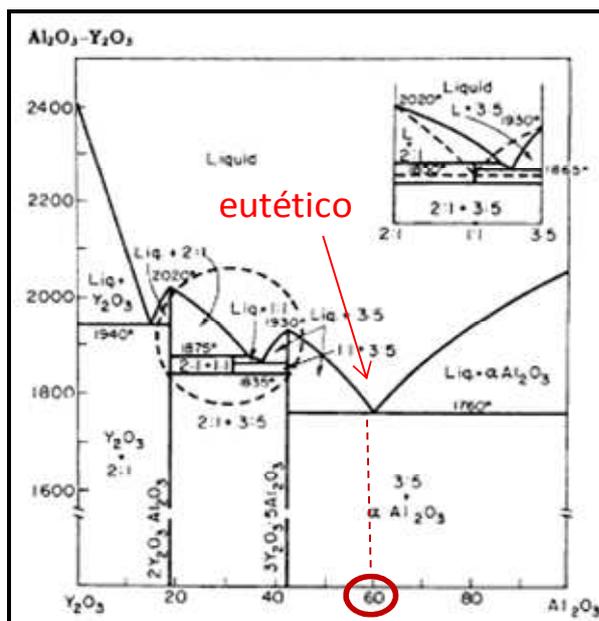


Figura 8. Diagrama de fases $Al_2O_3 - Y_2O_3$, adaptado de N. A. TOROPOV et al. [27].

Baseadas neste diagrama foram estabelecidas as quantidades de 4% e 6%, respectivamente, para Y_2O_3 e Al_2O_3 na composição química do material. O objetivo destes aditivos é reduzir a temperatura de sinterização do processo, a qual ocorreu em 1925 °C, através da formação de uma fase líquida. Na tabela abaixo constam as especificações dos aditivos de sinterização.

Aditivos de Sinterização				
Al_2O_3			Y_2O_3	
Constituintes	% w.t.	Granulometria	Pureza	99,9%
Al_2O_3	99,5	$d_{10} = 1,0 \mu m$	$d < 10 \mu m$	
Carbono livre (CL)	0,3	$d_{50} = 2,1 \mu m$		
Na_2O	0,12	$d_{90} = 31,1 \mu m$		
SiO_2	0,029			
Fe_2O_3	0,029			

Tabela 5. Características dos aditivos de sinterização.

Adicionalmente, são incorporados à composição química da mistura cerâmica outros aditivos, tendo por objetivo facilitar as etapas do processamento do material.

Trata-se do PVA (poli vinil álcool) e do PEG (polietileno glicol). O PVA atua como ligante, facilitando as etapas de prensagem do material, pois confere maior adesão entre as partículas. O PEG atua como plastificante, pois se trata de um elemento tensoativo, causando uma redução da tensão superficial da mistura cerâmica e, pois, garantindo uma homogeneização eficiente das substâncias envolvidas. A tabela abaixo retrata a composição química da mistura utilizada no processo.

Composição Química	
Compostos	Quantidade Relativa (w.t.)
SiC nacional purificado (pó)	90%
Al ₂ O ₃	6%
Y ₂ O ₃	4%
PEG (plastificante)	2%
PVA (ligante)	2%

Tabela 6. Composição química da mistura cerâmica.

3.3.2. Homogeneização das misturas

A mistura cerâmica, conforme detalhado anteriormente, compreende o pó de SiC purificado, aditivos de sinterização (Al₂O₃ e Y₂O₃) e aditivos de processamento (PEG e PVA). O objetivo da homogeneização da mistura se baseia na obtenção de uma microestrutura final homogênea, com propriedades igualmente homogêneas.

A mistura foi homogeneizada em um moinho de bolas (baixa energia) a 250 RPM com o suporte de um recipiente polimérico contendo esferas de Al₂O₃ em meio aquoso. As condições adequadas de homogeneização das substâncias no interior do recipiente foram garantidas pela presença de H₂O e pelo fato do volume da mistura resultante não ter superado 50% do volume do recipiente. Cabe ressaltar que foi observada uma perda de massa das esferas de Al₂O₃ durante o processo, a qual embora não caracterize uma contaminação da mistura, pode ter levado a um desbalanceamento do eutético.

Após a homogeneização, a lama cerâmica foi submetida a um processo de secagem. Este processo foi realizado em duas etapas, a saber:

- A primeira etapa tem por objetivo retirar significativamente o volume de líquido presente na lama, através de um processo de evaporação com agitação mecânica com o auxílio de uma placa aquecedora e um sistema mandril-haste. Neste caso particular, é fundamental que haja agitação para evitar segregação de partículas de tamanhos distintos, já que a decantação de uma partícula é função de seu tamanho, garantindo uma homogeneização permanente da mistura.
- A segunda etapa foi realizada em estufa, com o objetivo de complementar a retirada do líquido presente na mistura e gerar um produto seco (baixo teor de

umidade). Como nesta fase o volume de líquido é substancialmente menor, não foi utilizada agitação mecânica.

O processo de desaglomeração foi realizado de forma subsequente à secagem da lama cerâmica. Este processo foi realizado em duas etapas, a saber:

- A primeira etapa foi realizada de forma manual com auxílio de um almofariz, já que o material seco apresentava alto grau de aglomeração e elevada dureza. O objetivo desta etapa era cominuir os grandes blocos a pó ou, ao menos, fracioná-los em partes menores de mais fácil desaglomeração.
- A segunda etapa foi realizada a seco com o auxílio de uma peneira vibratória, com tamanho de malha aproximado ao tamanho de partícula desejado (0,25 mm ou 250 μm – ABNT 60), para eliminar possíveis aglomerados remanescentes. O processo é semi-autógeno, ou seja, as esferas utilizadas são do mesmo material (SiC) do particulado, evitando-se assim maiores contaminações indesejadas.

Resulta do processo de desaglomeração um material particulado (pó) com a granulometria e composição químicas desejadas, estando este material pronto para o processo de conformação mecânica.

3.3.3. Prensagem uniaxial

A prensagem uniaxial constitui a etapa de conformação do pó segundo a geometria desejada, representada por um molde, resultando na formação do corpo verde. Para tanto, foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade nominal máxima de 40 t, aplicando uma pressão de 30 MPa sobre o material particulado. O molde utilizado é feito de aço inoxidável com dimensões de 65,0 x 55,0 mm, que gerou uma placa retangular de SiC a verde com as mesmas dimensões do molde e espessura de 6,0 mm. A figura abaixo ilustra a prensa utilizada no processo.



Figura 9. Prensa hidráulica uniaxial.

Cabe ressaltar que a prensagem uniaxial é responsável pela densificação primária do pó e apresenta limitações relacionadas ao modo de carregamento e à carga

máxima aplicada. Além disso, as tensões não são uniformemente distribuídas, e o centro da peça (caso a dimensão longitudinal – paralela à de aplicação da carga – seja grande) estará submetido a um menor nível de tensão e, conseqüentemente, apresentará uma menor densificação.

3.3.4. Prensagem isostática

A prensagem isostática a frio constitui a segunda etapa de densificação do corpo verde e tem por objetivo aumentar substancialmente sua dureza e resistência mecânica. Para isto, o corpo verde é inserido em um balão polimérico para evitar que o material entre em contato com o fluido do equipamento - o que levaria a um amolecimento do mesmo – e em seguida todo o ar é retirado do interior do balão (vácuo). O balão é então vedado e imerso por completo em um meio líquido composto por H₂O e óleo. Este procedimento gera uma retração do corpo de prova, cujas dimensões reduzidas representam o aumento de densidade do corpo, porém não altera sua geometria previamente estabelecida na prensagem uniaxial. A figura abaixo a prensa isostática utilizada neste processo.



Figura 10. Prensa isostática a frio.

Cabe ressaltar que, nesta segunda etapa, o regime triaxial de tensões imposto ao corpo verde na interior da câmara garante uma densificação homogênea ao longo de suas dimensões. Esta etapa é irreversível, ou seja, o material atinge uma dureza que não permite mais ajustes dimensionais ou de processamento. Haja vista que o processo de usinagem dos corpos verdes, quando necessário, é realizado justamente após a prensagem uniaxial, não sendo possível após a prensagem isostática.

3.4. Caracterização do corpo verde

3.4.1. Densidade geométrica do corpo verde

Com o objetivo de monitorar a evolução do grau de densificação do corpo verde ao longo das etapas de prensagem, foram realizadas medidas de densidade geométrica do corpo verde. O conceito de densidade geométrica considera apenas as dimensões e massa do corpo para seu cálculo, de acordo com a expressão a seguir.

$$\rho_g = m / V$$

onde:

ρ_g – densidade geométrica do corpo verde

m – massa do corpo verde

V – volume do corpo verde

O volume do corpo verde foi obtido diretamente pela multiplicação de suas dimensões e sua massa foi medida em balança de alta precisão. Devido às dimensões e massa do corpo, a densidade foi expressa em g/cm³.

3.5. Sinterização

O tratamento térmico de sinterização constitui a última etapa do processamento cerâmico. O processo ocorreu em um forno livre de O₂ e com gases especiais N₂ e Ar. É fundamental que haja controle da pressão parcial de O₂ no interior da câmara de sinterização para inibir a reoxidação do SiC, conforme a reação abaixo.



Para tal, o processo ocorreu em vácuo, inclusive para não prejudicar os elementos de aquecimento e de isolamento que são feitos de grafite (C). Abaixo estão os parâmetros experimentais utilizados durante o processo de sinterização:

- 25 a 800°C → pressão positiva (1 a 4 psi)
- 800 a 1500°C → alto vácuo (-15 a -12 psi)
- 1500 a 1950 °C → baixo vácuo (-4 a -6 psi)

A figura abaixo ilustra o forno utilizado durante o processo de sinterização.



Figura 11. Forno de sinterização a vácuo.

3.6. Caracterização dos corpos sinterizados

As técnicas de caracterização utilizadas tiveram por objetivo avaliar o comportamento mecânico do material sob flexão em 4 pontos, avaliar as fases cristalinas formadas, analisar a densificação/densidade das peças e avaliar o modo de ruptura do material, através da observação da superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.6.1. Identificação das fases cristalinas

A técnica, condições e parâmetros utilizados são os mesmos expostos na caracterização da matéria-prima.

3.6.2. Determinação da densidade aparente

As medidas de densidade aparente foram realizadas em balança de alta precisão segundo o método Arquimedes. Este modelo leva em consideração, para a determinação da densidade, o empuxo realizado pelo fluido sobre o corpo, de acordo com o Princípio de Arquimedes. Por isto, a utilização desta técnica é adequada para materiais cerâmicos, materiais intrinsecamente porosos.

Abaixo seguem as etapas de pré-tratamento das peças sinterizadas para a realização do ensaio, o qual ocorreu em conformidade com a norma ASTM C20-00 [28]:

- As amostras foram limpas com acetona, visando retirar quaisquer impurezas residuais em sua superfície
- As amostras limpas, então, foram levadas à estufa a 150 °C por 12 horas

Após esta etapa, foram obtidas as medidas de massa seca. A seguir, as amostras foram imersas de forma individual em H₂O destilada em ebulição por 2 horas. Após um período de 12 horas de resfriamento do sistema, foram obtidas novas medidas, agora representando a massa imersa. Por último, as amostras foram retiradas da H₂O e a massa úmida foi então medida.

O cálculo da densidade aparente, segundo a norma utilizada, é obtido através da equação abaixo:

$$d_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_{H_2O}$$

Onde:

- d_a = densidade aparente da amostra [g/cm³]
- ρ_{H_2O} = densidade do fluido (no caso, H₂O) na temperatura de ensaio [g/cm³]
- m_s = massa seca [g]

- m_u = massa úmida [g]
- m_i = massa imersa [g]

De forma complementar, o método de Arquimedes nos permite determinar a porosidade aparente de acordo com a equação a seguir, onde as variáveis são as mesmas da equação anterior:

$$p_a = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i}$$

3.6.3. Condutividade térmica

O ensaio de condutividade térmica do SiC foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Transferência de Calor – LTTC/COPPE. O método Flash, com auxílio do equipamento Netzsch Nanoflash LFA 447/1, foi utilizado em conformidade com a norma ASTM E 1461-01 [29].

