



**COPPE/UFRJ**

SINTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DO CARBETO DE SILÍCIO EM MEIO  
ÁCIDO E BÁSICO

Maria Gabriela dos Santos Pereira

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

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Rio de Janeiro

Junho de 2010

SINTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DO CARBETO DE SILÍCIO EM MEIO  
ÁCIDO E BÁSICO

Maria Gabriela dos Santos Pereira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

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

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, Ph.D.

---

Prof. Eduardo Albuquerque Brocchi, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
JUNHO DE 2010

Pereira, Maria Gabriela dos Santos

Sinterização e Comportamento do Carbetto de Silício em Meio Ácido e Básico/ Maria Gabriela dos Santos Pereira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVII, 95 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 76-82.

1. Cerâmicas. 2. Carbetto de Silício. 3. Degradação. I. Costa Neto, Célio Albano da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*"Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele  
conduz somente até onde os outros já foram."*

Graham Bell

Dedico este trabalho aos meus pais José Carlos e Rita de Cássia, pelo apoio e amor transmitidos durante toda a minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Célio Albano da Costa Neto, pela orientação, pela oportunidade, ensinamentos, discussões, bibliografias cedidas e por sua amizade;

Ao Professor Tsuneharu Ogasawara por sua orientação durante a etapa do cumprimento dos créditos exigidos para a candidatura ao mestrado e pelos conhecimentos transmitidos;

À Professora Marysilvia Ferreira da Costa, por disponibilizar a capela de seu laboratório para a realização de alguns ensaios de degradação;

Ao Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, da PUC - Rio de Janeiro, pelas análises XPS;

Ao Dr. Carlos Renato Pagotto, do CENPES - Petrobrás, pelo seu envolvimento no início deste estudo e pela amizade cultivada;

Ao Professor João Alfredo Medeiros, do Instituto de Química da UFRJ, pelas discussões e sugestões;

Ao Professor Achilles J. B. Dutra pela indicação de bibliografia;

Ao Dr. José Geraldo Melo Furtado, do CEPTEL, pelas análises de microscopia das matérias-primas;

Ao IPqM – Instituto de Pesquisas da Marinha, pelas medidas de densidade das matérias-primas;

Aos companheiros e amigos de laboratório, Dr. Cláudio Vasconcelos Rocha, Dr<sup>a</sup> Cristiane Evelise Ribeiro da Silva, doutoranda Marília Sérgio da Silva Beltrão, mestrando Rodrigo Portavales Silva, Eng. Victor Manuel Domingues de Menezes, técnico Leonardo Moraes dos Santos e Caio Pezzi Chimelli pelo apoio e disponibilidade em todos os momentos em que necessitei, pelas constantes consultorias e pela dedicação em me ajudar nas primeiras etapas da pesquisa;

À técnica Aline Fernandes, querida companheira de laboratório, que muito me auxiliou durante os ensaios de degradação, pelas aulas de química, pelas intermináveis discussões e sugestões de bibliografia e por sua amizade;

Ao técnico Rodrigo e doutorando George, do PEMM, pela ajuda nas medidas de difração de raios X;

Aos meus pais José Carlos e Rita e ao meu irmão Felipe, pela compreensão durante os momentos em que estive ausente, pela tolerância, amor, orgulho que sentem

por mim e pelo incentivo em todos os momentos da minha vida, principalmente durante o mestrado;

Ao meu querido Otaviano, por ter suportado e compreendido os meus momentos difíceis com amor, carinho e companheirismo;

À madrinha Maria de Lourdes Telles e seus pais Eudóxia e Geraldo Telles, pelo apoio incondicional e incentivo constante;

A todos os meus familiares que torceram e se preocuparam comigo;

Aos novos velhos amigos que fizeram o Rio de Janeiro ser mais especial, Renatinha, Martinha, Victor; Moema, Frank, Rodrigo, Liz, Monique, Marcus, Tati, Carol, Taila, Guto e Cássia;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

## SINTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DO CARBETO DE SILÍCIO EM MEIO ÁCIDO E BÁSICO

Maria Gabriela dos Santos Pereira

Junho/2010

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho comparou os efeitos de  $H_2SO_4$  e  $NaOH$  no comportamento mecânico do SiC sinterizado em estado sólido (SES) e com fase líquida (SFL). Amostras foram imersas nos meios por 30, 150 e 300 horas e caracterizadas antes e após os testes de degradação. A densidade não foi alterada após a degradação. A resistência mecânica do SES não foi significativamente alterada após ensaios de degradação. O SFL apresentou uma redução de aproximadamente 170 para 75 MPa em ambos os meios e apresentou ganho de massa, devido a formação de produtos de reação. DRX mostrou que os produtos são  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Y_2O_2SO_4$  e  $NaYO_2$ . MEV mostrou partículas com formato de bastonetes sobre amostras imersas em  $H_2SO_4$  e aciculares em  $NaOH$ . A redução da propriedade mecânica do SiC SFL ocorreu possivelmente pelo ataque químico dos meios à fase intergranular vítrea existente neste material, constituída de sílica amorfa. O ataque químico foi efetivo em apenas 30 horas, pois o ganho de massa e a propriedade mecânica não se alteraram após 30 horas de degradação.

