**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

MARIANE CAPELLARI LEITE DA SILVA

**Caracterização físico-química de SiC sintetizado pelo processo Acheson a partir de
diferentes fontes de SiO₂**

Lorena - SP

2015

MARIANE CAPELLARI LEITE DA SILVA

Caracterização físico-química de SiC sintetizado pelo processo Acheson a partir de diferentes fontes de SiO₂

Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Março, 2015

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Mariane Capellari Leite da
Caracterização físico-química de SiC sintetizado
pelo processo Acheson a partir de diferentes fontes
de SiO₂ / Mariane Capellari Leite da Silva;
orientador Fernando Vernilli Junior - ed. reimp.,
corr. - Lorena, 2015.
316 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) -
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo. 2015
Orientador: Fernando Vernilli Junior

1. Carbetto de silício. 2. Processo acheson. 3.
Caracterização físico-química. I. Título. II. Vernilli
Junior, Fernando, orient.

A Deus, por guiar-me sempre.

Aos meus pais e irmãos pela confiança, amor
e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) e à Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), pela oportunidade de estudo, e a todos os seus funcionários pela amizade e ajuda na execução desse trabalho.

À Pós-Graduação de Engenharia de Materiais na Área de concentração em Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos, por toda ajuda e aprendizado.

À Saint-Gobain – Materiais Cerâmicos, Unidade Barbacena – MG e a todos os seus funcionários, em especial o engenheiro Felipe Roschel Semeghin, pelo apoio, disponibilidade e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Ao Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC - INPE) e ao Luiz Gustavo Ferroni Pereira e ao Prof. Dr. Ricardo Vieira, pelas análises de Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC) e Picnometria de Hélio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior, pela orientação, pelos inestimáveis aprendizados transmitidos e pela confiança em mim depositada para elaboração desta dissertação.

A todos os professores, amigos (as) e colegas que participaram da realização deste trabalho acadêmico, proporcionando recursos e subsídios teóricos, práticos e avaliativos para a composição deste estudo.

A Deus pela oportunidade da vida e por todas as bênçãos e glórias recebidas durante a minha existência.

Aos meus pais, Paulo Sérgio e Adailza, pela afeição, sustento, educação, paciência, incentivos aos estudos e, principalmente, pelo amor e carinho que me ofereceram, me oferecem e sempre

continuarão a me oferecer. A minha gratidão eterna aos meus pais, que me ensinaram a trilhar os caminhos mais compensativos da vida.

E, aos meus irmãos, Luiz Augusto e Maria Luiza, pelo incondicional companheirismo, amor e carinho proporcionados durante nossas vidas.

*“Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado,
mas nada pode ser modificado até que seja enfrentado”.*

Albert Einstein

RESUMO

SILVA, M. C. L. **Caracterização físico-química de SiC sintetizado pelo processo Acheson a partir de diferentes fontes de SiO₂**. 2015. 316 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Atualmente, há uma forte demanda por cerâmicas como materiais estruturais para substituição de metais e ligas de elevada dureza e para uso em ambientes hostis. Dentre as famílias das cerâmicas estruturais, o SiC se destaca devido ao seu conjunto de propriedades: alta resistência à oxidação/corrosão, elevada resistência à abrasão, elevada condutividade térmica, baixa massa específica, elevada dureza, boa resistência ao choque térmico e manutenção da maioria destas propriedades em temperaturas elevadas. O processo Acheson se caracteriza, industrialmente, como o principal processo de síntese do SiC, consistindo em dois eletrodos sólidos, conectados a pó de grafite compactado, circundados por uma mistura de sílica e coque, em que o aquecimento é realizado eletricamente entre temperaturas de 2200 a 2600 °C [SOMIYA, 1991]. A formação do SiC é dependente da pressão parcial dos gases, da temperatura, do tamanho de grão dos reagentes, das propriedades individuais de cada grão, assim como da área de contato e do grau de mistura entre SiO₂ e C [LINDSTAD, 2002]. O SiC produzido pelo processo Acheson contém impurezas como Al, Fe, Ti, Na, provindas da matéria-prima, que durante a síntese têm seu comportamento influenciado pela variação de temperatura. Partículas metálicas ou carbeto dessas impurezas estão distribuídos na matriz de SiC, sendo encontrados à medida que a temperatura diminui, com exceção do Al que se encontra em solução sólida com o SiC, substituindo os átomos de Si na rede cristalina [WEIMER, 1997]. Os objetivos deste trabalho se concentraram na caracterização e avaliação da influência da matéria-prima e das condições de processo no SiC obtido pelo processo Acheson. Podendo-se observar, através das análises químicas, mineralógicas e microestruturais, que a distribuição das impurezas, ao longo da secção transversal do SiC, é independente da matéria-prima precursora, sendo que estas se concentram nas regiões mais distantes do núcleo de grafite, porém seus teores são superiores para o SiC sintetizado a partir de uma matéria-prima menos pura, as quais ainda apresentaram temperatura de início do processo de oxidação do SiC pelo menos 50 °C menor, quando comparado ao SiC sinterizados a partir de matérias-primas com maior grau de pureza.

Palavras-chave: Carбето de Silício, Processo Acheson, Caracterização Físico-Química.

ABSTRACT

SILVA, M. C. L. **Physical-chemical characterization of SiC synthesized by Acheson process from different sources of SiO₂**. 2015. 316 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Currently, there is a strong demand for ceramics as structural materials to replace metals and alloys with high hardness for use in hostile environments. Among structural ceramics families, silicon carbide stands out due to its unique properties combination: high corrosion/oxidation resistance, high abrasion resistance, low density, high hardness, high thermal conductivity, good thermal shock resistance and maintenance of the majority of these properties at elevated temperatures. The Acheson process is industrially the main synthesis process of silicon carbide, consisting of two solid electrodes connected to compacted graphite powder, surrounded by a mixture of silica and petroleum coke, wherein the heating is performed electrically between 2200 to 2600 °C [SOMIYA, 1991]. The formation of SiC depends on the partial pressure of gases, temperature, reactants grain size, the properties of each individual grain as well as the contact area and the degree of mixing between SiO₂ and C [LIDSTAD, 2002]. The SiC produced by the Acheson process contains impurities from the raw materials, such as Al, Fe, Ti and Na, which during the synthesis are influenced by the temperature gradient. Metal or carbides particles of these impurities are distributed in SiC matrix, being found as the temperature decreases, with exception of Al that forms solid solution with SiC by replacing the Si atoms in the crystal lattice [WEIMER, 1997]. The objectives of this work was the characterization and evaluation of the influence of raw materials and process conditions on the behavior of silicon carbide synthesized by Acheson process. It was observed, through chemical, mineralogical and microstructural analyzes, that the distribution of impurities along the cross section of synthesized SiC is independent of the raw material precursor, and these are concentrated in the most distant regions of the graphite core, but its contents are superior to SiC synthesized from a less pure raw material, which also showed a change in the beginning of the SiC oxidation process, at least 50 ° C lower, than the synthesized SiC from raw material with higher purity.

Keywords: Silicon Carbide, Acheson Process, Physical-Chemical Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do binário Si-C	35
Figura 2 - (a) Tetraedros elementares do SiC (b) e projeção de diferentes posições dos átomos de silício na estrutura da blenda de zinco e (c) na estrutura da wurstita	38
Figura 3 - Agrupamento atômico dos politipos mais comuns do SiC	40
Figura 4 – Influência da pressão atmosférica na formação dos politipos α e β	42
Figura 5 – Diagrama estável dos politipos de SiC em função da temperatura	42
Figura 6 – Microestrutura do SiC após sinterização por 4h, partindo-se (a) do politipo α e (b) do politipo β	47
Figura 7 – Mecanismo da reação entre C e SiO ₂ – sólido ou líquido – para a formação do SiC	50
Figura 8 – Variação na energia livre das reações de síntese do SiC	50
Figura 9 – Pressões parciais calculadas de SiO e/ou CO ₂ para a formação de carbetos com pressão total de 1 atm	51
Figura 10 - Diagrama de estabilidade do sistema Si-C-O a uma pressão total de 1 bar. É necessário saber as pressões parciais de Si _{2(g)} , Si ₂ C _(g) e SiC _{2(g)} para encontrar as pressões parciais de SiO e CO a temperaturas superiores a 2200 °C.....	53
Figura 11 – Mecanismo de reação para formação do SiC tendo como carga inicial SiO ₂ , C e Si, levando a mudança de mecanismo	56
Figura 12 – Cilindro de carbetos de silício produzido pelo processo Acheson	58
Figura 13 – Seção transversal de um cilindro típico produzido pelo processo Acheson	58
Figura 14 - Pontos de retirada de amostras de montes ou pilhas.....	70
Figura 15- Amostrador de grãos	70
Figura 16 – Vista esquemática da seção transversal do forno Acheson	71
Figura 17 – Pontos de amostragem no forno Acheson, representados por X.....	71
Figura 18 – Pontos de amostragem na zona de reação: (a) abaixo do núcleo de grafite; (b) acima do núcleo de grafite.....	72
Figura 19 – Representação esquemática do forno Acheson antes e após a síntese do SiC	73
Figura 20 – Região em que o SiC formado foi separado para retirada das amostras.....	73
Figura 21 – Regiões predefinidas em que as amostras foram retiradas tanto para copa quanto para fundo.....	74
Figura 22 – Amostras para análise de MEV - F11P57_COPA_LD	76
Figura 23 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F1V55	78

Figura 24 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F1V56	79
Figura 25 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F3V58	80
Figura 26 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F10P60	81
Figura 27 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F11P57	82
Figura 28 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F11P58	83
Figura 29 – Amostragem SiC após síntese: Após rompedor - F11P57_FUNDO_LE.....	84
Figura 30 – Amostragem SiC após síntese: Amostras - F11P57_FUNDO_LE	85
Figura 31 – Amostras cominuídas - F11P57_FUNDO_LE	86
Figura 32- Percentual de Al no SiC após síntese – Fornos Verdes; (a) F1V55, (b) F1V56 e (c) F3V58	92
Figura 33 - Percentual de Fe no SiC após síntese – Fornos Verdes; (a) F1V55, (b) F1V56 e (c) F3V58	93
Figura 34 - Percentual de Ca no SiC após síntese – Fornos Verdes; (a) F1V55, (b) F1V56 e (c) F3V58	94
Figura 35 - Percentual de Si no SiC após síntese – Fornos Verdes; (a) F1V55, (b) F1V56 e (c) F3V58	95
Figura 36 - Percentual de Al no SiC após síntese – Fornos Pretos; (a) F10P60, (b) F11P57 e (c) F11P58.....	100
Figura 37 - Percentual de Fe no SiC após síntese – Fornos Pretos; (a) F10P60, (b) F11P57 e (c) F11P58.....	101
Figura 38 - Percentual de Ca no SiC após síntese – Fornos Pretos; (a) F10P60, (b) F11P57 e (c) F11P58.....	102
Figura 39 - Percentual de Si no SiC após síntese – Fornos Pretos; (a) F10P60, (b) F11P57 e (c) F11P58.....	103
Figura 40 – Perfil dos difratogramas que representam a matéria-prima utilizada nos fornos “verdes”, Areia Jundu, e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’) ..	107
Figura 41 – Perfil dos difratogramas que representam a matéria-prima utilizada nos fornos “pretos”, Areia SG, e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)	108
Figura 42 – Perfil dos difratogramas que representam um dos tipos de coque utilizados na mistura para a síntese de SiC: Coque REDUC, e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	109
Figura 43 – Perfil dos difratogramas que representam um dos tipos de coque utilizados na mistura para a síntese de SiC: Coque REVAP, e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	110

Figura 44 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “verdes” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)	112
Figura 45 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “verdes” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)	113
Figura 46 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “verdes” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)	114
Figura 47 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “pretos” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	115
Figura 48 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “pretos” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	116
Figura 49 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V55_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	118
Figura 50 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V55_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	119
Figura 51 – Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F1V55_COPA	120
Figura 52 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V55_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	121
Figura 53 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V55_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	122
Figura 54 – Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F1V55_FUNDO	123
Figura 55 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V56_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	124
Figura 56 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V56_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	125
Figura 57 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F1V56_COPA	126
Figura 58 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V56_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	127
Figura 59 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V56_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	128
Figura 60 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F1V56_FUNDO	129

Figura 61 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F3V58_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	130
Figura 62 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F3V58_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	131
Figura 63 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F3V58_COPA.....	132
Figura 64 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F3V58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	133
Figura 65 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F3V58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	134
Figura 66 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F3V58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	135
Figura 67 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F3V58_FUNDO.....	136
Figura 68 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	139
Figura 69 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	140
Figura 70 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	141
Figura 71 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F10P60_COPA	142
Figura 72 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	143
Figura 73 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	144
Figura 74 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F10P60_FUNDO	145
Figura 75 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P57_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	146
Figura 76 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P57_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ' <i>cluster</i> ')	147
Figura 77 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F11P57_COPA	148

Figura 78 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P57_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	149
Figura 79 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P57_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	150
Figura 80 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F11P57_FUNDO.....	151
Figura 81 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	152
Figura 82 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	153
Figura 83 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F11P58_COPA.....	154
Figura 84 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	155
Figura 85 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	156
Figura 86 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’).....	157
Figura 87 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada: F11P58_FUNDO.....	158
Figura 88 – Posições encontradas para as inclusões (a) Contorno de grão; e, (b) no interior do grão. F1V55_FUNDO_LD (50 e 1000x)	162
Figura 89 - Inclusões de partículas não reagidas: (a) SiO ₂ e (b) C. [F1V55].....	164
Figura 90 - Inclusões de silicatos de metais e carbetos distribuídos na matriz do SiC: (a) F11P57_COPA_CV_AM5 e (b) F1V55_COPA_LD_AM6	165
Figura 91 - Partículas metálicas de Si: (a) F11P57_COPA_LD_AM7 e (b) F1V55_FUNDO_LD_AM7.....	166
Figura 92 - Camada de SiO ₂ formada sobre a superfície das amostras [F11P57_FUNDO_LE_AM6]	167
Figura 93 - Análise térmica da amostra F1V55_COPA_LE_AM5 por TG/DSC	170
Figura 94 - Análise térmica da amostra F1V55_FUNDO_LD_AM5 por TG/DSC.....	171
Figura 95 - Análise térmica da amostra F3V58_COPA_LD_AM5 por TG/DSC.....	171
Figura 96 - Análise térmica da amostra F11P57_COPA_CV_AM5 por TG/DSC	172
Figura 97 - Análise térmica da amostra F11P57_FUNDO_LE_AM5 por TG/DSC.....	172

Figura 98 - Análise térmica da amostra F11P58_COPA_LD_AM5 por TG/DSC.....	173
Figura 99 – Amostras para análise de MEV - F1V55_COPA_CV.....	262
Figura 100 - Amostras para análise de MEV - F1V55_FUNDO_CV	263
Figura 101 - Amostras para análise de MEV - F1V55_COPA_LD	263
Figura 102 - Amostras para análise de MEV - F1V55_FUNDO_LD	264
Figura 103 - Amostras para análise de MEV - F1V55_COPA_LE.....	265
Figura 104 - Amostras para análise de MEV - F1V55_FUNDO_LE.....	265
Figura 105 - Amostras para análise de MEV - F11P57_COPA_CV	266
Figura 106 - Amostras para análise de MEV - F11P57_FUNDO_CV	267
Figura 107 - Amostras para análise de MEV - F11P57_COPA_LD	268
Figura 108 - Amostras para análise de MEV - F11P57_FUNDO_LD	269
Figura 109 - Amostras para análise de MEV - F11P57_COPA_LE.....	270
Figura 110 - Amostras para análise de MEV - F11P57_FUNDO_LE	271
Figura 111 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_CV. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x	272
Figura 112 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_CV. (a) Am.4 – 50 e 1000x; (b) Am.5 – 50 e 1000x; (c) Am.6 – 50 e 1000x	273
Figura 113 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_CV. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	275
Figura 114 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_CV. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x	276
Figura 115 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_LD. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	278
Figura 116 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_LD. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x.....	279
Figura 117 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_LD. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	281
Figura 118 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_LD. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x.....	282
Figura 119 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_LE. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	285
Figura 120 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_LE. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x.....	286
Figura 121 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_LE. (a) Am.9 – 50 e 1000x.....	287

Figura 122 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_LE. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	289
Figura 123 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_LE. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x	290
Figura 124 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_CV. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	292
Figura 125 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_CV. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x	293
Figura 126 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_CV. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	296
Figura 127 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_CV. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x.....	297
Figura 128 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LD. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	300
Figura 129 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LD. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x.....	301
Figura 130 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LD. (a) Am.9 – 50 e 1000x...	302
Figura 131 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LD. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	304
Figura 132 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LD. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x.....	305
Figura 133 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LD. (a) Am.9 – 50 e 1000x ...	306
Figura 134 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LE. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	308
Figura 135 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LE. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x.....	309
Figura 136 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LE. (a) Am.9 – 50 e 1000x ...	310
Figura 137 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LE. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x.....	313
Figura 138 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LE. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x.....	314

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de cerâmicas avançadas não-óxidas.....	37
Tabela 2 - Politipos do carbetto de silício, suas constantes de rede e gap da banda	41
Tabela 3 – Propriedades físicas do SiC de alta pureza	46
Tabela 4 – Características dos pós de carbetto de silício.....	48
Tabela 5 - Reações de sublimação do SiC na presença de C (grafite) e Si	55
Tabela 6 – Rendimento de SiC na redução carbotérmica.....	56
Tabela 7 – Coloração assumida pelo SiC de acordo com o tipo de estrutura e impurezas incorporada	66
Tabela 8 – Análise química das amostras, carga inicial de 57,6 %p. β -SiC, C e SiO ₂ , para os elementos presentes, exceto C e Si. Quantidades de silício foram analisadas e de SiC calculadas a partir de: $\%SiC = \%Si \cdot 1,43$	68
Tabela 9 – Análise química elementar das matérias-primas. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	88
Tabela 10 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F1V55. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	89
Tabela 11 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F1V56. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).	90
Tabela 12 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) – F3V58. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).	91
Tabela 13 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F10P60. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	96
Tabela 14 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F11P57. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	97

Tabela 15 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F11P58. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	98
Tabela 16 - Amostras utilizadas para análise térmica e suas respectivas análises químicas ..	169
Tabela 17 - Amostras utilizadas para análise térmica e suas respectivas análises mineralógicas	169
Tabela 18 - Parâmetros obtidos na análise térmica para os fornos “verdes” e “pretos”	174
Tabela 19 - Análise de Massa Específica Real por Picnometria de Hélio	178
Tabela 20 - Análise mineralógica para as amostras analisadas por Picnometria de Hélio: F1V56_COPA_CV, F1V56_FUNDO_CV, F10P60_FUNDO_CV e F10P60_FUNDO_LE	180
Tabela 21 - Análise química elementar para as amostras analisadas por Picnometria de Hélio: F10P60_FUNDO_CV e F10P60_FUNDO_LE	182
Tabela 22 - Análise química elementar para as amostras analisadas por Picnometria de Hélio: F1V56_COPA_CV e F1V56_FUNDO_CV	183
Tabela 23 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V55_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	193
Tabela 24 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V55_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	194
Tabela 25 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V55_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	195
Tabela 26 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V56_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	196
Tabela 27 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V56_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	197
Tabela 28 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V56_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	198

Tabela 29 - Análise química elementar do SiC (verde) – F3V58_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	199
Tabela 30 - Análise química elementar do SiC (verde) – F3V58_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	200
Tabela 31 - Análise química elementar do SiC (verde) – F3V58_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	201
Tabela 32 - Análise química elementar do SiC (preto) – F10P60_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	202
Tabela 33 - Análise química elementar do SiC (preto) – F10P60_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	203
Tabela 34 - Análise química elementar do SiC (preto) – F10P60_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	204
Tabela 35 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P57_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	205
Tabela 36 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P57_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	206
Tabela 37 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P57_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	207
Tabela 38 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P58_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	208
Tabela 39 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P58_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).....	209

Tabela 40 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P58_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)	210
Tabela 41 - Parâmetros Cristalográficos das fases presentes nas amostras das Matérias-Primas	244
Tabela 42 - Quantidade das fases presentes nas Matérias-Primas	245
Tabela 43 - Parâmetros Cristalográficos das fases presentes nas amostras das Misturas	246
Tabela 44 - Quantidade das fases presentes na mistura – Fornos Verdes	247
Tabela 45 - Quantidade das fases presentes na mistura – Fornos Pretos	248
Tabela 46 - Parâmetros Cristalográficos das fases presentes nas amostras de SiC	249
Tabela 47 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F1V55_COPA	250
Tabela 48 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F1V55_FUNDO	251
Tabela 49 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F1V56_COPA	252
Tabela 50 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F1V56_FUNDO	253
Tabela 51 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F3V58_COPA	254
Tabela 52 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F3V58_FUNDO	255
Tabela 53 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F10P60_COPA	256
Tabela 54 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F10P60_FUNDO ...	257
Tabela 55 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F11P57_COPA	258
Tabela 56 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F11P57_FUNDO ...	259
Tabela 57 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F11P58_COPA	260
Tabela 58 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F11P58_FUNDO ...	261
Tabela 59 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F1V55_COPA_CV – Amostras 1 a 6	274
Tabela 60 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F1V55_FUNDO_CV – Amostras 1 a 7	277
Tabela 61 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F1V55_COPA_LD – Amostras 1, 2 e 3	280
Tabela 62 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F1V55_COPA_LD – Amostras 4, 5 e 6	280
Tabela 63 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F1V55_FUNDO_LD – Amostras 1, 2, 3 e 4	283
Tabela 64 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F1V55_FUNDO_LD – Amostras 5, 6, 7 e 8	284

Tabela 65 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F1V55_COPA_LE – Amostras 1, 2, 3 e 4	287
Tabela 66 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F1V55_COPA_LE – Amostras 5, 6, 7, 8 e 9	288
Tabela 67 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F1V55_FUNDO_LE – Amostras 1 a 6	291
Tabela 68 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_COPA_CV – Amostras 1, 2, 3 e 4	294
Tabela 69 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_COPA_CV – Amostras 5, 6 e 7	295
Tabela 70 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_FUNDO_CV – Amostras 1, 2, 3 e 4	298
Tabela 71 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_FUNDO_CV – Amostras 5, 6, 7 e 8	299
Tabela 72 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_COPA_LD – Amostras 1, 2, 3 e 4	302
Tabela 73 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_COPA_LD – Amostras 5, 6, 7, 8 e 9	303
Tabela 74 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_FUNDO_LD – Amostras 1, 2, 3 e 4	306
Tabela 75 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_FUNDO_LD – Amostras 5, 6, 7, 8 e 9	307
Tabela 76 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_COPA_LE – Amostras 1, 2, 3 e 4	311
Tabela 77 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_COPA_LE – Amostras 5, 6, 7, 8 e 9	312
Tabela 78 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_FUNDO_LE – Amostras 1, 2, 3 e 4	315
Tabela 79 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>), F11P57_FUNDO_LE – Amostras 5, 6, 7 e 8	316

LISTA DE SIGLAS

EEL	Escola de Engenharia de Lorena
USP	Universidade de São Paulo
SG	Saint-Gobain – Materiais Cerâmicos
FRX	Fluorescência de raios X
DRX	Difratômetro de raios X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
TG/DSC	Análise térmica simultânea: Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial
MER	Massa Específica Real
REVAP	Refinaria Henrique Lage
REDUC	Refinaria Duque de Caxias

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	35
1.1.	Considerações Gerais	35
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	38
2.1.	Características do Carbetto de Silício.....	38
2.1.1.	Estrutura Cristalina.....	38
2.1.1.1.	Estabilidade dos politipos de SiC.....	41
2.1.2.	Propriedades Físico-Químicas.....	44
2.2.	Síntese do Carbetto de Silício.....	47
2.2.1.	Processo Acheson.....	48
2.2.1.1.	Preparação da Matéria-Prima.....	59
2.2.1.2.	“Design” e Operação dos Fornos Acheson	61
2.2.1.3.	Separação, Cominuição e Classificação do SiC após Síntese	63
2.3.	Efeito das Impurezas na Síntese do SiC	65
3	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1.	Amostragem	69
3.1.1.	Plano de Amostragem.....	69
3.1.1.1.	Amostragem Matérias-Primas.....	69
3.1.1.1.1.	Amostrador de Grãos	70
3.1.1.2.	Amostragem Misturas	70
3.1.1.3.	Amostragem Após Síntese	72
3.2.	Caracterização Físico-Química do Material	74
3.2.1.	Análise Química Elementar por Fluorescência de Raios X	75
3.2.2.	Análise de Fases Mineralógicas por Difratomia de Raios X	75
3.2.3.	Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura	75
3.2.4.	Análise Térmica por Termogravimetria (TG) associada à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	77
3.2.5.	Análise de Massa Específica Real (MER) por Picnometria de Hélio	77
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1.	Amostragem Realizada Após Síntese.....	78
4.2.	Caracterização Físico-Química do Material	87
4.2.1.	Análise Química Elementar por Fluorescência de Raios X	87

4.2.1.1.	Matéria-Prima.....	87
4.2.1.2.	Fornos Verdes.....	89
4.2.1.3.	Fornos Pretos	96
4.2.2.	Análise de Fases Mineralógicas por Difractometria de Raios X.....	104
4.2.2.1.	Matéria-Prima.....	107
4.2.2.1.1.	Areia JUNDU.....	107
4.2.2.1.2.	Areia SG.....	108
4.2.2.1.3.	Coque REDUC.....	109
4.2.2.1.4.	Coque REVAP	110
4.2.2.2.	Misturas	112
4.2.2.2.1.	Fornos “Verdes”.....	112
4.2.2.2.2.	Fornos “Pretos”	115
4.2.2.3.	SiC	118
4.2.2.3.1.	F1V55.....	118
4.2.2.3.2.	F1V56.....	124
4.2.2.3.3.	F3V58.....	130
4.2.2.3.4.	F10P60	139
4.2.2.3.5.	F11P57	146
4.2.2.3.6.	F11P58	152
4.2.3.	Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	161
4.2.4.	Análise Térmica por Termogravimetria (TG) associada à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	168
4.2.5.	Análise de Massa Específica Real (MER) por Picnometria de Hélio.....	178
5	CONCLUSÕES	185
	REFERÊNCIAS	188
	APÊNDICE 1 – FRX	193
A.	Resultados FRX – SiC após síntese	193
A.1.	F1V55	193
A.2.	F1V56	196
A.3.	F3V58	199
A.4.	F10P60.....	202
A.5.	F11P57.....	205
A.6.	F11P58.....	208
	APÊNDICE 2 – DRX	211

A. Análise de Cluster.....	211
A.a. Matéria-Prima.....	211
A.a.1. Análise das amostras por tipo de matéria-prima.....	211
A.a.1.1. Areia.....	211
A.a.1.2. Coque	212
A.b. Misturas	213
A.b.1. Amostras com região (LD, LE, CV) e entre copa e fundo juntas, separadas por forno.....	213
A.b.1.1 F1V55	213
A.b.1.1 F1V56	214
A.b.1.1 F3V58	214
A.b.1.1 F10P60.....	215
A.b.1.1 F11P57.....	215
A.b.1.1 F11P58.....	216
A.b.2. Amostras juntos copa e fundo, separadas por tipo de matéria-prima	217
A.b.2.1. Fornos “verdes”	217
Ab.2.2. Fornos “pretos”	217
A.c. SiC	218
A.c.1. Amostras 1 a 5 juntas, separadas por forno e entre copa e fundo	218
A.c.1.1. F1V55	218
A.c.1.2. F1V56	219
A.c.1.3. F3V58	220
A.c.1.4. F10P60.....	221
A.c.1.5. F11P57.....	222
A.c.1.6. F11P58.....	223
A.c.2. Amostras 3, 4 e 5 juntas, separadas por forno e entre copa e fundo	224
A.c.2.1. F1V55	224
A.c.2.2. F1V56	225
A.c.2.3. F3V58	226
A.c.2.4. F10P60.....	227
A.c.2.5. F11P57.....	228
A.c.2.6. F11P58.....	229
A.c.3. Amostras 3, 4 e 5 separadas, separadas por forno e junto copa e fundo.....	230
A.c.3.1. F1V55	230

A.c.3.2. F1V56.....	232
A.c.3.3. F3V58.....	233
A.c.3.4. F10P60	235
A.c.3.5. F11P57	236
A.c.3.6. F11P58	238
A.c.4. Amostras 3, 4 e 5 separadas, separadas por tipo de matéria-prima (verde e preto) e junto copa e fundo	240
A.c.4.1. Fornos Verdes	240
A.c.4.2. Fornos Pretos.....	242
B. Análise Quantitativa.....	244
B.a Matéria-Prima	244
B.b Misturas.....	246
B.b.1. Fornos Verdes	247
B.b.2. Fornos Pretos.....	248
B.c. SiC.....	249
B.c.1. F1V55	250
B.c.2. F1V56	252
B.c.3. F3V58	254
B.c.4. F10P60.....	256
B.c.5. F11P57.....	258
B.c.6. F11P58.....	260
APÊNDICE 3 - MEV.....	262
A. Amostras analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura	262
A.1. F1V55	262
A.2. F11P57.....	266
B. Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	272
B.1. F1V55	272
B.2. F11P57	292

1 INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

O carbeto de silício (SiC), o único componente estável do sistema silício-carbono (Figura 1) [WESCH, 1996], foi descrito pela primeira vez em 1891 por E. G. Acheson e seu assistente T. Edison, durante experimentos para produção de abrasivos, acreditando que a substância formada era uma mistura de carbono, utilizado nos experimentos, e Al_2O_3 (*corundum*), que havia na argila. O composto, então, recebeu o nome de *carborundum*. SiC raramente ocorre naturalmente, sendo sintetizado industrialmente a partir de coque e sílica, principalmente através do processo desenvolvido por Acheson [LINDSTAD, 2002; SOMIYA, 1991].

Figura 1 - Diagrama de fases do binário Si-C

Fonte: Scace; Slack, 1960.

Os fornos utilizados hoje em dia para produção do carbeto de silício mantêm os mesmos princípios do forno originalmente desenvolvido por Acheson em 1893, porém com maior eficiência e tamanho. O forno consiste em eletrodos conectados a grafite compactado, circundado por uma mistura de coque e sílica. Ao passar corrente elétrica através do núcleo de grafite, os reagentes circundantes são aquecidos, resultando na formação de um cilindro oco de SiC e na expulsão do gás monóxido de carbono (CO). O cilindro final de SiC possui em

seu interior grafite e, na região anular e sua periferia, material parcialmente reagido [SEIDER et al., 1987; WEIMER, 1997].

Dependendo da temperatura de síntese, o SiC pode obter várias orientações cristalográficas. Em baixas temperaturas, tem-se normalmente a formação do carbetos de silício tipo β , que possui uma estrutura cristalográfica cúbica ou da blenda de zinco. Sob altas temperaturas, a formação de um ou mais tipos de estruturas hexagonais. Essas modificações, que diferem somente na posição das camadas atômicas são referidas como α -SiC [WEIMER, 1997].

O carbetos de silício é reconhecido como um importante material estrutural cerâmico, se destacando perante as outras famílias das cerâmicas estruturais devido à sua combinação única de propriedades. E, dessa forma se tornando um material cerâmico promissor para substituir metais convencionais e cerâmicas óxidas com ligação iônica, como alumina (Al_2O_3). Assim como também pode ser utilizado para substituição de metais e ligas em aplicações envolvendo ambientes altamente hostis, que requerem resistência à corrosão e a altas temperaturas (900 °C), como cerâmicas avançadas. Adicionalmente, devido a sua alta dureza e relativo alto módulo elástico, também pode ser utilizado em aplicações de alto desgaste. Dentre suas aplicações estão, por exemplo, sede de selos mecânicos, tubos para sistemas de trocadores de calor, aletas para turbinas a gás, sistemas de conversão de energia em altas temperaturas, ferramentas para usinagem, revestimento para os componentes de combustíveis em reatores nucleares e pós abrasivos, entre outras aplicações. E, suas propriedades são: excelente resistência à oxidação, alta resistência à abrasão e condutividade térmica, baixa massa específica, elevada dureza, boa resistência ao choque térmico e manutenção da maioria destas propriedades em temperaturas elevadas [BELTRÃO, 2005; WERHEIT; SCHWETZ, 2004; SOMIYA, 1991; IZHEVSKYI et al., 2000].