O método se caracteriza pela geração de um pulso de grande energia e curta duração – tempo inferior a 2% do tempo necessário para a face traseira da amostra atingir 50% de sua temperatura máxima – e pela incidência perpendicular uniforme do pulso na superfície da amostra. A amostra, pequena e de baixa espessura, sofre um incremento de temperatura – a variação de temperatura deve ser pequena para que a hipótese de propriedades constantes seja válida – em sua face traseira e os parâmetros são obtidos pela comparação da amostra com um material de referência com propriedades conhecidas [30]. A propriedade de difusividade térmica pode então ser mensurada a partir das equações abaixo.

$$\alpha = 0.1388 \times \left(\frac{L^2}{t_{0.5}} \right)$$

Onde:

- α = difusividade térmica da amostra (material de interesse)
- L = espessura da amostra
- $t_{0.5}$ = tempo para a face oposta da amostra atingir 50% da temperatura máxima

A partir da comparação entre as curvas de aumento de temperatura do material de interesse e do material de referência, obtém-se o valor de calor específico desejado de acordo com a equação a seguir.

$$Q = \int m.c_p.dT \rightarrow Q = cte : m_r.c_r.\Delta T_r = m_i.c_i.\Delta T_i \rightarrow c_i = \frac{m_r.c_r.\Delta T_r}{m_i.\Delta T_i}$$

Onde:

- i = material de interesse; r = material de referência
- Q = calor sensível
- c = calor específico
- m = massa

- ΔT = variação de temperatura

A partir dos valores conhecidos de difusividade e condutividade térmicas, obtém-se diretamente através da equação a seguir o valor de condutividade térmica do material de interesse.

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot c_p$$

Onde:

- K = condutividade térmica do material de interesse
- ρ = densidade do material de interesse
- c_p = calor específico do material de interesse

3.6.4. Comportamento mecânico e confiabilidade

As propriedades mecânicas das peças sinterizadas foram obtidas através do ensaio de flexão em 4 pontos, em conformidade com a norma ASTM C 116-02 [31]. O ensaio de flexão permitiu avaliar as propriedades mecânicas das peças sinterizadas, em especial a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade em flexão. Além disso, foram adotados os cuidados necessários para garantir a representatividade e confiabilidade dos dados, de acordo com a norma ASTM C 1495-07 [32]. A obtenção dos corpos de prova foi feita por empresa contratada, seguindo os seguintes critérios:

- Os corpos de prova foram obtidos através do corte das placas sinterizadas. O equipamento de alta precisão – Isomet 4000 – utilizado possui disco de corte diamantado.
- Houve retificação dos corpos de prova em todas suas faces, com suporte de uma retificadora planar, com o objetivo de eliminar imperfeições superficiais que pudessem atuar como concentradores de tensão durante o ensaio, mascarando os resultados das propriedades mecânicas obtidos
- Todas as arestas dos corpos de prova foram chanfradas a 45° , visando à redução de concentrados de tensão associados à geometria dos corpos
- Após a retificação, as dimensões dos corpos de prova foram 3,0 x 4,0 x 60,0 mm

Para alcançar uma representatividade significativa, foram ensaiados 25 corpos de prova do material. Estes ensaios foram realizados em uma máquina universal de testes, modelo Instron 5587, a uma taxa de carregamento de 0,05 mm/min. Os acessórios e procedimentos utilizados durante o ensaio de flexão estão descritos a seguir:

- Roletes em contato com o corpo de prova atuaram como suportes para aplicação da carga, com dimensões de 30,0 mm de comprimento e 5,0 mm de diâmetro
- Os roletes foram fixados na posição adequada através de elásticos de borracha
- Sabendo-se que a fratura ocorre na superfície do corpo de prova submetida à tração, as superfícies de tração e compressão foram distintas através da marcação das mesmas. Desta forma, foi certificado que a face submetida à tração não apresentava nenhum defeito, evitando distorções nos resultados. Com isso, a fratura ocorreu como o esperado, entre os pontos de contato dos roletes com o corpo de prova
- Todo cuidado foi tomado no sentido de se evitar que qualquer corpo de prova com concentradores de tensão fosse ensaiado, levando a erros nos resultados
- Tanto a superfície de fratura quanto os fragmentos eventualmente gerados no ensaio foram armazenados e manipulados de forma adequada, evitando contaminações e danos que pudessem prejudicar a etapa subsequente de investigação da microestrutura

As figuras abaixo ilustram o equipamento e o dispositivo de flexão utilizados no ensaio.



Dispositivo de flexão



Imposição de deformação pela célula de carga

Figura 12. Equipamento utilizado no ensaio de flexão.

Devido ao caráter probabilístico das propriedades dos materiais cerâmicos, e não determinístico – como nos metais –, faz-se necessária a avaliação destes utilizando uma metodologia estatística. A função de distribuição de probabilidade acumulativa proposta por Weibull permite estimar a probabilidade de falha do material em função da tensão que o mesmo está submetido [33]. A análise foi realizada em conformidade com a norma ASTM C 1239 – 06A [34]. Resulta desta função uma curva relacionando a probabilidade de falha x tensão. A aplicação da metodologia de

Weibull está bem apresentada no trabalho de Bush [26], a qual foi seguida neste estudo. A função de Weibull está especificada a seguir:

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

Onde:

- x = propriedade do material (no caso, tensão)
- p_f = probabilidade de falha do material ao se considerar a propriedade x
- x_0 = parâmetro de escala ou resistência característica, ou seja, propriedade característica do material por volume unitário no qual a probabilidade de falha é 63,2%.
- m = módulo de Weibull

A partir da análise de Weibull será possível determinar a probabilidade de falha do material a partir do qual foram fabricados os corpos de prova – SiC SFL nacional purificado – e, conseqüentemente, a confiabilidade dos componentes produzidos. Desta forma, pode-se estabelecer uma faixa de segurança para utilização do material.

3.6.5. Observação da microestrutura

A observação e análise da microestrutura dos corpos de prova – fraturados no ensaio de flexão – foram realizadas com o intuito de identificar os fatores que possivelmente originaram a ruptura do material. Os fatores mais comuns que geram a ruptura de materiais cerâmicos estão descritos abaixo:

- defeitos de volume
 - poros
 - grãos grosseiros ou agregados
 - inclusões provenientes do processamento
- defeitos de superfície
 - defeitos de usinagem
 - defeitos resultantes de erros de manipulação dos corpos de prova

A fractografia constitui um método eficiente de investigação de fratura em cerâmicos densos, e foi utilizada em conformidade com a norma ASTM C 1322-96A [35]. A análise foi conduzida através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pois a elevada resolução do microscópio eletrônico permite observar e analisar os microconstituintes presentes na microestrutura do material. Acoplado ao microscópio foi utilizado o Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS),

o qual foi fundamental para avaliar a composição química (elementos) de pontos específicos na superfície do material, justamente os pontos suspeitos de terem sido provocadores da ruptura do material. Além disso, esta técnica permite avaliar o tamanho e distribuição de tamanho dos grãos e poros. Os procedimentos e cuidados adotados na fractografia estão descritos abaixo:

- A reconstrução da superfície de fratura para análise foi facilitada pela marcação anterior, na etapa de flexão, das superfícies de tração e compressão, viabilizando a análise da superfície onde efetivamente ocorreu a ruptura
- A preparação das amostras para a análise de MEV se baseou na limpeza dos corpos fraturados com acetona, com o intuito de eliminar quaisquer impurezas residuais que pudessem mascarar a análise
- O aumento de resolução evolui lenta e incrementalmente, de forma a permitir a avaliação desde o espelho formado entre as duas superfícies de fratura até poros da ordem de μm

A micrografia a seguir, extraída de Tese de Doutorado do Laboratório de Análises Químicas e Processamento Cerâmico – COPPE/UFRJ, apresenta exemplo da microestrutura característica resultante do processo de sinterização em fase líquida. Observa-se claramente a fase vítrea intergranular – branca na imagem – formada durante o resfriamento pós-sinterização.

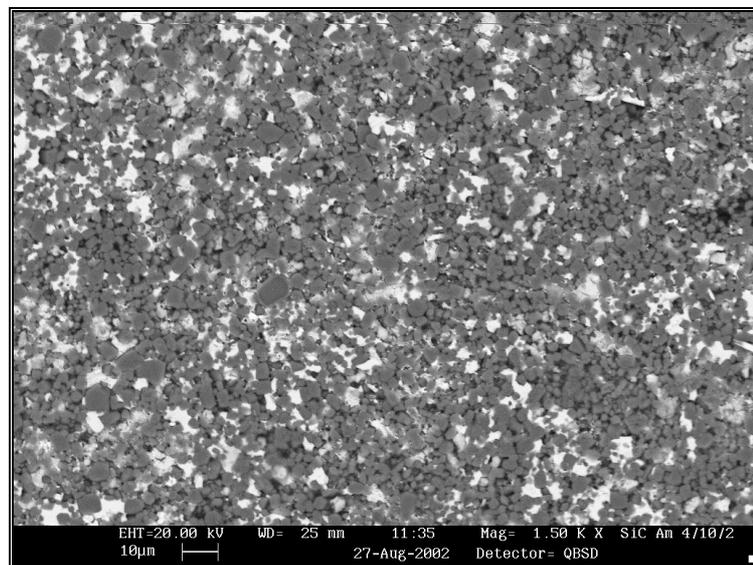


Figura 13. Fase líquida intergranular presente no SiC sinterizado em fase líquida, adaptado de SANTOS, M. A. P. [12].

4. Resultados e discussões

Esta seção visa apresentar e discutir os resultados experimentais obtidos através das técnicas de caracterização descritas anteriormente. A partir dos resultados será possível estabelecer relações entre o processamento e as propriedades do material.

4.1. Caracterização da matéria-prima

O conhecimento das características físicas da matéria-prima particulada é de extrema importância no processamento cerâmico, uma vez que têm impacto direto nas propriedades finais do corpo sinterizado. Com o intuito de realizar um controle efetivo sobre a qualidade da matéria-prima, suas características também foram investigadas.

4.1.1. Medidas de densidade do pó

As medidas de densidade da matéria-prima – pó de SiC purificado com HF e homogeneizado com Al_2O_3 e Y_2O_3 – estão detalhadas no relatório no anexo 1. A tabela a seguir sintetiza os resultados obtidos.

Resultado das medidas de densidade da materia-prima			
Material	Massa (g)	Densidade média (g/cm^3)	Desvio-padrão (g/cm^3)
Pó purificado e homogeneizado com alumina e ítria	6,5	3.2296	0.0018

Tabela 7. Medidas de densidade da matéria-prima.

A densidade média da matéria-prima ficou ligeiramente superior à densidade teórica do SiC – $3,22 \text{ g}/\text{cm}^3$ [5]. Este resultado é reflexo do processamento e está de acordo com o esperado, conforme explicado a seguir:

- O processo de purificação do pó de SiC como recebido resultou em uma diminuição significativa da quantidade de SiO_2 – $2,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ [5] – presente na superfície das partículas de SiC. Como a densidade teórica da sílica é inferior à do SiC, houve um aumento da densidade do pó purificado em relação ao pó como recebido.
- Os aditivos de sinterização, Al_2O_3 – $3,95 \text{ g}/\text{cm}^3$ [5] – e Y_2O_3 – $5,01 \text{ g}/\text{cm}^3$ [5] – resultam em um aumento da densidade do pó, já que apresentam densidade superior à densidade teórica do SiC.