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

SINTERIZATION AND SILICON CARBIDE BEHAVIOR IN ACID AND BASE  
MEDIA

Maria Gabriela dos Santos Pereira

June/2010

Advisor: Célio Albano da Costa Neto

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study compares the effects of  $H_2SO_4$  and  $NaOH$  on the mechanical behavior of solid state (SS) and liquid phase (LP) SiC. Samples were kept immersed on medias for 30, 150 and 300 hours and were characterized before and after degradation. The Archimedes density did not change after tests. The four-point flexure resistance of SS did not show expressive difference between before and after degradation results. The LP had a reduction from 170 to 75 MPa to both medias. SS had no weight variation in any media, while LP presented a weight gain of it in both of them. It can be explained by deposition of acid and base reaction products on the material. XRD showed that these reaction products are  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Y_2O_2SO_4$  and  $NaYO_2$ . In LP samples degraded in  $H_2SO_4$ , it was observed by SEM particles with ribbon shapes and in  $NaOH$  needle shapes particles. The reduction of LP mechanical strength possibly occurred by chemical attack by the acid and base to the intergranular phase that exists on this kind of material, which has amorphous silica. The chemical attack was effective in only 30 hours, since all weight gain and strength reduction did not change after 30 hours.

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	xiii
LISTA DE TABELAS .....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 SÍNTESE DO CARBETO DE SILÍCIO .....	4
2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO CARBETO DE SILÍCIO.....	5
2.3 PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO .....	7
2.3.1 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (SES) .....	8
2.3.2 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA (SFL) .....	9
2.3.3 CARBETO DE SILÍCIO PENSADO A QUENTE (PQ).....	10
2.3.4 CARBETO DE SILÍCIO LIGADO POR REAÇÃO (LR).....	10
2.4 PROPRIEDADES DO CARBETO DE SILÍCIO .....	11
2.5 APLICAÇÕES DO CARBETO DE SILÍCIO.....	11
2.6 DEGRADAÇÃO DE CERÂMICAS .....	13
2.6.2 DEGRADAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO .....	14
2.7 MEIO DE DEGRADAÇÃO: ÁCIDO E BASE .....	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	17
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS .....	17
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	18
3.2.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS.....	18
3.2.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	19
3.2.3 MORFOLOGIA DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	19
3.2.4 MEDIDAS DE DENSIDADE DOS PÓS .....	19
3.3 PREPARAÇÃO DO CORPO VERDE.....	20
3.3.1 HOMOGENEIZAÇÃO DAS MISTURAS .....	20

3.3.2 PRENSAGEM UNIAXIAL .....	22
3.3.3 PRENSAGEM ISOSTÁTICA.....	22
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO CORPO VERDE .....	23
3.4.1 DENSIDADE GEOMÉTRICA DO CORPO VERDE.....	23
3.5 SINTERIZAÇÃO .....	24
3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS SINTERIZADAS.....	24
3.6.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS.....	25
3.6.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE .....	25
3.6.3 COMPORTAMENTO MECÂNICO .....	26
3.6.4 OBSERVAÇÃO DA MICROESTRUTURA.....	27
3.7 DEGRADAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO.....	29
3.8 CARACTERIZAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO APÓS DEGRADAÇÃO .....	30
3.8.1 DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA.....	31
3.8.2 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	32
4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	32
4.1.1 COMPOSIÇÃO DAS FASES CRISTALINAS.....	32
4.1.2 MORFOLOGIA, ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E DENSIDADE DOS PÓS.....	35
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS VERDES.....	42
4.2.1 MEDIDAS DE DENSIDADE GEOMÉTRICA .....	43
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CORPOS APÓS SINTERIZAÇÃO E DEGRADADAÇÃO .....	44
4.3.1 ASPECTOS DA DEGRADAÇÃO.....	44
4.3.2 OBSERVAÇÃO DA MICROESTRUTURA E ANÁLISE QUÍMICA.....	55
4.3.3. COMPORTAMENTO MECÂNICO E FRACTOGRAFIA.....	64
5. CONCLUSÕES.....	73
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	75

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76
ANEXO 1 .....	83
ANEXO 2 .....	84
ANEXO 3 .....	85
ANEXO 4 .....	86
ANEXO 5 .....	87
ANEXO 6 .....	88
ANEXO 7 .....	89
ANEXO 8 .....	90
ANEXO 9 .....	91
ANEXO 10 .....	92
ANEXO 11 .....	93
ANEXO 12 .....	94
ANEXO 13 .....	95