Como exemplificação, tem-se na Tabela 1 uma comparação entre as propriedades das cerâmicas avançadas não-óxidas de alta densidade e pureza, que são comumente classificadas como carbetos, nitretos e boretos [WEIMER, 1997].

Tabela 1 – Propriedades de cerâmicas avançadas não-óxidas

Material	Massa Específica Teórica $[\text{g}/\text{cm}^3]$	Temperatura de Dissociação (d) ou Fusão $[\text{K}]$	Coefficiente de Expansão Térmica α (300 – 1300K) $[10^{-6}/\text{K}]$	Condutividade Térmica k $[\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}]$	Módulo Elástico E $[\text{GPa}]$	Microdureza Vickers com carga de 1 N $[\text{GPa}]$	Resistência a flexão $\sigma_{\text{f}} [\text{MPa}]$	Resistência a compressão $\sigma_c [\text{MPa}]$	Tenacidade à fratura $K_{\text{Ic}} [\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}]$
AlN	3,26	2572 (d)	5,0	180,0	320	15,3	320	3,8	2,8
B ₄ C	2,52	2743	5,54	28,0	427	31,5	340	6,6	3,2
BN	2,28	2600 (d)	2,0	15,0	60	0,1	20	0,3	16,0
SiC	3,21	3103 (d)	5,12	41,0	408	30,0	350	6,3	3,9
Si ₃ N ₄	3,18	2151 (d)	2,6	29,5	315	15,0	800	4,4	6,0
TiB ₂	4,52	3193	4,6	24,0	541	25,5	450	5,7	6,4
TiC	4,92	3290	7,95	17,2	494	30,0	500	1,4	2,0
TiN	5,44	3223	8,7	28,9	390	19,9	260	1,3	-
WC	15,8	3073 (d)	5,76	29,3	737	30,0	530	4,3	6,0

Fonte: Weimer, 1997.

Porém, as propriedades reportadas na literatura abrangem somente o SiC monocristalino puro e sinterizado, quando para aplicações estruturais, não reportando a variação que possíveis impurezas, como Al, Fe, Ti, N, entre outras, originárias do processo de síntese e beneficiamento, poderiam causar nas propriedades físico-químicas. Nesse sentido, foi proposto um estudo da influência que a matéria-prima possui nas propriedades do SiC sintetizado pelo processo Acheson.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Características do Carbeto de Silício

2.1.1. Estrutura Cristalina

A estrutura unitária fundamental do carbeto de silício é constituída por ligações primárias covalentes em um tetraedro coordenado: SiC_4 ou CSi_4 , Figura 2a [WESCH, 1996; CAHN et al., 1994]. As quatro ligações diretas com os vizinhos têm um caráter com prevalência covalente e, devido à diferença na eletronegatividade entre os átomos de silício e carbono, uma contribuição iônica de 12 %, calculado pela fórmula de Pauling ou pelo deslocamento duplicado de $K\alpha$ na emissão de raios X no espectro de Si no SiC [IZHEVSKYI et al., 2000; SOMIYA, 1991].

Figura 2 - (a) Tetraedros elementares do SiC (b) e projeção de diferentes posições dos átomos de silício na estrutura da blenda de zinco e (c) na estrutura da wurstita

Fonte: Wesch, 1996.

Entretanto, a principal característica da estrutura do carbeto de silício é o politipismo, em que a estrutura cristalina apresenta variação na sequência de empilhamento, sem variação na estequiometria [IZHEVSKYI et al., 2000; JAYATIRTHA; SPENCER, 1996]. Embora uma grande variedade de politipos de SiC seja conhecida, aquele que apresenta uma estrutura de blenda de zinco (cúbica) é caracterizado como β -SiC (Figura 2b) e para todas as outras estruturas não cúbicas (hexagonal e romboédrica) como α -SiC, que apresenta uma relação

entre a estrutura da blenda de zinco e hexagonal da wurstita (Figura 2c). Sendo o tipo β -SiC representado pela notação ABC como: ...ABCABC... e o tipo α -SiC como ...ABAB... na direção do eixo 'c' [SOMIYA, 1991].

Há muitas notações para representação dos politipos de SiC, dentre elas, a de Zhdanov leva em consideração a ordem das letras na notação ABC, que se torna a ordem de anéis e representa o número de camadas como um grupo de camadas anteriores e posteriores, como mostrado na Figura 3 [SOMIYA, 1991; WESCH, 1996]. Nessa notação, o tipo β -SiC é representado por (∞), enquanto o politipo da wurstita, que contém duas camadas na célula unitária, por (11), ou seja, cada camada é rotacionada por ' p ' em relação a camada anterior [IZHEVSKYI et al., 2000]. Já na notação de Ramsdell, os politipos são representados pelo número de camadas que se repete ao longo de uma direção fixa, junto ao tipo de rede de Bravais da estrutura: C = cúbica, H = hexagonal, e R = romboédrica [CAHN et al., 1994; JAYATIRTHA; SPENCER, 1996]. Sendo assim, o tipo β -SiC é representado por 3C e a wurstita por 2H. Esse sistema de notação é frequentemente utilizado em conjunto com a notação de Zhdanov [SOMIYA, 1991; IZHEVSKYI et al., 2000].

Figura 3 - Agrupamento atômico dos politipos mais comuns do SiC

Fonte: Cahn et al., 1994.

Conhece-se em torno de 170 politipos [JAYATIRTHA; SPENCER, 1996], sendo que os principais estão apresentados na Tabela 2, de acordo com as nomenclaturas propostas por Ramsdell e Zhdanov [CAHN et al., 1994; PYZIK et al., 1995]. Pode-se observar que os parâmetros de rede dos diferentes politipos apresentados são razoavelmente parecidos no plano basal, ou seja, na direção do eixo 'a', porém são extremamente diferentes ao longo do eixo 'c' [JAYATIRTHA; SPENCER, 1996].

Tabela 2 - Politipos do carbeto de silício, suas constantes de rede e gap da banda

Notação de Ramsdell	Notação de Zhdanov	Sequência de Empilhamento	a (Å)	c (Å)	Gap da Banda (eV)
2H	(11)	AB	3,076	5,048	3.300
3C	(∞)	ABC	4,348	-	2.390
4H	(22)	ABCD	3,095	10,09	3.263
6H	(33)	ABCACB	3,095	15,17	3.023
15R	(23) ₃	ABCBACABACBCACB	3,095	37,95	-

Fonte: Adaptado de Cahn et al., 1994; Somiya, 1991; Izhevskiy et al., 2000.

O carbeto de silício sintetizado pelo processo Acheson consiste em, principalmente, cristais dos politipos 6H e 15R [CAHN et al., 1994; DHANARAJ et al., s.d.]. Porém, como afirmam Cahn et al. (1994), apesar dos vários politipos poderem ser distinguidos por análise estrutural, suas diferenças nas propriedades físicas podem ser praticamente negligenciadas. Desde que todas as estruturas formadas sejam compactas e a massa específica teórica constante de $3,17 \text{ g/cm}^3$, devido à mesma relação de átomos vizinhos, todos os politipos terão aproximadamente a mesma energia de formação. Cálculos realizados entre a temperatura ambiente e 2300°C , levando-se em consideração os átomos vizinhos, mostraram apenas uma pequena diferença entre os politipos 3C e 6H, sinalizando que nem a pressão e nem a temperatura podem explicar satisfatoriamente uma formação preferencial e a estabilidade relativa de alguns politipos.

2.1.1.1. Estabilidade dos politipos de SiC

Embora haja uma grande quantidade de politipos de carbeto de silício conhecidos e bem documentados, muito poucos são considerados termodinamicamente estáveis. Entretanto, há cinco principais politipos de curta periodicidade que ocorrem frequentemente (2H, 3C, 4H, 6H e 15R) que são considerados como as estruturas básicas do SiC [IZHEVSKYI et al., 2000; WERHEIT; SCHWETZ, 2004].

Considerando-se sistemas de alta pureza, pode-se afirmar que o politipo resultante do processo de síntese depende tanto da taxa de crescimento como da temperatura aplicada. Para condições de supersaturação, ou seja, de não equilíbrio, o politipo 3C pode se formar em qualquer temperatura, desde que aplicado uma pressão acima da atmosférica (Figura 4) [CAHN et al., 1994], formando-se no estágio inicial de crescimento de grão [JAYATIRTHA;

SPENCER, 1996], porém em temperaturas superiores a 1600 °C ocorre o fenômeno da recristalização que transforma o politipo 3C no tipo α [IZHEVSKYI et al., 2000, SOMIYA, 1991]. Já o politipo 15R (sequência alternada das unidades elementares dos politipos 4H e 6H [LEBEDEV; TAIROV, 2014]) forma-se normalmente em conjunto com 6H, a temperaturas superiores a 2000 °C, porém comparado ao politipo 6H é instável. Para temperaturas abaixo de 1400 °C, o politipo estável é 2H, enquanto para temperaturas em torno de 2000 °C, o 4H e entre 2200 e 2600 °C, o politipo 6H se torna mais estável que 2H, 3C, 4H e 15R [SOMIYA, 1991]. A Figura 5 mostra as condições termodinâmicas preferenciais para formação dos politipos em função da temperatura [IZHEVSKYI et al., 2000]

Figura 4 – Influência da pressão atmosférica na formação dos politipos α e β

Fonte: Cahn et al., 1994.

Figura 5 – Diagrama estável dos politipos de SiC em função da temperatura

Fonte: Izhevskyi et al., 2000.

O fenômeno da formação dos politipos de SiC se manifesta devido à competição entre a pequena ionicidade que possui e sua energia de vibração. Na presença de solução sólida, a

energia iônica coesiva aumentaria, elevando, portanto, a razão de camadas hexagonais (essa razão se refere à hexagonalidade da estrutura, 100 % para 2H, 50 % para 4H, 33 % para 6H e 0 % para 3C) [SOMIYA, 1991]. Dessa forma, Izhevskiy et al. (2000) afirmam que a estabilização dos politipos é influenciada por pequenas quantidades de impurezas, assim como pela não estequiometria. As impurezas que têm uma influência mais pronunciada na formação dos politipos são os elementos dos grupos III e V da tabela periódica, ou seja, os elementos receptores (Al, B, etc) e os doadores de elétrons (N, P) para o SiC. Alumínio tende a estabilizar a estrutura 4H, enquanto o boro a 6H, já os metais de transição e os doadores de nitrogênio e fósforo, a estrutura cúbica 3C [WEIMER, 1997]. Porém, para o nitrogênio, acredita-se que o mesmo apenas inibe a transformação α de 3C formado nos estágios iniciais da síntese [SOMIYA, 1991]. Já para Wijesundara et al. (2011) o nitrogênio influencia na concentração da razão de Si:C e ao enriquecimento da superfície de crescimento com carbono, favorecendo então a formação da estrutura cúbica 3C.

Elementos terras raras como Sc e Ge também tendem a estabilizar o politipo 4H, porém o mecanismo pelo qual agem dessa forma é ainda desconhecido, com isso algumas sugestões foram dadas: esses metais podem enriquecer o vapor da síntese com C, via carbetos, ou as impurezas podem agir como surfactantes, mudando a energia de superfície das partículas [WIJESUNDARA et al., 2011].

Embora a solubilidade dessas impurezas no carbetto de silício seja reportada como sendo muito pequena ($< 0,3$ % [SOMIYA, 1991]), pouca informação existe a respeito da posição atômica desses átomos como solutos na rede do SiC, ou seja, se os solutos estão acomodados intersticial ou substitucionalmente, ou, por exemplo, se grupos locais de carbetto de boro ou nitreto de silício se formam. Portanto, o mecanismo real pelo qual há a estabilização dos politipos não é completamente entendido. Entretanto, Izhevskiy et al. (2000) consideram algumas possibilidades:

- Efeito da estrutura de banda; como mostra a Tabela 2, os gaps de banda para diferentes politipos são significativamente diferentes e este fato pode influenciar a energia dos níveis possíveis para os tipos de átomos de soluto p- ou n-;
- Se o soluto for predominantemente substitucional, então a adição de uma faixa de força/comprimento de ligação pode influenciar a energia relativa de diferentes seqüências de empilhamento;
- Se o soluto for predominantemente intersticial, então é concebível que haverá maior quantidade de tipos de sítios disponíveis em algumas estruturas que em outras;

- Embora as impurezas sejam somente solúveis em pequenas quantidades no SiC, há uma grande solubilidade de componentes como carbeto de boro, nitreto de boro e nitreto de alumínio no SiC, permitindo que haja influência da estrutura cristalina desses componentes na formação dos diferentes politipos, ou seja, na estrutura da solução sólida.

2.1.2. Propriedades Físico-Químicas

Devido ao SiC ser composto por elementos com baixa massa específica (Si, C) e por apresentar uma elevada covalência (estimada em 88% por Pauling), suas propriedades se caracterizam por:

- Baixo coeficiente de expansão térmica – em sólidos, a distância entre os átomos é mantida em um estado de equilíbrio pelo balanço de energia entre as forças atômicas de atração e repulsão. Pela elevada resistência das ligações interatômicas, o SiC possui, então, um baixo coeficiente de expansão [SOMIYA, 1991];
- Elevada condutividade térmica – SiC possui um elevado módulo elástico, seus constituintes são relativamente leves e a diferença de peso atômico entre eles é pequena, dessa forma as vibrações da rede facilmente se tornam harmônicas, tendo-se um material cerâmico com alta condutividade térmica [SOMIYA, 1991];
- Elevada resistência a fluência em elevadas temperaturas [CAHN et al., 1994];
- Elevada estabilidade térmica – a decomposição do SiC se inicia a temperaturas de 2000 °C ou maior ao ar (temperatura de decomposição de aproximadamente 2500 °C à pressão atmosférica). Em nitrogênio, a reação entre SiC e N₂ ocorre a temperaturas de 1450 °C ou maiores, resultando em Si₃N₄ [SOMIYA, 1991];
- Elevada estabilidade química (Resistência à oxidação/corrosão) – não apresenta corrosão mesmo quando fervido em HCl, H₂SO₄, HF, ou HF + HNO₃, ou quando colocado em uma solução líquida de soda cáustica. Porém, pode sofrer corrosão por Na₂O ou por Na₂CO₃ + KNO₃ fundido, podendo reagir também com cloro a temperaturas maiores que 900 °C e a vapor de enxofre a temperaturas maiores que 1000 °C. Ao ar, a oxidação se inicia em temperaturas de aproximadamente 850 °C, resultando na formação de um filme de SiO₂, sendo que a taxa de oxidação é fortemente influenciada pelas propriedades desse filme, porém à medida que o filme de SiO₂ se torna mais denso, maior se torna a resistência à oxidação [SOMIYA, 1991]; e,

- Elevada dureza – podendo ser aplicado em situações de alto desgaste [CAHN et al., 1994].

Por essas propriedades, o SiC pode ser aplicado em elevadas temperaturas, onde se requer resistência ao desgaste, à corrosão e à oxidação, como em componentes de turbinas e motores, assim como material de moagem, como proteção contra abrasão, em elevadas temperaturas: na indústria química e na produção de trocadores de calor e de elementos de aquecimento. Também é aplicado em materiais refratários, devido à sua excelente resistência ao dano por choque térmico, à corrosão e à oxidação [CAHN et al., 1996; SCHUBERT, 2005]. Porém, Lindstad (2002) e Gaeshin et al. (1997) afirmam que alguns elementos são incorporados durante o processo de crescimento dos politipos α , afetando a coloração e propriedades físicas do carbetto formado, devido à mudança nos parâmetros de rede, que afetam a energia de ligação dos átomos na rede, quando há presença de impurezas. As propriedades mecânicas do SiC sob influência de algumas impurezas como Al e N, foram estudadas por Garshin et al. (1997). Seus resultados mostram que o SiC na presença de Al tem a resistência à fratura melhorada, devido ao aumento nos valores de K_{IC} e σ , enquanto que na presença de N a mesma diminui, aumentando portanto sua friabilidade (fragilidade).

Além da diferença das propriedades devido à presença de impurezas, há uma pequena variação das mesmas, dependendo do tipo de SiC, α ou β , que pode ser observada na Tabela 3 [WEIMER, 1997; PALOSZ et al., 1996; JAYATIRTHA; SPENCER, 1996]. Porém, a maior diferença ocorre no desenvolvimento microestrutural [PALOSZ et al., 1996], como estudado por Kim (1997) e Eom et al. (2012), afetando, conseqüentemente, as propriedades do material após sinterização.

Tabela 3 – Propriedades físicas do SiC de alta pureza

Propriedade	SiC			
	α		β	
Peso Molecular (g/mol)	40,1		40,1	
Massa Específica Teórica (g/cm ³)	3,21		3,21	
Temperatura de Decomposição (K)	3103		-	
Condutividade Térmica (k)	T (K)	k (W/m.K)	T (K)	k (W/m.K)
	293	41,0	300	42,0
	873	33,5	1000	19,0
	1073	25,5	1500	13,0
	1273	21,3	-	-
Coeficiente de Expansão Térmica (α)	Faixa de T (K)	α (10 ⁻⁶ /K)	T (K)	α (10 ⁻⁶ /K)
	298 – 1273	5,12 ^a	473	3,8
	298 – 1773	5,48 ^a	673	4,3
	298 – 2273	5,77 ^a	873	4,8
	298 – 2773	5,94 ^a	1073	5,2
	-	-	1273	5,8
Microdureza Vickers sob carga de 1N (GPa)	30,0		-	
Módulo de Young, E (GPa)	408		432	
Tenacidade à Fratura, K _{Ic} (MPa.m ^{1/2})	4,6		-	
Resistência Elétrica, $\rho \times 10^8$ (Ω.m)	4×10^5		$(0,17 - 1) \times 10^6$	
Mobilidade de Elétrons (cm ² /V s)	200 – 300		1000	

^a Com as variações do tipo α , há uma expansão significativa na direção do eixo a . No caso do 6H, a expansão na direção do eixo a é aproximadamente 10% maior que na direção do eixo c [SOMIYA, 1991].

Fonte: Adaptado de Somiya, 1991; Weimer, 1997.

Embora possua excelentes propriedades, a quantidade de energia absorvida pelo SiC até que frature, ou seja, sua tenacidade à fratura, é relativamente baixa (3 a 4 MPa.m^{1/2}), podendo limitar suas aplicações [CAHN et al., 1994]. Estudos demonstraram que a tenacidade à fratura pode ser melhorada controlando-se a microestrutura do material, adicionando-se aditivos. A morfologia dos grãos do SiC, Figura 6, depende das condições de sinterização e das características do pó inicial de SiC: partindo-se de politipos α , resulta-se em uma microestrutura homogênea, com grãos equiaxiais para menores tempos de sinterização

(Figura 6a) e grãos alongados em maiores tempos, devido à elevada estabilidade térmica da fase, e, partindo-se de grãos com β -SiC, devido à maior força motriz para crescimento preferencial, em uma microestrutura bimodal (Figura 6b) que, de maneira geral, aumenta a tenacidade do material [KIM, 1997; EOM et al., 2012].

Figura 6 – Microestrutura do SiC após sinterização por 4h, partindo-se (a) do politipo α e (b) do politipo β

Fonte: Kim, 1997.

2.2. Síntese do Carbetto de Silício

Três métodos para síntese de pós de carbetto de silício foram desenvolvidos: o processo Acheson, carbonização da SiO_2 a baixa temperaturas e reação por fase gasosa. Sendo que, entre eles, o mais utilizado industrialmente é o processo Acheson, pois seu método de produção tem um baixo custo quando, por exemplo, comparado ao método de reação por fase gasosa, que apesar de ser o método que produz os pós de mais alta qualidade, não é comercialmente disponível, devido ao elevado custo de produção. Já o método de carbonização da SiO_2 a baixas temperaturas é similar ao processo Acheson, porém ocorre a temperaturas mais baixas, havendo consequentemente, somente a formação do politipo β . Uma comparação entre os pós produzidos por estes métodos está apresentada na Tabela 4 [CAHN et al., 1994; SOMIYA, 1991].

Tabela 4 – Características dos pós de carbetto de silício

Método ^a	A		B		C	
Estrutura	α	α	β	β	β	β
Composição (% p.)						
SiC	99	97	> 98	> 99	97,2	94,5
C _{livre}	0,3	1,4	0,4	0,1	1,0	1,6
SiO _{2livre}	0,1	0,7	0,3	0,14	1,3	2,1
Si _{livre}	-	-	-	-	-	-
Fe	0,02	0,06	0,04	0,012	0,006	0,0018
Al	0,01	0,01	0,03	0,048	0,0017	0,0008
Ca	-	-	-	0,004	0,0009	0,0004
Mg	-	-	-	0,001	-	-
Na	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	0,003	-	-
Ni	-	-	-	0,002	-	-
Diâmetro (μm)	5,0	0,45	0,27	0,2-0,3	0,3	0,032
Superfície Específica (m ² /g)	-	14	17,5	20	-	-

^a A: Acheson, B: redução de sílica, C: reação por fase gasosa.

Fonte: Cahn et al., 1997.

2.2.1. Processo Acheson

O processo Acheson é o principal método de produção em massa do carbetto de silício, que consiste em dois eletrodos sólidos, conectados a pó de grafite compactado, circundados por uma mistura de sílica e coque; o aquecimento é realizado eletricamente entre temperaturas de 2200 a 2600 °C, para produzir SiC, de acordo com a reação global mostrada abaixo [BÜCHEL et al., 2000; SOMIYA, 1991; CAHN et al., 1994].

A reação (1) ocorre inicialmente em duas etapas, em que um gás intermediário de monóxido de silício (SiO) é formado. A primeira etapa consiste em uma reação sólido-sólido ou sólido-líquido entre a sílica e o carbono, com a formação do monóxido de silício gasoso e

monóxido de carbono, como mostra a reação (2). Na segunda etapa, o SiO reage com o carbono restante, em uma reação gás-sólido, reação (3) [GUTERL et al., 1998].

Porém, por questões cinéticas, as reações (2) e (3) não são prováveis de ocorrer, somente no estágio inicial, quando os grãos de SiO₂ e C estão em contato direto. Com base em referências, para que a reação de conversão ocorra, o transporte de massa via fases gasosas é essencial, propondo a seguinte sequência de reações [LINDSTAD, 2002; WIJK; MOTZFELDT, 1996; WEIMER, 1997]:

Essas reações provêm um caminho mais adequado dos reagentes coque e sílica para formação dos produtos SiC e CO. A primeira etapa do mecanismo de reação consiste na reação entre as partículas de SiO₂ com as partículas adjacentes de coque, liberando monóxido de silício (SiO) e monóxido de carbono (CO), seguida da reação do CO com as regiões contendo SiO₂, liberando SiO adicional e dióxido de carbono (CO₂), que é reduzido pelo carbono em CO. Finalmente, o SiO reage diretamente com o carbono, formando núcleos de SiC na superfície das partículas de carbono. Pode-se portanto afirmar, que esse mecanismo, ilustrado na Figura 7, é regido pelo modelo de reação gás-sólido, sendo que, à medida que a camada de SiC cresce, a superfície de reação diminui, levando a uma diminuição da taxa de reação [LINDSTAD, 2002; WEIMER, 1997; WIJK; MOTZFELDT, 1996]. A Figura 8 apresenta as variações nas energias livres das reações 1, 2, 3, 4 e 5 em função da temperatura [WEIMER, 1997] e, a Figura 9 o equilíbrio calculado das pressões dos gases envolvidos nas reações acima descritas [LINDSTAD, 2002].

Figura 7 – Mecanismo da reação entre C e SiO₂ – sólido ou líquido – para a formação do SiC

Fonte: Lindstad, 2002.

Figura 8 – Variação na energia livre das reações de síntese do SiC

Fonte: Adaptado de Weimer, 1997.

Figura 9 – Pressões parciais calculadas de SiO e/ou CO₂ para a formação de carbeto com pressão total de 1 atm

Fonte: Lindstad, 2002.

Como se pode observar na Figura 9, em que se aplica $p_{CO} = 1$ atm, a pressão de equilíbrio de CO₂ na superfície da partícula de SiO₂, como definido pela reação (4), a 1514 $^{\circ}C$, é uma ordem maior de magnitude do que na superfície das partículas de C na reação de Boudouard (5), na mesma temperatura. Portanto, o CO₂ será transportado da superfície da sílica por difusão até a superfície da partícula de carbono. A medida que a pressão de CO₂ diminui na superfície da sílica, a reação (4) é deslocada para a direita, fazendo com que a pressão parcial de SiO aumente. Se a difusão de CO₂ e seu consumo na partícula de carbono ocorre a uma taxa infinita, a pressão de SiO ao redor da partícula de carbono será suficientemente alta para a formação de SiC, de acordo com a reação (3). Este processo pode ser acelerado se a temperatura para a coexistência de C/SiO₂/SiC for alcançada, ou seja, a taxa de reação nas superfícies será acelerada, assim como o potencial para difusão e a difusividade serão aumentados. Porém, a taxa de conversão também é dependente do tamanho de grão dos reagentes, como eles são compactados juntos e das propriedades individuais de cada grão [LINDSTAD, 2002]. Wiik e Motzfeldt (2002) afirmam que, termodinamicamente, para que a reação (3) ocorra, a pressão de CO deve ser menor que aproximadamente 1 atm, sendo que esse valor limitador é somente dependente da temperatura e de um parâmetro de reação independente da pressão de gás, fazendo, portanto, com que a reação de formação do SiC seja

independente da pressão total de gás, apesar da limitação de 1 atm para CO. Porém, experimentalmente os pesquisadores observaram que a taxa de reação pode ser aumentada com pequenas pressões (< 0,3 atm), sendo necessário, portanto, além do CO, uma certa pressão de SiO, que deslocará a reação na direção de formação do SiC.

De acordo com Lindstad (2002), se no mecanismo descrito há um excesso de SiO₂ na mistura, ou seja, a razão C/SiO₂<3, ou se há partículas de carbono encapsuladas por densas camadas de SiC formado, o SiC previamente formado será consumido pela reação com SiO₂ de acordo com a reação (6):

Como mostrado na Figura 10, a pressão de equilíbrio do SiO para essa combinação de fases aumenta rapidamente com a temperatura e, em 1650 °C, alcança um valor maior que o obtido com a combinação SiC/C, a qualquer temperatura. Porém, deve-se notar que a pressão total dos gases produzidos na reação (6) é menor que 1 atm, a temperaturas menores que 1813 °C. Então, para manter a cinética da reação a temperaturas menores é necessário que os gases produzidos sejam removidos por difusão ou que sejam consumidos em reações competitivas. Se o carbono livre estiver inacessível para a reação, o único concorrente é a formação de metal, para consumir o SiO, de acordo com a reação (7) [LINDSTAD, 2002]:

Figura 10 - Diagrama de estabilidade do sistema Si-C-O a uma pressão total de 1 bar. É necessário saber as pressões parciais de $\text{Si}_{2(\text{g})}$, $\text{Si}_2\text{C}_{(\text{g})}$ e $\text{SiC}_{2(\text{g})}$ para encontrar as pressões parciais de SiO e CO a temperaturas superiores a 2200 °C

Fonte: Lindstad, 2002.

A pressão de equilíbrio de SiO para a reação (7), para uma pressão total de 1 atm, é a mesma que para a reação (6) a 1813 °C, diminuindo com o aumento de temperatura, Figura 10. Isso significa que SiO_2 na presença de SiC, a pressão ambiente de 1 atm, se torna instável a temperaturas superiores a 1813 °C e deve ser consumido para a formação de Si líquido e gás, com a razão SiO/CO de 2,13 ($\log(P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}) = 0,33$, Figura 10). Portanto, pode-se concluir que um gradiente de temperatura através do crude contendo SiO_2 e carbono livre inacessível junto ao SiC, determina gradientes nas pressões de SiO e CO, como mostra a reação (6), a temperaturas abaixo de 1813 °C, e pela reação (7), a temperaturas superiores a 1813 °C [LINDSTAD, 2002].

Em regiões onde a temperatura é menor que 1813 °C é esperado que SiO sofra difusão para regiões de menores temperaturas, onde pode condensar e formar uma combinação metaestável das fases $\text{Si}_{(\text{l})} + \text{SiO}_2$ ou recombinar com CO, que difunde na direção contrária e

depositar $\text{SiO}_2 + \text{SiC}$, sendo que o SiC formado depositará, preferencialmente, nos grãos de SiC já existentes [LINDSTAD, 2002].

Já a temperaturas acima de 1813 °C, um excesso de SiO_2 é esperado ser consumido rapidamente pelo SiO, devido à reação de Boudouard (5), próximo ao SiC. Isso porque as reações (6) e (7) consecutivas geram uma pressão que excede a ambiente de 1 atm. A temperaturas superiores a 1813 °C, o transporte de gás por convecção pode se iniciar em regiões do próprio crude. Em adição a isso, haverá um transporte de SiO na direção de aumento de temperatura, devido à formação de Si metálico pela reação (7). Já no crude, ocorre em temperatura superior a 2800 °C sua decomposição, portanto, pode-se esperar a presença de Si junto ao SiC contendo carbono livre encapsulado. Dessa forma, haverá gradientes das pressões parciais de SiO e CO entre as interfaces de $\text{Si}_{(l)}/\text{SiC}$ e SiC/C em todas as temperaturas superiores à temperatura de decomposição do SiC, como observa-se na Figura 10 [LINDSTAD, 2002].

Porém, é importante salientar que essas reações são importantes a temperaturas menores que 2000 °C, todavia esse material é contaminado com impurezas como Ca, K, Fe e Al, sendo inadequados para a maioria das aplicações, com exceção para fonte de Si na fabricação de aço. O refino deste crude primário para um material compacto e com grãos coalescidos ocorre a temperaturas superiores a 2200 °C, em que de acordo com Lindstad, três mecanismo podem estar ativos [LINDSTAD, 2002]:

- Sublimação do SiC em Si(g) , $\text{SiC}_2(\text{g})$ e $\text{Si}_2\text{C(g)}$;

De acordo com Drowart e De Maria (1960), SiC na presença de $\text{C}_{(\text{grafite})}$ ou $\text{Si}_{(s,l)}$ as reações que podem ocorrer estão mostradas na Tabela 5. Junto aos gases formados nessas reações, os gases CO e SiO têm sua pressão aumentada rapidamente com o aumento da temperatura. A importância deste mecanismo aumenta com o aumento da temperatura, sendo mais significativo nas regiões mais quentes do crude. Esses gases também são responsáveis pelo transporte de massa nas direções de menor temperatura do crude, onde novamente formará SiC. Além de se acreditar ser responsável por parte da expansão do núcleo de grafite junto à interface grafite/crude, onde a temperatura está entre 2600 – 2700 °C, já que a composição global das espécies evaporadas a essa temperatura têm uma razão molar $\text{C/Si} < 1$, esse mecanismo de transporte resulta em um excesso de C na região mais quente (mais próxima ao núcleo), como uma estrutura porosa de grafite [LINDSTAD, 2002];

- Decomposição do SiC em $\text{C}_{(s)}$ e $\text{Si}_{(l)}$ com 9 %p. de C:

De acordo com Scace e Slack (1960), SiC se decompõe periteticamente em grafite e $\text{Si}_{(l)}$ rico em carbono, quando a temperatura alcança 2830 °C. Quando o $\text{Si}_{(l)}$ rico em C se

forma abaixo do núcleo de grafite, este escoar para dentro do crude, onde se redepositará em SiC, a partir da matéria fundida. Porém, quando se forma acima do núcleo de grafite este irá escoar para dentro do núcleo de grafite, onde a temperatura é maior. O material fundido irá rapidamente vaporizar em um gás rico em Si, que será soprado para a região do crude, onde formará novamente SiC. Sendo assim, este é outro mecanismo em que se acredita ser responsável pelo aumento da área do núcleo de grafite [LINDSTAD, 2002]. E,

- Volatilização química:

A decomposição química é o terceiro mecanismo responsável pela expansão da área do núcleo de grafite. Gás rico em SiO difunde em direção ao centro do forno, onde o gás reage com SiC, de acordo com a reação (8).