Ambos os argumentos respaldam o valor obtido de densidade do pó purificado e homogeneizado utilizado no processo. Além disso, a regra das misturas rege a determinação da densidade final de misturas; no caso da densidade, utiliza-se a regra das misturas direta, sendo a quantidade e densidade de cada componente diretamente proporcional à densidade final.

$$\rho_{\text{mistura}} = \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Al}_2\text{O}_3} (\%) + \rho_{\text{Y}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Y}_2\text{O}_3} (\%) + \rho_{\text{SiC}} \cdot V_{\text{SiC}} (\%)$$

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \rho_{\text{Y}_2\text{O}_3} > \rho_{\text{SiC}} \rightarrow \rho_{\text{mistura}} > \rho_{\text{SiC}}$$

$$\rho_{\text{mistura}} = 3,95 \text{ g/cm}^3 \times 6\% + 5,01 \text{ g/cm}^3 \times 4\% + 3,22 \text{ g/cm}^3 \times 90\%$$

$$\rho_{\text{mistura}} = 3,3354 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Discrepância} = \left(\frac{\rho_{\text{teórico}} - \rho_{\text{experimental}}}{\rho_{\text{teórico}}} \right) = (3.3354 - 3.2296 / 3.3354) = 3\%$$

A discrepância observada entre as densidades experimental e teórica – segundo a regra das misturas direta – pode ser explicada pela precisão dos equipamentos utilizados e pela amostragem realizada.

4.1.2. Identificação das fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas presentes matéria-prima foi realizada através do ensaio de difração de raios-x (DRX). O difratograma obtido está apresentado a seguir. As intensidades dos picos estão normalizadas pelo valor do pico de mais alta intensidade. Desta forma, as intensidades representam a intensidade relativa (%) de cada pico de difração.

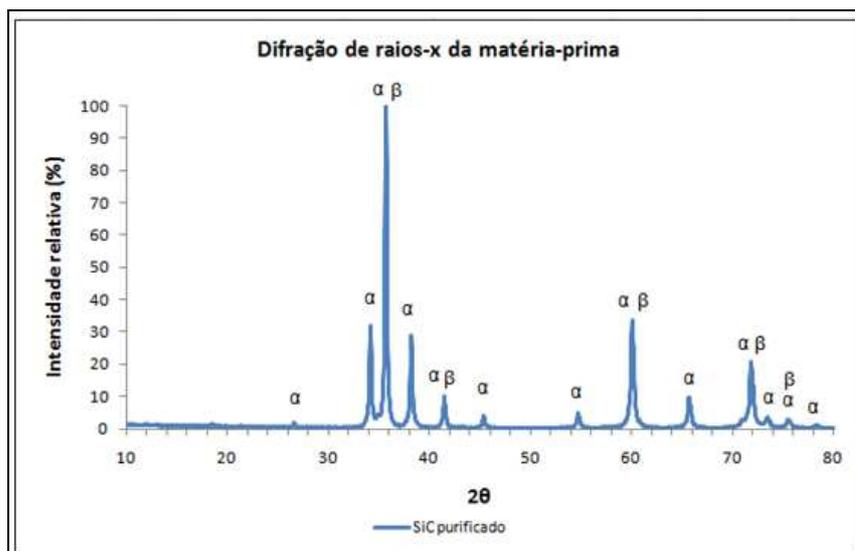


Figura 14. DRX da matéria-prima.

A partir da comparação entre os picos de difração e suas respectivas posições do difratograma experimental do SiC SFL nacional purificado e os cartões JCPDS 49-1428, JCPDS 29-1131 e JCPDS 29-1129 [36], foi possível identificar a fase predominante α -SiC (politipo 6H) e a fase β -SiC (politipo 3C), a qual apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC).

4.1.3. Análise granulométrica

O grau de compactação potencial do corpo verde é diretamente influenciado pelo tamanho e distribuição de tamanho de partícula do pó de SiC. Além disso, estas variáveis também têm influência no processo de sinterização, uma vez que a força

motriz do processo está associada à energia superficial das partículas. Desta forma, é fundamental haver uma distribuição adequada de tamanho de partícula, pois as partículas pequenas viabilizam de fato o processo devido à sua alta energia superficial.

O pó de SiC como recebido apresenta, qualitativamente, granulometria fina e, desta forma, tende a aglomerar. Com isto, foi utilizado meio dispersante para evitar erros de leitura do equipamento. As figuras abaixo representam a distribuição granulométrica do pó de SiC nacional purificado.

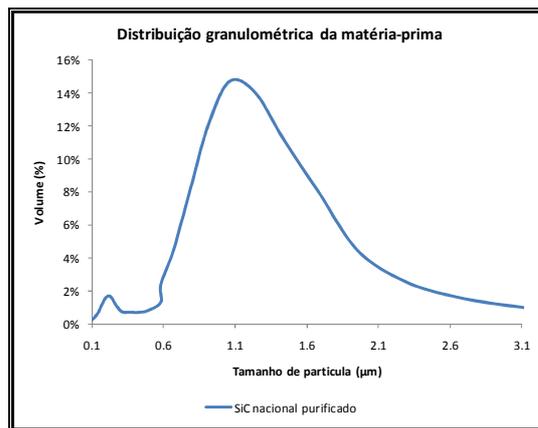


Figura 15. Distribuição granulométrica da matéria-prima.

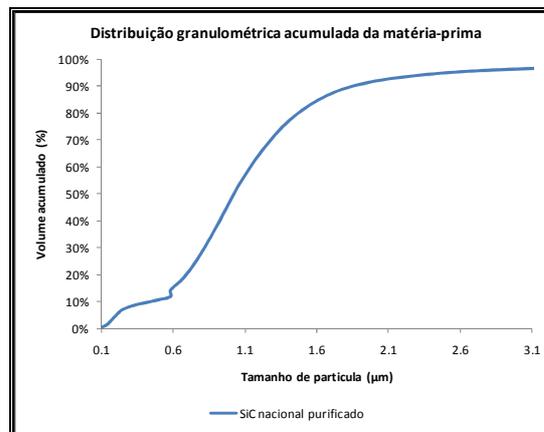


Figura 16. Distribuição acumulada da matéria-prima.

A amostra analisada apresenta tamanho de partícula entre 0.05 e 555.71 μm. Entretanto, o volume acumulado de partículas apresentado a seguir evidencia que, majoritariamente, as partículas apresentam tamanho até 10.48 μm; mais ainda, poderíamos assumir de forma mais restritiva que a amostra analisada apresenta tamanho de partícula entre 0.05 e 3.09 μm.

Tamanho de partícula (μm)	Volume acumulado (%)
3.09	97%
3.6	97%
4.19	98%
4.88	98%
5.69	98%
6.63	98%
6.63	98%
7.72	98%
9	98%
10.48	99%

Tabela 8. Volume de partículas acumulado.

A amostra apresenta cerca de 3% de partículas com tamanho igual a 0.13 μm . A tabela a seguir apresenta os parâmetros granulométricos obtidos.

Parâmetro	Tamanho de partícula (μm)
tamanho médio	0.514
d_{10}	0.17
d_{50}	1.09
d_{90}	4.07

Tabela 9. Parâmetros granulométricos da amostra.

4.2. Caracterização do corpo verde

A caracterização do corpo verde é um importante termômetro do processamento cerâmico, pois indica a manuseabilidade do corpo verde – necessária, por exemplo, para submetê-lo à usinagem – e reflete o grau de densificação potencial a ser obtido pelo corpo sinterizado. Como o processo de sinterização ocorre através de mecanismos superficiais (energia), quanto mais elevada a densidade obtida pelo corpo verde, menos a distância entre as partículas ao longo de sua microestrutura e, logo, mais eficiente será o processo de sinterização.

Não foi possível realizar o ensaio para determinação de densidade aparente, uma vez que, neste estágio, o corpo verde apresenta alta permeabilidade e sua degradação seria inevitável.

4.2.1. Medidas de densidade geométrica

As medidas de densidade geométrica do corpo verde foram obtidas diretamente através da massa e dimensões (volume) do corpo verde. A figura a seguir apresenta os valores médios de densidade obtidos após prensagens uniaxial e isostática. Os valores são apresentados em relação percentual ao valor de densidade teórica do SiC (3.22 g/cm^3).

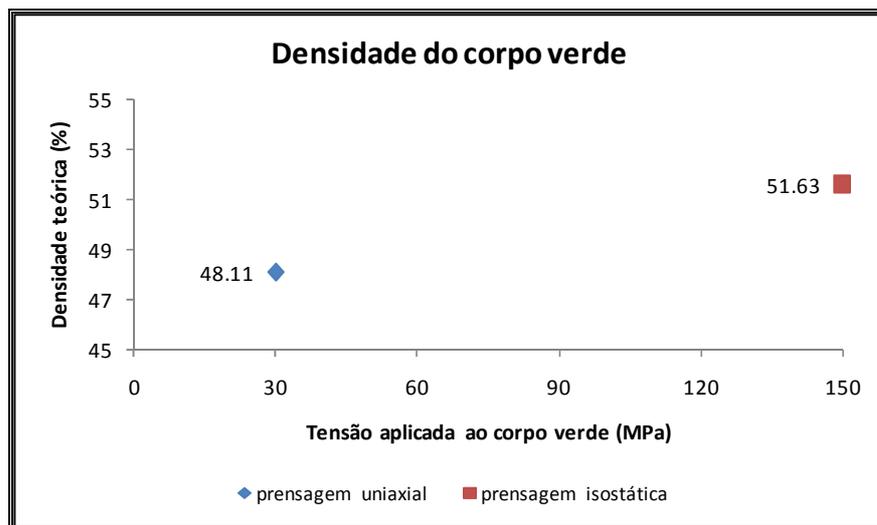


Figura 17. Densidade do corpo verde após as etapas de prensagem.

Após a prensagem uniaxial sob carregamento de 30MPa, o corpo apresentou densificação de 48%. Com o aumento do carregamento para 150MPa – prensagem isostática – a densificação atingiu 52%. Os valores de densidade estão compreendidos dentro da faixa de 50 – 65% prevista na literatura [37].

Os valores de densidade obtidos resultam da utilização dos aditivos de prensagem – ligante e plastificante – durante o processo. Além disso, a distribuição granulométrica observada anteriormente influencia diretamente o aumento de densidade, uma vez que as partículas menores ocupam posições intersticiais durante a prensagem do material e resultam em um maior empacotamento do sólido.

4.3. Caracterização do corpo sinterizado

Esta seção tem por finalidade apresentar os resultados dos ensaios de caracterização do material sinterizado e se constitui a etapa fundamental do trabalho, uma vez que reflete as propriedades resultantes do produto do processamento cerâmico.

4.3.1. Identificação das fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas presentes no material sinterizado foi realizada através do difratograma apresentado a seguir. As intensidades dos picos estão normalizadas pelo valor do pico de mais alta intensidade. Desta forma, as intensidades representam a intensidade relativa (%) de cada pico de difração.

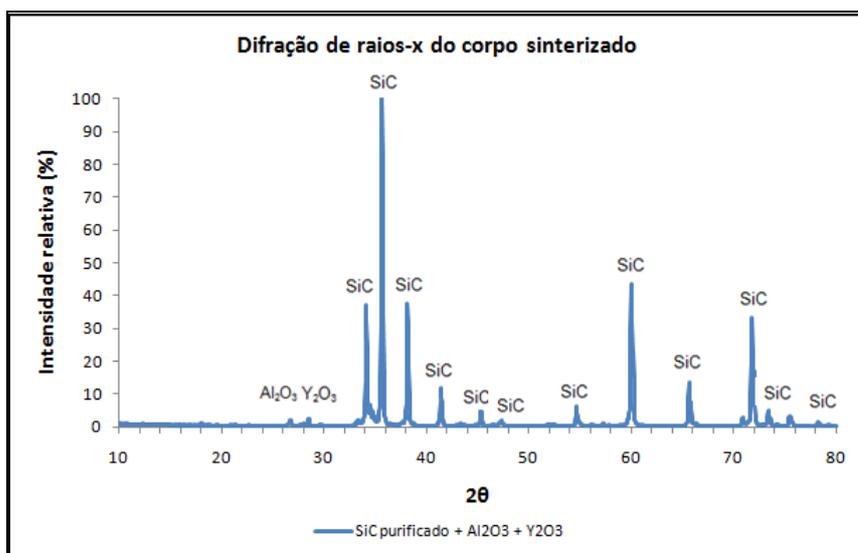


Figura 18. DRX do corpo sinterizado.