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do forno para síntese do carbetto de silício (antes da redução carbotérmica), adaptada de Beltrão M. S. S. [21].	4
Figura 2: Tetraedro primário do carbetto de silício (figura ilustrativa).	5
Figura 3: Exemplificação da Estrutura Cristalina do $\alpha$ -SiC (2H) (figura ilustrativa).	6
Figura 4: Exemplificação da Estrutura Cristalina do $\beta$ -SiC (3C) (figura ilustrativa).	6
Figura 5: Alguns politipos de SiC (figura ilustrativa).	7
Figura 6: Estágios da sinterização no estado sólido. (a) corpo verde, (b) fase inicial, (c) fase intermediária e (d) fase final. Figura adaptada de Randall M. G. [29]. Os contatos entre as partículas, que formam os contornos de grão, estão em vermelho. As regiões em branco retratam a porosidade entre as partículas.	9
Figura 7: Selo e sede de selo mecânico de SiC.	12
Figura 8: Diagrama de fase do sistema alumina-íttria [40]. A seta vermelha mostra a composição usada, correspondente ao ponto eutético.	21
Figura 9: Prensa hidráulica uniaxial.	22
Figura 10: Prensa isostática.	23
Figura 11: Câmara de alta temperatura do Forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces, modelo 45-6x9-G-G-D6A3-A-25 ( <i>Centor Vacuum Industries</i> ).	24
Figura 12: (a) Máquina universal de testes Instron 5587 e (b) dispositivo de flexão em 4 pontos.	27
Figura 13: (a) amostra em um béquer durante o ensaio de degradação e (b) agitação o meio.	30
Figura 14: Difratogramas dos pós $\alpha$ -SiC nacional como recebido, nacional purificado e importado.	33
Figura 15: Difratograma do pó alumina ( $Al_2O_3$ ) identificado pelo cartão JCPDS 10-0173.	34
Figura 16: Difratograma do pó ítria ( $Y_2O_3$ ) identificado pelo cartão JCPDS 41-1105.	34
Figura 17: Difratograma de raios X do pó $B_4C$ .	35
Figura 18: Micrografia da partícula de SiC, feita em MEV.	36
Figura 19: (a) Micrografia das partícula de $Al_2O_3$ , feita em MEV, (b) Partícula rugosa de $Al_2O_3$ , micrografia feita em MEV.	37
Figura 20: Micrografia da partícula de $Y_2O_3$ , feita em MEV.	37
Figura 21: Micrografia da partícula de $B_4C$ , feita em MEV.	38

Figura 22: Distribuição do tamanho médio de partículas dos pós de SiC-pn, SiC-pn + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e SiC-pi. ....	39
Figura 23: Distribuição do tamanho de partículas do pós de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após moagem de alta energia por 30 min a 250 rpm. ....	40
Figura 24: Distribuição do tamanho médio de partículas dos pós de SiC-pnp e SiC-pi. 41	
Figura 25: Densidade teórica das placas após prensagem uniaxial e prensagem isostática. ....	43
Figura 26: Coloração observada (a) na superfície e (b) no interior das amostras do SES-pi após 30 h imersa em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	45
Figura 27: Coloração cinza claro observada na superfície das amostras do SiC-SFL-pn após 30 h imersas em (a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e (b) NaOH. ....	45
Figura 28: Coloração cinza claro observada no interior da amostra do SFL-pn após 30 h imersa em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	46
Figura 29: Gráfico de resultados percentuais da variação de massa de SiC após ensaios de degradação em meio ácido. ....	47
Figura 30: Gráfico de resultados percentuais da variação de massa de SiC após ensaios de degradação em meio básico. ....	48
Figura 31: Gráfico de resultados de densidade relativa (DR) das amostras sinterizadas, degradadas em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e degradadas em NaOH. ....	49
Figura 32: Difratomogramas de raios X das amostras SES-pnp (a) antes da imersão, (b) imersa em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e (c) imersa em NaOH. Os ensaios nos materiais degradados foram feitos como degradados, isto é, sem a “lavagem” a quente. ....	50
Figura 33: Difratomogramas de raios X das amostras SES-pi (a) antes da imersão, (b) imersa em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e (c) imersa em NaOH. Os ensaios nos materiais degradados foram feitos como degradados, isto é, sem a “lavagem” a quente. ....	51
Figura 34: Difratomogramas de raios X das amostras SFL-pn (a) sem degradação, (b) degradada em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por 150 horas e (c) degradada em NaOH por 300 horas. ....	52
Figura 35: Micrografia de MEV da superfície do SES-pnp após retificação, antes da degradação. ....	55
Figura 36: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SES-pnp antes da degradação. ....	55
Figura 37: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície do SES-pnp, 150 h/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /25 °, com aumento de 500 x e (b) Espectroscopia por energia dispersiva de	