Esse gás então é soprado/difundido para regiões de menor temperatura no forno. Com isso a reação (9) é deslocada para a esquerda e SiC é depositado.

Tabela 5 - Reações de sublimação do SiC na presença de C (grafite) e Si

Reações de Sublimação do SiC	
$SiC_{(hex)} + C_{(grafite)}$	$SiC_{(s)} + Si_{(s,l)}$
$SiC_{(hex)} \rightarrow Si_{(g)} + C_{(grafite)}$	$Si_{(s,l)} \rightarrow Si_{(g)}$
$2SiC_{(hex)} \rightarrow Si_{2(g)} + 2C_{(grafite)}$	$2Si_{(s,l)} \rightarrow Si_{2(g)}$
$SiC_{(hex)} \rightarrow SiC_{(g)}$	$Si_{(s,l)} + SiC_{(s)} \rightarrow Si_2C_{(g)}$
$2SiC_{(hex)} \rightarrow Si_2C_{2(g)}$	$2SiC_{(s)} \rightarrow SiC_{2(g)} + Si_{(s,l)}$
$2SiC_{(hex)} \rightarrow Si_2C_{(g)} + C_{(grafite)}$	-
$SiC_{(hex)} + C_{(grafite)} \rightarrow SiC_{2(g)}$	-

Fonte: Adaptado de Drowart; De Maria, 1960.

Li et al. (2008) afirmam que o mecanismo descrito acima, por consistir inicialmente em uma reação sólido-sólido entre as partículas, se torna muito difícil de ocorrer em baixas temperaturas. Dessa forma, os pesquisadores mostraram que através da adição de silício, junto à sílica e ao carbono, a sequência de reação é modificada, resultando em melhoria nas

condições cinéticas e no rendimento de produção de SiC, já que aumenta a conversão em SiC em baixas temperaturas (Tabela 6). Considerou-se que a redução ocorreu em três etapas: vaporização e fusão do silício, formação de monóxido de silício e síntese do carbeto de silício, como ilustrado pela Figura 11.

Tabela 6 – Rendimento de SiC na redução carbotérmica

Carga Inicial	Temperatura (°C)	Rendimento SiC (% mol)	Aumento da razão de SiC sintetizado
SiO ₂ , Si, C	1750	60,5	7,1
	1650	56,7	37,3
	1550	55,9	53,6
SiO ₂ , C	1750	56,9	-
	1650	41,3	-
	1550	36,4	-

Fonte: Li et al., 2008.

Figura 11 – Mecanismo de reação para formação do SiC tendo como carga inicial SiO₂, C e Si, levando a mudança de mecanismo

Fonte: Li et al., 2008.

A fonte inicial de carbono apresenta uma influência substancial, em função da reatividade da fonte do carbono e do tamanho de seus cristais, na morfologia do produto final, SiC, e na taxa de reação. Por exemplo, para partículas grandes de grafite espera-se uma baixa taxa de reação, devido à sua baixa reatividade; já para o coque de petróleo, a taxa de reação é aumentada em função do alto índice de impurezas metálicas que o mesmo possui, e, para o carbono provindo de polímeros pirolisados, por ser, geralmente, altamente reativo, apresenta uma alta taxa de reação, assim como pós de negro de fumo [WEIMER, 1997]. Enquanto que o tamanho dos cristais iniciais de SiO_2 têm pouca influência na taxa de reação [WEIMER, 1997], a estrutura do SiO_2 afeta o teor residual de carbono após a síntese, obtendo-se maiores teores residuais de carbono partindo de SiO_2 amorfo, ou seja, tem-se maior conversão de SiC na síntese partindo-se de SiO_2 cristalino (quartzo), como observado por Lin e Tsang (2003).

O produto formado pelo processo Acheson consiste em um cilindro oco, como mostrado na Figura 12 e Figura 13. Na zona (1) da Figura 13 é formado o produto mais puro, com 95 a 99 % p. de SiC, constituindo em torno de 65 a 75 % em peso do cilindro total formado. Esse produto é caracterizado por cristais grosseiros sem poros. Já na zona (2), o material formado é semicristalino com porosidade aberta, contendo de 80 a 90 % de SiC em peso, constituindo em torno de 20 a 25 % em peso do cilindro total; além disso, na parte mais interna dessa região, ou seja, na camada de transição de um material para o outro, há normalmente a presença de ferro como impureza, tornando essa região magnética. E a zona (3), conhecida como crosta, representa de 5 a 10 % em peso do cilindro total e contém, aproximadamente, 30 a 60 % de SiC em peso, porém essa camada não é adequada para aplicações industriais, já que não possui SiC totalmente cristalizado, possui uma quantidade de poros abertos de 20 a 25 % e uma grande quantidade de impurezas está presente, como SiO_2 , C, Ca, Al e Fe [SEIDER et al., 1987].

Figura 12 – Cilindro de carbeto de silício produzido pelo processo Acheson

Fonte: Weimer, 1997.

Figura 13 – Seção transversal de um cilindro típico produzido pelo processo Acheson

Fonte: Seider et al., 1987.

As dimensões da zona de carbeto de silício cristalino formado após a síntese e as características desse material cristalino são, de acordo com Acheson em seu processo desenvolvido inicialmente, dependentes de muitos parâmetros, como intensidade da corrente aplicada, o tempo de operação, as características do material utilizado como matéria-prima, entre outras condições. Esses parâmetros operacionais continuam a ser preocupações importantes nas operações realizadas hoje em dia [WEIMER, 1997].

A temperatura central neste processo é da ordem de 2600 °C, provocando recristalização do carbeto formado. Na região central do processo Acheson, os cristais de

carbeto são tipo α com granulação grosseira, chegando a tamanhos maiores que 10 mm nessa região [SOMIYA, 1991]. Sendo assim, quanto maior a distância do eletrodo de grafite, menor será o tamanho dos grãos formados. Em algumas regiões do sistema, o monóxido de carbono (CO) pode ficar preso no sistema, gerando cavidades que, com a elevada temperatura do processo, eleva a pressão de vapor do Si, do dissilicato de carbono (Si_2C) e do dicarbeto de silício (SiC_2) a valores que propiciam o crescimento dos grãos de carbeto até tamanhos da ordem de 2 a 3 cm [DHANARAJ et al., s.d.; WEIMER, 1997].

O processo Acheson também pode ser utilizado para fabricação do carbeto de silício tipo β , porém a menores temperaturas. Consequentemente, mantendo-se a temperatura da reação entre 1500 – 1800 °C, é possível sintetizar o β -SiC utilizando-se a mesma reação no estado sólido do processo Acheson convencional, sendo este método caracterizado pela produção de grãos de β -SiC relativamente finos [SOMIYA, 1991].

2.2.1.1. Preparação da Matéria-Prima

A mistura utilizada na síntese do carbeto de silício deve possuir, estequiometricamente, a relação: $1,5 \times 10^5$ kg de SiO_2 e 9×10^4 kg de C para produzir 1×10^5 kg de SiC e $1,4 \times 10^5$ kg de CO [WEIMER, 1997], ou seja, 45 % de SiO_2 e 55 % de C [SEIDER et al., 1987]. Porém, na prática há três fatores que alteram a formulação dessa mistura. Primeiro, uma quantidade de carbono é perdida por oxidação ao ar e por umidade e, portanto, não pode ser levada em consideração para a reação de formação do SiC. Segundo, as matérias-primas utilizadas na mistura são normalmente coque de petróleo e areia, e não carbono e SiO_2 . Portanto, ajustes devem ser realizados na formulação para refletir as impurezas contidas nesses materiais. Terceiro, perda por poeira é inevitável tanto para a areia de SiO_2 quanto para o coque [WEIMER, 1997].

Como fonte de SiO_2 pode-se utilizar areia, quartzito ou quartzo cristalino. Somente o quartzo puro pode ser utilizado para produção de SiC verde claro. Se a mistura for utilizada para produção de SiC preto, é aceitável quantidades de 0,30 % de Fe e 0,50 % de Al. Porém, as quantidades de cálcio (CaO) e magnésia (MgO) devem ser limitadas em 0,25 % no total, pois quantidades adicionais geram uma zona de reação periférica de pequena espessura, que deve ser então descartada [WEIMER, 1997; SCHUBERT, 2005]. E, como observado por Abel (2009), como fonte de carbono pode-se utilizar grafite, negro de fumo, coque de petróleo, turfa ou carvão vegetal, que se mostraram todos adequados para a obtenção do carbeto de silício, porém o mais comum é o coque de petróleo, o produto final do processo de

refino de petróleo. O mesmo contém 10 - 14 % de matéria carbonácea volátil, 1 - 7 % de enxofre (valor diretamente proporcional à quantidade de enxofre presente no petróleo bruto), 0,5 - 3,0 % de cinza e umidade maior que 3 %. Com isso, a fração de carbono disponível para a formação do SiC está na faixa de 80 a 90 %. A quantidade de enxofre presente no coque é restringida, devido à sua queima ser ineficiente na superfície do forno, havendo, portanto, emissão de compostos de enxofre com odores desagradáveis. Alguns coques de petróleo contêm vanádio (V) e níquel (Ni), elementos estes que são destilados para a zona periférica de reação, à medida que o cilindro de SiC é formado. Já que há um custo de energia associado a esse processo de destilação, o uso de coques mais puros é preferível [WEIMER, 1997].

O tamanho de partícula de ambos os componentes deve estar entre 5 - 10 mm, para que haja uma boa reatividade; a distribuição de tamanho dessas partículas deve possuir uma faixa estreita contendo o mínimo de finos, para que a mistura final seja permeável aos gases produzidos durante o processo, que deve ter vazão da zona de reação e para que não haja perda por poeira, que pode ser maior que 2 - 4 % da quantidade total adquirida, particularmente, durante o armazenamento [CAHN et al., 1994; SCHUBERT, 2005; WEIMER, 1997].

A mistura destinada para os fornos é calculada para se obter uma razão específica de, normalmente, 1,70, sendo de grande importância a análise de cada matéria-prima, para as quantidades de SiO₂ e carbono livre. Porém, as plantas de operação reciclam grande quantidade das misturas utilizadas em outras fornadas, dificultando o processo de determinação da composição final. A quantidade de mistura reciclada para produção da mistura utilizada no forno pode variar de 40 a 70 %, sendo a quantidade final variável, dependendo do tamanho do forno e de sua potência, criando, portanto, problemas na composição da mistura final, pois a composição da mistura reciclada pode variar em um extenso range:

- C_{livre}: 15 - 30 %;
- SiO₂: 40 - 60 %;
- SiC: 10 - 30 %;
- Cinza: 1 - 5 % [WEIMER, 1997].

Essa variação na composição é composta por um problema de segregação. Mistura reciclada da região do topo do forno possui uma quantidade de carbono menor em comparação à mistura localizada abaixo do cilindro. Se a quantidade de carbono na mistura for baixa, haverá formação de Si metálico durante a síntese, resultando na concentração do

mesmo na superfície dos grãos, que podem ser posteriormente contaminados com uma camada de SiO_2 . Em uma condição extrema, o silício superaquecido pode fluir para a região dos eletrodos e gerar um curto circuito elétrico, diminuindo a resistência do forno e, conseqüentemente, o rendimento de produto formado. Reciprocamente, se a razão SiO_2/C na mistura for baixa, o SiC se formará em cristais longos e frágeis, que se quebram em partículas finas durante o processo de cominuição, reduzindo, então, o rendimento de grão grosso. Além disso, análises químicas deste material mostram alto índice de carbono livre. Dessa forma, uma mistura homogênea mostra-se tão importante quanto à formulação geral da mesma [WEIMER, 1997].

Agentes de porosidade, como serragem, bagaço e casca de arroz, são comumente incorporados à mistura para torná-la ainda mais permeável ao escape dos gases produzidos durante a síntese [SEIDER et al., 1987]. Adesivos líquidos, como lignina sulfonada, também podem ser utilizados para prevenção de aglomeração da mistura, que causaria decréscimo na porosidade aberta. Todos esses agentes de porosidade adicionados são materiais orgânicos que serão pirolisados, à medida que o cilindro de SiC se formar, na região da mistura circundante, produzindo gases, que carregarão o CO gerado na síntese do carbetto de silício para a superfície do forno, onde são queimados com oxigênio para uma combustão completa. O resultado é uma poluição do ar. Por essa razão muitas indústrias têm eliminado esses agentes de porosidade, controlando a quantidade de finos na mistura, principalmente na mistura reciclada, com no máximo 5 % de finos (297 μm) [WEIMER, 1997].

2.2.1.2. “Design” e Operação dos Fornos Acheson

Os fornos Acheson utilizam aquecimento por resistência elétrica para produção do SiC. Sua produtividade é, portanto, diretamente dependente do comprimento e da taxa de entrada de potência, fatores estes que podem traçar a evolução tecnológica do forno Acheson [WEIMER, 1997].

Plantas de fornos Acheson são convencionalmente projetadas em três unidades de três a cinco fornos por unidade. Nessa configuração, um forno dos três se encontra ligado e os outros da mesma unidade estão nos estágios de resfriamento, remoção do cilindro ou preparação de um novo forno. Esse processo requiere de 7 a 12 MWh/t de energia elétrica, em que somente 37 % é consumido para formação de SiC e os outros 63 % em perdas térmicas [CAHN et al., 1994; WEIMER, 1997].

A maioria dos fornos Acheson são montados como uma calha, com extremidades fixas e laterais móveis feitas de aço recobertas com tijolos refratários. Eletrodos de grafite estão situados nas extremidades do forno, conectados a barras de cobre que trazem a energia do transformador ou retificador para o forno. No início de uma corrida, as laterais móveis são posicionadas entre as extremidades, formando uma cavidade que é preenchida com a primeira camada de mistura até a altura dos eletrodos. Essa mistura é normalmente rica em SiO_2 , em comparação às misturas utilizadas nas regiões superiores do forno. Em seguida, o núcleo de grafite que constitui o caminho elétrico inicial é instalado. A razão entre a largura e espessura do núcleo de grafite determina a ovalidade do cilindro final. E, finalmente, o forno é preenchido com a mistura final, normalmente rica em carbono [CAHN et al., 1994; WEIMER, 1997].

Em um novo “*design*”, as extremidades fixas e as laterais móveis não são utilizadas. Ao invés, os eletrodos se estendem de um fornecimento elétrico abaixo do nível do solo [CAHN et al., 1994]. A mistura é empilhada acima desses eletrodos e além deles no formato de um ‘U’, com comprimento efetivo de 47,6 m. A mistura empilhada é mais alta que os fornos convencionais e as laterais adquirem uma angulação natural com a mistura. Normalmente, as dimensões desses fornos são 36,6 m de comprimento por 15,2 m de largura por 6,1 m de altura. O peso da mistura total para montagem deste forno é de 3×10^6 kg para produção de um cilindro final de 9×10^5 kg [WEIMER, 1997].

No “*start-up*” do forno Acheson, a energia elétrica a ser aplicada deve possuir uma elevada voltagem para desenvolver a maior potência de entrada possível, dando inicialmente alta resistência ao núcleo de grafite. O núcleo rapidamente é aquecido por efeito Joule, aquecendo a mistura adjacente a temperaturas superiores a 1850 K e a reação entre $\beta\text{-SiC}$ e CO se inicia. À medida que a mistura é aquecida, esses cristais de $\beta\text{-SiC}$ são transformados em cristais de $\alpha\text{-SiC}$ nas camadas mais internas [BALESTRA, 2009]. A camada de $\alpha\text{-SiC}$ é eletricamente contínua e, portanto, torna-se um caminho elétrico paralelo e uma excelente fonte de aquecimento Joule. À medida que o cilindro cresce e a seção transversal do caminho da corrente aumenta, a resistência total do forno diminui a uma taxa contínua. Já que grande parte do fornecimento de energia e do sistema de condução têm uma limitação de corrente, o nível de voltagem diminui durante a corrida de um forno, para prevenção de corrente excessiva. A estratégia de operação usual é manter constante a taxa de potência de entrada durante uma corrida do forno, de acordo com o “*design*” do fornecimento de energia e, ao final de uma corrida, a manter a uma potência de entrada predeterminada [SEIDER et al., 1987; WEIMER, 1997].

A superfície superior da mistura do forno gradualmente afunda ao longo da corrida, pois o cilindro que se forma é mais denso que a mistura original e, também, devido a uma considerável perda de peso pela saída do CO do sistema. Portanto, ao final da corrida o forno diminui seu tamanho. Apesar da diminuição de seu tamanho, o resfriamento do forno de acordo com a literatura se estende, variavelmente, por vários dias. Uma forma de acelerar esse processo é utilizar sprays de água, que também servem para diminuir o nível de poeira, porém cria o inconveniente de uma planta lamacenta [WEIMER, 1997].

Após o resfriamento do sistema, há a retirada da mistura do topo e das laterais do forno e, posteriormente, a metade superior do cilindro é removida em grandes fragmentos, depois de terem sido quebrados por garras hidráulicas. Seguido da retirada do núcleo de grafite e da metade inferior do cilindro, também em grandes fragmentos. O material não reagido do topo e das laterais retorna à reação em uma nova fornada, assim como o grafite utilizado no núcleo. Os blocos de carvão de silício formados são então quebrados, separados em diferentes qualidades e cominuídos [CAHN et al., 1994; WEIMER, 1997].

2.2.1.3. Separação, Cominuição e Classificação do SiC após Síntese

Os grandes fragmentos do cilindro removidos do forno não são homogêneos. Pó de grafite pode se aderir às superfícies internas. Além disso, a camada interna de α -SiC pode se contaminar com Si e C, apesar deste ser o produto mais puro. Elementos contaminantes que estão presentes na areia e no coque, como Fe, Al, Ca e V, são reduzidos para sua forma elementar pela alta razão de CO/CO₂, que prevalece na região central do cilindro. Além do mais, esses elementos possuem uma significativa pressão de vapor na temperatura média predominante, de 2300 K. Esses elementos sofrem então convecção radial para regiões mais externas, junto ao fluxo dos subprodutos do SiC. Estes se condensam na menor temperatura da camada de reação, onde β -SiC está sendo formado ou na camada adjacente da mistura. A localização e, caracteristicamente, a diferença de cor e textura dessa região resultam na crosta [WEIMER, 1997]. Dessa forma, a crosta é removida dos fragmentos do cilindro e descartada, pois pode conter até 10 % de metais óxidos, principalmente de Fe, Ca, Al e V [WEIMER, 1997].

A maior aplicação do SiC está na parte externa do cilindro de SiC. Este material é caracterizado como semi-cristalino, conhecido como *ferrocarbo* ou SiC metalúrgico, uma fonte de Si e C para a indústria do aço. A mistura final deste produto contém em torno de 90 a 92 % de SiC. Já a parte mais interna do cilindro é composta por um material cristalizado,

utilizado para a indústria de abrasivos, cerâmicas estruturais, refratários, entre outras, em que o grau de pureza deve ser maior que 97 % de SiC. Portanto, este material deve passar pelo processo de cominuição e classificação para remoção de possíveis impurezas, provindas das etapas pelas quais o material é submetido [CAHN et al., 1994; BALESTRA, 2009; BÜCHEL et al., 2000; WEIMER, 1997].

A separação do material cristalino dos fragmentos do cilindro se caracteriza como um processo tipicamente manual, em que grandes blocos do cilindro de SiC são depositados em um local limpo, onde os trabalhadores utilizam martelos pneumáticos para retirada da camada mais externa, menos pura. Essa divisão é feita somente por método visual, separando o SiC em seus dois tipos: o metalúrgico (80 – 90 % de SiC) e o cristalino (> 97 % de SiC). Inevitavelmente, uma quantidade de material mais puro se perde para o menos puro, comprometendo a eficiência da planta. A separação do SiC verde utiliza a mesma técnica de separação, a única diferença está na menor espessura da camada mais externa, o que facilita sua remoção [SEIDER et al., 1987].

Seider et al. (1987) propuseram um método mecânico de eficiência maior que 95 %, para separação do SiC em duas qualidades, consistindo na mistura de pós magnéticos nos fragmentos cominuídos do cilindro inteiro. Os pós-magnéticos irão se concentrar nos poros e vazios que são mais predominantes na superfície das partículas provindas da região de reação de menor pureza. Inversamente, as partículas de α -SiC são lisas e densas, não permitindo a aderência do pó magnético. Então, os dois tipos de partículas podem ser facilmente separados por um intenso campo magnético.

No processo de cominuição, o “*design*” dos britadores afeta principalmente o formato das partículas. Com rolos é possível obter partículas com elevada razão de aspecto, adequadas para aplicação em alguns tipos de abrasivos e, britadores por impacto, produzem partículas “*blocky*”, que possuem alta densidade aparente. Similarmente, vários sistemas de peneiras são escolhidos por sua maior classificação ou por sua capacidade de separação em pequenas faixas [WEIMER, 1997]. Dependendo da aplicação final, o produto final pode ser tratado magneticamente para remoção de partículas metálicas, principalmente Fe, provindas dos equipamentos de cominuição, lavadas para remoção de grafite aderido e tratado com ácido para remoção de Si da superfície das partículas. Flotação em espuma pode ser utilizada para recuperação do SiC, após tratamento úmido [BALESTRA, 2009; BÜCHEL et al., 2000; SEIDER et al., 1987].

Pós de SiC podem ser manufaturados pela poeira do coletor de finos, por moagem a bolas de frações grosseiras ou por moagem de atrito. Sua separação em fração de tamanho de

partículas pode ser realizada por elutriação ou sedimentação. Já pós para aplicação em cerâmicas estruturais, normalmente, passam pelos tratamentos com ácido fluorídrico (HF) ou com gases redutores para remoção de óxidos da superfície das partículas [WEIMER, 1997]. O produto final após estes processos de cominuição, separação e tratamentos magnéticos e químicos, apresenta-se com alta qualidade e tamanho de partículas homogêneo de 5 μm , adequados para diferentes aplicações, como para abrasivos e cerâmicas refratárias [BALESTRA, 2009; BÜCHEL et al., 2000], desde que formados a temperaturas superiores a 1950 °C, na qual há formação do SiC tipo α , que possui cristais na forma hexagonal e maiores, portanto, mais adequados a essas aplicações, quando se compara ao tipo β , que se forma a menores temperaturas, possuindo cristais menores [SEIDER et al., 1987].

2.3. Efeito das Impurezas na Síntese do SiC

O carbetto de silício é incolor e transparente [WERHEIT; SCHWETZ, 2004]. Entretanto, não se consegue produzir SiC com esse grau de pureza em escala industrial, pois nitrogênio contido no ar é solúvel no carbetto, fazendo com que os cristais assumam uma coloração verde. Adições de alumínio (Al) na estrutura resultam em uma coloração azulada, se tornando preta em maiores concentrações. A solubilidade máxima de Al na rede do carbetto de silício é de 2,0 %, de acordo com Weimer (1997). Solução de boro (B) forma cristais marrons, chegando a cor preta para quantidades maiores que 0,2 %, sendo sua solubilidade máxima de aproximadamente 0,5 % [WEIMER, 1997]. A Tabela 7 mostra as diferentes colorações assumidas pelo SiC com a incorporação de impurezas [LINDSTAD, 2002]. Ferro (Fe) é comumente encontrado como impureza na matéria-prima SiO_2 , sendo capaz de catalisar a síntese de formação do SiC, pois afeta a reação entre C e CO_2 . Porém não é solúvel na rede do SiC e é, ao invés, destilado para regiões mais externas, na zona de reação periférica [WEIMER, 1997].

Tabela 7 – Coloração assumida pelo SiC de acordo com o tipo de estrutura e impurezas incorporada

Tipo de SiC	Impureza	Coloração
α	-	Incolor
	N	Verde (6H), amarelo-laranja (4H,8H), laranja-amarelo (15R)
	Al	Azul-preto
	B	Marrom-preto
β	-	Amarelo
	N	Amarelo-verde

Fonte: Lindstad, 2002.

Adições de Al e B afetam a taxa de crescimento de grão e a estrutura dominante que é produzida. Carbetto de silício puro, aquecido a temperaturas superiores a 2100 °C, apresenta a estrutura 6H, apresentando na prática plaquetas com formato hexagonal. A adição de Al resulta na formação do politipo 4H, em detrimento do politipo 6H, como observado por Werheit e Schwetz (2004), na produção de monocristais de SiC verde e preto, pelo processo Acheson. A taxa de formação de α -SiC, partindo da estrutura β de baixa temperatura, também é melhorada com a adição de Al. A forma das partículas formadas tende a se manter hexagonal à medida que Al é dissolvido na rede, porém o crescimento na direção da espessura aumenta, em detrimento do crescimento no plano hexagonal. Essa é uma característica desejável para aplicações abrasivas, já que as partículas serão mecanicamente mais resistentes. Reciprocamente, ao B se dissolver na estrutura, o crescimento das partículas se torna favorável no plano hexagonal e o formato das partículas se torna fino e estendido, sendo este um formato menos resistente, portanto indesejável [WEIMER, 1997].

Seo e Koumoto (1996) estudaram o efeito da adição de B e Fe na formação de falhas na sequência de empilhamento e na morfologia das partículas formadas durante a reação de síntese do β -SiC por redução carbotérmica, partindo de pós de negro de fumo e SiO₂. O estudo foi realizado pela adição de B (0 – 8 % mol.) e Fe (0 – 4 % mol.) na mistura inicial, que foi aquecida a 1420 °C, de 0 a 30 minutos, sob uma atmosfera redutora de H₂, para síntese do β -SiC e, posteriormente, aquecida a 700 °C por 3 horas, ao ar, para eliminação do carbono presente em excesso, por oxidação. Os resultados mostraram que a adição de B diminui as falhas na sequência de empilhamento e nos parâmetros de rede e, também, por diminuir a

difusão superficial das partículas, afetam a morfologia das partículas formadas, que sem adição de boro, se caracteriza como uma mistura de partículas esféricas e “*whiskers*”. Porém, ao se adicionar 3 % p. de B, as partículas são compostas, principalmente, por partículas esféricas. Assim como a adição de B, a adição de Fe também diminui a densidade de falhas da sequência de empilhamento, pois o mesmo reage com o Si, formando fases que, na temperatura de síntese, são líquidas, favorecendo a formação de SiC pelo mecanismo de dissolução/precipitação no líquido e, conseqüentemente, o crescimento isotrópico dos “*whiskers*”.

Além da observação da influência das impurezas na estrutura e coloração do produto formado pelo processo Acheson, Werheit e Schwetz (2004) também observaram uma grande quantidade de inclusões formadas, como carbono não reagido e silicatos de metais, na produção do carbetos de silício preto, em que a matéria-prima inicial utilizada consistiu em uma mistura de material novo com uma mistura circulante, ou seja, que já havia sido utilizada em outras fornadas. O mesmo foi observado por Lindstad (2002), que em paralelo ao estudo da recristalização, durante a síntese do SiC, analisou o comportamento das impurezas no processo Acheson, para diferentes matérias-primas iniciais, variando os teores de α -SiC, β -SiC, SiO₂ e C adicionados, realizando análises químicas, DRX e MEV no SiC formado, em função da temperatura/região em que se encontra no processo. Um exemplo dos teores de impurezas encontrados em um dos experimentos realizados está apresentado na Tabela 8, podendo-se concluir que à medida que a temperatura diminui, a quantidade de impurezas presente aumenta, sendo encontradas, basicamente, na forma de partículas metálicas ou carbetos distribuídos na matriz de SiC, com exceção do Al, que se encontra em solução sólida com o SiC, substituindo os átomos de Si na rede cristalina. O autor também realizou simulações termodinâmicas para estudar o comportamento dessas impurezas, que foram de encontro com as análises experimentais.

Tabela 8 – Análise química das amostras, carga inicial de 57,6 %p. β -SiC, C e SiO₂, para os elementos presentes, exceto C e Si. Quantidades de silício foram analisadas e de SiC calculadas a partir de: %SiC=%Si*1,43

Elementos (ppm) *	Carga Inicial	Temperatura (°C)			
		1770	1840	1900	2600
TiO ₂	161	-	-	206	143
Al ₂ O ₃	436	-	-	1166	973
Fe ₂ O ₃	565	2716	429	48	61
CaO	452	1100	140	<34	<34
MgO	<81	-	-	<68	<68
K ₂ O	73	-	-	151	54
Na ₂ O	<242	-	-	<206	<204
Cr ₂ O ₃	<40	-	-	<34	<34
NiO	105	-	-	<34	<34
V ₂ O ₅	363	-	-	494	231
SiC	-	94,2%	95,9%	-	-

* Análises em componentes óxidos.

Fonte: Adaptado de Lindstad, 2002.

Apesar dos estudos apresentados sobre a influência das impurezas na síntese, há uma grande deficiência na literatura quanto ao estudo do comportamento das mesmas durante o processo de síntese do SiC pelo processo Acheson, fazendo-se, portanto, necessário esse estudo que correlacionasse as diferentes matérias-primas com as suas características durante e após o processo de síntese.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostragem

Para avaliação da influência das impurezas contidas nas matérias-primas nas propriedades do SiC, sintetizado pelo processo Acheson, foi realizada amostragem das matérias-primas, das misturas utilizadas na zona de reação dos fornos e do SiC após síntese – nos dois principais produtos obtidos industrialmente, denominados “verde” e “preto”, produzidos no período de maio/2013 a agosto/2013.

O plano de amostragem foi estabelecido em parceria com a Saint-Gobain – Materiais Cerâmicos, localizada na cidade de Barbacena – MG. Dessa forma, a amostragem realizada levou em consideração as interferências na área, assim como as peculiaridades de cada produto.

Uma avaliação prévia das matérias-primas, ou seja, antes da realização das misturas, se fez necessária para estabelecer uma base de referência. A amostragem foi realizada antes e após o processo de síntese, sendo a primeira realizada durante a montagem dos fornos e a segunda durante a desmontagem dos fornos e separação do SiC formado.

3.1.1. Plano de Amostragem

3.1.1.1. Amostragem Matérias-Primas

Para produção dos SiC “preto” ou “verde”, as matérias-primas utilizadas se diferenciam apenas no tipo de areia, utilizando-se o mesmo coque de petróleo para produção dos dois produtos. Para produção do SiC “verde” a areia utilizada possui menor porcentagem de impurezas, enquanto que para a produção do SiC “preto”, o teor de impurezas presentes é maior.

As areias e o coque por se apresentarem na forma de granulados, com diâmetro menor que 6 mm e serem armazenados na forma de pilhas, foram amostrados de acordo com a norma ABNT NBR 10007, que define três regiões (topo, meio e base) a serem amostradas, sendo quatro alíquotas equidistantes, com uma penetração oblíqua do amostrador nos montes ou pilhas, como mostra a Figura 14.

Figura 14 - Pontos de retirada de amostras de montes ou pilhas

Fonte: Associação brasileira de normas técnicas, 2004.

3.1.1.1.1. Amostrador de Grãos

O amostrador de grãos utilizado, Figura 15, possui chanfros para entrada no material granulado e uma ponteira aberta em ângulo de 30° , que permite a introdução do amostrador na massa amostrada. Sua fabricação foi realizada na oficina mecânica da Saint-Gobain – Materiais Cerâmicos, unidade de Barbacena, tendo como referência a norma ANBT NBR 10007 [ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004].

Figura 15- Amostrador de grãos

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.1.2. Amostragem Misturas

As amostragens foram realizadas nas zonas de reação em dois grupos de fornos, onde cada grupo foi constituído por três fornos, sendo um grupo para produção do SiC “verde” e o outro para produção do SiC “preto”, totalizando, portanto, seis fornos amostrados. A Figura 16 ilustra a seção transversal de um forno Acheson, definindo a região da zona de reação.

Figura 16 – Vista esquemática da seção transversal do forno Acheson

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os fornos possuem formato em “U”, sendo que as regiões verticais amostradas foram no centro do perfil em “U”, Figura 17, em elevações acima e abaixo do núcleo de grafite, como mostra a Figura 16. Foram coletadas três amostras simples de cada região, compondo, portanto, no total de cada forno, três amostras compostas (soma de alíquotas individuais do material a ser estudado, obtidas em pontos diferentes – estas alíquotas foram misturadas e quarteadas, em um divisor carrossel com alimentador magnético, de forma a se obter uma amostra homogênea). Os pontos de amostragem estão esquematicamente representados na Figura 18.