Sabendo-se que o conjunto de matérias-primas utilizadas é constituído por SiC, Al_2O_3 e Y_2O_3 , espera-se que o difratograma sinalize a existência das seguintes fases potenciais: SiC, Al_2O_3 e Y_2O_3 em suas formas individuais, silicatos à base de Al e/ou Y e a fase YAG formada pela interação entre Al_2O_3 e Y_2O_3 . Estas fases constituem a maioria das reações que podem ocorrer e sintetizam as possíveis fases encontradas no material sinterizado.

A partir da comparação dos picos de difração e suas respectivas posições do difratograma experimental com os cartões utilizados anteriormente – caracterização da matéria-prima – não foi possível identificar a formação da fase YAG. A formação da fase $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ ocorre através da reação entre Al_2O_3 e Y_2O_3 . A não identificação do YAG, e sim de picos característicos de Al_2O_3 e Y_2O_3 , representa que não houve reação significativa entre os aditivos de sinterização, o que pode ter resultado de uma não homogeneização efetiva durante o processamento do material e/ou de um desbalanceamento da composição eutética devido à contaminação das esferas de Al_2O_3 durante a homogeneização da mistura. Desta forma, pode não ter ocorrido a interação necessária entre os aditivos no ponto eutético do diagrama ($1780\text{ }^\circ\text{C}$) para que houvesse formação da fase YAG. Por outro lado, este fato não é suficiente para afirmar que não houve formação de YAG, uma vez que pequenas quantidades de Al_2O_3 e Y_2O_3 foram adicionadas e, conseqüentemente, o pico característico desta fase no difratograma apresentaria dimensões limitadas e de difícil resolução. Uma análise complementar para avaliar com maior confiabilidade a formação da fase YAG seria a utilização por MEV da microestrutura do material, a qual não foi realizada devido a limitações experimentais.

4.3.2. Medidas de densidade geométrica

A medição da densidade do corpo sinterizado é de fundamental importância, uma vez que apresenta influência direta nas propriedades mecânicas do material. A figura a seguir apresenta os resultados experimentais obtidos; os corpos de prova estão classificados em ordem crescente de densidade.

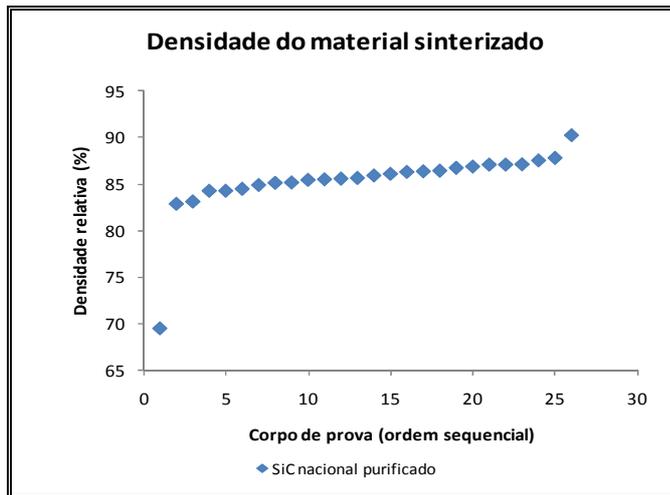


Figura 19. Dispersão das medidas de densidade geométrica.

Um fator crítico na produção de materiais cerâmicos se baseia na obtenção de consistência de resultados/reprodutibilidade. Por isto, é fundamental uma análise estatística dos resultados, a qual esta apresentada na figura a seguir.

Distribuição Estatística	
Densidade Geométrica (g/cm3)	
Média	2.75 / 85%
Máximo	2.9 / 90%
Mínimo	2.24 / 70%
Desvio-médio	0.0589
Desvio-Padrão	0.1144
Variância	0.0131

Tabela 10. Dispersão das medidas de densidade geométrica.

O menor valor de densidade medido constitui um ponto fora da curva e resulta de potenciais problemas no processamento cerâmico, como nos processos de homogeneização, prensagem e/ou sinterização.

4.3.3. Medidas de densidade aparente

O ensaio de determinação de densidade pelo método Arquimedes apresenta maior confiabilidade no que tange às medidas experimentais. Isto se deve ao fato do método levar em consideração o efeito da porosidade na diminuição do volume efetivo de material ao longo da microestrutura. Por outro lado, a densidade geométrica é calculada diretamente das dimensões do corpo de prova; quando o material apresenta porosidade significativa, grandes distorções podem ocorrer no cálculo da densidade e levar a resultados não factíveis.

Abaixo estão os resultados dos ensaios de medida de densidade segundo o método de Arquimedes e pelas medidas geométricas do corpo de prova. A diferença entre estas densidades nos fornece uma medida da porosidade do material.

Medida de Densidade pelo Método Arquimedes							
amostra	massa seca (g)	massa imersa (g)	massa úmida (g)	massa úmida - massa imersa (g)	densidade aparente (g/cm ³)	densidade relativa (%)	porosidade aparente (%)
25	0.8776	0.5922	0.9041	0.3119	2.81	87.68	8.50
26	1.0587	0.7217	1.096	0.3743	2.82	88.14	9.97
9	1.0448	0.6958	1.0649	0.3691	2.82	88.21	5.45

Tabela 11. Medidas de densidade aparente.

A figura a seguir apresenta as discrepâncias entre as medidas experimentais de densidades geométrica e aparente. Esta avaliação torna-se importante para evidenciar a influência da porosidade sobre as técnicas de medição utilizadas.

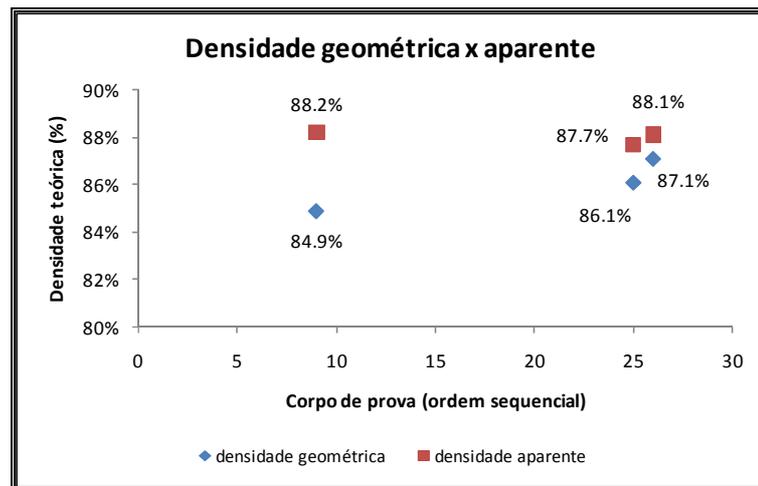


Figura 20. Comparação das medidas de densidade.

A discrepância observada entre as medidas experimentais de densidade geométrica e aparente está coerente com o esperado. As medidas de densidade aparente realmente tendem a ser superiores em relação à geométrica, uma vez que leva em consideração o volume real – presença dos poros internos – do corpo de prova.

A tabela a seguir contextualiza e compara os resultados de densidade do material sinterizado, a partir de matéria-prima nacional purificada, em relação aos outros materiais caracterizados no Laboratório de Análises Químicas e Processamento Cerâmico/COPPE.

Comparação entre medidas de densidade aparente		
Material	Densidade (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
SiC importado	3.26	102
SiC SES premix	3.07	96
SiC SFL nacional purificado	2.82	88
SiC SFL nacional	2.55	80

Tabela 12. Medidas de densidade de diferentes materiais.

Nota-se que a densidade resultante do SiC SFL proveniente da matéria-prima nacional purificada obteve um grau de densificação significativo e satisfatório quando

comparado a materiais de referência – SiC importado e SiC SES premix – e, inclusive, alcançado valor superior ao SiC SFL “tradicional” (matéria-prima no estado como recebida, ou seja, não purificada). Este incremento de densidade por parte do material purificado resulta da remoção da camada superficial de sílica amorfa presente na superfície das partículas de SiC. Cabe destacar que a densidade superior a 100% do material SiC importado deve-se à existência de carbeto metálicos secundários em sua composição química, resultando em um acréscimo na densidade final do material em relação à densidade teórica do SiC.

4.3.4. Medidas de condutividade térmica

Os resultados das propriedades termo-físicas – são função da temperatura – do material sinterizado estão expressas em termos dos parâmetros de difusividade térmica, condutividade térmica e calor específico à pressão constante. Estes parâmetros possibilitam uma caracterização térmica suficiente para o escopo deste trabalho.

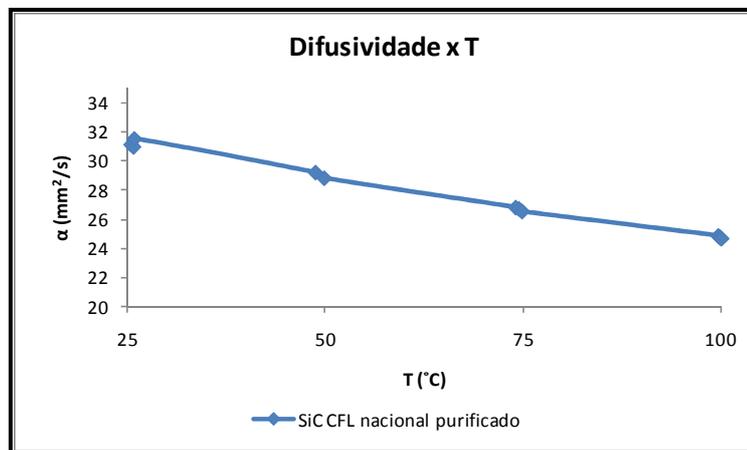


Figura 21. Difusividade térmica em função da temperatura.

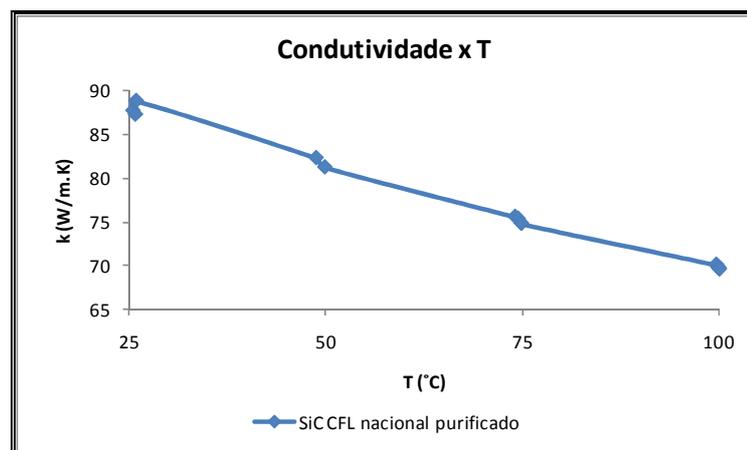


Figura 22. Condutividade térmica em função da temperatura.

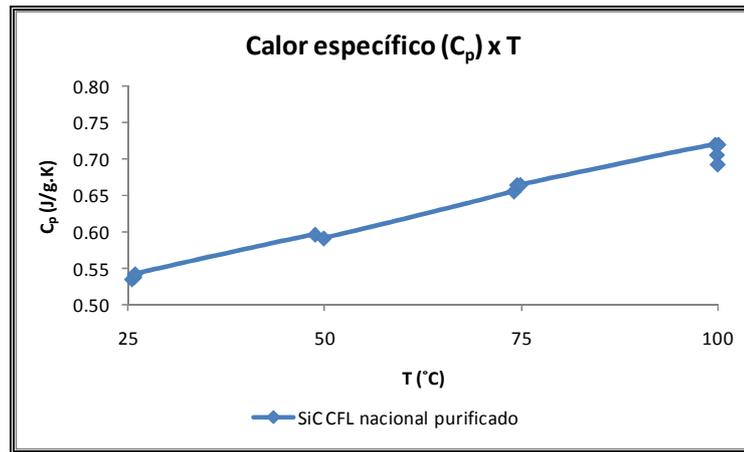


Figura 23. Calor específico em função da temperatura.

A tabela a seguir apresenta os parâmetros térmicos, em faixas de temperatura determinadas, obtidos pelo Método Flash.

T (°C)	α (mm ² /s)	k (W/m.K)	c_p (J/g.K)
25.6	31.1	87.9	0.539
49.3	28.9	81.7	0.593
74.4	26.6	75.2	0.661
99.8	24.7	69.8	0.709

Tabela 13. Medidas de propriedades térmicas.

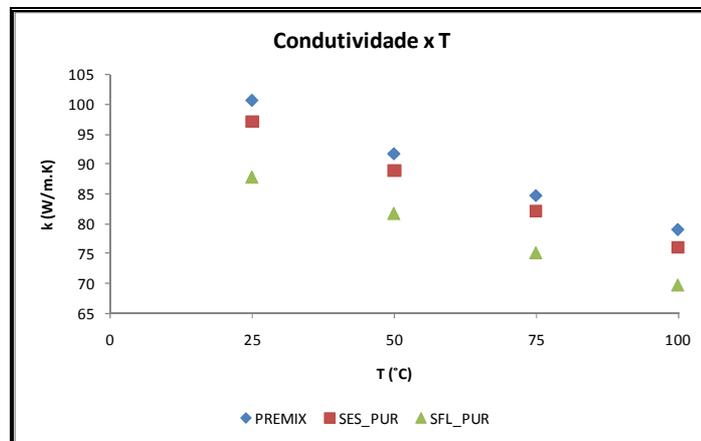


Figura 24. Comparação entre condutividade térmica de diferentes materiais.

Os dados a seguir representam o valor de densidade das amostras utilizadas para o ensaio de determinação de condutividade e fundamenta os resultados obtidos.

Comparação	densidade relativa (%)
Premix	97.5
SES purificado	92.2
SFL purificado	88.1

Os resultados experimentais, assim como a comparação realizada entre diferentes materiais, evidenciam a correlação entre condutividade térmica e densidade das amostras utilizadas. Materiais de maior densidade apresentam maior condutividade

térmica, uma vez que os poros – presença de ar atmosférico (isolante térmico) – atuam como barreiras à transferência de calor no interior do material. Além disso, no caso do SiC SFL nacional purificado, há um efeito pronunciado em relação à barreira térmica, pois somados aos poros existentes, há ainda a presença da fase vítrea intergranular, que se constitui como uma barreira adicional e acarreta uma ainda menor condutividade térmica por parte do material.

4.3.5. Comportamento mecânico e confiabilidade

O comportamento mecânico do material sinterizado foi realizado através de ensaio de flexão em 4 pontos. Propriedades como tensão de ruptura e rigidez do corpo de prova foram obtidas através dos dados fornecidos pelo equipamento utilizado. A figura a seguir apresenta a curva derivada dos dados gerados.

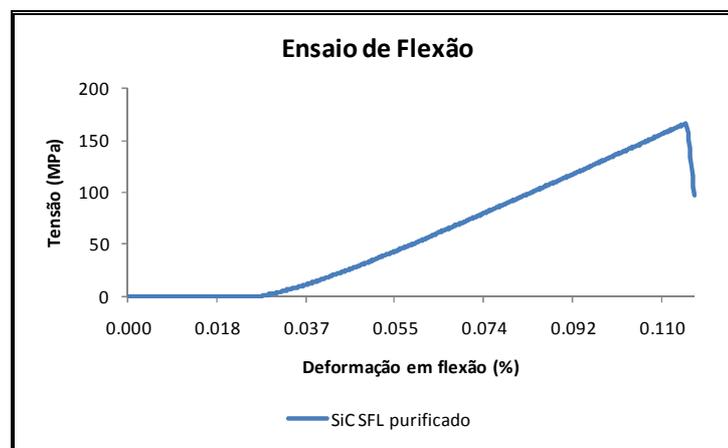


Figura 25. Curva resultante do ensaio de flexão.

Por outro lado, as medidas de propriedades mecânicas não podem ser retiradas diretamente da análise desta curva, uma vez que nela estão embutidas distorções provenientes dos momentos iniciais do ensaio – não há contato perfeito (folgas) entre o corpo de prova e a esfera de aplicação de carga – levando a medições não factíveis. Em decorrência disto, foi realizado um tratamento dos dados o qual se baseou na remoção dos dados iniciais do ensaio de forma a obter a curva mais linear possível, uma vez que a rigidez do corpo de prova é calculada pelo coeficiente angular da curva. A linha de tendência utilizada permitiu o obter a parte mais linear (parâmetro R^2) da curva e, conseqüentemente, levou à obtenção de um valor de rigidez o mais correto possível. A figura a seguir apresenta o ajuste realizado na curva de flexão.

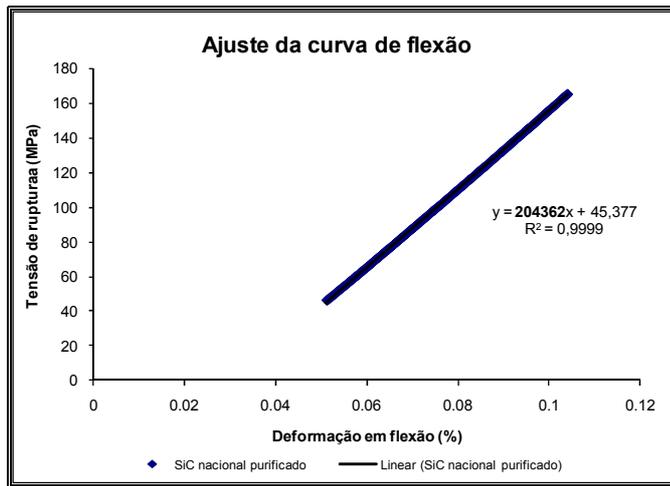


Figura 26. Curva de flexão ajustada.

Diretamente da curva acima são obtidos os valores de tensão de ruptura – tensão máxima na curva – para cada corpo de prova ensaiado. As figuras a seguir apresentam, respectivamente, os resultados experimentais de tensão de ruptura e módulo de elasticidade em flexão.

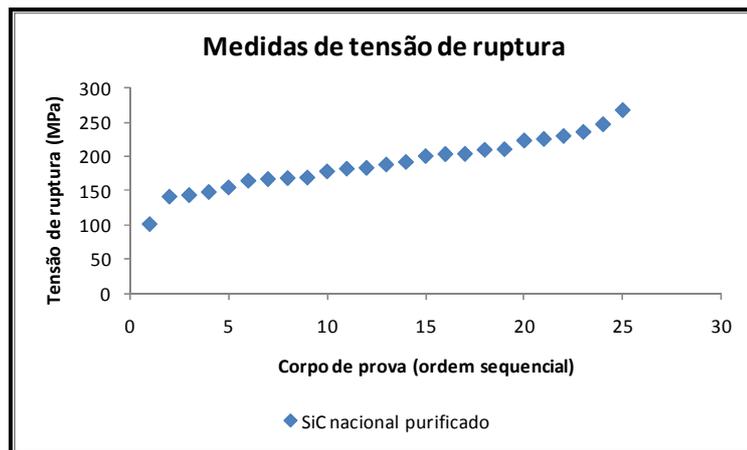


Figura 27. Resultados de resistência mecânica do material.

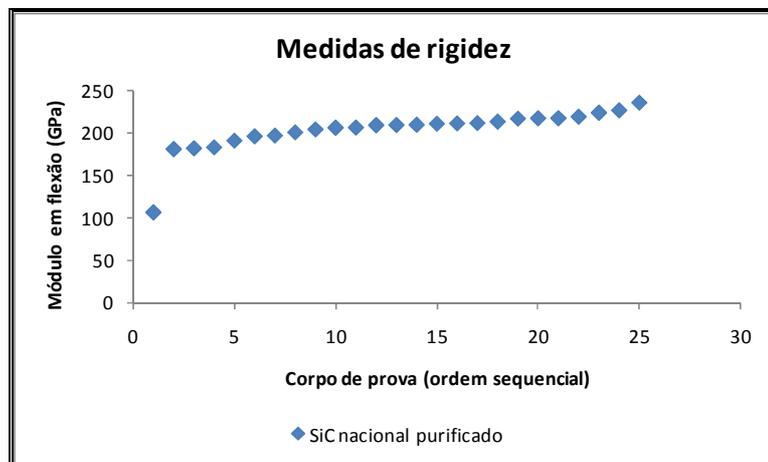


Figura 28. Resultados de rigidez do material.

A dispersão dos resultados experimentais evidencia o caráter probabilístico das propriedades do SiC. Esta discrepância de propriedades resulta da característica microestrutural singular de cada corpo de prova proveniente do rigor no processamento cerâmico, uma vez que as propriedades mecânicas são diretamente proporcionais à densidade final do corpo de prova – a qual depende da densificação após prensagens uniaxial e isostática – e à presença de concentradores de tensão superficiais – os quais dependem do cuidado durante usinagem, dentre outros fatores de processamento. Cabe ressaltar que o menor valor medido constitui ponto fora da curva, sendo resultados de potenciais problemas de processamento já citados anteriormente. A tabela a seguir apresenta a dispersão estatística das propriedades acima medidas.

Distribuição Estatística		
Parâmetro	Tensão de ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade em flexão (GPa)
Média	188.9	204
Máximo	266.6	236
Mínimo	100.9	106
Desvio-médio	29.82	15.3
Desvio-padrão	37.67	24.5
Variância	1419.05	601.76

Tabela 14. Dispersão das medidas de propriedades mecânicas.

Comparação entre desempenho mecânico de SiC obtidos por diferentes rotas de processamento	
Material	Tensão de ruptura (MPa)
SES premix	324
SES nacional purificado	192
SFL nacional purificado	188
SFL nacional	161

Tabela 15. Propriedades mecânicas de diferentes materiais.

Os materiais sinterizados em fase sólida – SES – apresentam desempenho mecânico superior em relação aos sinterizados em fase líquida – SFL. Por outro lado, cabe ressaltar que o material sinterizado em fase líquida (SFL) purificado apresentou resistência mecânica 17% superior em relação ao mesmo material (SFL) na qualidade como recebido (não purificado).

Deseja-se sempre minimizar a discrepância dos resultados e obter reprodutibilidade dos resultados, embora tal diferença seja aceitável e inerente ao SiC. Como as propriedades medidas não são determinísticas, foi utilizada a análise de distribuição estatística de Weibull com o intuito de determinar a probabilidade de falha do material em função do carregamento/tensão aplicada e, desta forma, estabelecer uma faixa de segurança para aplicação do SiC desenvolvido neste trabalho.

Para análise de Weibull, faz-se necessário determinar uma série de estimadores que derivam dos resultados experimentais. Como a metodologia de análise foge ao escopo deste trabalho, está apresentado abaixo um resumo do algoritmo para obtenção da curva de probabilidade de falha.