Figura 17 – Pontos de amostragem no forno Acheson, representados por X

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 – Pontos de amostragem na zona de reação: (a) abaixo do núcleo de grafite; (b) acima do núcleo de grafite

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.1.3. Amostragem Após Síntese

Após o processo de síntese, o volume de material dos fornos diminuiu, tendo em vista a perda de voláteis e a maior compactação do SiC formado, como mostrado esquematicamente pela Figura 19. A amostragem foi realizada durante a desmontagem dos fornos, nas mesmas regiões onde as misturas foram previamente amostradas na zona de reação, tanto acima como abaixo do núcleo de grafite, como representado pela Figura 20.

Figura 19 – Representação esquemática do forno Acheson antes e após a síntese do SiC

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 – Região em que o SiC formado foi separado para retirada das amostras

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a separação da copa e fundo dos pontos de amostragem da Figura 17, os mesmos foram, de acordo com o produto formado, separados em diferentes distâncias em relação ao núcleo do cilindro, ou seja, de como o produto se formou, já que o tamanho do cilindro de SiC é variável para cada região do forno, e das regiões em que, visualmente, há concentração de impurezas, já que o SiC, dependendo da impureza, assume diferentes colorações. As regiões predefinidas para a amostragem de copa e fundo - ilustradas esquematicamente na Figura 21 - foram:

- Crosta – 1 amostra;
- SiC semicristalino – 1 amostra;
- Região de transição entre SiC semicristalino e cristalino – 1 amostra;

- SiC cristalino (região intermediária e região mais próxima ao núcleo do cilindro) – 2 a 3 amostras, dependendo do tamanho do cilindro amostrado, tamanho este variável para cada região/forno amostrado (Figura 17 e Figura 20).

Figura 21 – Regiões predefinidas em que as amostras foram retiradas tanto para copa quanto para fundo

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras foram denominadas de acordo com a nomenclatura industrial. Tem-se, como exemplo F10P60_COPA_CV_AM1, onde o significado de cada caractere está representado a seguir:

- “F” – Forno;
- “10” – Número do forno;
- “P” – Tipo de forno, neste caso Preto, quando “V”: Verde;
- “60” – Número da corrida;
- “COPA”/“FUNDO” – Região da amostragem (Figura 20);
- “CV”/ “LE”/ “LD” – Região da amostragem: curva, lado esquerdo, lado direito, respectivamente (Figura 17);
- “AM1”/ “AM2”/ “AM3”/ “AM4”/ “AM5” - Região da amostragem: Amostra 1, 2, 3, 4, 5, respectivamente (Figura 21).

3.2. Caracterização Físico-Química do Material

A etapa seguinte à realização das amostragens consistiu na caracterização mineralógica das matérias-primas para os diferentes tipos de SiC, com o intuito de estabelecer uma base de referência para posteriores comparações entre o material de partida, as misturas e

o SiC sintetizado. Posteriormente, realizou-se a caracterização mineralógica das misturas utilizadas para a síntese do carbetto de silício, ou seja, as misturas presentes na zona de reação do forno Acheson e do SiC após síntese.

3.2.1. Análise Química Elementar por Fluorescência de Raios X

Com as amostras pulverizadas ($< 45 \mu\text{m}$) foram prensadas pastilhas contendo 8 g de amostra e 2 g de aglomerante, devidamente homogeneizada. A fim de conferir maior resistência mecânica às pastilhas, foi criada uma cama de 2 mm de altura com ácido bórico para receber a mistura (amostra + aglomerante). A prensagem foi realizada em uma prensa de bancada, marca SPEX, a 117 MPa.

Foram realizadas análises semiquantitativas, com varreduras dos elementos com números atômicos do flúor ao urânio, em equipamento modelo Axios mAX, marca PANalytical, alocado na EEL-USP, utilizando o software de análise Super Q.

3.2.2. Análise de Fases Mineralógicas por Difractometria de Raios X

Para a identificação das fases presentes, antes e após a síntese do SiC, foi realizada a análise por Difractometria de Raios X, na qual utilizou-se aproximadamente 1 g de amostra previamente pulverizada, com granulometria $< 45 \mu\text{m}$. É importante salientar que o pó utilizado para essa análise partiu da amostra pulverizada, que também deu origem às pastilhas para análise por Fluorescência de Raios X.

Os experimentos foram realizados em um equipamento EMPYREAN, marca PANalytical, alocado na EEL-USP com as seguintes condições: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; intervalo angular de varredura de 15 a 90° ; passo angular de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 30s por ponto. As análises foram realizadas a temperatura ambiente, sob radiação Cu-K α , com monocromador de níquel e detector PIXcel 3D.

3.2.3. Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma das alíquotas da Figura 30 teve novamente seu tamanho diminuído (manualmente) para as análises microestruturais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com tamanho de aproximadamente (40x30x30 mm). As amostras foram retiradas

com um espaçamento de 50 mm, entre as amostras 1 e 2, e de 100 mm entre as restantes. A Figura 22 ilustra as amostras utilizadas para as análises do forno F11P57_COPA_LD.

Figura 22 – Amostras para análise de MEV - F11P57_COPA_LD

Fonte: Elaborado pelo autor.

As microestruturas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura TM 3000, marca Hitachi, alocado na EEL-USP. Este equipamento utiliza um filamento de tungstênio convencional e tensão de aceleração entre 5 e 15 keV. Para as análises foi utilizada uma tensão de aceleração de 15 keV. Foi utilizado um acessório ao MEV, *Energy Dispersive X-Ray Detector* (EDS) para determinação dos elementos químicos presentes nas regiões desejadas, da marca Oxford, modelo SwiftED 3000.

3.2.4. Análise Térmica por Termogravimetria (TG) associada à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram realizadas análises simultâneas de Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC) para amostras de SiC cristalino no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em um equipamento marca NETZSCH, modelo STA 449 F3A Jupiter® com o *software* de captação de dados Proteus, versão 6.1. Os ensaios foram realizados ao ar (80/20), a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min, na faixa de temperatura de 25 a 1200 °C, com um fluxo de ar de 50 ml/min, em cadinho de platina. As amostras utilizadas são as mesmas utilizadas para as análises de DRX e FRX, na forma de pó <45 µm.

3.2.5. Análise de Massa Específica Real (MER) por Picnometria de Hélio

Foram realizadas análises por Picnometria de Hélio para determinação de Massa Específica Real (MER) em amostras de SiC, sem e com contaminação (principalmente cristobalita- α), para os fornos “verdes” e “pretos”. As análises foram conduzidas no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em um Picnômetro Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e, utilizando-se como gás Hélio 5.0.

As amostras foram aquecidas 1h em estufa (110°C) e resfriadas 30 min em dessecador para eliminar umidade. Para minimizar erros, os experimentos seguiram ordem aleatória. A temperatura de análise foi 22 °C e as amostras utilizadas são as mesmas utilizadas para as análises de DRX e FRX, na forma de pó <45 µm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostragem Realizada Após Síntese

Para a retirada das amostras após o processo de síntese, seguiu-se o plano de amostragem descrito no item 3.1.1, tendo como resultado pedras de SiC, tanto da copa quanto do fundo para região (Figura 17) e forno amostrado. A documentação fotográfica das amostras primárias de cada um dos fornos amostrados está apresentada da Figura 23 à Figura 28.

Figura 23 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F1V55

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F1V56

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F3V58

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F10P60

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F11P57

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 – Amostragem SiC após síntese: Pedras inteiras - F11P58

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a retirada das amostras primárias (pedras) de SiC, as mesmas tiveram que passar por um processo de resfriamento ao ar livre, durante 24 horas, para posterior retirada das alíquotas nas diferentes regiões apresentadas na Figura 21. Após resfriamento, as pedras foram fragmentadas, utilizando um rompedor pneumático, a fim de retirar as alíquotas de SiC em diferentes distâncias do núcleo de grafite. A título de ilustração, a Figura 29 mostra a documentação fotográfica do resultado deste processo para uma amostra do forno F11P57 na região do fundo (F11P57_FUNDO_LE).

Figura 29 – Amostragem SiC após síntese: Após rompedor - F11P57_FUNDO_LE

Fonte: Elaborado pelo autor.

Seguindo o processo de retirada das amostras, a próxima etapa constituiu em subdividir, manualmente, com a ajuda de um martelo de corte, as pedras retiradas pelo Rompedor, em três alíquotas de tamanhos menores, como mostrado na Figura 30, da mesma amostra mostrada na Figura 29. As alíquotas foram separadas em três grupos: Análises Químicas, Caracterizações Físicas e Testemunho.

Figura 30 – Amostragem SiC após síntese: Amostras - F11P57_FUNDO_LE

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a alíquota destinada à análise química (Figura 31), as amostras seguiram para o processo de cominuição, onde a primeira etapa consistiu na britagem em um britador de mandíbulas, seguido da pulverização em moinho de panela de alta energia, disponível na Saint-Gobain – Materiais Cerâmicos, unidade Barbacena, marca AMEF (60 g por um tempo médio de 120 s, dependendo da matéria-prima que deu origem ao SiC) e, posteriormente, em um moinho de bolas de alta energia disponível na EEL-USP, marca SPEX (20 g por 20 minutos). A classificação dos grãos foi realizada por peneiramento, até obter-se uma granulometria menor que 325# ($< 45 \mu\text{m}$).

Figura 31 – Amostras cominuídas - F11P57_FUNDO_LE

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. Caracterização Físico-Química do Material

4.2.1. Análise Química Elementar por Fluorescência de Raios X

4.2.1.1. Matéria-Prima

Os resultados das matérias-primas podem ser observados na Tabela 9. Tem-se que as principais impurezas elementares presentes na Areia Saint-Gobain (SG) são Al, K e Fe, enquanto que na Areia Jundu os teores destes elementos estão em valores bem reduzidos. Já para ambos os coques analisados, as principais impurezas presentes são S, Ca e Fe, sendo que o percentual dos elementos comuns, para os dois tipos é maior para o Coque REDUC.

Tabela 9 – Análise química elementar das matérias-primas. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

Material	MATÉRIA PRIMA											
	Área Jundu			Área SG			Coque REVAP			Coque REDUC		
Elemento (%)	Base	Meia Altura	Topo	Base	Meia Altura	Topo	Base	Meia Altura	Topo	Base	Meia Altura	Topo
Na	-	-	-	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01
Mg	-	-	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.02	0.02
Al	0.02	0.02	0.02	0.29	0.32	0.3	0.02	0.03	0.03	0.2	0.36	0.29
Si	37.79	37.6	37.83	36.43	37.52	37.19	0.33	0.35	0.2	2.57	3.92	3.47
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01
S	0.01	0.02	-	-	-	-	3.37	3.44	3.31	4.06	3.97	4.03
Cl	-	0.01	-	-	0.02	-	-	-	0.09	-	-	-
K	0.02	0.01	0.01	0.1	0.12	0.1	0.04	0.03	0.06	0.12	0.27	0.18
Ca	0.02	0.02	0.01	-	0.01	0.01	0.57	0.38	0.37	2.28	2.49	2.73
Ti	0.01	0.02	-	0.05	0.05	0.04	-	-	-	0.04	0.07	0.06
V	-	-	-	-	-	-	0.3	0.31	0.31	0.21	0.18	0.19
Mn	-	-	-	-	-	-	0.09	0.14	0.05	0.2	0.22	0.38
Fe	0.04	0.04	0.02	0.19	0.21	0.2	0.26	0.22	0.22	0.79	1.21	0.91
Ni	-	-	-	-	-	-	0.38	0.34	0.38	0.26	0.23	0.22
Zn	-	-	-	-	-	-	0.02	-	0.02	0.04	0.02	0.02
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.03
Zr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-
Total	37.91	37.74	37.91	37.09	38.27	37.89	5.41	5.25	5.07	10.83	13.04	12.55
Elementos Leves (C, O)	62.09	62.26	62.09	62.91	61.73	62.11	94.59	94.75	94.93	89.17	86.96	87.45

4.2.1.2. Fornos Verdes

Para as amostras antes da síntese do SiC (misturas), que partiram de matérias-primas mais puras (fornos “verdes”), os resultados estão apresentados da Tabela 10 à Tabela 12, e para as amostras após o processo de síntese do SiC para estes fornos, estão apresentados da Figura 32 à Figura 35 e da Tabela 23 à Tabela 31 - Apêndice 1, Item A.

Tabela 10 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F1V55. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F1V55	Mistura (Areia + Coque)					
Elemento (%)	Lado Esquerdo		Curva		Lado Direito	
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Na	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.01
Mg	-	-	-	-	0.01	-
Al	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.07
Si	24.73	26.76	25.63	24.29	25.19	24.93
S	1.30	1.35	1.50	1.60	1.33	1.53
Cl	-	-	0.02	-	-	-
K	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05
Ca	0.26	0.54	0.22	0.23	0.52	0.26
Ti	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
V	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
Mn	0.08	0.04	0.04	0.07	0.04	0.05
Fe	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08
Ni	-	-	-	-	0.03	0.04
Zn	-	-	-	0.01	-	0.01
Sr	-	0.01	-	0.01	0.01	0.03
Zr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-
Total	26.62	28.94	27.65	26.43	27.37	27.09
Elementos Leves (C, O)	73.38	71.06	72.35	73.57	72.63	72.91

Tabela 11 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F1V56. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).

F1V56	Mistura (Areia + Coque)					
Elemento (%)	Lado Esquerdo		Curva		Lado Direito	
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Na	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Al	0.16	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06
Si	29.53	31.57	32.82	30.07	31.80	30.63
P	-	-	-	-	-	0.01
S	1.16	1.53	1.41	1.53	1.54	1.52
Cl	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03
K	0.12	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05
Ca	1.04	0.64	0.12	0.13	0.13	0.15
Ti	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
V	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Mn	0.61	0.05	0.04	0.06	0.05	0.06
Fe	0.10	0.10	0.07	0.08	0.09	0.07
Ni	0.03	0.03	-	0.03	0.03	0.03
Sr	0.02	0.01	-	-	-	-
Zr	-	0.01	0.01	0.01	-	0.01
Total	32.88	34.11	34.63	32.09	33.82	32.66
Elementos Leves (C, O)	67.12	65.89	65.37	67.91	66.18	67.34

Tabela 12 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) – F3V58. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes).

F3V58	Mistura (Areia + Coque)					
Elemento (%)	Lado Esquerdo		Curva		Lado Direito	
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Na	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01
Mg	-	0.01	0.01	0.01	-	0.01
Al	0.03	0.07	0.05	0.10	0.03	0.08
Si	26.53	25.53	25.00	23.45	26.67	31.46
S	1.40	1.71	1.53	1.39	1.28	1.39
Cl	0.02	-	0.02	-	-	0.03
K	0.03	0.05	0.04	0.10	0.03	0.05
Ca	0.12	0.23	0.17	1.74	0.09	0.25
Ti	0.01	0.01	0.01	0.02	-	-
V	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Mn	0.05	0.12	0.10	0.06	0.03	0.14
Fe	0.07	0.19	0.08	0.13	0.05	0.09
Ni	0.02	-	0.03	-	0.03	0.02
Sr	-	-	-	0.02	-	-
Zr	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.01
Total	28.34	27.97	27.09	27.07	28.25	33.57
Elementos Leves (C, O)	71.66	72.03	72.91	72.93	71.75	66.43

Pode-se observar com os resultados, que as principais impurezas presentes na mistura de areia com coque para os três fornos amostrados são o S e Ca, que provêm das impurezas presentes nos dois tipos de coque utilizados na mistura (REDUC e REVAP) - Tabela 9.

Os resultados obtidos para as principais impurezas encontradas para os fornos verdes amostrados após síntese (F1V55, F1V56 e F3V58) estão apresentados da Figura 32 à Figura 35. Observa-se que o comportamento das impurezas, assim como do teor de Si, se mantém o mesmo para os três fornos, ou seja, à medida que se aproxima do núcleo (amostra 1 para amostra 5) a tendência para o Al e Ca (Figura 32 e Figura 34) é de diminuição nos valores, assim como da dispersão, enquanto que o teor de Si é de aumento, com a tendência mantendo-se basicamente a mesma desde a crosta (amostra 1) até o núcleo (amostra 5), Figura 35. Já o Fe se mantém constante para todos os três fornos, Figura 33, isso porque o teor de Fe presente é muito baixo, o que favoreceu a sua reação com o Si em vez da sua percolação em direção à crosta (amostra 1), – fenômeno este que ocorre para o Al e para o Ca, já que suas pressões de vapor são maiores em relação ao Fe.

Figura 32- Percentual de Al no SiC após síntese – Fornos Verdes; (a) F1V55, (b) F1V56 e (c) F3V58

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - Percentual de Fe no SiC após síntese – Fornos Verdes; (a) F1V55, (b) F1V56 e (c) F3V58

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 - Percentual de Ca no SiC após síntese – Fornos Verdes; (a) F1V55, (b) F1V56 e (c) F3V58

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35 - Percentual de Si no SiC após síntese – Fornos Verdes; (a) F1V55, (b) F1V56 e (c) F3V58

4.2.1.3. Fornos Pretos

Para as amostras antes da síntese do SiC (misturas), que partiram de matérias-primas menos puras (fornos “pretos”), os resultados estão apresentados da Tabela 13 à Tabela 15, e para as amostras após o processo de síntese do SiC para estes fornos da Figura 36 à Figura 39 e da Tabela 32 à Tabela 40 – Apêndice 1, Item A.

Tabela 13 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F10P60. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F10P60	Mistura (Areia + Coque)					
Elemento (%)	Lado Esquerdo		Curva		Lado Direito	
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Na	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04
Mg	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03
Al	0.38	0.38	0.40	0.39	0.38	0.40
Si	35.40	34.82	36.50	36.41	35.20	36.84
P	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
S	1.45	1.60	1.58	1.44	1.44	1.51
Cl	-	-	-	-	0.02	0.02
K	0.29	0.28	0.26	0.28	0.28	0.27
Ca	0.21	0.28	0.23	0.27	0.23	0.24
Ti	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05
V	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
Mn	0.10	0.12	0.09	0.14	0.08	0.09
Fe	0.27	0.27	0.28	0.28	0.26	0.30
Ni	-	-	-	-	0.02	0.03
Cu	-	-	0.02	-	-	-
Zn	0.01	-	-	-	0.01	0.02
Zr	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
Total	38.27	37.93	39.51	39.39	38.09	39.91
Elementos Leves (C, O)	61.73	62.07	60.49	60.61	61.91	60.09

Tabela 14 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F11P57. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F11P57	Mistura (Areia + Coque)					
Elemento (%)	Lado Esquerdo		Curva		Lado Direito	
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Na	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
Mg	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
Al	0.29	0.30	0.30	0.28	0.28	0.31
Si	28.10	31.51	27.41	29.20	28.54	28.34
P	-	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
S	1.50	1.40	1.46	1.24	1.34	1.58
Cl	-	-	-	-	-	0.01
K	0.26	0.27	0.26	0.23	0.22	0.26
Ca	0.27	0.24	0.30	0.18	0.26	0.30
Ti	0.04	0.03	0.05	0.05	0.05	0.06
V	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03
Mn	0.11	0.13	0.11	0.09	0.12	0.11
Fe	0.29	0.28	0.33	0.27	0.28	0.32
Ni	-	0.03	-	0.02	0.03	0.03
Zn	-	0.02	0.02	0.01	-	0.02
Sr	-	-	-	-	-	0.01
Zr	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Total	30.97	34.31	30.36	31.66	31.21	31.46
Elementos Leves (C, O)	69.03	65.69	69.64	68.34	68.79	68.54

Tabela 15 – Análise química elementar da Mistura (Areia + Coque) - F11P58. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F11P58	Mistura (Areia + Coque)					
Elemento (%)	Lado Esquerdo		Curva		Lado Direito	
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Na	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
Mg	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02
Al	0.34	0.30	0.32	0.34	0.32	0.38
Si	29.05	29.26	28.70	27.93	29.82	27.68
P	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
S	1.33	1.26	1.47	1.61	1.37	1.55
K	0.29	0.25	0.32	0.31	0.27	0.27
Ca	0.23	0.49	0.30	0.24	0.26	0.29
Ti	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06
V	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Mn	0.11	0.08	0.17	0.12	0.16	0.16
Fe	0.31	0.28	0.44	0.28	0.28	0.40
Zn	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Zr	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
Total	31.82	32.08	31.91	30.99	32.65	30.91
Elementos Leves (C, O)	68.18	67.92	68.09	69.01	67.35	69.09

Pode-se observar com os resultados, que as principais impurezas presentes na mistura de areia com coque para os três fornos amostrados são o Al, S, K, Ca, Mn e Fe, todos basicamente na mesma faixa de valores. Essas impurezas provêm tanto da areia (Areia SG) quanto dos dois tipos de coque utilizados na mistura (REDUC e REVAP) - Tabela 9, sendo o Al, K e Fe da Areia SG, o K e Mn do Coque REDUC e o S, Ca e Fe dos dois tipos de coque.

As principais impurezas encontradas após a síntese do SiC para os fornos pretos amostrados (F10P60, F11P57 e F11P58) estão apresentadas da Figura 36 à Figura 39. Observa-se que, assim como para os fornos verdes, o comportamento das impurezas e do teor de Si se mantém o mesmo para os três fornos pretos, mantendo tanto a tendência dos resultados quanto a dispersão dos mesmos à medida que se aproxima do núcleo. Tem-se que as principais impurezas (Al, Fe e Ca), à medida que se aproxima do núcleo (amostra 1 para amostra 5), a tendência é diminuição brusca para os teores de Al e Ca, Figura 36 e Figura 38, e uma mais suave para o Fe, Figura 37, já que sua pressão de vapor é menor, tendo sua concentração melhor distribuída em toda a secção do cilindro de SiC produzido. O mesmo comportamento é observado para a dispersão dos valores, considerando as diferentes posições

e regiões amostradas, Figura 17 e Figura 20. Já o Si possui a tendência de aumento dos valores, desde a crosta (amostra 1) até o núcleo (amostra 5), Figura 39, ocorrendo variações mais significativas nas regiões mais afastadas do núcleo.

Figura 36 - Percentual de Al no SiC após síntese – Fornos Pretos; (a) F10P60, (b) F11P57 e (c) F11P58.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 - Percentual de Fe no SiC após síntese – Fornos Pretos; (a) F10P60, (b) F11P57 e (c) F11P58

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 - Percentual de Ca no SiC após síntese – Fornos Pretos; (a) F10P60, (b) F11P57 e (c) F11P58

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 - Percentual de Si no SiC após síntese – Fornos Pretos; (a) F10P60, (b) F11P57 e (c) F11P58

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2. Análise de Fases Mineralógicas por Difratometria de Raios X

A título de comparação serão apresentados os difratogramas da matéria-prima utilizada e das diferentes regiões amostradas, considerando a distância e posição em relação ao núcleo, Figura 21. A análise e refinamento dos parâmetros de rede dos difratogramas obtidos foram realizados com base no *software* PANalytical HighScore Plus, versão 3.0d (3.0.4), considerando os dados de cada composto encontrados na base de dados PDF2-03DB_cv disponível na EEL-USP.

Tendo em vista o grande volume de difratogramas obtidos e com o intuito de avaliar as semelhanças e diferenças entre as amostras de SiC e, também, entre as amostras de matéria-prima e das misturas utilizadas nos fornos, foi realizada a análise de ‘*cluster*’, uma ferramenta do *software* que separa os difratogramas em grupos, sendo que cada grupo é formado por difratogramas com espectros semelhantes. Segue as condições de análises aplicadas e seus respectivos resultados:

- Matéria-Prima: Análise das amostras por tipo de matéria-prima:
 - Para cada tipo de matéria-prima, Coque e Areia, o resultado mostra uma separação entre aquelas que provêm de fornecedores diferentes, resultado este que está de acordo com as análises químicas elementares realizadas, que mostram diferenças nas composições químicas para cada matéria-prima em função do fornecedor.
- Mistura: Agrupando as amostras por região (LD, LE, CV) e entre copa e fundo, separadas por forno:
 - Para cada forno observa-se certo grau de semelhança entre as amostras, porém para alguns fornos, principalmente os “verdes”, a não semelhança entre as amostras pode chegar a até 66,7%.
- Mistura: Agrupando as amostras por tipo de matéria-prima e copa e fundo:
 - Com a análise observa-se um resultado que afirma a condição anterior, porém mostrando um agrupamento entre amostras de fornos diferentes.
- SiC: Agrupando as amostras de 1 a 5, separadas por forno e entre copa e fundo:
 - Observa-se uma separação entre as amostras de SiC cristalino e de SiC semi-cristalino, com algumas amostras não agrupadas (‘*not clustered*’), com exceção do forno F3V58_FUNDO em que 50% das amostras são ‘*not clustered*’, mostrando portanto que neste, as amostras são todas diferentes umas das outras;
- SiC: Agrupando as amostras 3 a 5, separadas por forno e entre copa e fundo:

- Resultado semelhante à condição anterior;
- SiC: Análise das amostras 3, 4, e 5 separadamente e separadas por forno, mas agrupando copa e fundo:
 - Para cada forno há um determinado grau de semelhança entre copa e fundo, formando ‘*clusters*’ com amostras dessas duas regiões ou também se agrupando separadamente. Porém, para alguns fornos/amostras nenhum grupo se formou; e,
- SiC: Análise das amostras 3, 4 e 5 separadamente e separadas por tipo de matéria-prima (“verde” e “preto”), mas agrupando copa e fundo:
 - Em suma, os resultados apontam para uma não semelhança cristalográfica das amostras de mesma posição entre os diferentes fornos, que partem da mesma matéria-prima, tanto para os SiC “verdes” quanto para os “pretos”.

As análises de ‘*cluster*’ supracitadas estão apresentadas no Apêndice 2, item A. Para as misturas, a condição que mostrou os melhores resultados foi a segunda, pois afirma a primeira condição, adicionando as semelhanças que existem entre as amostras de diferentes fornos, que provêm do mesmo tipo de matéria-prima. Portanto, reduzindo a quantidade de amostras a serem indexadas, de 36 para 17. Já para as amostras de SiC, a primeira condição de análise foi a que mostrou os melhores resultados, isso porque separou, de uma forma geral, as amostras de SiC cristalino das de SiC semi-cristalino, reduzindo a quantidade de amostras a serem indexadas, de 252 para 86.

A eficácia dos agrupamentos para as matérias-primas, as misturas e o SiC pode ser observada no Apêndice 2, item B na Tabela 42, da Tabela 44 à Tabela 45 e da Tabela 47 à Tabela 58, respectivamente. Em que as fases presentes para as amostras de matéria-prima, mistura dos fornos “verdes” e “pretos” e amostras de SiC pertencentes a cada grupo de suas respectivas análises de *cluster* são as mesmas, assim como seus teores estão dentro de uma mesma faixa. Excepcionalmente, há uma amostra de mistura “verde” com presença de SiO₂ (cristobalita β), uma amostra de mistura “preta” com teor elevado de grafite e também variação entre as amostras nos tipos de SiC encontrados na mistura, e nas amostras de SiC, presença de algumas impurezas como Si e C, presentes nos dois tipos de fornos analisados (“verde” e “preto”), porém com baixos teores.

A seguir são apresentadas as análises mineralógicas e as análises quantitativas para as matérias-primas, Figura 40 à Figura 43; para as misturas dos fornos “verdes”, Figura 44 à Figura 46; para as misturas dos fornos “pretos”, Figura 47 e Figura 48; e para as amostras de SiC dos fornos “verdes”, que partem de uma matéria-prima mais pura, Figura 49 à Figura 67;

como para os fornos “pretos”, que partem de uma matéria-prima menos pura, Figura 68 à Figura 87. As análises quantitativas de fase foram realizadas utilizando o *software* PANalytical HighScore Plus, versão 3.0d (3.0.4), o qual faz uso da análise proposta por Rietveld. Para a análise quantitativa completa das matérias-primas e das misturas observar Tabela 42, Tabela 44 e Tabela 45 no Apêndice 2, Item B.

4.2.2.1. Matéria-Prima
4.2.2.1.1. Areia JUNDU

Figura 40 – Perfil dos difratogramas que representam a matéria-prima utilizada nos fornos “verdes”, Areia Jundu, e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.1.2. Areia SG

Figura 41 – Perfil dos difratogramas que representam a matéria-prima utilizada nos fornos “pretos”, Areia SG, e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.1.3. Coque REDUC

Figura 42 – Perfil dos difratogramas que representam um dos tipos de coque utilizados na mistura para a síntese de SiC: Coque REDUC, e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.1.4. Coque REVAP

Figura 43 – Perfil dos difratogramas que representam um dos tipos de coque utilizados na mistura para a síntese de SiC: Coque REVAP, e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos resultados apresentados, a fonte de SiO_2 na mistura, tanto para os fornos “verdes” (mais puros) – Areia Jundu -, quanto para os fornos “pretos” (menos puros) – Areia SG -, a principal fase encontrada é o polimorfo quartzo α , com parâmetros de rede: a (Å): 4,9148; b (Å): 4,9148; c (Å): 5,4062; α (°): 90,0000; β (°): 90,0000; e, γ (°): 120,0000. Assim como também o quartzo α com parâmetros de rede: a (Å): 4,9297; b (Å): 4,9297; c (Å): 5,4151; α (°): 90,0000; β (°): 90,0000; e, γ (°): 120,0000, em menor quantidade. Portanto, apesar das fases e dos teores encontrados para as duas diferentes fontes de SiO_2 na mistura terem sido basicamente as mesmas, elas se diferenciam pelos teores de impurezas presentes como Al, Fe e K, que são maiores para a Areia SG, como observado na análise química elementar (Tabela 9). Diferença esta que não pôde ser observada nas análises de difratometria de raios X, provavelmente devido ao limite de detecção da técnica, que necessita de um volume mínimo para detecção de fases.

Já como fonte de C na mistura, os coques analisados apresentaram como principal fase encontrada grafite romboédrico e grafite hexagonal. Porém, como será observado nas análises das misturas (Figura 44 à Figura 48), seus teores estão baixos para serem utilizados na síntese de SiC, com base no afirmado por Weimer e Seider et al. (1987). Dessa forma, conclue-se que os coques de petróleo utilizados têm como principal fase o carbono amorfo, que não é detectável por difratometria de raios X. Este tipo de coque, provindo de resíduos da destilação do refino do petróleo, possui uma alta capacidade de grafitização, iniciando este processo a temperaturas superiores a 1400 °C [KRUEGER, 2010]. Dentre os dois tipos de grafite encontrados, a estrutura mais estável é a hexagonal (α), em que o grafite romboédrico (β) se transforma em hexagonal a temperaturas superiores a 1025 °C, e a estrutura hexagonal se transforma em romboédrica por moagem. A entalpia de formação é de apenas 0,06 kJ/mol maior para o grafite romboédrico que para o hexagonal [KRUEGER, 2010]. Dessa forma, a presença de grafite romboédrico provém do processo de moagem das partículas de coque, para atingir o tamanho ideal para preparação da mistura que varia de 5 a 10 mm [WEIMER, 1997].

Dentre os dois tipos de coque analisados, aquele que apresentou fases de impurezas foi o coque REDUC, sendo elas CaSO_4 , CaCO_3 , assim como a presença de quartzo (α), provavelmente, proveniente da própria matéria-prima. Este resultado está de acordo com a análise química elementar, que mostra que o teor de Ca em comparação ao coque REVAP é aproximadamente 5,5 vezes maior no coque REDUC. Apesar da presença de S no composto encontrado no coque REDUC, no coque REVAP o S se encontra na fase elementar, não sendo evidenciada uma grande diferença nos teores da análise química elementar.

4.2.2.2. Misturas

4.2.2.2.1. Fornos “Verdes”

Figura 44 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “verdes” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “verdes” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “verdes” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.2.2. Fornos “Pretos”

Figura 47 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “pretos” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 – Perfil dos difratogramas que representam as misturas utilizadas nos fornos “pretos” e seus respectivos grupos (determinados pela análise de ‘cluster’)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apontam para uma semelhança entre as misturas dos fornos “verdes” e “pretos”, isso porque a principal fase encontrada para os dois tipos de mistura, independentemente do forno amostrado, foi o polimorfo quartzo α , com parâmetros de rede: a (Å): 4,9148; b (Å): 4,9148; c (Å): 5,4062; α (°): 90,0000; β (°): 90,0000; γ (°): 120,0000. Assim como também o quartzo α com parâmetros de rede: a (Å): 4,9297; b (Å): 4,9297; c (Å): 5,4151; α (°): 90,0000; β (°): 90,0000; γ (°): 120,0000, em menor quantidade. Sendo este resultado condizente com as principais fases encontradas nos dois tipos de matéria-prima, fontes de SiO₂.