- Os dados de tensão de ruptura devem ser classificados em ordem crescente
- Deve relacionar cada valor de tensão de ruptura a um parâmetro j (o valor mais baixo de tensão apresenta $j = 1$ e, assim, sucessivamente até o número total de corpos de prova)

- Calcula-se, onde $n =$ número de corpos de prova:
$$P_f = \frac{j - 0.5}{n}$$

- Plota-se uma curva linearizada: $\ln [\ln (1/1-P_f)] \times \ln (\sigma = \text{tensão de ruptura})$
- Calcula-se m (módulo de Weibull) = coeficiente angular da curva e x_0 ($-\ln x_0 =$ coeficiente linear da curva)
- Equaciona-se a função de probabilidade com o valor de m e x_0
- Plota-se a curva $P_f \times \sigma$

A partir do cálculo dos estimadores, apresentados na tabela no anexo 3, foi possível plotar a curva apresentada na figura a seguir.

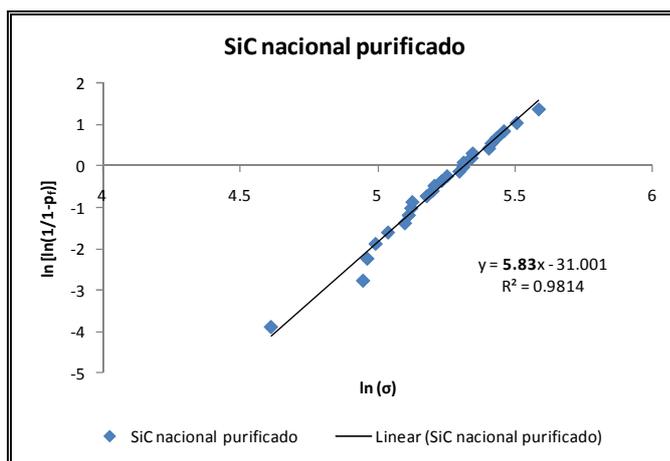


Figura 29. Determinação do módulo de Weibull.

O módulo de Weibull (m) e o parâmetro x_0 foram obtidos diretamente da curva acima, como mostram os cálculos a seguir.

- $m =$ coeficiente angular da curva = 5.83
- $-\ln x_0 =$ coeficiente linear da curva = -31.001 $\rightarrow x_0 = 203.87$ (corresponde à tensão de ruptura a qual apresenta uma probabilidade de falha = 63.2%)

A partir dos parâmetros acima obtidos, a curva de probabilidade de falha foi plotada a partir da função a seguir.

$$P_f = 1 - \exp\left(-\left[\frac{x}{x_0}\right]^m\right) \rightarrow P_f = 1 - \exp\left(-\left[\frac{x}{203.87}\right]^{5.83}\right)$$

Onde:

- P_f = probabilidade de falha
- $x = \sigma$ (tensão de ruptura)

A função acima resulta em uma curva que reflete o grau de segurança/confiabilidade de utilização do SiC SFL nacional purificado em função do nível de carregamento imposto ao componente. Considera-se nesta curva o volume efetivo com sendo unitário.

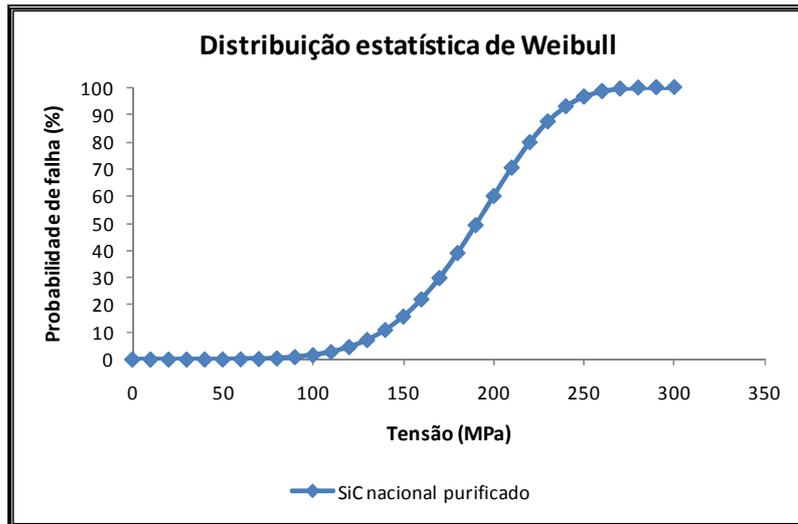


Figura 30. Probabilidade de falha do material.

Como citado anteriormente, as propriedades mecânicas do SiC são função direta de sua densidade. Com o objetivo de evidenciar esta relação, estão apresentadas a seguir as curvas com os dados experimentais.

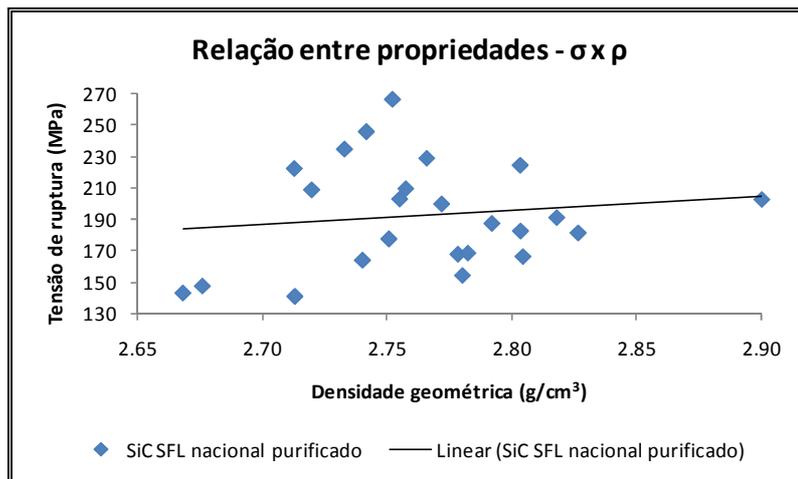


Figura 31. Relação entre tensão de ruptura e densidade.

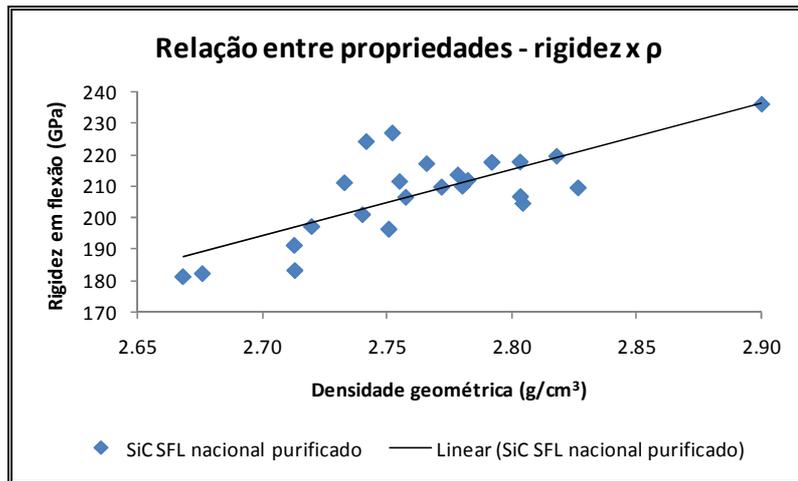


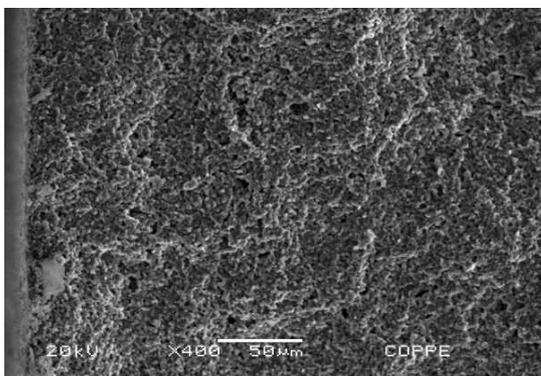
Figura 32. Relação entre rigidez e densidade.

Apesar de discrepâncias observadas, inerentes a resultados empíricos, observa-se uma relação diretamente proporcional entre as propriedades mecânicas e a densidade do material. Nota-se que o desempenho mecânico do SiC é função direta de sua densidade e, por esta razão, deseja-se obter o máximo de densidade do material para aplicações estruturais. Para certas aplicações, como filtros cerâmicos, deseja-se obter um equilíbrio entre resistência mecânica e porosidade. Para isto, há mecanismos de geração e controle de porosidade, que destinam-se a aplicações às quais o material em questão não se aplicaria.

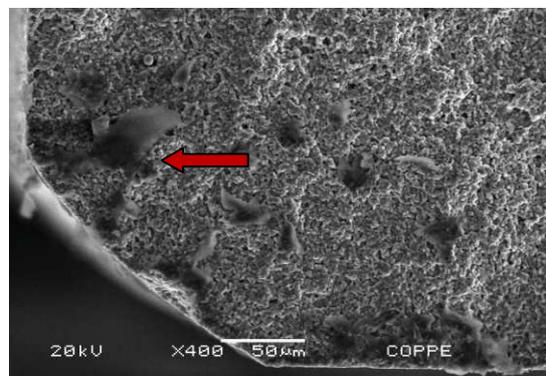
4.3.6. Observação da microestrutura

Após os ensaios de flexão, os corpos de prova fraturados foram separados cuidadosamente, de modo que sua superfície de fratura – aquela submetida à tração – se mantivesse íntegra. Desta forma, foi possível analisar tais superfícies e investigar possíveis elementos originadores no processo de fratura. De forma geral, os fatores que levam à ruptura do SiC são aglomerados, poros e inclusões, uma vez que atuam como concentradores de tensão.

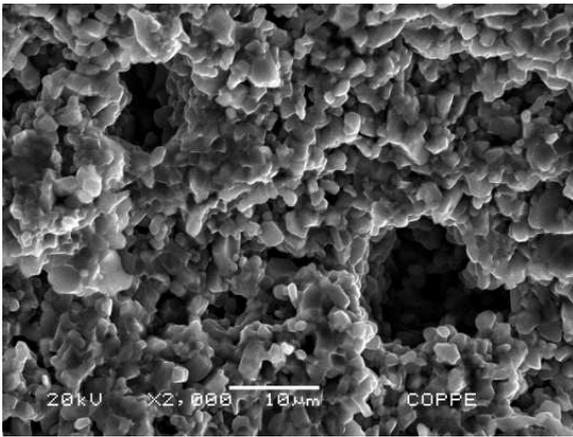
A análise foi realizada partindo-se do espelho formado pela superfície de fratura até aumentos que pudessem resolver os elementos originadores do processo de fratura do corpo de prova. As figuras a seguir apresentam as micrografias realizadas.



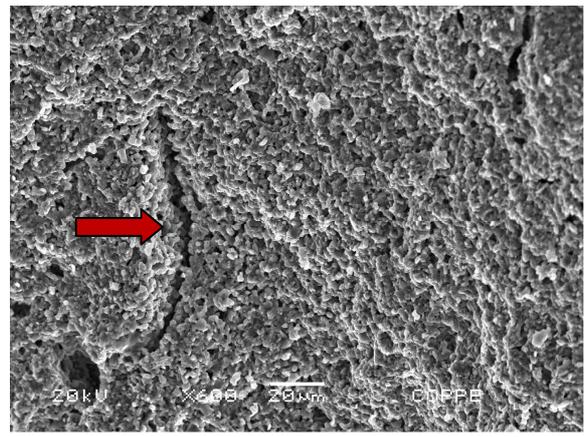
Distribuição de porosidade no material.



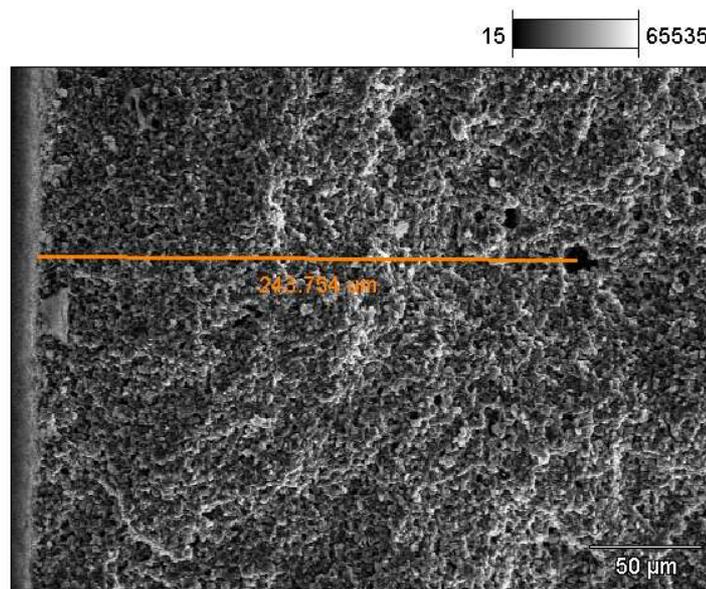
Inclusões presentes no material.



Poros de tamanho elevado.



Poros distribuídos em linha.

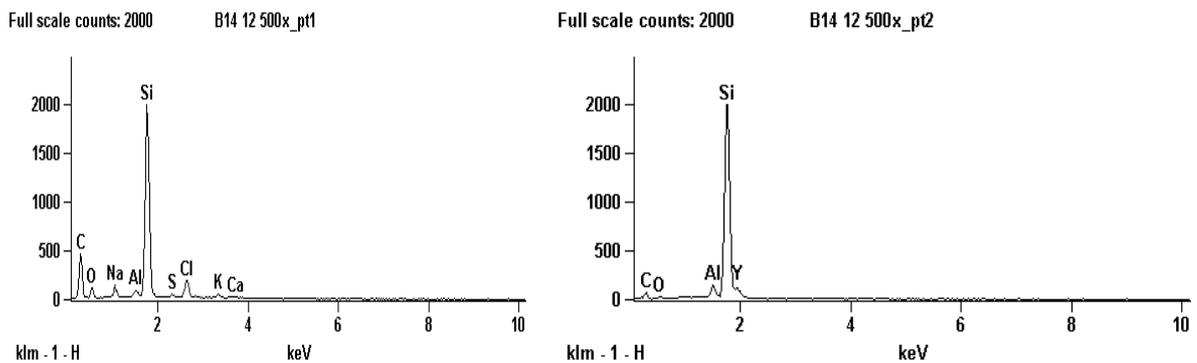
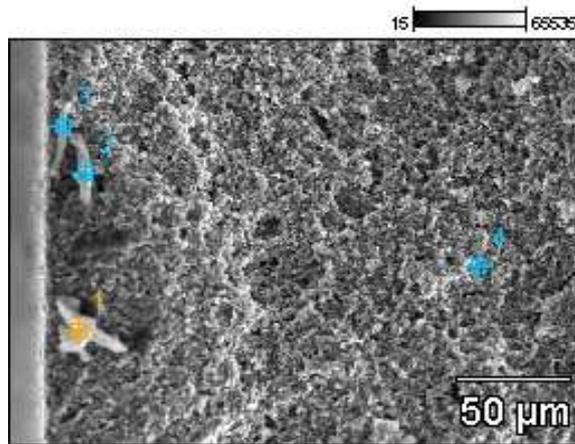


Distância entre poro de tamanho e superfície de fratura.

Figura 33. Micrografias obtidas por MEV.

Adicionalmente, foi realizada análise por EDS – espectroscopia por energia dispersiva – em pontos específicos da microestrutura. A análise EDS permite a determinação dos elementos químicos (composição) nos pontos desejados. Os pontos analisados estão apresentados a seguir.

B14 12 500x



Ponto 1 na imagem.

Ponto 2 na imagem.

Figura 34. Análises de EDS e pontos indicados na imagem.

Verifica-se, no ponto 1, a presença de impurezas (Na, Cl, K, S e Ca) as quais podem ser provenientes do próprio processamento cerâmico ou de contaminação pelo manuseio do corpo de prova. Já no ponto 2, verifica-se a presença de Si e C, dos aditivos de sinterização (Al e Y) e de oxigênio residual do processo de purificação da matéria-prima. Várias análises foram realizadas por EDS, porém a análise reportada acima reflete de maneira representativa os resultados obtidos.

Pelas análises de MEV e EDS realizadas, conclui-se que os poros grosseiros – apresentam efeito deletério sobre as propriedades mecânicas do material – encontrados na microestrutura dos corpos de prova investigados são os prováveis responsáveis pelo processo de ruptura dos mesmos. Por outro lado, as micrografias apresentam porosidade característica dos materiais cerâmicos e sinalizam o satisfatório grau de densificação obtido pelo material purificado.

5. Conclusões

Resultam deste trabalho algumas conclusões importantes:

- O material cerâmico SiC constitui uma excelente opção para fabricação de componentes para uma vasta gama de aplicações, tendo em vista critérios relativos aos comportamentos físico-mecânico e térmico.
- A matéria-prima nacional (pó de SiC) foi purificada via HF e resultou em uma pureza superior ao pó importado (utilizado como referência). Desta forma, a rota de purificação adotada foi bem sucedida e eficaz.
- Os resultados de propriedades térmicas evidenciaram o efeito deletério da porosidade sobre o comportamento térmico do material, em especial a condutividade térmica. Cabe ressaltar, entretanto, que a porosidade do material pode ser manipulada a fim de se obter as propriedades térmicas adequadas para cada aplicação.
- O SiC SFL nacional purificado apresentou densidade teórica média (88%) significativamente superior ao SiC SFL nacional não purificado, levando conseqüentemente a propriedades mecânicas superiores (MOR=188MPa), evidenciando a influência da densidade sobre as propriedades mecânicas do material. Desta forma, a purificação se constitui uma rota de processamento cerâmico mais eficiente em relação ao pó não purificado (no caso da SFL).
- A característica probabilística, e não determinística, das propriedades do SiC ficou evidenciada nos resultados dos ensaios realizados. Desta forma, torna-se crítico o cuidado em cada etapa do processamento, visando à obtenção de maior homogeneidade entre os produtos sinterizados e à redução da discrepância entre suas propriedades físico-mecânicas. Além disto, torna-se crítica a previsão da segurança na aplicação do SiC, o que pode ser mensurada pela análise de Weibull.
- A microestrutura do SiC rege o seu desempenho mecânico. Desta forma, torna-se crítico o controle de parâmetros de processamento visando minimizar inclusões, grãos grosseiros e poros no material, os quais constituem os principais originadores de fratura no SiC.

6. Referências da literatura

- [1] MOTTA, J. M., ZANARDO, A., JUNIOR, M. C., “As matérias-primas cerâmicas, Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos”
- [2] LINO, F. J., “Cerâmicos: materiais em que vale a pena pensar”
- [3] “Ceramic tiles: above and beyond traditional applications”, Journal of the European Ceramic Society, volume 27, issues 2-3, 2007, pages 1607-1613.
- [4] MCLEAN, A. F., HARTSOCK, D. L., “Design with Structural Ceramics”, Structural Ceramics, p. 27-95, 1989.
- [5] RICHERSON, D., “Modern Ceramic Engineering”, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1982.
- [6] BELTRÃO, M. S. S., “Estudo da Sinterização em Estado Sólido de Carbetos de Silício na Presença de Carbetos de Boro, Carbono e Zircônia”, (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005), Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.
- [7] SILVA, C. E. R., “Processamento de Carbetos de Silício Ligados por Reação”, (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008), Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2008.
- [8] ABEL, J. L., “Synthesis of silicon carbide by carbothermal reduction of silica”, Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009.
- [9] EOM, J., KIM, Y., SONGB, H., KIM, H. D., “Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sintering process”; Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul.
- [10] SHAFFER, P. T. B., “Engineering Properties of Carbides”, p.804-810 in: Engineered Materials Handbook, V.4, Ceramics and Glasses, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), 1991.
- [11] KNIPPENBERG, W. F., Philips Res rep. 18, p.161-274, 1963.
- [12] SANTOS, M. A. P., “Processamento e Sinterização de Carbetos de Silício Nacional”, (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2003), Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2003.
- [13] OLEVSKY, E. A., “Theory of sintering: from discrete to continuum”, Institute for

Mechanics and Materials, University of California, 1997.

[14] HWANG, M. K., “Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras”, INPE-14332-TDI/1126.

[15] REED, J. S., “Introduction to the Principles of Ceramic Processing”, 2^a Edition, New York – John Wiley & Sons, Inc., 1988.

[16] WANG, Y. et al, “The Effect of porous Carbon preform and the Infiltration process on the properties of Reaction-Formed SiC”, Carbon, V. 42, pp. 1833-1839, 2004.

[17] HUANG, Q. W., ZHU, L.H, “High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400°C”, Shanghai Institute of Ceramics, 2005.

[18] JIHONG, C., DONGLIANG, J., SHOUHONG, T., JINGKUN, G., “Microstructure and properties of hot isostatically pressed SiC ceramics with an Al₂O₃ addition”, Materials Letters, vol. 14, issue 4, p.240-244, 1992.

[19] SHE, J., JIANG, D., GUO, J., “Densification of silicon carbide ceramics by hot isostatic pressing”, Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 28, issue 4, p. 523-526, 1993.

[20] GOMEZ, E., ECHEBERRIA, J., ITURRIZA, F. C., “Liquid phase sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂”, Journal of the European Ceramic Society, v. 19, issue 9, p. 2895-2903, 2004.

[21] KWON O. H., “Liquid-phase sintering”, Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), V.4, pp.287, 1991.

[22] GUBERNAT, A., STOBIERSKI, L., LABAJ, P., “Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives”, Journal of the European Ceramic Society, v. 29, issues 2-3, p. 781-789, 2007.

[23] SAINT GOBAIN CERAMICS, “Hexoloy SA Silicon Carbide – Technical Data”, Form n° B-1045, 10/3 supercedes 1/03, 2008.

[24] VOGT, U.F., GYORF, L., HERZOG, A., GRAULE, T., PLESCH, G., “Macroporous silicon carbide foams for porous burner applications and catalyst supports”.

[25] SAINT GOBAIN CERAMICS, “Hexoloy SA Silicon Carbide – Technical Data”, Form n° B-1045, 10/3 supercedes 1/03, 2008.

[26] BUSH, D. R., “Designing ceramic components for structural applications”, J.M.E. PEG, 2:851-862, 1993.

[27] TOROPOV, N.A.; BONDAR, I.A.; GALAKHOV, X.S.; NIKOGOSYAN, X.S.; VINOGRADOVA, N.V. *Ser. Khim.*, n.7, p.1162, 1964, apud Phase diagrams for ceramists, The American Ceramic Society, USA, 1969.

[28] STANDARD ASTM-C20-00, "Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water", West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 2005.

[29] Standard ASTM, "Standard test method for thermal diffusivity by the Flash Method", Designation: E-1461-01, West Conshohocken, American Society for Testing Materials.

[30] FONSECA, H. M., "Caracterização termofísica de nanofluidos", Dissertação de mestrado – Programa de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2007.

[31] STANDARD ASTM, "Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature", Designation: C 116-02, West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 2006.

[32] STANDARD ASTM, "Standard Test Method for Effect of Surface Grinding on Flexure Strength of Advanced Ceramics", Designation: C 1495 – 07, West Conshohocken, American Society for Testing Materials.

[33] WEIBULL, W., "A statistical distribution function of wide applicability". *J. Appl. Mech.-Trans. ASME* 18(3), p.293-297, 1951.

[34] STANDARD ASTM, "Standard practice for reporting uniaxial strength data and estimating Weibull distribution parameters for advanced ceramics", Designation: C 1239 – 06A, West Conshohocken, American Society for Testing Materials.

[35] STANDARD ASTM, "Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics", Designation: C 1322 - 96a, West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 1996.

[36] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, base de dados, 1995.

[37] LIU, D. M., "Influence of pore structure in green compacts on the densification of SiC-Al₂O₃-Y₂O₃", *Ceramics International*, v. 22, issue 5, p. 403-406, 1996.

Anexo 1. Relatório das medidas de densidade da matéria-prima por picnometria de hélio.