Como fonte de carbono, as principais fases encontradas foram o grafite hexagonal e o grafite romboédrico, assim como para os dois tipos de coque utilizados para produção da mistura. Porém o teor de C, quando se compara ao teor de SiO₂ encontrado, está abaixo do ideal para a formulação de uma mistura para síntese de SiC, que de acordo com Seider et al. (1987) deve ser de 45% p. de SiO₂ e 55%p. de C. Dessa forma, conclui-se que o C disponível para a reação com SiO₂ é preferencialmente amorfo, não detectável pela técnica de difratometria de raios X, já que a % elementar encontrada nas análises químicas para os dois tipos de mistura é da ordem de 60 – 70% de C.

Para as misturas dos dois tipos de fornos, as principais impurezas encontradas são aquelas oriundas do processo de “queima” realizado em fornada anterior, considerando que as plantas de operação reciclam grande quantidade das misturas utilizadas em outras fornadas. De acordo com Weimer (1997), essa quantidade de mistura reciclada para montagem de um forno pode variar de 40 a 70%. As principais impurezas encontradas foram os polimorfos cristobalita- α (em todas as amostras) e a tridimita- α (em todas as amostras de mistura para fornos “pretos”). Sendo que a cristobalita- α se forma pelo resfriamento rápido da cristobalita- β , de temperaturas maiores que 1470 °C (temperatura de transformação da tridimita- β para cristobalita- β) até 200 - 270 °C (temperatura de transformação de cristobalita β - α) [KINGERY et al., 1975]; e a tridimita- α se forma pelo processo de resfriamento rápido da tridimita- β (que é estável entre 867 e 1470 °C [KINGERY et al., 1975]) - em que a tridimita- β se transforma em tridimita média a 160 °C, e esta se transforma em tridimita- α a 105 °C [KINGERY et al., 1975].

Além dos polimorfos da sílica, encontrados nos dois tipos de mistura, também se pode observar a presença dos principais politipos de SiC: 3C, 6H e 4H. Sendo que para os fornos “verdes”, o principal foi o β -SiC (3C), e para os fornos “pretos” o α -SiC, nos politipos 6H e 4H, que podem ser oriundos tanto do processo de queima de fornadas anteriores, quanto por contaminação durante o processo de desmontagem dos fornos.

4.2.2.3. SiC
4.2.2.3.1. F1V55

Figura 49 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V55_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V55_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51 – Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:

F1V55_COPA

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 52 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V55_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V55_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 54 – Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:
F1V55_FUNDO

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.3.2. F1V56

Figura 55 - Perfil dos difratogramas que representam o fomo F1V56_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V56_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:
F1V56_COPA

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V56_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 59 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F1V56_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 60 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:
F1V56_FUNDO

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.3.3. F3V58

Figura 61 - Perfil dos difratogramas que representam o fono F3V58_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 62 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F3V58_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 63 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:

F3V58_COPA

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 64 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F3V58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 65 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F3V58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 66 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F3V58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 67 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:
F3V58_FUNDO

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados mostram que a principal fase presente nas amostras dos fornos “verdes” analisados é o α -SiC no politipo 6H, tanto para a copa quanto para o fundo. Porém para as regiões onde a temperatura é menor durante o processo de síntese, ou seja, nas regiões mais distantes do núcleo (Am.1 e Am.2), as principais fases encontradas são o β -SiC (3C) e o α -SiC no politipo 4H. Essas principais fases encontradas para cada região estão condizentes com a Figura 4 e Figura 5, onde a estrutura 6H é estável na faixa de temperatura entre 2200 e 2600 °C, a 4H em temperaturas na ordem de 2000 °C e a estrutura 3C se forma a temperaturas mais baixas (< 1600 °C para pressão atmosférica de 1 atm) [SOMIYA, 1991; IZHEVSKYI et al., 2000]. Como observado por Weimer (1997), Werheit e Schwetz (2004), a presença de Al na rede cristalina do SiC tende a formar a fase 4H em detrimento do politipo 6H. Porém, apesar dos valores obtidos por análise química elementar mostrarem um maior valor deste elemento para as amostras mais distantes do núcleo (Am.1 e Am.2), observa-se uma variação das fases presentes nessa região entre 3C e 4H, mesmo tendo-se valores elevados de Al, onde foi encontrada em maior quantidade a fase 3C. Esses altos teores de Al nessas regiões podem ser explicados pela presença de inclusões nos grãos ou nos contornos de grãos de SiC, como pode ser observado nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o forno F1V55, apresentadas no Apêndice 3, item B.1. Ou seja, os átomos de Al não estão presentes em grande quantidade na rede cristalina do SiC e sim como inclusões, não estabilizando preferencialmente a estrutura 4H.

As principais impurezas presentes são o Si, o C não reagido e o polimorfo cristobalita- α . De acordo com Lindstad (2002), a presença de Si e C não reagido indicam que naquela região houve um excesso de SiO_2 e/ou a presença de partículas de carbono inacessíveis, ou seja, encapsuladas pelo SiC formado previamente, resultando no consumo do SiC formado para formação de Si, e/ou pela contaminação com o núcleo durante o processo de amostragem (grafite) e/ou pelos três mecanismos descritos pelo autor: sublimação do SiC em Si(g), SiC_2 (g) e Si_2C (g), decomposição do SiC em $\text{C}_{(s)}$ e $\text{Si}_{(l)}$ com 9 %p. de C e volatilização química, que podem expandir o núcleo de grafite.

Já a presença de SiO_2 (cristobalita- α) ocorre principalmente para as regiões mais distantes do núcleo (Am.1 e Am.2) e para a região F1V56_COPA_CV. A formação da cristobalita- α provém do resfriamento rápido da cristobalita- β , que se forma a temperaturas superiores a 1470 °C, até a faixa de 200 a 270 °C, onde há a transição de fase para a cristobalita- α [KINGERY et al., 1975]. Portanto, para a formação da cristobalita- α , o SiC foi retirado do forno a temperaturas superiores a 1470 °C, o que resultou em sua oxidação (que ocorre a temperaturas maiores que 850 °C [SOMIYA, 1991]) formando a fase cristobalita- β , e

posteriormente sofreu um resfriamento rápido, que ao atingir a temperatura de transição entre cristobalita $\beta - \alpha$ (200 – 270 °C [KINGERY et al., 1975]), forma a fase presente nos difratogramas – cristobalita- α . Portanto, a presença preferencial de cristobalita- α nas regiões mais distantes do núcleo ocorre devido à exposição ao ar, durante o processo de desmontagem dos fornos, sofrendo oxidação e posterior resfriamento rápido, formando o polimorfo cristobalita- α . E a presença desta fase na região F1V56_COPA_CV mostra que o SiC foi exposto ao ar em temperatura superior a 1470 °C, sofrendo um resfriamento rápido, para formação da fase encontrada nos difratogramas – cristobalita- α .

Além dessas impurezas encontradas nos três fornos “verdes” amostrados, a região mais distante do núcleo (Am.1), para algumas das regiões amostradas, apresentaram outras fases: F1V55 apresentou a fase CaSi_2 para a amostra F1V55_COPA_LD; F1V56 a fase CaSiO_3 para a amostra F1V56_COPA_CV; e, F3V58 as fases $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortita) e CaSi_2 para a amostra F3V58_COPA_CV e as fases $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Al_2SiO_5 e CaS para a amostra F3V58_COPA_LD. Resultados estes que estão condizentes com as análises químicas realizadas, Tabela 23 à Tabela 31, que apontam um alto teor destes elementos somente nas regiões onde foram encontradas estas fases – Am.1. Isso ocorre devido à percolação dos gases contendo impurezas, como Ca, Al e S que se solidificam nas regiões mais distantes do núcleo [WEIMER, 1997; SEIDER et al., 1987].

4.2.2.3.4. F10P60

Figura 68 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 69 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 70 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 71 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:
F10P60_COPA

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 72 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 73 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F10P60_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 74 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:
F10P60_FUNDO

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.3.5. F11P57

Figura 75 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P57_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 76 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P57_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 77 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:

F11P57_COPA

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 78 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P57_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 79 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P57_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 80 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:
F11P57_FUNDO

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.3.6. F11P58

Figura 81 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 82 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_COPA e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 83 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:

F11P58_COPA

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 84 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 85 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 86 - Perfil dos difratogramas que representam o forno F11P58_FUNDO e seus respectivos grupos (determinados pela análise de 'cluster')

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 87 - Análise quantitativa das fases e impurezas presentes em cada região amostrada:

F11P58_FUNDO

Fonte: Elaborado pelo autor.

Diferentemente do observado para os fornos “verdes”, os resultados observados nos fornos “pretos” apresentaram uma grande variação na fase presente em maior quantidade. Para o forno F10P60 a principal fase encontrada foi o politipo 3C para as amostras de 1 a 4, e nas amostras mais próximas do núcleo (Am.5) a fase 6H, o que mostra que este forno não atingiu temperaturas adequadas para a formação predominante do politipo 6H, que variam entre 2200 e 2600 °C [SOMIYA, 1991; IZHEVSKYI et al., 2000]. Somente a região mais próxima ao núcleo atingiu temperaturas onde o politipo 6H é estável. Já para o forno F11P57, na região do fundo, a principal fase presente nas amostras é o α -SiC no politipo 6H, condizente com a Figura 4 e Figura 5 em que esse politipo é estável a temperaturas entre 2200 e 2600 °C [SOMIYA, 1991; IZHEVSKYI et al., 2000]. Já a copa apresentou uma grande variação na fase presente em maior quantidade, não seguindo um padrão, porém a predominante é o β -SiC (3C), ou seja, assim como para o forno F10P60, na região da copa, este forno não atingiu temperaturas adequadas para a formação predominante do politipo 6H. O β -SiC também é encontrado para o fundo, porém somente nas regiões mais distantes do núcleo (Am.1 e Am.2), onde a temperatura durante o processo de síntese é menor. De acordo com Somiya (1991) e Izhevskiy et al. (2000), o politipo 3C é somente estável a temperaturas menores que 1600 °C, para pressão atmosférica de 1 atm. E, para o forno F11P58, aproximadamente 50 % das amostras apresentaram como principal fase encontrada o α -SiC no politipo 6H, enquanto os restantes das amostras variaram entre os politipos 3C e 4H.

De acordo com Weimer (1997), a presença de Al melhora a taxa de formação de α -SiC partindo da estrutura β de baixa temperatura, ou seja, apesar do valor de Al encontrado para os fornos “pretos” na análise química elementar terem sido superiores aos encontrados para os fornos “verdes”, Tabela 32 à Tabela 40, esse fenômeno não pôde ser observado, devido, provavelmente, às baixas temperaturas que os fornos “pretos” foram submetidos.

As principais impurezas presentes, tanto para a copa quanto para o fundo dos fornos “pretos” amostrados, são o Si, a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e o polimorfo cristobalita- α . Assim como para os fornos “verdes”, a presença de Si metálico e C não reagido indicam que naquela região houve um excesso de SiO_2 , e/ou partículas inacessíveis de carbono para a reação com $\text{SiO}_{(g)}$ para formação de SiC, e/ou pela contaminação com o núcleo durante o processo de amostragem e/ou pelos três mecanismos descritos por Lindstad (2002), sublimação do SiC em $\text{Si}_{(g)}$, $\text{SiC}_{2(g)}$ e $\text{Si}_2\text{C}_{(g)}$, decomposição do SiC em $\text{C}_{(s)}$ e $\text{Si}_{(l)}$ com 9 %p. de C e volatilização química, que podem expandir o núcleo de grafite. Sendo que o Si metálico foi encontrado somente na região de SiC cristalino (Am.3 a Am.5).

Já a anortita é encontrada somente na região mais distante do núcleo (Am.1), o que está condizente com os teores mais elevados de Ca e Al em comparação às regiões mais próximas ao núcleo na análise química elementar - Figura 36 à Figura 38. Isso ocorre devido à percolação dos gases contendo impurezas, como Ca e Al que se solidificam nas regiões mais distantes do núcleo [WEIMER, 1997; SEIDER et al., 1987].

Assim como para a anortita, a presença de SiO₂ (cristobalita- α) ocorre principalmente para as regiões mais distantes do núcleo (Am.1 e Am.2), isso porque durante o processo de desmontagem dos fornos, essas regiões estão em contato com o ar, portanto sofrendo oxidação e posterior resfriamento rápido, formando o polimorfo cristobalita- α . Porém, assim como para a região F1V56_COPA_CV, essa fase é encontrada nas amostras das regiões: F10P60_COPA_CV, F10P60_COPA_LD, F10P60_FUNDO_CV, F11P57_FUNDO_LD e F11P58_COPA_CV, mostrando que o SiC foi exposto ao ar em temperatura superior a 1470 °C, sofrendo um resfriamento rápido, para formação da fase encontrada nos difratogramas – cristobalita- α .

Além dessas impurezas encontradas nos três fornos “pretos” amostrados, a região mais distante do núcleo (Am.1), para algumas das regiões amostradas, apresentaram outras fases: F10P60_FUNDO_CV e F11P58_FUNDO_LE apresentaram o polimorfo quartzo- α , com os mesmos parâmetros de rede das fases encontradas nas misturas, ou seja, parte do SiO₂ disponível não reagiu; e a amostra F11P58_FUNDO_LD, as fases cristobalita- β e Fe₃O₄, ou seja, a fase cristobalita- β está em uma condição metaestável. A presença de Fe₃O₄ está condizente com o resultado observado na análise química, Tabela 40. A presença desta fase, assim como da anortita no restante das amostras ocorre, de acordo com Weimer (1997) e Seider et al. (1987), devido à percolação dos gases contendo impurezas, como Ca, Al e Fe que se solidificam nas regiões mais distantes do núcleo.

4.2.3. Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) estão apresentadas no Apêndice 3, item A, para os fornos F1V55 e F11P57. As imagens obtidas com a análise do forno F1V55 estão apresentadas da Figura 111 à Figura 123, e as imagens obtidas para o forno F11P57 da Figura 124 à Figura 138 - Apêndice 3, item B - com as regiões analisadas por EDS indicadas. Os elementos químicos encontrados nessas regiões estão apresentados da Tabela 59 à Tabela 67 para o forno F1V55 e da Tabela 68 à Tabela 79 para o forno F11P57 – Apêndice 3, item B. É importante salientar que a técnica *Energy Dispersive X-Ray* (EDS) é uma análise qualitativa e semiquantitativa, portanto os valores apresentados são relativos, pois o sistema faz a interpretação de um espectro de raios X emitido pela amostra.

Pode-se observar para os dois tipos de fornos analisados que há um crescimento gradativo dos grãos de SiC em função da diminuição da distância com o núcleo de grafite, chegando a tamanhos maiores que os aceitos pela menor ampliação possível no equipamento a partir da Amostra 5.

As impurezas estão presentes em todas as amostras, sendo as principais Al, Ca e Fe. De acordo com Weimer (1997), Al está em solução sólida com o SiC, substituindo os átomos de Si, enquanto Ca e Fe não são solúveis na rede do SiC, podendo ser encontrados nas zonas periféricas ou como inclusões. Inclusões são encontradas em todas as regiões analisadas, independentemente da distância do núcleo, tanto para o forno F1V55, quanto para F11P57. Essas inclusões estão localizadas nos grãos, assim como em seus contornos. A Figura 88 (a) mostra a presença de inclusões no contorno de grão e a Figura 88 (b) no interior do grão.

Figura 88 – Posições encontradas para as inclusões (a) Contorno de grão; e, (b) no interior do grão. F1V55_FUNDO_LD (50 e 1000x)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se as imagens disponíveis no Apêndice 3, item B, observa-se que as inclusões nos contornos de grão se localizam preferencialmente nas regiões mais distantes do núcleo, onde o SiC é semicristalino e na região de fronteira entre o SiC cristalino e semicristalino. Enquanto que, as inclusões no grão têm maior ocorrência nas regiões mais próximas ao núcleo, onde o SiC é cristalino. Porém este é um resultado relativo, pois é necessária uma grande quantidade de imagens para afirmar com precisão este fato. Para o forno F1V55, que parte de uma matéria-prima mais pura, a distribuição dessas inclusões é igual para as duas possíveis localizações, enquanto que para o F11P57, que parte de uma matéria-prima menos pura, há preferencialmente inclusões no grão, do que nos contornos. Independentemente da região e do tipo de forno (“verde” ou “preto”) em que essas inclusões estão localizadas, suas composições não seguem um padrão, ou seja, não há uma composição

e um tamanho preferencial para a região em que a amostra foi retirada, assim como se a inclusão está localizada no contorno ou no próprio grão. Portanto, pode-se afirmar, com base na análise química elementar, que aponta maior quantidade de impurezas para os fornos “pretos” (Figura 36 à Figura 38), que a diferença microestrutural deste para os fornos “verdes” está na maior quantidade de inclusões presentes nos fornos “pretos”, porém para observar essa diferença é necessário uma maior quantidade de imagens de uma mesma região de cada forno, sendo essa região variável, de acordo com a distância do núcleo, da posição no forno e do tipo de matéria-prima inicial.

A grande quantidade de inclusões encontradas nas imagens está de acordo com os dados obtidos por Werheit e Schwetz (2004), assim como também por Lindstad (2002), sendo elas carbono e sílica não reagidos (Figura 89), silicatos de metais, carbetos distribuídos na matriz do SiC (Figura 90) e/ou partículas metálicas (Figura 91). A presença das partículas de C, SiO₂ e Si foram confrontadas com os resultados obtidos por difratometria de raios X. Pode-se observar que as posições dessas partículas na análise microestrutural estão condizentes com as posições em que essas fases foram encontradas nos difratogramas, com exceção de partículas de C que foram encontradas, principalmente, nas amostras mais distantes e nas mais próximas do núcleo de grafite pela análise de imagem, porém nos difratogramas elas não foram identificadas, mostrando que a quantidade dessas partículas está abaixo do limite de detecção da técnica de DRX ou que as mesmas não são cristalinas.

Figura 89 - Inclusões de partículas não reagidas: (a) SiO_2 e (b) C. [F1V55]

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 90 - Inclusões de silicatos de metais e carbetos distribuídos na matriz do SiC: (a) F11P57_COPA_CV_AM5 e (b) F1V55_COPA_LD_AM6

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 91 - Partículas metálicas de Si: (a) F11P57_COPA_LD_AM7 e (b) F1V55_FUNDO_LD_AM7

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além das partículas supracitadas, também se pôde observar a formação de uma camada de SiO_2 sobre a superfície das amostras - Figura 92. Esse fenômeno está provavelmente relacionado à retirada do material em temperaturas elevadas dos fornos (> 850 °C [SOMIYA, 1991]), levando à oxidação do SiC.

Figura 92 - Camada de SiO_2 formada sobre a superfície das amostras [F11P57_FUNDO_LE_AM6]

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4. Análise Térmica por Termogravimetria (TG) associada à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O intuito da análise simultânea de TG/DSC se faz na comparação entre os fornos “verdes” e “pretos”, ou seja, na influência que a matéria-prima utilizada tem na estabilidade térmica das amostras de SiC cristalino. Para essa comparação, as amostras foram escolhidas com base na análise química elementar e na análise mineralógica, que mostram que as mesmas possuem a quantidade de Si e impurezas presentes aproximadamente iguais, tanto para os fornos “verdes”, quanto para os “pretos”, com exceção dos teores de Al e Fe (que são os que diferenciam um tipo de forno do outro, devido à matéria-prima utilizada). Assim como, as fases presentes, determinadas pela análise mineralógica, sendo somente SiC, sem contaminações como SiO₂, Si e/ou C. As amostras em que foram realizadas as análises simultâneas de TG/DSC junto às suas análises químicas e mineralógicas estão apresentadas na Tabela 16 e Tabela 17, respectivamente. Considerando que os elementos Co e W encontrados na análise química são provenientes do elemento de moagem utilizado para pulverizar as amostras analisadas.

Tabela 16 - Amostras utilizadas para análise térmica e suas respectivas análises químicas

Análise Química Elementar						
Amostra	F1V55		F3V58	F11P57		F11P58
	LE	LD	LD	CV	LE	LD
	COPA	FUNDO	COPA	COPA	FUNDO	COPA
Elemento (%)	5	5	5	5	5	5
Al	0.009	0.031	0.018	0.084	0.081	0.075
Si	63.125	62.804	59.999	67.302	68.822	62.360
S	-	-	0.003	-	0.005	-
Ca	0.011	0.035	0.015	0.034	0.007	0.019
Ti	0.010	0.032	-	0.025	0.016	0.032
V	0.017	0.054	0.008	0.012	-	0.016
Fe	0.076	0.061	0.036	0.087	0.058	0.098
Co	0.403	0.449	0.436	0.439	0.482	0.435
Ni	-	-	-	-	-	0.014
Zr	0.002	0.006	-	0.008	0.004	0.009
W	2.185	2.458	2.473	2.298	2.528	2.461
Total com Contaminação	65.838	65.930	62.988	70.289	72.003	65.519
Contaminação Moagem	2.588	2.907	2.909	2.737	3.010	2.896
Total sem Contaminação	63.250	63.023	60.079	67.552	68.993	62.623
Elementos Leves (C, O)	34.162	34.070	37.012	29.711	27.997	34.481

Tabela 17 - Amostras utilizadas para análise térmica e suas respectivas análises mineralógicas

Análise Mineralógica						
Amostra	F1V55		F3V58	F11P57		F11P58
	LE	LD	LD	CV	LE	LD
	COPA	FUNDO	COPA	COPA	FUNDO	COPA
Fases (%)	5	5	5	5	5	5
SiC [6H]	92,9	91,2	91,5	83,7	81,5	83,5
SiC [3C]	3,1	7,5	2,6	12,4	0,7	2,6
SiC [4H]	4,0	1,2	5,8	3,8	12,1	6,8
SiC [15R]	-	-	-	-	5,7	7,2

O ganho de massa (TG), o termograma derivativo (DTG), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a calorimetria exploratória diferencial derivativa (DDSC) para as amostras dos fornos “verdes” estão apresentadas da Figura 93 à Figura 95 e para as amostras dos fornos “pretos” da Figura 96 à Figura 98.

Figura 93 - Análise térmica da amostra F1V55_COPA_LE_AM5 por TG/DSC

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 94 - Análise térmica da amostra F1V55_FUNDO_LD_AM5 por TG/DSC

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 95 - Análise térmica da amostra F3V58_COPA_LD_AM5 por TG/DSC

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 96 - Análise térmica da amostra F11P57_COPA_CV_AM5 por TG/DSC

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 97 - Análise térmica da amostra F11P57_FUNDO_LE_AM5 por TG/DSC

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 98 - Análise térmica da amostra F11P58_COPA_LD_AM5 por TG/DSC

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nas imagens apresentadas, pode-se observar que os gráficos de análise térmica de SiC, proveniente dos dois tipos de matéria-prima, apresentam picos nas mesmas regiões, tanto no gráfico de termogravimetria (TG), quanto no de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Considerando as análises dos dois tipos de fornos, observa-se no gráfico de TG que o ganho de massa ocorre em toda a faixa de aquecimento estudada, desde 25 até 1200 °C, sendo na média 3,15 % para os fornos “verdes” e 3,50 % para os “pretos”. Pode-se observar três picos nos gráficos: o primeiro deles ocorre entre aproximadamente 260 e 320 °C, sem ganho de massa expressivo, com um pico exotérmico observado no gráfico de DSC; o segundo pico ocorre entre aproximadamente 525 e 800 °C, onde observa-se um ganho de massa médio de 0,82 %, associado a um pico exotérmico; e, o terceiro pico ocorre para os fornos “pretos” a partir de 915 °C e para os fornos “verdes” a partir de 965 °C, onde também há ganho de massa, de 1,86 % para os fornos “pretos” e 1,26 % para os fornos “verdes”, associado a um pico exotérmico. Estes dados podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros obtidos na análise térmica para os fornos “verdes” e “pretos”

Parâmetro	Análise Térmica										
	F1V55		F1V55		F3V58		“Verdes” Média		“Pretos” Média		(V-P) Diferença
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	ΔM (%)	ΔM (%)	ΔM (%)	ΔM (%)	
ΔM (%)	2,896	3,470	3,078	3,148	3,148	3,148	-	-	-	-	-0,344
T ¹ _{in} (°C)	262,987	269,372	264,071	265,477	265,477	265,477	-	-	-	-	5,265
T ¹ _{máx} (°C)	282,987	284,372	279,071	282,143	282,143	282,143	-	-	-	-	1,931
T ¹ _f (°C)	327,987	324,372	319,071	323,810	323,810	323,810	-	-	-	-	11,931
T ² _{in} (°C)	527,987	529,372	524,071	527,143	527,143	527,143	0,835	0,835	0,808	0,808	3,598
T ² _{máx} (°C)	577,987	594,372	589,071	587,143	587,143	587,143	-	-	-	-	0,265
T ² _f (°C)	782,987	804,372	809,071	798,810	798,810	798,810	-	-	-	-	6,931
T ³ _{in} (°C)	937,987	974,372	984,071	965,477	965,477	965,477	1,264	1,264	1,855	1,855	50,265

O ganho de massa no início do processo de aquecimento pode estar associado à oxidação do Co presente nas amostras, proveniente do meio utilizado para cominuição das mesmas (Co é utilizado como ligante no processo de sinterização da liga WC-Co para produção do meio de moagem), podendo formar CoO e/ou Co₃O₄. Tang et al. (2008) mostram que quando amostras de CoO são submetidas a um aquecimento linear (10 °C/min ao ar), há oxidação de CoO em Co₃O₄ entre 200 – 290 °C. Já Makhoul et al. (2013) afirmam que essa faixa está entre 200 – 280 °C, e que em 275 °C ocorre a cristalização de Co₃O₄ em espinélio. Como o teor de Co nas amostras é relativamente baixo (0,441 % elementar, de acordo com a análise química - Tabela 16), não há formação de um pico na derivada primeira da análise termogravimétrica (DTG) para demonstrar esse processo de oxidação de CoO em Co₃O₄. Portanto, não se pode afirmar quais dos dois tipos de óxidos se forma nesta região. Porém, observa-se na análise de DSC a presença de um pico exotérmico, que se inicia em aproximadamente 260 °C, e alcança velocidade máxima de transformação em aproximadamente 280 °C. Este pico pode estar associado à cristalização de Co₃O₄ na estrutura do espinélio, que de acordo com o estudado por Makhoul et al. (2013), esta transformação ocorre em 275 °C, devendo-se levar em consideração que a taxa de aquecimento utilizada neste trabalho foi de 30 °C/min ao ar, enquanto a de Makhoul et al. (2013) foi de 10 °C/min ao ar, fator este que pode levar a essa variação na temperatura encontrada.

Assim como a primeira região, a segunda região encontrada na análise térmica, que se localiza entre aproximadamente 525 e 800 °C, onde se observa um pico no gráfico DTG associado a um pico exotérmico na análise de DSC, pode estar associado à oxidação da contaminação proveniente do meio de moagem (WC-Co). Huang et al. (2014), ao estudarem o processo de oxidação da liga WC-TiC-TaC-Co, observaram a 350 °C o início da oxidação do Co (ligante utilizado para sinterização da liga) em, principalmente, CoWO₄, porém, também há a presença de CoO e Co₃O₄. Sendo que a quantidade de CoWO₄ aumenta significativamente com o aumento da temperatura. A partir de 400 °C, Huang et al. (2014) observaram o início da oxidação de WC em WO₃, oxidação esta que continua com o aumento da temperatura, pois este óxido formado possui grande quantidade de defeitos, como porosidade, trincas e vazios. A formação dessas mesmas fases também foi encontrada por Hoi Gu et al. (2012) e por Voitovich et al. (1996). O primeiro, ao estudar, através de análise termogravimétrica (desde a temperatura ambiente até 1100 °C, sob uma taxa de 5 °C/min, sob um fluxo de O₂ de 180 ml/s), o processo de oxidação de WC-Co, porém neste caso na forma de fragmentos. O resultado encontrado foi que WC-Co inicia sua oxidação em aproximadamente 700 °C e termina em torno de 1000 °C, onde houve completa oxidação da

liga em WO_3 , CoO ou CoWO_4 [HOI GU et al., 2012]. O segundo, ao estudar a influência do aquecimento ao ar na liga WC-16%Co, verificou que, entre 500 – 600 °C, há a formação de uma fina camada de óxido sobre a superfície da liga WC-Co, sendo este óxido preferencialmente CoWO_4 , com pequenas quantidades de WO_2 e WO_3 . Enquanto em temperaturas entre 700 e 800 °C a quantidade de CoWO_4 aumenta e a de WO_3 diminui [VOITOVICH et al., 1996]. Basu e Sarin (1996) estudaram o comportamento de oxidação de WC-Co em função da concentração de O_2 na atmosfera, da quantidade de Co na amostra, da temperatura e da taxa de fluxo do gás oxidante, observando que a oxidação de WC-Co é linear e aumenta exponencialmente com a temperatura, iniciando este processo em 500 °C e, em 1000 °C, há a perda de massa por WO_3 na forma de vapor. As fases encontradas no estudo realizado por Basu e Sarin (1996) foram, assim como para o Voitovich et al. (1996) e para Hoi Gu et al. (2012), WO_3 e CoWO_4 .

Portanto, com base nas informações obtidas por Huang et al. (2014), Voitovich et al. (1996), Hoi Gu et al. (2012) e Basu e Sarin (1996) e levando em consideração que estes estudos foram realizados em amostras não cominuídas – como é o caso deste trabalho, onde o material está em um tamanho de partícula inferior a 45 μm –, pode-se associar a presença da segunda região na análise térmica à continuação da oxidação do elemento ligante (Co) e ao início da oxidação do WC. De acordo com a literatura, as principais fases formadas podem ser CoWO_4 e WO_3 .

E, a terceira região na análise térmica, que se inicia em 915 °C para os fornos “pretos” e em 965 °C para os fornos “verdes”, pode estar associada à oxidação do SiC, assim como também à continuação da oxidação do meio de moagem. Niwano (1991), que estudou as propriedades e aplicações de *whiskers* de SiC (comprimento x diâmetro: 34,3 x 0,49 μm), mostra que ao se aquecer este material a uma taxa de 20 °C/min, ao ar, sob um fluxo de 50 ml/min, o ganho de massa se inicia próximo a 750 °C, associado a um pico exotérmico no gráfico de análise térmica diferencial (DTA), e aumenta exponencialmente com o aumento de temperatura até a temperatura estudada de 1400 °C. Já Li et al. (2010) ao estudarem o processo de oxidação de β -SiC, com tamanho de partícula entre 0,1- 0,3 μm , desde 25 até 1200 °C, com taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 K/min, ao ar, sob fluxo de 60 ml/min, observaram que, independentemente da taxa de aquecimento, a temperatura de início da oxidação do SiC é de 850 °C, com formação de sílica amorfa, controlada principalmente por difusão. Justus et al. (2005) ao estudarem o revestimento refratário *post mortem* $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (ASCMg) atribui que o ganho de massa na análise de TG na temperatura de entre 800 e 1000 °C é proveniente da oxidação do SiC contido no refratário.

Portanto, como as temperaturas de início da terceira região, tanto para os fornos “verdes”, quanto para os fornos “pretos”, estão dentro da faixa encontrada por Justus et al. e próximas das temperaturas encontradas por Niwano (1991) e Li et al. (2010), considerando que os tamanhos de partículas estudados por eles são menores que os encontrados neste trabalho, pode-se associar a presença da terceira região na análise térmica à oxidação do SiC em SiO₂, de acordo com a reação 10 descrita por Kimoto (1991):

Pode-se concluir, com base na análise química que diferencia os dois tipos de fornos pelo teor de Al e Fe (Tabela 16) e na análise mineralógica (Tabela 17), que essas impurezas influenciam na temperatura de início da oxidação do SiC e, por conseguinte, no ganho de massa associado a essa região, assim como na quantidade de massa em toda a faixa estudada de 25 °C a 1200 °C. A diferença no início da oxidação do SiC para os fornos “verdes” e “pretos” é de 50 °C a mais para os fornos “verdes”.

4.2.5. Análise de Massa Específica Real (MER) por Picnometria de Hélio

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados de Massa Específica Real obtidos por picnometria de hélio. Os valores de massa específica para cada amostra foram calculados pela média dos 7 melhores pontos entre 10 análises, sendo o desvio padrão da ordem de $\pm 0,01$ g/cm³.

Tabela 19 - Análise de Massa Específica Real por Picnometria de Hélio

MER			
Contaminação SiO ₂	Amostra	Massa Analisada (g)	Massa Específica Real (g/cm ³) ($\pm 0,01$)
Sim	F1V56_COPA_CV_AM.1	1,8804	2,93
	F1V56_COPA_CV_AM.2	1,4080	3,19
	F1V56_COPA_CV_AM.3	1,8376	3,29
	F1V56_COPA_CV_AM.4	2,0142	3,28
	F1V56_COPA_CV_AM.5	1,9625	3,29
Não	F1V56_FUNDO_CV_AM.1	1,7509	3,32
	F1V56_FUNDO_CV_AM.2	1,6774	3,31
	F1V56_FUNDO_CV_AM.3	1,8200	3,29
	F1V56_FUNDO_CV_AM.4	1,8100	3,31
	F1V56_FUNDO_CV_AM.5	1,5012	3,30
Sim	F10P60_FUNDO_CV_AM.1	1,7020	3,17
	F10P60_FUNDO_CV_AM.2	1,8208	3,27
	F10P60_FUNDO_CV_AM.3	1,9448	3,28
	F10P60_FUNDO_CV_AM.4	1,9589	3,28
	F10P60_FUNDO_CV_AM.5	2,0035	3,29
Não	F10P60_FUNDO_LE_AM.1	1,8247	3,21
	F10P60_FUNDO_LE_AM.2	1,7743	3,29
	F10P60_FUNDO_LE_AM.3	1,6384	3,27
	F10P60_FUNDO_LE_AM.4	1,8071	3,27
	F10P60_FUNDO_LE_AM.5	1,9212	3,30

A maioria dos valores de massa específica real encontra-se entre 3,20 e 3,30 g/cm³, com exceção das amostras F1V56_COPA_CV_AM.1 e F10P60_FUNDO_CV_AM.1. Estas duas últimas amostras apresentam valores de massa específica real menores que a média, pois

possuem, respectivamente, 29,4 %p. e 14,1 %p. de contaminações (Tabela 20). Contaminações estas que possuem massa específica teórica menores que a do SiC (os valores de massa específica teóricos para cada fase encontrada na análise mineralógica estão apresentados na Tabela 46 no Apêndice 2, Item B.c), considerando contaminação qualquer fase que não seja SiC.

Tabela 20 - Análise mineralógica para as amostras analisadas por Picnometria de Hélio:
F1V56_COPA_CV, F1V56_FUNDO_CV, F10P60_FUNDO_CV e F10P60_FUNDO_LE

Amostras	F1V56			F10P60		
	COPA		FUNDO	FUNDO		FUNDO
Fases Presentes* (%)	CV		CV	CV		LE
SiC [6H]	Am.1 Am.2 Am.3 Am.4 Am.5	Am.1 Am.2 Am.3 Am.4 Am.5	Am.1 Am.2 Am.3 Am.4 Am.5	Am.1 Am.2 Am.3 Am.4 Am.5	Am.1 Am.2 Am.3 Am.4 Am.5	Am.1 Am.2 Am.3 Am.4 Am.5
	7,5 17,1 47,2 89,7 92,6	83,4 81,4 92,9 88,9 89,8	19,6 26,8 24,3 71,6 86,1	24,4 55,2 33,5 48,3 66,6		
SiC [3C]	55,0 39,6 5,3 1,4 0,9	13,6 1,5 1,7 5,7 6,0	45,9 46,2 1,4 1,6 0,8	34,3 4,9 41,0 8,5 7,2		
SiC [4H]	3,3 27,1 31,1 2,8 3,5	2,9 8,5 5,4 5,4 4,2	4,1 15,9 52,9 18,7 4,2	34,6 26,3 13,8 34,3 21,5		
SiC [15R]	- 8,6 7,2 - -	- 8,6 - - -	16,3 7,1 17,5 4,6 6,0	- 13,6 11,6 8,6 4,8		
SiC [2H]	1,1 - 5,5 3,3 -	- - - - -	- - - - -	- - - - -		
Si	- - - 1,7 -	- - - - -	- - - 0,9 -	- - - 0,3 -		
SiO ₂ [quartzo α] ¹	- - - - -	- - - - -	1,9 - - - -	- - - - -		
SiO ₂ [cristobalita α] ¹	29,4 7,6 3,6 1,2 3,0	- - - - -	4,7 4,0 3,9 2,7 2,9	6,8 - - - -		
CaSiO ₃	3,7 - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -		
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ¹	- - - - -	- - - - -	7,5 - - - -	- - - - -		

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

Para as amostras com contaminação por cristobalita- α , verifica-se tendência de aumento progressivo da massa específica real entre as amostras, ou seja, $Am.1 < Am.2 < Am.3 < Am.4 < Am.5$. Isso ocorre devido à quantidade de SiO_2 , que diminui gradualmente à medida que se aproxima do núcleo (Tabela 20). Já para as amostras sem contaminação, não se pôde observar um aumento gradual, se mantendo entre 3,29 e 3,31 g/cm³ para o forno F1V56 e entre 3,27 e 3,30 g/cm³ para o forno F10P60, desconsiderando as amostras mais distantes do núcleo (Am.1), devido à maior quantidade de impurezas presentes observadas na análise química elementar (Tabela 21 e Tabela 22). O aumento gradual não é observado para as amostras sem contaminação, pois de acordo com a análise mineralógica o teor de SiC se mantém em 100 %, independentemente do politipo encontrado.

Tabela 21 - Análise química elementar para as amostras analisadas por Picnometria de Hélio:
F10P60_FUNDO_CV e F10P60_FUNDO_LE

Material	F10P60									
Região	Curva					Lado Esquerdo				
	FUND O	FUNDO	FUNDO	FUNDO	FUNDO	FUNDO	FUNDO	FUNDO	FUNDO	FUND O
Amostra	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Elemento (%)	Contaminação Cristobalita α					Sem contaminação				
Mg	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	1.74	0.31	0.21	0.13	0.10	0.61	0.27	0.25	0.15	0.32
Si	55.43	58.25	60.74	60.80	68.90	59.53	62.18	67.24	61.37	61.84
P	0.01	0.01	-	-	-	0.01	-	-	-	-
S	0.14	0.01	-	-	-	0.01	0.01	-	-	0.01
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01
Ca	1.55	0.01	0.03	0.03	0.02	0.16	0.03	0.16	0.05	0.13
Ti	0.06	0.21	0.01	0.02	0.03	0.11	0.09	0.02	0.03	0.01
V	0.02	0.09	-	0.01	0.01	0.04	0.04	-	0.01	-
Cr	-	0.01	-	0.01	-	0.02	0.01	-	-	-
Mn	0.04	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	-	0.10
Fe	0.34	0.98	0.13	0.15	0.11	0.92	0.44	0.18	0.11	0.08
Co*	0.28	0.38	0.48	0.42	0.59	0.35	0.47	0.52	0.50	0.49
Ni	0.02	0.07	0.02	0.02	-	0.04	0.03	-	0.02	0.02
Sr	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.02	0.05	-	-	-	0.03	0.02	-	0.01	-
W*	1.70	2.25	2.88	2.64	3.30	2.33	3.19	3.06	3.10	2.89
Total c/ Contam.	61.36	62.66	64.53	64.27	73.06	64.17	66.80	71.46	65.35	65.89
Contam. Moagem	1.98	2.63	3.36	3.06	3.89	2.68	3.66	3.58	3.60	3.38
Total s/ Contam.	59.39	60.03	61.17	61.20	69.17	61.49	63.14	67.88	61.75	62.52
Elementos Leves	38.64	37.34	35.47	35.74	26.94	35.83	33.20	28.54	34.65	34.11

* Contaminantes provenientes do meio de moagem.

Tabela 22 - Análise química elementar para as amostras analisadas por Picnometria de Hélio:
F1V56_COPA_CV e F1V56_FUNDO_CV

Material	F1V56									
Região	Curva									
	COPA	COPA	COPA	COPA	COPA	FUNDO	FUNDO	FUNDO	FUNDO	FUNDO
Amostra	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Elemento (%)	Contaminação Cristobalita α					Sem contaminação				
Mg	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	1.29	0.27	0.07	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Si	46.55	63.73	66.04	67.23	72.99	52.06	59.87	75.67	77.57	80.72
S	0.16	0.01	-	-	0.01	-	-	-	0.01	-
K	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	5.59	0.03	0.01	0.01	0.01	-	0.01	-	-	0.05
Ti	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.09	0.01	-
V	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.05	0.03	0.13	0.02	-
Cr	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-
Mn	0.20	0.02	-	0.01	-	-	-	-	-	-
Fe	0.17	0.16	0.10	0.15	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04
Co*	0.21	0.35	0.43	0.39	0.37	0.35	0.41	0.44	0.39	0.50
Ni	0.02	-	-	0.06	-	0.01	0.01	-	-	-
Sr	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	-	0.01	0.01	-	-	0.01	-	0.03	0.01	-
Nb	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-
W*	1.33	1.89	2.47	2.29	1.91	2.07	2.25	2.25	2.11	2.45
Total c/ Contam.	55.65	66.50	69.18	70.20	75.36	54.62	62.62	78.64	80.14	83.79
Contam. Moagem	1.55	2.24	2.90	2.68	2.29	2.41	2.66	2.69	2.50	2.96
Total s/ Contam.	54.11	64.26	66.28	67.52	73.08	52.21	59.97	75.95	77.64	80.83
Elementos Leves	44.35	33.50	30.82	29.80	24.64	45.38	37.38	21.37	19.86	16.21

* Contaminantes provenientes do meio de moagem.

O valor teórico de massa específica para o SiC é de $3,21 \text{ g/cm}^3$ [base de dados PDF2-03DB_cv], porém os valores médios de massa específica real, desconsiderando as amostras 1, para os dois fornos analisados, foram de $3,30 \text{ g/cm}^3$ para o forno F1V56 e $3,28 \text{ g/cm}^3$ para o forno F10P60. Ou seja, a massa específica real encontrada para o forno F1V56 foi 2,8 % maior que a teórica e para o forno F10P60 2,2 % maior. Pode-se atribuir este aumento à

presença de impurezas, principalmente provenientes do meio de cominuição, já que a fase WC encontrada possui uma massa específica teórica de $15,66 \text{ g/cm}^3$ [base de dados PDF2-03DB_cv]. O maior valor para o forno F1V56, apesar da menor quantidade de impurezas presentes, pode estar associado à menor quantidade de elementos leves, comparado ao forno F10P60, de acordo com a análise química (Tabela 21 e Tabela 22), levando, conseqüentemente, a uma maior massa específica.

5 CONCLUSÕES

1. A análise química das matérias-primas mostra uma maior quantidade de impurezas para a Areia SG, sendo elas Al, K e Fe, enquanto que para a Areia Jundu não há uma presença expressiva nas quantidades desses e de outros elementos como impureza. No Coque REVAP as principais impurezas presentes são S, Ca, V, Fe e Ni e no Coque REDUC Al, S, Ca, V, Mn, Fe e Ni, sendo que o Coque REDUC apresentou maiores teores nas impurezas em comum com o Coque REVAP.
2. As análises químicas realizadas nos SiC sintetizados não apresentaram diferenças significativas em função dos fornos amostrados, mas sim em função das matérias-primas precursoras.
3. Independentemente das matérias-primas precursoras, as distribuições das impurezas ao longo da seção transversal no produto final são semelhantes, incluindo a presença de Si. Os teores destas impurezas aumentam com o aumento da distância do núcleo de grafite, devido aos fenômenos de condensação e convecção dos gases presentes nas regiões de menores temperaturas.
4. A análise mineralógica mostrou que as misturas apresentam as mesmas principais fases mineralógicas, quartzo- α e carbono amorfo, encontradas nas matérias-primas precursoras. Porém, o Coque REDUC apresentou maior quantidade de impurezas que o coque REVAP, sendo elas CaSO_4 , CaCO_3 e quartzo- α .
5. As principais impurezas presentes nas misturas, independentemente da matéria-prima precursora, são oriundas do processo de “queima” realizado em fornadas anteriores.
6. A análise mineralógica das amostras do SiC sintetizado mostra uma grande semelhança entre os difratogramas gerados, estando presentes os principais politipos do SiC, que possuem picos coincidentes, porém se diferenciam em baixo ângulo (2θ entre 20 e 30°), onde os picos das impurezas estão localizados.
7. A principal fase presente para os fornos “verdes” de SiC consiste na fase α -SiC no politipo 6H, nas regiões mais próximas ao núcleo, devido à maior temperatura, e no β -SiC nas regiões mais distantes, região de menores temperaturas. Já para os fornos

“pretos” houve uma grande variação na principal fase presente, variando entre os polítipos 3C, 6H e 4H, evidenciando que as isotermas não foram mantidas por tempo suficiente para que todo o SiC se transformasse no polítipo 6H.

8. As principais impurezas presentes nos fornos “verdes” analisados são o Si, C e o polimorfo cristobalita- α . Este último mostrando ser originário do resfriamento rápido do SiC na presença de O₂ durante a desmontagem dos fornos após síntese.
9. As principais impurezas presentes nos fornos “pretos” analisados são o Si, C, a anortita (CaAl₂Si₂O₈) e o polimorfo cristobalita- α . Estes dois últimos presentes, principalmente, nas regiões mais distantes do núcleo, devido à menor temperatura de condensação destas fases, corroborando com as análises químicas.
10. As análises microestruturais mostram um aumento gradual no tamanho dos grãos de SiC em função da diminuição da distância com o núcleo de grafite, independentemente das matérias-primas precursoras.
11. Há presença de inclusões em todas as amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura, sendo elas constituídas principalmente por silicatos de Al, Ca, Ti e Fe, partículas metálicas de Si, além de uma camada de SiO₂ sob a superfície das amostras.
12. As inclusões encontradas nos contornos de grão se localizam preferencialmente nas regiões mais distantes do núcleo, onde o SiC é semicristalino e na região de fronteira entre o SiC cristalino e semicristalino. Enquanto que as inclusões no grão têm maior ocorrência nas regiões mais próximas ao núcleo, onde o SiC é cristalino.
13. As análises térmicas junto às análises químicas e mineralógicas indicam que as impurezas presentes em maior quantidade nos fornos “pretos” (Al e Fe) influenciam na temperatura de início da oxidação do SiC e, conseqüentemente, no ganho de massa em toda a faixa estudada de 25 °C a 1200 °C. A diferença no início da oxidação do SiC para os fornos “verdes” e “pretos” é na ordem de 50 °C a mais para os fornos “verdes”, e a diferença de massa em toda a faixa de temperatura estudada é da ordem de 0,34% a mais para os fornos “pretos”.

14. A formação de cristobalita- α durante o resfriamento também foi evidenciada pela análise de massa específica real realizada nos SiC “preto e “verde”, mostrando ainda que ocorre maior formação desta fase nas regiões mais distantes do núcleo, evidenciada pela diminuição da MER em função do aumento da distância do núcleo.
15. Massa específica real encontrada para o forno F1V56 foi de $3,30 \text{ g/cm}^3$ enquanto para o F10P60 foi de $3,28 \text{ g/cm}^3$. Ou seja, a massa específica real encontrada para o forno F1V56 foi 2,8 % maior que a teórica e para o forno F10P60, 2,2 % maior, aumento este devido à presença de impurezas, principalmente do meio de moagem.
16. F1V56 apresentou maiores valores de massa específica que o forno F10P60, provavelmente, devido à menor quantidade de voláteis presente, como mostra a análise química.

REFERÊNCIAS

ABEL, J. L. **Obtenção do carboneto de silício pela redução carbotérmica da sílica.** – 2009 Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: **Amostragem de Resíduos Sólidos.** Rio de Janeiro, 2004. 21 p.

BALESTRA, R. M. **Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La_2O_3 e Al_2O_3 – microestrutura e propriedades mecânicas.** - 2009 - Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP, 2009.

BASU, S. N.; SARIN, V. K. Oxidation behavior of WC-Co. **Materials Science and Engineering**, v. A209, p. 206-212, 1996.

BELTRÃO, M. S. S. **Sinterização em estado sólido de carbeto de silício em presença de carbeto de boro, carbono e zircônia** – 2005 Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

BÜCHEL, K. H.; MORETTO, H.-H.; WODITSCH, P. **Industrial Inorganic Chemistry.** 2nd ed. rev. . Weinheim: WILEY-VCH., 2000.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRANER, E. J. **Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment. Structure and Properties of Ceramics.** Weinheim: VCH, 1994. v.11.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRANER, E. J. **Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment. Structure and Properties of Ceramics,** Weinheim: VCH, 1996. v.17B.

DHANARAJ, G.; HUANG, X. R.; DUDLEY, M.; PRASAD, V.; MA, R.-H. 6 Silicon Carbide Crystals – **Part I: Growth and Characterization**, s. d.

DROWART, J.; DE MARIA, G. Thermodynamic study of the binary system carbon-silicon using a mass spectrometer. In: CONNOR, J. R. O.; SMILTENS, J. eds. **Conference on Silicon Carbide, a high temperature semiconductor**, 1960. p. 16 – 23.

EOM, J.-H.; KIM, Y.-W.; SONG, I.-H. Effects of the initial α -SiC content on the microstructure, mechanical properties, and permeability of macroporous silicon carbide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 1283-1290, 2012.

GARSHIN, A.; LAVRENOVA, E.; YURY, V.; MOKHOV, E. Influence of Impurities and Intrinsic Defects on Physicomechanical Properties of Silicon Carbide Single Crystals. **Ceramics International**, v.23, p. 409- 411, 1997.

GUTERL, V. C.; McENANEY, B.; EHRBURGER, P. SiC Material Produced by Carbothermal Reduction of a Freeze Gel Silica-carbon Artefact. **Journal of European Ceramic Society**, v.19, p. 427-432, 1999.

HOI GU, W.; JEONG, Y. S.; KIM, K.; KIM, J.-C.; SON, S.-H.; KIM, S. Thermal oxidation behavior of WC-Co hard metal machining tool tip scraps. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212, p. 1250-1256, 2012.

HUANG, S.; XIONG, J.; GUO, Z.; WAN, W.; TANG, L.; ZHONG, H.; ZHOU, W.; WANG, B. Oxidation of WC-TiC-TaC-Co hard materials at relatively low temperature. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 48, p. 134-140, 2014.

IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 297, 2000. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132000000100002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 21 fev. 2013.

JAYATIRTHA, H. N.; SPENCER, M. G. Cubic SiC the Forgotten Polytype. **Materials Research Society symposium proceedings**, v. 410, p. 329-336, 1996.

JUSTUS, S. M.; SILVA, S. N.; VERNILLI Jr, F.; MAZINE, A.; TOLEDO, R. G.; ANDRADE, R. M.; MARQUES, O. R.; LONGO, E.; BALDO, J. B.; VARELA, J. A. Post mortem study of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ceramic lining used in torpedo cars. **Ceramics International**, v. 31, p. 897-904, 2005.

KIM, Y.-W. Microstructural development of silicon carbide containing large seed grains. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n.1, p. 99-105, 1997.

KIMOTO, G. Effect of atmosphere on the life of silicon carbide heating elements (siliconit). In: SOMIYA, S.; INOMATA, Y. eds. **Silicon Carbide Ceramics – 2. Gas phase reactions, Fibers and Whisker, Joining**, 1991. p. 271-278. cap. 16.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd ed. Ed. Wiley-Interscience Publication, 1975.

KRUEGER, A. **Carbon Materials and Nanotechnology**. Weinheim: WILEY-VCH., 2010.

LEBEDEV, A.; TAIROV, Y. Polytypism in SiC: Theory and experiment. **Journal of Crystal Growth**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.02.021>. Acesso em 22 mar. 2013.

LI, K.; WEI, J.; LI, H.; WANG, C. JIAO, G. Silicon assistant carbothermal reduction for SiC powders. **Journal of University of Science and Technology Beijing**; v. 15, n. 4, p. 484, 2008.

LI, Y.; YANG, Y.; LIN, Z.-M.; LI, J.-T. Investigation of isothermal and no-isothermal oxidation of SiC powder using an analytic kinetic model. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 463-467, 2010.

LIN, Y.-J.; TSANG, C.-P. The effects of starting precursors on the carbothermal synthesis of SiC powders. **Ceramic Internacional**, v. 29, p. 69-75, 2003.

LINDSTAD, L. H. **Recrystallization of Silicon Carbide**. - 2002 Tese (Doutorado). Norwegian University of Science and Technology, 2002.

MAKHLOUF, M. Th.; ABU-ZIED, B. M.; MANSOURE, T. H. Direct fabrication of cobalt oxide nanoparticles employing sucrose as a combustion fuel. **Journal of Nanoparticles**, v. 2013, article ID 384350. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1155/2013/384350>. Acesso em 18 fev. 2013.

NIWANO, K. Properties and Applications of SiC Whiskers. In: SOMIYA, S.; INOMATA, Y. eds. **Silicon Carbide Ceramics – 2. Gas phase reactions, Fibers and Whisker, Joining**, 1991. p. 99-116. cap. 7.

PALOSZ, B.; STEL'MAKH, S.; GIERLOTKA, S. Qualitative and Quantitative Analysis of Stacking Disorder in α - and β -SiC by X-Ray Diffraction and Structure Modeling. **Materials Research Society symposium proceedings**, v. 410, p. 235-240, 1996.

PYZIK, A. J.; HART, A. M. The Use of Phase Studies in the Development of Whiskers and Whisker-Reinforced Ceramics. In: ALPER, A. M. ed. **Phase Diagrams in advanced Ceramics**. 1995. cap. 5.

SCACE, R. I.; SLACK, G. A. The Si-C and Ge-C phase diagrams. In: Connor, J. R. O.; Smiltens, J. eds. **Conference on Silicon Carbide, a high temperature semiconductor**, 1960. p. 24 – 30.

SCHUBERT, U.; HÜSING, N. **Synthesis of Inorganic Materials**. 2nd ed. rev. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.

SEIDER, R. J.; GUICHELAAR, P. J.; ANDERSON, R. O. Automatic method for separating and cleaning silicon carbide furnace materials. **United States Patent: 4,686,032**, 1987.

SEO, W. S.; KOUMOTO, K. Effects of Additives on the Stacking Fault Formation During Synthesis of β -SiC Particles by Carbothermal Reduction. **Materials Research Society symposium proceedings**, v. 410, p. 263-268, 1996.

SOMIYA, S.; INOMATA, Y. **Silicon Carbide Ceramics - 1. Fundamental and Solid Reaction**. Elsevier Science Publishers LTD. Ceramic Research and Development in Japan, 1991.

TANG, C.-W.; LEU, T.-Y.; YU W.-Y.; WANG, C.-B.; CHIEN, S.-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, n. 1–2, 10, p. 68-73, 2008.

VOITOVICH, V. B.; SVERDEL, R. F.; VOITOVICH, R. F.; GOLOVKO, E. I. Oxidation of WC-Co, WC-Ni and WC-Co-Ni hard metals in the temperature range 500-800 °C. **Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 14, p. 289-295, 1996.

WEIMER, A. W. **Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing**. London: Chapman & Hall, 1997.

WERHEIT, H.; SCHWETZ, K. A. Comparative optical investigations of sintered and monocrystalline black and green silicon carbide (SiC). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 580-585, 2004.

WESCH, W. Silicon carbide: synthesis and processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 116, p. 305-321, 1996.

WIIK, K.; MOTZFELDT, K. Kinetics of Reactions Between Silica and Carbon and the Formation of Silicon Carbide. **Materials Research Society symposium proceedings**, v. 410, p. 435-440, 1996.

WIJESUNDARA, M. B. J.; Azevedo, R. **Silicon Carbide Microsystems for Harsh Environments: SiC Materials and Processing Technology**, MEMS Reference Shelf 22, Springer Science Business Media, LLC, 2011. cap. 2.

APÊNDICE 1 – FRX

A. Resultados FRX – SiC após síntese

A.1. F1V55

Tabela 23 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V55_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F1V55	SiC									
Amostra	Lado Esquerdo									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Al	0.39	0.11	0.15	0.10	0.09	0.07	0.03	0.02	0.01	0.01
Si	63.58	63.74	64.81	64.24	64.51	66.24	65.01	67.49	64.80	66.12
S	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-
K	-	-	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-
Ca	0.19	0.02	0.06	0.04	0.04	0.02	0.01	-	0.01	-
Ti	0.02	0.02	-	0.02	0.01	0.02	-	0.01	0.01	0.01
V	0.03	0.04	0.01	0.03	0.01	0.04	-	0.02	0.02	-
Cr	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-
Mn	0.03	-	0.09	-	0.07	-	0.01	-	-	-
Fe	0.11	0.04	0.09	0.02	0.09	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02
Ni	-	-	-	-	0.02	-	0.02	-	-	-
Zr	0.01	0.01	-	0.01	0.01	0.01	-	0.01	-	0.01
Total	64.34	63.98	65.22	64.48	64.85	66.46	65.17	67.57	64.93	66.17
Elementos Leves (C, O)	35.66	36.02	34.78	35.52	35.15	33.54	34.83	32.43	35.07	33.83

Tabela 24 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V55_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F1V55	SiC										
Amostra	Curva										
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6
Al	0.27	0.12	0.08	0.06	0.01	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01
Si	64.93	62.28	68.21	63.84	65.87	76.08	67.24	64.68	64.62	65.33	64.93
S	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0.02	0.05	0.01	0.01	-	-	-	0.01	-	-	-
Ti	0.02	0.02	0.01	0.10	-	0.13	0.01	0.01	0.01	-	0.01
V	0.02	0.03	0.02	0.13	0.01	0.17	0.01	-	0.03	0.01	-
Mn	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0.19	0.15	0.13	0.03	0.23	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
Cu	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.01	0.01	-	0.03	-	0.04	-	-	0.01	-	-
Total	65.46	62.66	68.50	64.21	66.12	76.46	67.30	64.72	64.70	65.37	64.96
Elementos Leves (C, O)	34.54	37.34	31.50	35.79	33.88	23.54	32.70	35.28	35.30	34.63	35.04

Tabela 25 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V55_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F1V55	SiC									
Amostra	Lado Direito									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Al	1.11	0.26	0.24	0.10	0.03	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03
Si	56.93	61.82	64.35	64.58	65.97	64.83	66.31	65.12	66.31	64.68
S	0.06	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	2.68	0.10	0.12	-	0.02	-	0.03	-	-	0.04
Ti	0.03	0.02	0.01	0.02	-	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03
V	0.03	0.03	0.01	0.02	-	0.01	0.02	0.04	0.02	0.06
Mn	0.04	-	0.04	-	0.02	-	-	-	-	-
Fe	0.23	0.48	0.23	0.19	0.15	0.09	0.10	0.18	0.02	0.06
Ni	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-	0.01	-	0.01
Ba	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	61.16	62.72	65.05	64.92	66.20	64.97	66.49	65.40	66.37	64.91
Elementos Leves (C, O)	38.84	37.28	34.95	35.08	33.80	35.03	33.51	34.60	33.63	35.09

A.2. F1V56

Tabela 26 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V56_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F1V56	SiC										
Amostra	Lado Esquerdo										
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6
Al	0.22	0.05	0.04	0.05	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.07	0.01
Si	68.02	60.97	67.29	58.51	63.86	75.17	60.05	87.87	68.25	85.81	81.03
P	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.01	-	0.01	-
Cl	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-
Ca	0.02	0.03	-	0.01	0.01	-	0.01	-	0.02	-	-
Ti	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.09	0.01	0.03	0.01
V	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.11	0.01	0.02	0.01
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-
Mn	0.01	0.03	-	-	0.02	-	-	-	0.02	-	0.01
Fe	0.36	0.08	0.02	0.01	0.13	0.02	0.09	0.12	0.13	0.07	0.06
Ni	0.13	0.02	0.02	0.01	0.05	-	0.04	-	0.04	-	-
Zr	0.01	-	0.01	0.01	-	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02
Nb	-	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-
Total	68.84	61.20	67.41	58.67	64.12	75.27	60.27	88.28	68.51	86.01	81.16
Elementos Leves (C, O)	31.16	38.80	32.59	41.33	35.88	24.73	39.73	11.72	31.49	13.99	18.84

Tabela 27 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V56_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F1V56	SiC									
Amostra	Curva									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Mg	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	1.31	0.01	0.27	0.01	0.08	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
Si	47.28	53.35	65.19	61.50	68.01	77.76	69.08	79.56	74.70	83.18
S	0.16	-	0.01	-	-	-	-	0.01	0.01	-
K	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	5.68	-	0.03	0.01	0.01	-	0.01	-	0.01	0.05
Ti	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.09	0.01	0.01	0.01	-
V	0.03	0.06	0.03	0.03	0.02	0.13	0.02	0.02	0.01	-
Cr	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.20	-	0.02	-	-	-	0.01	-	-	-
Fe	0.17	0.02	0.17	0.02	0.10	0.02	0.15	0.02	0.03	0.04
Ni	0.02	0.01	-	0.01	-	-	0.06	-	-	-
Sr	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	-	0.01	0.01	-	0.01	0.03	-	0.01	-	-
Nb	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-
Total	54.96	53.50	65.73	61.60	68.26	78.04	69.38	79.63	74.79	83.29
Elementos Leves (C, O)	45.04	46.50	34.27	38.40	31.74	21.96	30.62	20.37	25.21	16.71

Tabela 28 - Análise química elementar do SiC (verde) – F1V56_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F1V56	SiC									
Amostra	Lado Direito									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	COPA
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	6
Al	0.66	0.14	0.08	0.06	0.05	0.14	0.01	0.01	-	0.01
Si	60.16	66.45	65.81	69.34	68.77	72.35	68.18	68.12	69.38	69.28
S	0.04	0.03	0.01	0.01	-	0.03	-	-	-	-
Cl	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-
Ca	0.89	0.03	-	0.03	-	0.03	0.02	0.02	-	-
Ti	0.01	0.02	0.02	0.01	-	0.02	-	0.03	0.01	0.01
V	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01	0.02
Cr	-	-	-	-	-	-	-	0.36	-	-
Mn	0.05	-	-	0.04	-	-	-	-	-	-
Fe	0.10	0.04	0.01	0.11	0.18	0.03	0.19	0.02	0.02	0.02
Ni	-	-	-	-	-	0.01	-	-	0.02	-
Zr	0.02	0.01	0.01	0.01	-	0.01	-	0.01	-	-
Ba	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	62.01	66.75	65.96	69.66	69.01	72.65	68.43	68.60	69.43	69.33
Elementos Leves (C, O)	37.99	33.25	34.04	30.34	30.99	27.35	31.57	31.40	30.57	30.67

A.3. F3V58

Tabela 29 - Análise química elementar do SiC (verde) – F3V58_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F3V58	SiC									
Amostra	Lado Esquerdo									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Na	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	0.22	0.12	0.05	0.04	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.06
Si	68.37	65.85	61.42	59.10	61.63	69.37	61.60	77.93	60.41	76.53
S	0.02	0.03	0.01	0.01	-	-	0.01	0.01	-	0.03
Cl	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0.04	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.05	0.05
Ti	0.02	0.02	0.01	0.02	-	0.02	-	0.01	-	0.22
V	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	-	0.02	-	0.34
Cr	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0.02	0.02	0.03	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.05	0.18
Ni	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	0.07
Cu	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-
Zr	0.01	0.01	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-	0.08
Total	68.79	66.12	61.55	59.28	61.72	69.50	61.67	78.06	60.52	77.54
Elementos Leves (C, O)	31.21	33.88	38.45	40.72	38.28	30.50	38.33	21.94	39.48	22.46