Page 1

AccuPyc 1330 V2.02
 Serial Number: 0
 Density and Volume Report

SIC- amostra 5

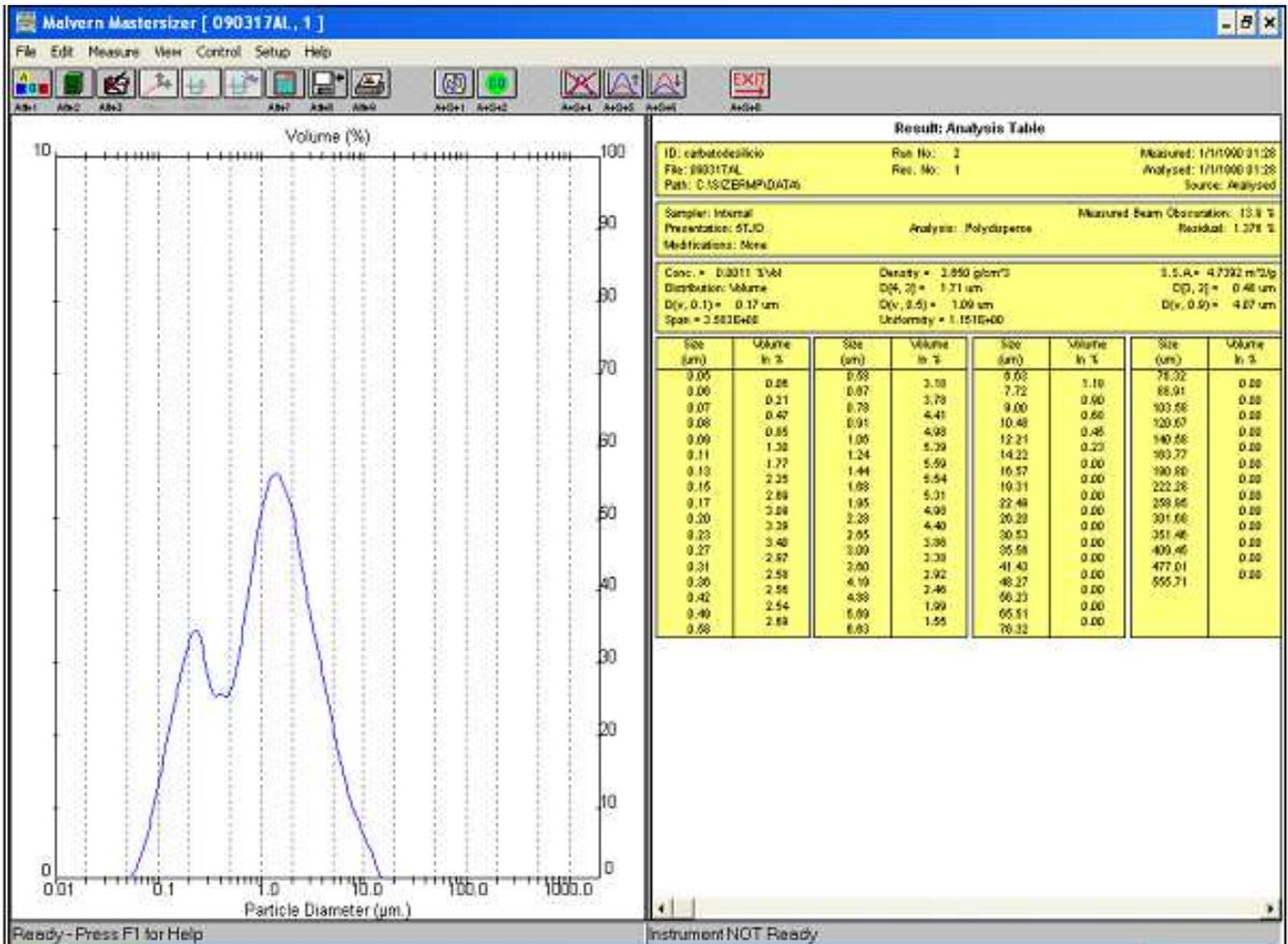
Sample ID: 05-3-33-2008 Started: 23/10/08 14:47:42
 Sample Weight: 6.5000 g Completed: 23/10/08 15:05:42
 Temperature: 30.4 C
 Number of Purges: 10 Equilibration Rate: 0.0050 psig/min
 Cell Volume: 12.0162 cm³ Expansion Volume: 9.2468 cm³

Run#	Volume cm ³	Deviation cm ³	Density g/cm ³	Deviation g/cm ³	Elapsed Time (h:m:s)
1	2.0110	-0.0016	3.2322	0.0026	0:08:14
2	2.0125	-0.0002	3.2299	0.0003	0:10:40
3	2.0123	-0.0003	3.2301	0.0005	0:13:05
4	2.0137	0.0010	3.2279	-0.0017	0:15:29
5	2.0138	0.0011	3.2278	-0.0018	0:17:52

Average Volume: 2.0127 cm³
 Average Density: 3.2296 g/cm³

Standard Deviation: 0.0011 cm³
 Standard Deviation: 0.0018 g/cm³

Anexo 2. Análise de distribuição granulométrica do pó de SiC purificado.



Anexo 3. Tabela para determinação do módulo de Weibull.

Amostra	Tensão de ruptura (Mpa)	j	P_f	$1/(1-P_f)$	$\ln(\sigma)$	$\ln[\ln(1/1-p_f)]$
1	100.9	1	0.02	1.020	4.614	-3.902
11	140.9	2	0.06	1.064	4.948	-2.783
24	143.1	3	0.1	1.111	4.964	-2.250
12	147.5	4	0.14	1.163	4.994	-1.892
6	154.2	5	0.18	1.220	5.038	-1.617
23	164.0	6	0.22	1.282	5.100	-1.392
26	166.4	7	0.26	1.351	5.114	-1.200
19	167.8	8	0.3	1.429	5.123	-1.031
8	168.5	9	0.34	1.515	5.127	-0.878
7	177.6	10	0.38	1.613	5.179	-0.738
2	181.4	11	0.42	1.724	5.201	-0.607
22	182.7	12	0.46	1.852	5.208	-0.484
4	187.5	13	0.5	2.000	5.234	-0.367
14	191.2	14	0.54	2.174	5.253	-0.253
25	199.9	15	0.58	2.381	5.298	-0.142
3	202.7	16	0.62	2.632	5.312	-0.033
10	203.0	17	0.66	2.941	5.313	0.076
5	208.9	18	0.7	3.333	5.342	0.186
17	209.7	19	0.74	3.846	5.346	0.298
18	222.5	20	0.78	4.545	5.405	0.415
20	224.6	21	0.82	5.556	5.414	0.539
13	229.0	22	0.86	7.143	5.434	0.676
9	234.9	23	0.9	10.000	5.459	0.834
15	246.0	24	0.94	16.667	5.506	1.034
16	266.6	25	0.98	50.000	5.586	1.364

Anexo 4. Medidas de densidade geométrica.

Medida de Densidade Geométrica							
Amostra	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	Densidade teórica (%)
1	51.7	4.05	3.05	0.6386	1.43	2.24	69.5%
24	48.97	4.05	3.06	0.6069	1.6195	2.67	82.9%
12	48.78	4.05	3.07	0.6065	1.6232	2.68	83.1%
18	48.63	4.06	3.09	0.6101	1.6552	2.71	84.3%
11	48.93	4.08	2.94	0.5869	1.5925	2.71	84.3%
5	48.52	4.05	3.07	0.6033	1.6409	2.72	84.5%
9	48.76	4.1	3.05	0.6097	1.6665	2.73	84.9%
23	48.85	3.96	3.05	0.5900	1.6168	2.74	85.1%
15	48.83	4.01	3.14	0.6148	1.6858	2.74	85.2%
7	48.99	4.09	3.03	0.6071	1.6701	2.75	85.4%
16	49.41	4.01	3.02	0.5984	1.6469	2.75	85.5%
10	48.71	4.08	3.07	0.6101	1.681	2.76	85.6%
17	48.77	4.09	3.1	0.6184	1.7052	2.76	85.6%
13	48.81	4.04	3.09	0.6093	1.6854	2.77	85.9%
25	48.48	4.03	2.99	0.5842	1.6193	2.77	86.1%
19	48.63	4.04	3.03	0.5953	1.654	2.78	86.3%
6	48.68	4.05	3.08	0.6072	1.6883	2.78	86.3%
8	48.45	4.05	3.11	0.6103	1.698	2.78	86.4%
4	48.71	3.99	3.02	0.5869	1.6388	2.79	86.7%
21	48.98	4.07	3.08	0.6140	1.717	2.80	86.8%
20	48.17	4.08	3.03	0.5955	1.6694	2.80	87.1%
22	49.09	4.07	3.06	0.6114	1.714	2.80	87.1%
26	48.19	4.05	3.09	0.6031	1.6913	2.80	87.1%
14	48.84	4	3.06	0.5978	1.6846	2.82	87.5%
2	49.14	4.04	2.99	0.5936	1.6778	2.83	87.8%
3	48.66	3.99	2.97	0.5766	1.6751	2.90	90.2%

Anexo 5. Comportamento mecânico do material sinterizado.

Medidas de Propriedades Mecânicas em Flexão		
Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade em flexão (GPa)
1	100.9	106
11	140.9	183
24	143.1	181
12	147.5	182
6	154.2	210
23	164.0	201
26	166.4	204
19	167.8	214
8	168.5	212
7	177.6	196
2	181.4	209
22	182.7	207
4	187.5	218
14	191.2	219
25	199.9	210
3	202.7	236
10	203.0	211
5	208.9	197
17	209.7	206
18	222.5	191
20	224.6	218
13	229.0	217
9	234.9	211
15	246.0	224
16	266.6	227

Anexo 6. Medidas de condutividade térmica do SiC.

Thermal Diffusivity - NETZSCHLFA Analys							
General information:							
Database:	material metalurgia.mdk	Thickness (RT) /mn:	15,500				
Instrument:	LFA 447	Diameter /mm:	10,600				
Identity:	14308750 09.05.23	Sensor:	InSb				
Date:	5/23/2009	Operator:	maycon				
Material:	SFL_PUR_01	Remark(mment):	teste_metalmat				
Sample:	SFL_PUR_01	Cp table:	Cp_const				
Type:	Single layer	Expansion table:	dL_const				
Results							
Hot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm2/s	Conductivity W/(m*k)	Cp J/g/K	Pulse Typo	
1	25.8	Rad. + pc.	31,486	88,789	0.542	3 (long)	
2	25.7	Rad. + pc.	30,941	87,253	0.539	3 (long)	
3	25.4	Rad. + pc.	31,095	87,688	0.535	3 (long)	
Mean:	25.6		31,174	87,910	0.539		
Std. Dev.:	0.2		0.281	0.792	0.003		
4	48.7	Rad. + pc.	29,180	82,286	0.596	3 (long)	
5	49.8	Rad. + pc.	28,805	81,229	0.591	3 (long)	
Mean:	49.3		28,992	81,758	0.593		
Std. Dev.:	0.8		0.265	0.748	0.003		
6	74.0	Rad. + pc.	26,799	75,573	0.655	3 (long)	
7	74.4	Rad. + pc.	26,713	75,329	0.664	3 (long)	
8	74.8	Rad. + pc.	26,526	74,803	0.664	3 (long)	
Mean:	74.4		26,679	75,235	0.661		
Std. Dev.:	0.4		0.140	0.394	0.005		
9	99.6	Rad. + pc.	24,856	70,095	0.719	3 (long)	
10	99.8	Rad. + pc.	24,754	69,805	0.705	3 (long)	
11	100.0	Rad. + pc.	24,676	69,586	0.719	3 (long)	
12	99.9	Rad. + pc.	24,729	69,736	0.692	3 (long)	
Mean:	99.8		24,745	69,806	0.709		
Std. Dev.:	0.2		0.076	0.214	0.013		