Tabela 30 - Análise química elementar do SiC (verde) – F3V58_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F3V58	SiC									
Amostra	Curva									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Mg	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	3.05	0.10	0.37	0.04	0.04	0.04	-	-	0.01	-
Si	56.24	57.12	65.90	59.74	62.95	70.14	62.28	69.45	62.59	70.37
S	0.35	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.02	-
Ca	5.67	0.07	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	-	0.01	-
Ti	0.01	0.02	0.02	0.03	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
V	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	-	0.02	0.02	0.03	0.04
Mn	0.16	-	-	-	0.04	0.05	-	-	-	-
Fe	0.08	0.03	0.15	0.02	0.24	0.25	0.03	0.02	0.02	0.02
Sr	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
Ba	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	65.82	57.39	66.52	59.88	63.31	70.50	62.36	69.51	62.69	70.45
Elementos Leves (C, O)	34.18	42.61	33.48	40.12	36.69	29.50	37.64	30.49	37.31	29.55

Tabela 31 - Análise química elementar do SiC (verde) – F3V58_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F3V58	SiC									
Amostra	Lado Direito									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Al	1.45	0.14	0.18	0.06	0.08	0.03	0.06	0.01	0.02	0.02
Si	49.70	66.32	60.32	69.41	68.63	69.26	68.74	69.80	61.80	68.25
S	1.73	0.03	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-
Ca	4.77	0.04	0.02	0.01	0.03	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03
Ti	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01	-	0.01	-	-	-
V	0.02	0.02	0.02	0.07	0.02	-	0.01	-	0.01	-
Cr	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.10	-	-	-	0.03	0.02	0.04	-	-	0.01
Fe	0.21	0.11	0.10	0.13	0.09	0.05	0.10	0.05	0.04	0.03
Ni	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	-	0.01	0.01	0.02	0.01	-	-	-	-	-
Ba	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	58.16	66.70	60.70	69.75	68.91	69.40	69.01	69.88	61.88	68.35
Elementos Leves (C, O)	41.84	33.30	39.30	30.25	31.09	30.60	30.99	30.12	38.12	31.65

A.4. F10P60

Tabela 32 - Análise química elementar do SiC (preto) – F10P60_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F10P60	SiC									
Amostra	Lado Esquerdo									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Na	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-
Mg	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	2.92	0.62	0.64	0.28	0.23	0.26	0.18	0.16	0.10	0.33
Si	53.58	61.16	59.78	64.54	62.48	69.74	64.11	63.67	63.63	64.00
P	-	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-
S	0.12	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	-	0.01	0.01
Cl	0.01	-	-	-	-	-	0.02	-	-	0.01
K	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-
Ca	2.71	0.16	0.20	0.04	0.06	0.16	0.04	0.05	0.02	0.13
Ti	0.06	0.12	0.02	0.10	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01
V	0.02	0.04	-	0.04	0.02	-	-	0.01	0.02	-
Cr	0.01	0.02	-	0.01	0.04	-	0.02	-	0.02	-
Mn	0.12	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	-	-	0.10
Fe	0.25	0.94	0.19	0.46	0.28	0.19	0.26	0.11	0.17	0.09
Ni	0.02	0.04	0.02	0.03	-	-	0.02	0.02	-	0.02
Cu	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-
Sr	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	-	0.03	-	0.02	0.01	-	-	0.01	-	-
Total	59.90	63.18	60.90	65.54	63.20	70.40	64.73	64.05	63.99	64.70
Elementos Leves (C, O)	40.10	36.82	39.10	34.46	36.80	29.60	35.27	35.95	36.01	35.30

Tabela 33 - Análise química elementar do SiC (preto) – F10P60_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F10P60	SiC									
Amostra	Curva									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Mg	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	3.14	1.77	0.32	0.32	0.20	0.21	0.13	0.14	0.13	0.10
Si	57.27	56.55	64.92	59.82	67.16	62.85	51.07	62.72	61.73	71.69
P	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-
S	0.07	0.14	-	0.01	-	-	-	-	0.01	-
Ca	2.80	1.59	0.02	0.01	0.01	0.04	0.01	0.03	0.04	0.02
Ti	0.06	0.06	0.09	0.22	0.05	0.01	0.04	0.02	0.03	0.03
V	0.02	0.02	0.03	0.09	0.02	-	0.03	0.01	0.01	0.01
Cr	-	-	-	0.01	-	-	-	0.01	0.01	-
Mn	0.02	0.04	-	0.03	0.01	0.04	-	0.03	0.02	0.01
Fe	0.31	0.35	0.48	1.01	0.11	0.13	0.10	0.15	0.22	0.11
Ni	-	0.02	-	0.07	-	0.02	0.02	0.02	0.02	-
Sr	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.01	0.02	0.02	0.06	0.01	-	0.01	-	0.01	-
Ba	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	63.79	60.58	65.87	61.65	67.57	63.30	51.42	63.14	62.22	71.97
Elementos Leves (C, O)	36.21	39.42	34.13	38.35	32.43	36.70	48.58	36.86	37.78	28.03

Tabela 34 - Análise química elementar do SiC (preto) – F10P60_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F10P60	SiC									
Amostra	Lado Direito									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Mg	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	3.28	0.86	0.55	0.21	0.29	0.26	0.13	0.11	0.11	0.11
Si	49.37	65.24	67.51	61.70	69.62	69.63	61.58	69.80	68.96	68.96
P	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
S	0.11	0.05	-	0.02	-	-	0.01	-	-	-
Ca	3.45	0.52	0.13	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02
Ti	0.04	0.06	0.07	0.08	0.03	0.04	0.02	0.17	0.07	0.07
V	0.02	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.09	0.03	0.03
Mn	0.06	0.01	0.03	-	0.05	-	0.04	-	0.01	0.01
Fe	0.25	0.41	0.38	0.38	0.16	0.15	0.15	0.39	0.33	0.33
Ni	0.02	-	-	0.03	-	-	0.02	0.05	-	-
Sr	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01
Total	56.72	67.21	68.71	62.48	70.21	70.11	61.98	70.67	69.54	69.54
Elementos Leves (C, O)	43.28	32.79	31.29	37.52	29.79	29.89	38.02	29.33	30.46	30.46

A.5. F11P57

Tabela 35 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P57_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F11P57	SiC									
Amostra	Lado Esquerdo									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Na	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0.06	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	3.10	3.34	1.27	1.53	0.24	0.17	0.14	0.15	0.12	0.08
Si	58.13	56.29	66.20	55.70	69.68	62.95	70.09	69.57	68.55	70.96
P	0.01	-	0.01	0.02	-	-	-	-	-	-
S	0.10	0.15	0.01	0.04	-	0.01	-	-	-	0.01
Cl	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
K	0.04	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-
Ca	2.74	3.37	0.44	0.66	0.06	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01
Ti	0.06	0.05	0.18	0.42	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02
V	0.03	0.03	0.07	0.18	0.01	0.01	-	-	-	-
Cr	0.01	-	0.02	0.03	-	-	-	-	-	-
Mn	0.24	0.11	0.16	0.31	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01	-
Fe	0.28	0.24	0.82	2.14	0.16	0.27	0.24	0.25	0.28	0.06
Ni	-	-	0.05	0.15	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-
Sr	0.02	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.02	0.02	0.05	0.11	0.01	-	-	-	-	-
Ba	-	0.06	0.02	-	-	-	-	-	-	-
Total	64.86	63.72	69.33	61.34	70.22	63.52	70.53	70.03	69.00	71.13
Elementos Leves (C, O)	35.14	36.28	30.67	38.66	29.78	36.48	29.47	29.97	31.00	28.87

Tabela 36 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P57_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F11P57	SiC									
Amostra	Curva									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Mg	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	3.02	2.61	0.79	1.01	0.19	0.37	0.13	0.07	0.09	0.13
Si	59.22	58.99	66.56	66.74	68.64	69.34	70.70	62.04	69.20	69.89
P	-	-	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
S	0.07	0.16	-	0.03	-	0.01	-	0.01	-	-
Cl	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
Ca	2.43	2.99	0.21	0.54	0.02	0.18	0.02	0.02	0.03	0.04
Ti	0.09	0.06	0.15	0.13	0.03	0.01	0.05	0.05	0.03	0.01
V	0.04	0.03	0.06	0.06	0.02	-	0.02	0.02	0.01	0.01
Cr	0.01	0.01	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-
Mn	0.05	0.03	0.06	0.06	0.03	0.20	0.02	-	-	0.02
Fe	0.51	0.35	0.89	0.62	0.17	0.08	0.18	0.11	0.09	0.24
Ni	0.03	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-
Sr	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.03	0.02	0.04	0.03	0.01	-	0.01	0.01	0.01	-
Total	65.54	65.29	68.78	69.25	69.11	70.20	71.13	62.32	69.45	70.36
Elementos Leves (C, O)	34.46	34.71	31.22	30.75	30.89	29.80	28.87	37.68	30.55	29.64

Tabela 37 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P57_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F11P57	SiC										
Amostra	Lado Direito										
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6
Na	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	2.21	1.93	0.49	0.76	0.19	0.48	0.09	0.24	0.11	0.07	0.18
Si	54.94	55.64	63.63	68.00	57.99	60.56	69.57	62.15	69.50	64.03	68.10
P	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
S	0.09	0.05	0.01	0.01	-	0.01	-	0.01	-	-	-
Cl	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
K	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	1.68	1.37	0.17	0.36	0.07	0.24	0.02	0.08	0.02	0.02	0.06
Ti	0.20	0.29	0.03	0.05	-	0.02	-	0.04	0.01	0.02	0.01
V	0.07	0.14	0.01	0.02	-	0.01	-	0.01	-	0.01	0.01
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01
Mn	0.30	0.14	0.04	0.15	0.03	0.30	0.01	0.10	0.02	-	0.04
Fe	0.91	1.48	0.16	0.22	0.07	0.30	0.27	0.40	0.39	0.32	0.38
Ni	-	0.10	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.01	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-
Sr	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.04	0.09	0.01	0.01	-	-	-	-	-	0.01	-
Ba	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	60.53	61.27	64.55	69.62	58.35	61.92	69.97	63.02	70.05	64.47	68.78
Elementos Leves (C, O)	39.47	38.73	35.45	30.38	41.65	38.08	30.03	36.98	29.95	35.53	31.22

A.6. F11P58

Tabela 38 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P58_LE. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F11P58	SiC									
Amostra	Lado Esquerdo									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Al	1.22	1.07	0.49	0.48	0.19	0.16	0.27	0.11	0.07	0.11
Si	61.30	57.66	63.58	61.17	65.02	63.44	65.39	64.43	64.47	64.24
P	0.01	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-
S	0.05	0.06	0.01	0.03	-	0.01	0.01	-	-	-
K	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0.32	0.88	0.13	-	0.04	-	0.05	-	0.02	0.01
Ti	0.27	0.06	0.07	0.52	0.03	0.19	0.03	0.25	0.05	0.21
V	0.13	0.03	0.03	0.22	0.02	0.08	0.02	0.11	0.02	0.09
Cr	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	0.02
Mn	0.12	0.05	0.03	0.18	0.03	0.01	0.05	0.01	-	0.01
Fe	1.69	0.35	0.38	2.97	0.21	0.35	0.20	0.28	0.11	0.24
Ni	0.10	-	0.03	0.20	-	-	-	-	-	0.03
Cu	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-
Sr	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.08	0.02	0.02	0.14	0.01	0.05	0.01	0.06	0.01	0.06
Total	65.28	60.20	64.75	65.97	65.57	64.29	66.02	65.25	64.73	65.01
Elementos Leves (C, O)	34.72	39.80	35.25	34.03	34.43	35.71	33.98	34.75	35.27	34.99

Tabela 39 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P58_CV. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F11P58	SiC										
Amostra	Curva										
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6
Mg	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	1.12	3.00	0.59	0.44	0.21	0.19	0.18	0.14	0.09	0.13	0.11
Si	58.76	54.86	61.51	63.33	63.33	63.95	64.34	65.73	64.51	66.18	64.66
P	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
S	0.02	0.09	0.01	0.01	-	0.01	-	0.01	-	-	-
Ca	0.26	3.01	0.16	0.22	0.03	0.10	0.02	0.05	0.04	0.05	0.05
Ti	0.37	0.06	0.12	0.04	0.05	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.04
V	0.15	0.03	0.06	0.02	0.02	-	0.01	0.01	-	-	0.02
Cr	0.04	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.19	0.09	0.04	0.05	0.02	0.12	0.02	0.02	-	0.02	0.02
Fe	2.24	0.30	0.74	0.20	0.22	0.06	0.09	0.10	0.05	0.13	0.25
Ni	0.12	0.03	0.04	-	0.02	-	0.02	0.02	-	-	0.03
Cu	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.11	0.02	0.03	0.01	0.01	-	0.01	-	-	-	0.01
Total	63.40	61.55	63.33	64.31	63.92	64.45	64.73	66.08	64.69	66.53	65.19
Elementos Leves (C, O)	36.60	38.45	36.67	35.69	36.08	35.55	35.27	33.92	35.31	33.47	34.81

Tabela 40 - Análise química elementar do SiC (preto) – F11P58_LD. Resultados expressos em percentual de elementos, não normalizados (a diferença para 100% expressa a quantidade de elementos leves presentes)

F11P58	SiC									
Amostra	Lado Direito									
	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO	COPA	FUNDO
Elemento (%)	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Mg	0.03	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	3.30	1.69	0.51	0.73	0.27	0.20	0.06	0.22	0.08	0.07
Si	53.05	57.51	62.14	62.55	65.87	64.52	64.59	64.48	64.22	66.06
P	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-
S	0.14	0.04	-	0.02	0.01	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-
K	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	3.36	1.28	0.15	0.37	0.05	0.11	0.01	0.11	0.02	0.01
Ti	0.05	0.30	0.14	0.09	0.06	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02
V	0.03	0.12	0.06	0.04	0.02	-	0.01	-	0.02	0.01
Cr	-	0.03	0.02	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.04	0.12	0.03	0.05	0.06	0.10	-	0.07	-	-
Fe	0.30	1.50	0.79	0.46	0.34	0.10	0.14	0.12	0.10	0.29
Ni	-	0.10	0.06	0.03	0.03	0.01	0.02	-	0.01	0.04
Sr	0.03	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.02	0.08	0.04	0.02	0.01	-	0.01	-	0.01	-
Total	60.33	62.84	63.93	64.36	66.73	65.04	64.87	65.00	64.49	66.50
Elementos Leves (C, O)	39.67	37.16	36.07	35.64	33.27	34.96	35.13	35.00	35.51	33.50

APÊNDICE 2 – DRX

A. Análise de Cluster

A.a. Matéria-Prima

A.a.1. Análise das amostras por tipo de matéria-prima

A.a.1.1. Areia

Análise de Cluster (Matéria-Prima): Amostras Areia Jundu e Areia SG

A.a.1.2. Coque

Análise de Cluster (Matéria-Prima): Amostras Coque REDUC e Coque REVAP

A.b. Misturas

A.b.1. Amostras com região (LD, LE, CV) e entre copa e fundo juntas, separadas por forno

A.b.1.1 F1V55

Análise de Cluster (Misturas): Amostras F1V55_COPA_FUNDO

A.b.1.1 F1V56

Análise de Cluster (Misturas): Amostras F1V56_COPA_FUNDO

A.b.1.1 F3V58

Análise de Cluster (Misturas): Amostras F3V58_COPA_FUNDO

A.b.1.1 F10P60

Análise de Cluster (Misturas): Amostras F10P60_COPA_FUNDO

A.b.1.1 F11P57

Análise de Cluster (Misturas): Amostras F11P57_COPA_FUNDO

A.b.1.1 F11P58

Análise de Cluster (Misturas): Amostras F11P58_COPA_FUNDO

A.b.2. Amostras juntos copa e fundo, separadas por tipo de matéria-prima

A.b.2.1. Fornos “verdes”

Análise de Cluster (Misturas): Amostras F1V55, F1V56 e F3V58, COPA_FUNDO

Ab.2.2. Fornos “pretos”

Análise de Cluster (Misturas): Amostras F10P60, F11P57 e F11P58, COPA_FUNDO

A.c. SiC

A.c.1. Amostras 1 a 5 juntas, separadas por forno e entre copa e fundo

A.c.1.1. F1V55

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F1V55_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F1V55_FUNDO

A.c.1.2. F1V56

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F1V56_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F1V56_FUNDO

A.c.1.3. F3V58

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F3V58_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F3V58_FUNDO

A.c.1.4. F10P60

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F10P60_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F10P60_FUNDO

A.c.1.5. F11P57

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F11P57_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F11P57_FUNDO

A.c.1.6. F11P58

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F11P58_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.1, 2, 3, 4 e 5 para o forno F11P58_FUNDO

A.c.2. Amostras 3, 4 e 5 juntas, separadas por forno e entre copa e fundo
A.c.2.1. F1V55

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F1V55_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F1V55_FUNDO

A.c.2.2. F1V56

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F1V56_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F1V56_FUNDO

A.c.2.3. F3V58

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F3V58_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F3V58_FUNDO

A.c.2.4. F10P60

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F10P60_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F10P60_FUNDO

A.c.2.5. F11P57

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F11P57_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F11P57_FUNDO

A.c.2.6. F11P58

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F11P58_COPA

Análise de Cluster (SiC): Am.3, 4 e 5 para o forno F11P58_FUNDO

A.c.3. Amostras 3, 4 e 5 separadas, separadas por forno e junto copa e fundo

A.c.3.1. F1V55

Análise de Cluster (SiC): Am.3 para o forno F1V55

Análise de Cluster (SiC): Am.4 para o forno F1V55

Análise de Cluster (SiC): Am.5 para o forno F1V55

A.c.3.2. F1V56

Análise de Cluster (SiC): Am.3 para o forno F1V56

Análise de Cluster (SiC): Am.4 para o forno F1V56

Análise de Cluster (SiC): Am.5 para o forno F1V56

A.c.3.3. F3V58

Análise de Cluster (SiC): Am.3 para o forno F3V58

Análise de Cluster (SiC): Am.4 para o forno F3V58

Análise de Cluster (SiC): Am.5 para o forno F3V58

A.c.3.4. F10P60

Análise de Cluster (SiC): Am.3 para o forno F10P60

Análise de Cluster (SiC): Am.4 para o forno F10P60

Análise de Cluster (SiC): Am.5 para o forno F10P60

A.c.3.5. F11P57

Análise de Cluster (SiC): Am.3 para o forno F11P57

Análise de Cluster (SiC): Am.4 para o forno F11P57

Análise de Cluster (SiC): Am.5 para o forno F11P57

A.c.3.6. F11P58

Análise de Cluster (SiC): Am.3 para o forno F11P58

Análise de Cluster (SiC): Am.4 para o forno F11P58

Análise de Cluster (SiC): Am.5 para o forno F11P58

A.c.4. Amostras 3, 4 e 5 separadas, separadas por tipo de matéria-prima (verde e preto) e junto copa e fundo

A.c.4.1. Fornos Verdes

Análise de Cluster (SiC): Am.3 para os Fornos F1V55, F1V56 e F3V58

Análise de Cluster (SiC): Am.4 para os Fornos F1V55, F1V56 e F3V58

Análise de Cluster (SiC): Am.5 para os Fornos F1V55, F1V56 e F3V58

A.c.4.2. Fornos Pretos

Análise de Cluster (SiC): Am.3 para os Fornos F10P60, F11P57 e F11P58

Análise de Cluster (SiC): Am.4 para os Fornos F10P60, F11P57 e F11P58

Análise de Cluster (SiC): Am.5 para os Fornos F10P60, F11P57 e F11P58

B. Análise Quantitativa

B.a Matéria-Prima

Tabela 41 - Parâmetros Cristalográficos das fases presentes nas amostras das Matérias-Primas

Fases	Sistema Cristalográfico	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede						Volume da célula (Å³)	Massa Específica Calculada (g/cm³)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)		
SiO ₂ [quartzo α] ⁱ	Hexagonal	P3121	4,9148	4,9148	5,4062	90,0000	90,0000	120,0000	113,09	2,65
SiO ₂ [quartzo α] ⁱⁱ	Hexagonal	P3221	4,9297	4,9297	5,4151	90,0000	90,0000	120,0000	113,97	2,63
SiO ₂ [quartzo α] ⁱⁱⁱ	Hexagonal	P3221	4,9628	4,9628	5,4360	90,0000	90,0000	120,0000	115,95	2,58
C [grafite hex.]	Hexagonal	P63/mmc	2,4640	2,4640	6,7110	90,0000	90,0000	120,0000	35,29	2,26
C [grafite romb.]	Romboédrico	R3-m	3,6350	3,6350	3,6350	36,8200	36,8200	36,8200	46,36	2,58
SiO ₂ [cristobalita α]	Tetragonal	P41212	4,9787	4,9787	6,9502	90,0000	90,0000	90,0000	172,28	2,32
CaCO ₃	Romboédrico	R-3c	4,9800	4,9800	17,2240	90,0000	90,0000	120,0000	369,93	2,69
CaSO ₄	Ortorrômbico	Amma	6,9910	6,9910	6,2380	90,0000	90,0000	90,0000	305,09	2,96
S	Hexagonal	P3221	7,0902	7,0902	4,3017	90,0000	90,0000	120,0000	187,28	2,56

Fonte: Base de dados PDF2-03DB_cv.

Tabela 42 - Quantidade das fases presentes nas Matérias-Primas

MATÉRIA PRIMA												
Fases Presentes* (%)	Areia Jundu			Areia SG			Coque REVAP			Coque REDUC		
	Base	½ Altura	Topo	Base	½ Altura	Topo	Base	½ Altura	Topo	Base	½ Altura	Topo
SiO ₂ [quartzo α] ^I	62,0	77,2	75,8	72,6	51,0	79,6	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ [quartzo α] ^{II}	38,0	22,8	24,2	27,4	34,8	20,4	-	-	-	19,0	23,5	26,5
SiO ₂ [quartzo α] ^{III}	-	-	-	-	14,2	-	-	-	-	-	-	-
C [grafite hex.]	-	-	-	-	-	-	52,4	42,2	41,6	24,2	35,2	33,9
C [grafite romb.]	-	-	-	-	-	-	31,0	35,7	37,7	28,8	13,5	15,2
SiO ₂ [cristobalita α] ^{IV}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,2	-
CaCO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,3	9,2	7,4
CaSO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,8	12,5	17,1
S	-	-	-	-	-	-	16,7	22,1	20,7	-	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 41.

B.b Misturas

Tabela 43 - Parâmetros Cristalográficos das fases presentes nas amostras das Misturas

Fases	Sistema Cristalográfico	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede					Volume da célula (Å³)	Massa Específica Calculada (g/cm³)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
SiO ₂ [quartzo α] ^I	Hexagonal	P3121	4,9148	4,9148	5,4062	90,0000	90,0000	120,0000	2,65
SiO ₂ [quartzo α] ^{II}	Hexagonal	P3221	4,9297	4,9297	5,4151	90,0000	90,0000	120,0000	2,63
SiO ₂ [quartzo α] ^{III}	Hexagonal	P3221	4,9628	4,9628	5,4360	90,0000	90,0000	120,0000	2,58
SiO ₂ [quartzo β]	Hexagonal	P6222	4,9965	4,9965	5,4546	90,0000	90,0000	120,0000	2,54
C [grafite hex.]	Hexagonal	P63/mmc	2,4640	2,4640	6,7110	90,0000	90,0000	120,0000	2,26
C [grafite romb.]	Romboédrico	R3-m	3,6350	3,6350	3,6350	36,8200	36,8200	36,8200	2,58
SiO ₂ [cristobalita α]	Tetragonal	P41212	4,9787	4,9787	6,9502	90,0000	90,0000	90,0000	2,32
SiO ₂ [cristobalita β] ^I	Cúbico	F4132	7,1200	7,1200	7,1200	90,0000	90,0000	90,0000	2,21
SiO ₂ [cristobalita β] ^{II}	Cúbico	P213	7,1600	7,1600	7,1600	90,0000	90,0000	90,0000	2,17
SiO ₂ [moganita]	Monoclínico	I2/a	8,7580	4,8760	10,7150	90,0000	90,0800	90,0000	2,62
SiO ₂ [tridimita α]	Monoclínico	Cc	18,4940	4,9910	25,8320	90,0000	117,7500	90,0000	2,27
SiO ₂ [tridimita β]	Hexagonal	P63/mmc	5,0300	5,0300	8,2200	90,0000	90,0000	120,0000	2,21
CaCO ₃	Romboédrico	R-3c	4,9800	4,9800	17,2240	90,0000	90,0000	120,0000	2,69
SiS ₂	Ortorrômbico	Ibam	9,5450	5,5640	5,5520	90,0000	90,0000	90,0000	2,08
SiC [6H]	Hexagonal	P63mc	3,0817	3,0817	15,1183	90,0000	90,0000	120,0000	3,21
SiC [3C]	Cúbico	F-43m	4,3589	4,3589	4,3589	90,0000	90,0000	90,0000	3,21
SiC [4H]	Hexagonal	P63mc	3,0810	3,0810	10,0610	90,0000	90,0000	120,0000	3,21
SiC [15R]	Romboédrico	R3m	3,0810	3,0810	37,7800	90,0000	90,0000	120,0000	-

Fonte: Base de dados PDF2-03DB_cv.

B.b.1. Fornos Verdes

Tabela 44 - Quantidade das fases presentes na mistura – Fornos Verdes

Fases Presentes* (%)	MISTURA																	
	F1V55						F1V56						F3V58					
	COPA			FUNDO			COPA			FUNDO			COPA			FUNDO		
	LE	CV	LD	LE	CV	LD	LE	CV	LD	LE	CV	LD	LE	CV	LD	LE	CV	LD
SiO ₂ [quartzo α] ^I	73,3	73,8	66,9	69,5	76,4	63,9	29,3	76,5	72,5	70,3	70,1	68,5	69,6	70,6	73,3	65,6	69,1	70,4
SiO ₂ [quartzo α] ^{II}	8,3	9,2	16,2	7,5	8,0	18,5	37,6	8,2	9,8	9,2	11,4	8,4	10,2	10,5	7,8	12,4	11,9	10,1
SiO ₂ [quartzo β]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	-	-	-	-	-	-
C [grafite hex.]	9,6	9,0	7,6	8,3	7,3	9,0	10,1	4,6	6,3	7,0	5,1	8,2	9,0	5,8	8,9	4,2	3,5	10,1
C [grafite romb.]	5,5	5,9	6,6	4,0	5,1	6,6	5,5	5,6	6,6	6,9	4,0	3,9	6,4	4,3	6,7	8,2	6,1	6,2
SiO ₂ [cristobalita α]	2,5	2,1	2,7	3,0	2,2	2,0	7,4	3,0	4,0	4,2	5,4	5,1	4,1	7,4	2,6	6,3	3,2	3,1
SiO ₂ [cristobalita β] ^I	-	-	-	-	-	-	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ [moganita]	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaCO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,3	-
SiS ₂ [ortorrômbico]	-	-	-	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiC [6H]	-	-	-	-	1,0	-	-	1,4	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-
SiC [3C]	0,8	-	-	5,7	-	-	8,3	0,7	0,9	2,4	4,0	2,4	0,7	-	0,7	3,4	1,1	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 43.

B.b.2. Fornos Pretos

Tabela 45 - Quantidade das fases presentes na mistura – Fornos Pretos

Fases Presentes* (%)	MISTURA																	
	F10P60						F11P57						F11P58					
	COPA		FUNDO				COPA		FUNDO				COPA		FUNDO			
	LE	CV	LD	LE	CV	LD	LE	CV	LD	LE	CV	LD	LE	CV	LD	LE	CV	LD
SiO ₂ [quartzo α] ^I	33,3	23,5	31,8	29,4	43,8	27,1	49,0	42,5	24,2	54,5	5,3	38,6	11,4	7,0	-	17,0	38,2	30,3
SiO ₂ [quartzo α] ^{II}	15,6	22,5	17,4	19,5	7,0	16,1	7,3	9,6	20,6	10,0	32,8	17,0	12,2	13,3	11,8	14,6	13,6	17,2
SiO ₂ [quartzo α] ^{III}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,2	-	-	-
C [grafite hex.]	10,4	7,9	11,5	13,6	6,9	12,4	6,0	10,0	6,6	2,4	19,0	4,4	26,9	30,6	2,9	28,1	12,9	7,6
C [grafite romb.]	3,4	5,1	3,6	2,9	3,7	3,9	4,4	4,3	3,8	2,9	3,4	3,0	2,5	1,8	7,9	1,0	3,3	10,2
SiO ₂ [cristobalita α]	7,9	8,9	10,3	9,2	10,2	9,6	8,8	8,9	5,5	9,2	8,4	9,5	9,4	12,0	4,6	9,2	8,8	6,7
SiO ₂ [cristobalita β] ^{II}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,9	-	4,6	-	-	-
SiO ₂ [tridimita α]	24,5	25,5	21,4	20,0	21,7	23,1	17,9	21,3	27,9	15,3	26,0	20,8	27,9	31,9	39,2	25,2	17,6	24,0
SiO ₂ [tridimita β]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,1	-	-	-
SiC [6H]	3,8	3,1	4,1	5,4	5,0	5,2	4,1	2,8	7,1	2,0	-	2,2	4,2	3,1	4,7	3,7	3,9	4,1
SiC [3C]	-	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	5,1	-	-	-	1,1	-	-	-
SiC [4H]	1,0	2,2	-	-	1,8	2,6	2,4	0,7	4,4	3,7	-	4,5	0,6	0,3	-	1,3	1,6	-
SiC [15R]	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 43.

B.c. SiC

Tabela 46 - Parâmetros Cristalográficos das fases presentes nas amostras de SiC

Fases	Sistema Cristalográfico	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede					Volume da célula (Å ³)	Massa Específica Calculada (g/cm ³)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
SiC [6H]	Hexagonal	P6 ₃ mc	3,0817	3,0817	15,1183	90,0000	90,0000	120,0000	3,21
SiC [3C]	Cúbico	F-43m	4,3589	4,3589	4,3589	90,0000	90,0000	90,0000	3,21
SiC [4H]	Hexagonal	P6 ₃ mc	3,0810	3,0810	10,0610	90,0000	90,0000	120,0000	3,21
SiC [15R]	Romboédrico	R3m	3,0810	3,0810	37,7800	90,0000	90,0000	120,0000	-
SiC [2H]	Hexagonal	P6 ₃ mc	3,0790	3,0790	5,0530	90,0000	90,0000	120,0000	3,21
C [grafite hex.]	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	2,4640	2,4640	6,7110	90,0000	90,0000	120,0000	2,26
C [grafite romb.]	Romboédrico	R3-m	3,6350	3,6350	3,6350	36,8200	36,8200	36,8200	2,58
Si	Cúbico	Fd-3m	5,4309	5,4309	5,4309	90,0000	90,0000	90,0000	2,33
SiO ₂ [cristobalita α] ^I	Tetragonal	P4 ₁ 2 ₁ 2	4,9787	4,9787	6,9502	90,0000	90,0000	90,0000	2,32
SiO ₂ [cristobalita α] ^{II}	Tetragonal	P4 ₁ 2 ₁ 2	4,9970	4,9970	7,0700	90,0000	90,0000	90,0000	2,26
SiO ₂ [cristobalita β]	Cúbico	F4 ₁ 32	7,1200	7,1200	7,1200	90,0000	90,0000	90,0000	2,21
SiO ₂ [quartzo α] ^I	Hexagonal	P3 ₂ 2 ₁	4,9983	4,9983	5,6171	90,0000	90,0000	120,0000	2,46
SiO ₂ [quartzo α] ^{II}	Hexagonal	P3 ₂ 2 ₁	4,6764	4,6764	5,2475	90,0000	90,0000	120,0000	3,01
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ^I	Anórtico	P-1	8,1756	12,8720	14,1827	93,1720	115,9110	91,1990	2,72
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ^{II}	Hexagonal	P6 ₃ /mcm	5,1154	5,1154	14,7670	90,0000	90,0000	120,0000	2,76
CaSi ₂	Romboédrico	R-3m	3,8200	3,8200	15,9800	90,0000	90,0000	120,0000	2,37
CaSiO ₃	Monoclinico	C2/c	11,8322	6,8624	10,5297	90,0000	111,2450	90,0000	2,90
Al ₂ SiO ₅	Ortorrômbico	Pbmm	7,4860	7,6750	5,7729	90,0000	90,0000	90,0000	3,26
CaS	Cúbico	Fm-3m	5,6905	5,6905	5,6905	90,0000	90,0000	90,0000	2,60
Fe ₃ O ₄	Cúbico	Fd-3m	8,3840	8,3840	8,3840	90,0000	90,0000	90,0000	5,22

Fonte: Base de dados PDF2-03DB_cv.

B.c.1. F1V55

Tabela 47 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F1V55_COPA

F1V55 – COPA												
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD	
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2
SiC [6H]	29,1	32,0	59,2	81,7	92,9	10,9	28,9	94,7	94,3	95,9	19,4	44,5
SiC [3C]	25,9	33,4	0,5	3,5	3,1	19,2	27,9	2,6	3,6	1,5	50,1	8,2
SiC [4H]	27,8	14,2	13,8	5,9	4,0	46,8	25,5	2,1	2,1	2,5	13,4	10,1
SiC [15R]	13,8	15,2	18,5	8,0	-	19,0	12,7	-	-	-	-	22,6
SiC [2H]	-	3,9	4,0	-	-	-	4,5	-	-	-	1,4	12,2
Si	-	0,6	2,1	0,9	-	-	-	0,6	-	-	-	4,2
SiO ₂ [cristobalita α] ^I	3,4	0,7	1,9	-	-	-	0,5	-	-	-	14,0	2,4
SiO ₂ [cristobalita α] ^{III}	-	-	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-
CaSi ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,8	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

Tabela 48 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F1V55_FUNDO

F1V55 - FUNDO																
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA						LD				
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.6	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5
SiC [6H]	50,1	43,7	67,5	73,0	91,0	11,8	53,5	79,3	92,4	80,6	75,0	11,1	36,1	67,6	90,4	91,2
SiC [3C]	27,8	41,3	10,8	6,9	2,4	54,6	26,9	7,3	3,7	7,4	20,8	44,8	12,9	4,0	7,5	7,5
SiC [4H]	6,1	8,2	6,9	11,7	3,8	12,4	11,5	4,5	3,8	4,5	4,1	13,4	26,1	5,9	2,1	1,2
SiC [15R]	15,7	6,4	13,5	5,0		14,8	7,1	8,8	-	7,5	-	21,3	24,9	17,5	-	-
SiC [2H]	-	-	-	-	2,8	2,2	-	-	-	-	-	3,2	-	5,0	-	-
C [grafite hex]	-	-	1,3	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C [grafite romb]	0,3	0,3	-	0,2	-	1,4	0,9	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-
SiO ₂ [cristobalita α] ¹	-	-	-	-	-	2,8	-	-	-	-	-	5,9	-	-	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

B.c.2. F1V56

Tabela 49 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F1V56_COPA

FIV56 - COPA																		
Fases Presentes* (%)	LE						CURVA						LD					
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.6	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.6	
SiC [6H]	28,3	28,2	53,5	91,3	94,1	89,3	7,5	17,1	47,2	89,7	92,6	21,4	60,8	34,7	91,8	92,8	96,4	
SiC [3C]	9,5	40,9	44,0	4,4	0,7	8,3	55,0	39,6	5,3	1,4	0,9	12,0	7,3	11,9	0,7	2,9	0,1	
SiC [4H]	33,1	16,9	2,2	4,4	4,4	2,0	3,3	27,1	31,1	2,8	3,5	39,7	6,8	20,5	3,8	4,3	2,9	
SiC [15R]	25,4	8,1	-	-	-	-	-	8,6	7,2	-	-	24,0	17,0	27,4	-	-	-	
SiC [2H]	-	5,9	-	-	-	-	1,1	-	5,5	3,3	-	-	-	5,5	3,8	-	-	
C [grafite hex.]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,6	-	-	-	-	
C [grafite romb.]	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-	-	-	
Si	-	-	0,3	-	0,8	0,3	-	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	
SiO ₂ [cristobalita α] ¹	2,8	-	-	-	-	-	29,4	7,6	3,6	1,2	3,0	2,8	-	-	-	-	-	
CaSiO ₃	-	-	-	-	-	-	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

Tabela 50 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F1V56_FUNDO

FIV56 - FUNDO														
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD			
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4
SiC [6H]	31,1	44,2	78,3	78,9	92,3	83,4	81,4	92,9	88,9	89,8	32,7	25,3	35,6	85,8
SiC [3C]	49,5	34,4	2,2	0,3	4,6	13,6	1,5	1,7	5,7	6,0	45,6	40,1	43,9	10,6
SiC [4H]	6,5	8,3	6,8	4,9	3,1	2,9	8,5	5,4	5,4	4,2	3,9	19,1	3,9	3,9
SiC [15R]	5,8	6,0	5,2	9,9	-	-	8,6	-	-	-	13,7	15,6	10,5	-
C [grafite hex.]	6,1	6,2	4,3	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-	4,2	-
C [grafite romb.]	1,0	0,9	3,3	-	-	-	-	-	-	-	4,1	-	1,9	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

B.c.3. F3V58

Tabela 51 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F3V58_COPA

F3V58 - COPA													
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD		
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3 Am.4 Am.5
SiC [6H]	51,1	32,9	93,8	94,4	91,1	9,5	12,8	59,2	95,3	95,5	17,1	22,1	38,4 69,8 91,5
SiC [3C]	22,1	35,7	1,9	1,1	6,3	76,8	47,2	3,1	2,6	1,6	42,9	3,6	1,8 4,4 2,6
SiC [4H]	14,8	21,1	3,4	4,0	2,2	-	28,6	9,6	2,1	2,1	24,1	49,7	53,1 8,9 5,8
SiC [15R]	7,0	10,3	-	-	-	-	9,6	22,2	-	-	-	21,7	6,1 15,9 -
SiC [2H]	-	-	-	-	-	-	-	4,8	-	-	2,5	-	- - -
C [grafite hex.]	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	- - -
C [grafite romb.]	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	- - -
Si	-	-	0,9	0,5	0,3	-	-	1,0	-	-	-	-	0,7 1,0 -
SiO ₂ [cristobalita α] ^I	-	-	-	-	-	-	1,8	-	-	-	-	3,0	- - -
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ^{II}	-	-	-	-	-	12,5	-	-	-	-	6,3	-	- - -
CaSi ₂	-	-	-	-	-	1,2	-	-	-	-	-	-	- - -
Al ₂ SiO ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,8	-	- - -
CaS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	- - -

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

Tabela 52 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F3V58_FUNDO

F3V58 - FUNDO												
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD	
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2
SiC [6H]	16,8	73,2	93,0	91,9	90,3	12,4	65,0	90,0	86,1	94,0	22,8	60,0
SiC [3C]	42,2	4,3	3,4	2,8	4,2	82,0	10,2	2,7	9,6	1,3	40,2	10,8
SiC [4H]	13,7	7,5	3,5	4,4	5,0	3,6	4,0	4,8	4,3	3,9	14,6	7,4
SiC [15R]	20,5	9,2	-	-	-	-	11,7	-	-	-	18,8	21,3
SiC [2H]	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C [grafite hex.]	-	5,7	-	0,9	0,5	-	4,0	-	-	-	-	-
C [grafite romb.]	2,8	-	-	-	-	2,0	5,1	-	-	-	3,6	-
Si	-	-	-	-	-	-	-	2,5	-	0,8	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

B.c.4. F10P60

Tabela 53 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F10P60_COPA

F10P60 - COPA															
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD				
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5
SiC [6H]	16,6	28,7	35,8	36,0	36,4	11,7	28,1	20,7	15,0	18,0	13,2	31,8	48,9	17,6	73,3
SiC [3C]	45,9	46,3	6,1	3,1	33,6	56,5	36,6	29,6	27,9	40,3	37,4	31,7	4,4	2,2	0,2
SiC [4H]	13,8	13,7	48,6	42,2	21,3	3,6	21,1	27,9	42,7	29,0	12,5	21,2	36,7	71,8	25,0
SiC [15R]	-	9,0	7,6	5,1	8,7	-	10,6	13,8	10,8	9,3	-	11,5	6,5	-	-
SiC [2H]	1,7	-	-	13,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	0,5	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	0,6	0,1
SiO ₂ [cristobalita α] ^I	5,2	2,2	1,3	-	-	14,0	3,6	8,0	3,7	3,3	17,5	3,8	2,0	7,7	1,5
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ^I	16,8	-	-	-	-	14,2	-	-	-	-	19,4	-	-	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

Tabela 54 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F10P60_FUNDO

F10P60 - FUNDO															
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD				
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5
SiC [6H]	24,4	55,2	33,5	48,3	66,6	19,6	26,8	24,3	71,6	86,1	19,9	34,0	28,1	13,4	11,8
SiC [3C]	34,3	4,9	41,0	8,5	7,2	45,9	46,2	1,4	1,6	0,8	49,7	40,7	36,5	38,9	43,5
SiC [4H]	34,6	26,3	13,8	34,3	21,5	4,1	15,9	52,9	18,7	4,2	28,8	14,1	26,1	39,5	36,1
SiC [15R]	-	13,6	11,6	8,6	4,8	16,3	7,1	17,5	4,6	6,0	11,2	9,3	8,2	7,3	7,3
C [grafite hex.]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	1,2
C [grafite romb.]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-	-
Si	-	-	-	0,3	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ [quartzo α] ^I	-	-	-	-	-	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ [cristobalita α] ^I	6,8	-	-	-	-	4,7	4,0	3,9	2,7	2,9	-	-	-	-	-
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ^I	-	-	-	-	-	7,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

B.c.5. F11P57

Tabela 55 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F11P57_COPA

F11P57 - COPA																
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD					
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.6
SiC [6H]	12,2	57,1	27,7	25,9	15,6	16,0	29,9	16,6	26,4	83,7	19,8	67,0	31,4	50,8	28,7	15,0
SiC [3C]	66,5	9,0	36,1	2,7	42,0	47,7	46,0	19,5	4,6	12,4	43,4	2,2	34,6	11,2	17,6	35,3
SiC [4H]	7,3	20,5	22,2	60,6	34,2	16,2	10,4	43,3	34,4	3,8	21,6	21,3	20,2	35,0	25,8	36,7
SiC [15R]	-	8,5	12,3	4,9	7,8	-	10,2	18,6	14,0	-	-	6,8	13,3	2,6	3,5	5,1
SiC [2H]	-	-	-	4,9	-	-	-	-	19,6	-	-	-	-	-	23,8	6,8
C [grafite hex.]	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	1,8	1,0	0,3	-	-	1,2	0,9	-	-	-	0,4	0,5	0,7	1,1
SiO ₂ [cristobalita α] ^I	3,4	3,3	-	-	-	6,7	3,6	0,7	-	-	6,3	2,8	-	-	-	-
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ^I	10,6	-	-	-	-	13,4	-	-	-	-	8,9	-	-	-	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

Tabela 56 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F11P57_FUNDO

F11P57 - FUNDO															
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD				
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5
SiC [6H]	11,2	24,4	48,8	24,8	81,5	17,7	56,5	48,2	94,3	77,3	16,4	74,0	46,0	24,0	82,2
SiC [3C]	39,5	5,5	4,4	12,0	0,7	35,2	0,6	3,4	2,4	1,1	17,7	3,1	5,4	2,9	12,8
SiC [4H]	11,5	60,4	29,9	28,9	12,1	18,6	8,6	35,0	3,3	16,5	25,7	8,1	27,7	48,1	4,5
SiC [15R]	11,9	-	5,7	16,2	5,7	10,0	19,4	8,3	-	4,7	22,9	12,4	10,7	13,7	-
SiC [2H]	-	-	9,9	17,8	-	-	11,5	4,0	-	-	-	-	5,5	4,9	-
C [grafite hex.]	-	0,1	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	0,9	-	-
Si	-	-	1,4	0,4	-	-	-	1,1	-	0,4	-	-	1,7	4,8	0,5
SiO ₂ [cristobalita α] ¹	7,8	9,7	-	-	-	4,8	2,6	-	-	-	9,8	2,5	2,0	1,6	-
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ¹	18,1	-	-	-	-	13,7	-	-	-	-	7,6	-	-	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

B.c.6. F11P58

Tabela 57 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F11P58_COPA

F11P58 - COPA															
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD				
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5
SiC [6H]	49,2	25,6	11,6	36,5	82,6	17,3	56,0	25,7	13,7	88,0	16,2	47,6	33,3	88,2	83,5
SiC [3C]	6,6	17,0	5,4	6,6	4,1	5,6	6,8	31,9	28,7	3,1	49,3	24,4	25,9	4,1	2,6
SiC [4H]	7,7	22,0	51,9	28,6	8,9	27,1	18,1	16,4	24,9	6,9	16,1	14,5	21,1	4,0	6,8
SiC [15R]	21,4	22,2	6,8	10,5	3,7	22,3	10,9	12,6	13,1	-	-	8,2	18,9	3,2	7,2
SiC [2H]	7,8	11,7	22,8	17,3	-	16,7	2,9	10,4	20,1	-	1,5	2,4	-	-	-
C [grafite hex.]	3,7	1,5	-	-	-	1,0	-	-	-	-	1,8	-	-	-	-
Si	-	-	1,6	0,5	0,6	-	-	-	-	-	-	-	0,9	0,5	-
SiO ₂ [cristobalita α] ^I	3,7	-	-	-	-	10,0	5,2	3,0	1,6	1,9	5,1	2,9	-	-	-
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ^{II}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

Tabela 58 - Quantidade das fases presentes em cada região amostrada: F11P58_FUNDO

F11P58 - FUNDO																
Fases Presentes* (%)	LE					CURVA					LD					
	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.6	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5
SiC [6H]	16,4	22,7	6,8	12,0	50,4	14,8	34,3	19,6	53,5	52,3	93,8	21,9	59,2	21,5	23,1	85,0
SiC [3C]	53,9	26,3	2,2	7,3	18,4	47,8	41,3	10,3	3,6	7,9	3,4	31,8	2,5	34,5	35,2	4,5
SiC [4H]	17,4	26,8	84,8	80,3	30,3	13,7	14,3	25,8	30,6	33,2	0,8	23,2	22,9	27,8	23,4	3,9
SiC [15R]	-	8,9	-	-	-	-	10,0	27,3	6,5	3,7	-	9,8	9,4	11,1	11,1	6,0
SiC [2H]	-	8,3	-	-	-	0,7	-	16,4	-	-	-	-	2,7	1,1	4,1	-
C [grafite hex.]	3,7	3,9	4,2	0,4	0,8	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C [grafite romb.]	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	-	0,7	5,7	2,8	2,0	-	-	3,4	3,0	0,5
SiO ₂ [quartzo α] ^{II}	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ [cristobalita α] ^I	5,6	3,1	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	6,9	3,2	0,5	-	-
SiO ₂ [cristobalita β]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,3	-	-	-	-
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ^I	-	-	-	-	-	21,8	-	-	-	-	-	1,4	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-

*Parâmetros Cristalográficos para cada fase estão listados na Tabela 46.

APÊNDICE 3 - MEV

A. Amostras analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura

A.1. F1V55

Figura 99 – Amostras para análise de MEV - F1V55_COPA_CV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 100 - Amostras para análise de MEV - F1V55_FUNDO_CV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 101 - Amostras para análise de MEV - F1V55_COPA_LD

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 102 - Amostras para análise de MEV - F1V55_FUNDO_LD

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 103 - Amostras para análise de MEV - F1V55_COPA_LE

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 104 - Amostras para análise de MEV - F1V55_FUNDO_LE

Fonte: Elaborado pelo autor.

A.2. F11P57

Figura 105 - Amostras para análise de MEV - F11P57_COPA_CV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 106 - Amostras para análise de MEV - F11P57_FUNDO_CV

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 107 - Amostras para análise de MEV - F11P57_COPA_LD

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 108 - Amostras para análise de MEV - F11P57_FUNDO_LD

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 109 - Amostras para análise de MEV - F11P57_COPA_LE

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 110 - Amostras para análise de MEV - F11P57_FUNDO_LE

Fonte: Elaborado pelo autor.

B. Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

B.1. F1V55

Figura 111 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_CV. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 112 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_CV. (a) Am.4 – 50 e 1000x; (b) Am.5 – 50 e 1000x; (c) Am.6 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 59 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F1V55_COPA_CV – Amostras 1 a 6

[illegible]

Figura 113 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_CV. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 114 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_CV. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 115 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_LD. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 116 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_LD. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 61 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F1V55_COPA_LD – Amostras 1, 2 e 3

F1V55_COPA_LD														
Elemento (% peso)	Am.1					Am.2					Am.3			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4
C	-	-	-	78,06	87,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	2,22	2,06	0,62	0,36	0,54	-	0,25	0,35	0,44	0,67	0,99	0,72	6,29	8,38
Si	97,78	65,53	1,43	6,19	10,52	100,00	99,75	55,80	36,21	40,47	94,43	99,28	52,31	49,02
S	-	0,53	-	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	15,59	-	0,92	1,69	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	2,14	-	-	-	-	-	10,89	-	-	-	-	2,25	1,46
V	-	-	-	-	-	-	-	20,06	0,68	0,73	-	-	3,26	-
Mn	-	2,16	1,59	-	-	-	-	12,90	38,33	35,00	-	-	2,09	1,51
Fe	-	11,99	96,36	14,25	-	-	-	-	21,80	19,21	4,58	-	26,75	27,88
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	2,54	3,92	-	-	2,45	4,57
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,60	7,18

Tabela 62 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F1V55_COPA_LD – Amostras 4, 5 e 6

F1V55_COPA_LD															
Elemento (% peso)	Am.4					Am.5						Am.6			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
C	-	-	92,95	99,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	0,39	1,21	-	-	-	0,53	0,46	0,31	-	0,86	1,25	0,38	-	0,95	0,80
Si	99,61	97,86	2,86	0,35	4,94	99,47	99,54	99,69	57,01	61,24	52,31	99,62	100,00	3,70	2,56
Ca	-	0,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,37	-	-	47,21	37,80
V	-	-	-	-	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	46,47	31,98
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	1,45	1,58	-	-	-	-	-
Fe	-	-	4,19	-	87,40	-	-	-	38,01	33,62	19,31	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	7,23	-	-	-	3,53	2,70	17,56	-	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,20	-	-	1,67	26,86

Figura 117 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_LD. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 118 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_LD. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 63 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), FIV55_FUNDO_LD – Amostras 1, 2, 3 e 4

FIV55_FUNDO_LD																	
Elemento (% peso)	Am.1				Am.2				Am.3				Am.4				
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Al	0,29	0,61	1,13	-	0,41	0,98	1,43	1,99	0,86	2,96	2,07	3,22	2,57	0,94	0,65	0,96	1,13
Si	99,71	99,39	98,87	6,89	99,59	99,03	63,45	9,82	99,14	6,13	21,26	17,52	27,51	99,06	99,35	61,66	60,63
Ti	-	-	-	-	-	-	7,22	9,99	-	58,81	4,02	4,30	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	8,87	13,19	-	26,65	71,63	10,18	4,81	-	-	-	-
Fe	-	-	-	93,11	-	-	19,03	65,01	-	4,17	-	-	-	-	-	34,43	33,95
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,95	4,29
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,28	1,02	64,78	65,11	-	-	-	-

Tabela 64 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F1V55_FUNDO_LD – Amostras 5, 6, 7 e 8

FIV55_FUNDO_LD														
Elemento (% peso)	Am.5				Am.6			Am.7				Am.8		
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3
Al	0,77	0,80	0,63	1,48	0,61	-	0,27	0,54	-	3,85	3,71	0,34	0,35	0,41
Si	99,23	99,20	19,54	55,30	99,39	32,01	50,54	99,46	100,00	48,57	50,85	99,66	58,86	42,45
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,11	1,34	-	-	-
Ti	-	-	7,74	7,08	-	1,19	0,67	-	-	1,55	2,09	-	-	-
V	-	-	35,17	34,48	-	2,40	2,27	-	-	-	4,07	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,01	0,95	-	-	-
Fe	-	-	36,92	1,66	-	45,51	43,39	-	-	30,78	28,50	-	37,39	32,56
Ni	-	-	-	-	-	18,89	2,86	-	-	12,13	8,49	-	3,40	24,58

Figura 119 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_LE. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 120 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_COPA_LE. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 66 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F1V55_COPA_LE – Amostras 5, 6, 7, 8 e 9

FIV55_COPA_LE																		
Elemento (% peso)	Am.5				Am.6				Am.7				Am.8		Am.9			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	1	2	3	4
Al	0,26	0,58	2,87	20,90	0,25	0,85	-	0,37	0,50	0,45	17,59	4,30	0,32	2,01	0,35	0,35	0,56	0,71
Si	99,74	99,42	94,07	36,99	99,75	99,15	51,00	17,28	99,50	99,55	44,43	37,50	99,68	64,52	99,65	99,65	57,71	59,16
Ca	-	-	3,06	5,82	-	-	-	-	-	-	4,54	0,73	-	-	-	-	-	1,61
Ti	-	-	-	0,69	-	-	1,85	-	-	-	2,51	16,73	-	1,68	-	-	9,15	5,17
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,77	0,59	-	-	-	-	32,58	20,48
Mn	-	-	-	9,37	-	-	33,30	29,04	-	-	3,22	5,99	-	19,44	-	-	-	-
Fe	-	-	-	21,91	-	-	13,85	37,20	-	-	20,95	20,71	-	12,35	-	-	-	5,03
Ni	-	-	-	4,32	-	-	-	16,11	-	-	2,99	3,58	-	-	-	-	-	7,84
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,87	-	-	-	-	-	-

Figura 122 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_LE. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 123 - Micrografias SiC após síntese: F1V55_FUNDO_LE. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 67 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F1V55_FUNDO_LE – Amostras 1 a 6

FIV55_FUNDO_LE																														
Elemento (% peso)	Am.1					Am.2					Am.3					Am.4					Am.5					Am.6				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	5				
C	-	-	-	93,60	97,97	-	-	-	-	-	98,74	-	-	-	76,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95,29				
Na	-	-	1,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Al	0,25	0,99	2,38	-	-	0,57	0,22	0,96	0,88	0,49	-	0,50	1,79	0,46	-	-	0,30	0,49	0,31	0,62	0,44	-	-	-	-	-				
Si	99,75	89,02	4,64	6,40	2,03	99,43	12,53	2,52	5,19	99,51	1,26	1,64	11,54	99,54	23,80	21,24	99,71	100,00	52,88	32,08	99,69	67,13	47,73	2,26	3,96					
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75					
Ti	-	-	13,89	-	-	-	-	-	-	-	-	48,77	36,67	-	-	6,61	-	18,57	13,38	-	10,98	36,20	46,95	-	-					
V	-	-	26,60	-	-	-	-	-	-	-	-	46,83	47,22	-	-	3,85	-	28,25	-	-	9,84	12,69	50,79	-	-					
Mn	-	-	-	-	-	-	1,32	1,59	1,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Fe	-	9,99	48,92	-	-	-	85,93	94,93	92,42	-	-	-	-	-	-	-	-	22,88	-	-	-	-	-	-	-					
Ni	-	-	2,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,02	-	-	-	-	-	-	-					
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,26	2,78	-	-	68,30	-	-	24,15	-	11,43	2,94	-	-	-					

B.2. F11P57

Figura 124 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_CV. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 125 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_CV. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 68 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_COPA_CV – Amostras 1, 2, 3 e 4

[illegible]

Tabela 69 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_COPA_CV – Amostras 5, 6 e 7

FLIP57_COPA_CV																
Elemento (% peso)	Am.5					Am.6						Am.7				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	76,80
Al	0,33	1,08	0,80	0,56	4,63	0,58	0,58	4,82	11,11	13,92	1,21	0,75	0,56	0,62	3,03	-
Si	99,11	82,23	45,37	43,49	62,09	99,42	99,42	54,58	47,70	57,20	94,20	99,25	71,56	84,80	96,97	20,51
Ca	-	0,89	-	-	4,71	-	-	-	-	2,10	-	-	-	-	-	-
Ti	0,56	5,66	22,00	22,75	11,22	-	-	8,24	12,12	0,93	-	-	-	2,34	-	0,96
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,12	-	-	-	1,66	-	-
Mn	-	-	1,21	1,10	-	-	-	0,97	0,75	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	10,15	23,90	27,84	17,35	-	-	30,30	24,38	19,57	4,59	-	27,88	10,58	-	1,73
Ni	-	-	2,26	0,73	-	-	-	2,09	0,96	3,24	-	-	-	-	-	-
Zr	-	-	4,46	3,53	-	-	-	-	2,98	1,92	-	-	-	-	-	-

Figura 126 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_CV. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 127 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_CV. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 70 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_FUNDO_CV – Amostras 1, 2, 3 e 4

[illegible]

Figura 128 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LD. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 129 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LD. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 130 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LD. (a) Am.9 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 72 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_COPA_LD – Amostras 1, 2, 3 e 4

F11P57_COPA_LD															
Elemento (% peso)	Am.1			Am.2					Am.3			Am.4			
	1	2	3	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2	3	4
Mg	-	-	-	-	-	-	2,13	2,77	-	-	-	-	-	-	-
Al	4,77	4,48	3,02	1,64	15,02	19,06	6,01	7,42	2,88	7,64	5,34	2,11	17,30	9,52	7,07
Si	95,23	86,07	77,45	98,36	63,67	65,62	52,28	50,12	94,76	46,45	26,17	95,86	68,90	56,26	54,84
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,07	-	-	-	-	-
Ca	-	3,30	1,76	-	15,66	15,32	7,46	7,18	2,36	18,43	5,12	2,03	13,80	23,71	24,11
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,36	28,16	-	-	-	-
Mn	-	-	5,98	-	3,38	-	18,02	17,76	-	8,30	14,47	-	-	5,60	6,77
Fe	-	6,15	11,79	-	2,27	-	14,10	14,75	-	13,75	20,74	-	-	4,91	7,21

Tabela 73 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_COPA_LD – Amostras 5, 6, 7, 8 e 9

[illegible]

Figura 131 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LD. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 132 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LD. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 133 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LD. (a) Am.9 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 74 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_ FUNDO_LD – Amostras 1, 2, 3 e 4

[illegible]

Figura 134 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LE. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 135 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LE. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 136 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_COPA_LE. (a) Am.9 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 76 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_COPA_LE – Amostras 1, 2, 3 e 4

F11P57_COPA_LE																		
Elemento (% peso)	Am.1				Am.2						Am.3				Am.4			
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	1	2	3	4
C	-	-	-	-	-	-	-	90,19	-	-	-	-	-	84,42	-	-	-	-
Mg	-	-	0,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	1,05	1,06	0,74	1,57	2,08	2,97	2,00	0,18	1,85	1,25	0,63	3,49	1,37	0,24	7,08	2,27	2,86	5,60
Si	98,14	98,94	34,20	37,65	97,92	50,85	37,41	7,16	38,44	77,37	99,37	50,66	43,27	11,50	53,12	97,73	55,87	54,06
S	-	-	-	-	-	-	-	0,17	0,89	-	-	-	-	0,14	-	-	-	-
Ca	0,81	-	-	-	-	1,60	2,34	-	1,06	-	-	1,27	1,33	-	-	-	0,54	0,70
Ti	-	-	-	-	-	-	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,77	-
V	-	-	-	-	-	-	0,78	-	1,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	1,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	53,36	39,13	-	26,34	40,88	0,44	36,59	-	-	19,15	29,87	1,55	15,53	-	13,08	4,11
Fe	-	-	11,28	21,65	-	18,24	16,12	1,86	18,37	18,59	-	25,43	24,16	2,15	24,27	-	14,88	15,73
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,79	-	-	-	-	-	-	-	19,80

Tabela 77 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_COPA_LE – Amostras 5, 6, 7, 8 e 9

Fl1P57_COPA_LE																								
Elemento (% peso)	Am.5						Am.6						Am.7						Am.8				Am.9	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
Al	6,10	2,68	22,71				1,66	2,16	9,41	2,41	2,71		0,42	18,11	3,35	0,48		1,00	0,56	1,01	1,14	0,76	1,75	
Si	89,12	95,63	35,98				96,06	95,31	50,78	90,63	88,89		99,58	49,51	61,39	99,52		99,00	99,44	65,56	50,70	99,24	25,63	
Ca	4,78	1,69	0,61				2,28	2,53	13,69	3,36	3,45		-	5,49	0,44	-		-	-	-	-	-	-	
Ti	-	-	-				-	-	-	-	-		-	-	-	-		-	-	1,24	-	-	54,48	
V	-	-	-				-	-	-	-	-		-	-	-	-		-	-	-	-	-	15,36	
Mn	-	-	11,25				-	-	4,01	-	-		-	2,00	3,49	-		-	-	-	-	-	-	
Fe	-	-	29,45				-	-	22,11	3,60	4,95		-	23,04	30,48	-		-	-	31,09	41,10	-	-	
Ni	-	-	-				-	-	-	-	-		-	1,85	0,85	-		-	-	1,10	7,06	-	-	
Zr	-	-	-				-	-	-	-	-		-	-	-	-		-	-	-	-	-	2,80	

Figura 137 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LE. (a) Am.1 – 50 e 1000x; (b) Am.2 – 50 e 1000x; (c) Am.3 – 50 e 1000x; (d) Am.4 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 138 - Micrografias SiC após síntese: F11P57_FUNDO_LE. (a) Am.5 – 50 e 1000x; (b) Am.6 – 50 e 1000x; (c) Am.7 – 50 e 1000x; (d) Am.8 – 50 e 1000x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 78 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_FUNDO_LE – Amostras 1, 2, 3 e 4

F11P57_FUNDO_LE																			
Elemento (% peso)	Am.1					Am.2					Am.3					Am.4			
	1	2	3	4	5	1	3	4	5	1	2	3	1	2	3	4			
F	-	-	-	-	-	-	19,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Mg	-	2,13	-	-	-	-	-	-	-	-	0,57	-	-	-	-	-			
Al	3,07	15,17	25,02	4,74	15,83	2,00	4,94	5,83	3,19	20,88	11,47	10,85	2,37	22,73	13,96	13,12			
Si	82,98	56,39	46,71	34,81	48,87	96,73	59,10	41,12	35,47	64,39	44,74	44,89	95,28	59,83	51,80	52,23			
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,08	-	-	-	-	-			
S	8,00	-	3,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Ca	6,95	19,22	24,72	5,88	35,30	1,27	6,10	6,99	14,52	14,73	2,87	4,26	0,97	16,38	3,70	4,73			
Ti	-	0,58	-	-	-	-	0,87	2,02	2,75	-	0,62	-	-	-	1,20	1,24			
Mn	-	6,51	-	1,14	-	-	3,77	11,19	17,71	-	17,96	16,79	-	1,06	14,99	13,49			
Fe	-	-	-	53,43	-	-	5,96	32,85	26,36	-	20,69	23,21	1,38	-	14,35	15,19			

Tabela 79 - Elementos químicos presentes nas regiões desejadas por análise de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), F11P57_FUNDO_LE – Amostras 5, 6, 7 e 8

F11P57_FUNDO_LE																	
Elemento (% peso)	Am.5				Am.6		Am.7				Am.8						
	1	2	3	4	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
Al	0,36	-	0,72	5,87	1,06	0,46	3,68	17,46	7,88	4,31	1,31	1,64	1,43	1,28	0,95	1,06	16,12
Si	99,64	100,00	68,13	61,34	98,94	27,95	96,32	72,38	90,26	41,24	98,69	83,44	20,56	13,17	60,92	44,04	71,14
S	-	-	-	-	-	-	-	1,98	-	-	-	-	-	-	0,42	-	2,49
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,55	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	8,19	1,86	-	-	2,80	1,74	-	-	-	6,36
Ti	-	-	-	-	-	7,73	-	-	-	13,64	-	2,93	62,31	1,22	3,72	15,76	1,42
V	-	-	-	-	-	20,25	-	-	-	21,44	-	-	6,69	-	31,22	2,74	-
Mn	-	-	-	1,83	-	16,41	-	-	-	3,93	-	-	-	-	-	0,92	-
Fe	-	-	31,15	30,96	-	27,20	-	-	-	15,44	-	8,64	1,40	1,21	2,77	21,88	2,46
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,95	-
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,87	83,12	-	11,65	-