raios X do mesmo material, sob as mesmas condições de teste.....	56
Figura 38: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície do SES-pnp, 30 h/NaOH/25 °C, (a) aumento de 30 x e (b) aumento de 2000 x da área que apresenta coloração mais clara. ....	56
Figura 39: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SES-pnp, 30 h/NaOH/25 °C.....	57
Figura 40: Espectroscopia de fotoelétrons de raios X do SES-pnp/30 h/NaOH/25 °C..	58
Figura 41: Micrografia de MEV da superfície do SES-pi após retificação, antes da degradação.....	59
Figura 42: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SES-pi antes da degradação.....	59
Figura 43: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SES-pi após ensaios de degradação em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	60
Figura 44: Micrografia de MEV da superfície do SFL-pn após retificação, antes da degradação.....	60
Figura 45: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SFL-pn antes da degradação.....	61
Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do SFL-pn, 150 h/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /25 °C, (a) aumento de 30 x e (b) aumento de 500 x da área que apresentava coloração diferente do SiC antes da degradação. ....	61
Figura 47: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SFL-pn, 300 horas/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /25 °C, em que (a) corresponde à área da amostra com pouca concentração de recobrimento e (b) área com grande concentração de recobrimento.....	62
Figura 48: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície do SFL-pn, 30 h/NaOH/25 °C, (a) aumento de 30 x e (b) aumento de 2000 x da área que apresentava coloração diferente.....	63
Figura 49: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SFL-pn, 30 horas/NaOH/25 °C.....	63
Figura 50: Espectroscopia de fotoelétrons de raios X do SFL-pn/30 h/NaOH/25 °C....	64
Figura 51: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SES-pnp, antes da realização dos testes de degradação, com aumento de 2000 x, MOR = 197 MPa.....	65
Figura 52: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SES-pnp, (a)	

30 h/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /25 °C, com aumento de 2000 x, MOR = 188 MPa e (b) 300 h/NaOH/25 °C, com aumento de 2000x, , MOR = 159 MPa.....	65
Figura 53: Gráfico de resultados de módulo de ruptura (MPa) x tempo de imersão (h) meio ácido e básico do SiC-SES-pnp. ....	66
Figura 54: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SES-pi, antes da realização dos testes de degradação, com aumento de 2000 x, MOR = 325 MPa. ...	67
Figura 55: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SES-pi, (a) 30 h/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /25 °C, com aumento de 5000 x, MOR = 368 MPa e (b) 300 h/NaOH/25 °C, com aumento de 5000x, MOR = 336 MPa.....	67
Figura 56: Gráfico de resultados de módulo de ruptura (MPa) x tempo de imersão (h) meio ácido e básico do SES-pi. ....	68
Figura 57: Gráfico de resultados de módulo de ruptura (MPa) x tempo de imersão (h) meio ácido e básico do SFL-pn. ....	69
Figura 58: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura SFL-pn, antes da realização dos testes de degradação, aumento de 2000 x, MOR = 158 MPa. ....	70
Figura 59: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SFL-pn, (a) 150 h/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /25 °C, com aumento de 650 x, MOR = 77 MPa e (b) 30 h/NaOH/25 °C, com aumento de 1000x na região com alta concentração de compostos aciculares, MOR = 149 MPa. ....	70
Figura 60: Gráfico de resultados de rigidez (GPa) do SiC x tempo de imersão (h) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH. ....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos Carbetos de Silício [33]:.....	11
Tabela 2: Aplicações do carbetos de silício [19].....	12
Tabela 3: Comparação da degradação em líquidos relativamente puros, de SiC com outros materiais [19].....	15
Tabela 4: Matérias-Primas e composição química do SFL-pn (pó de SiC nacional), SES-pnp (pó de SiC nacional purificado) e SES-pi (pó de SiC importado).....	18
Tabela 5: Resultados de densidades por picnometria de hélio de diferentes amostras de SiC.....	41
Tabela 6: Composições das misturas x Tipo de Sinterização.....	42
Tabela 7: Valores de variação de entalpia de formação do reagente/produto, entropia e variação da energia livre de Gibbs para o sistema apresentado na Equação 6 [65]: .....	54
Tabela 8: Quadro de acompanhamento das dimensões das placas durante o processamento a verde e as respectivas densidades teóricas (DT) após prensagem uniaxial.....	87
Tabela 9: Quadro de acompanhamento das dimensões das placas durante o processamento a verde e as respectivas densidades teóricas (DT) após prensagem isostática.....	87
Tabela 10: Resultados da variação de massa das amostras degradadas.....	88
Tabela 11: Resultados da densidade aparente ( $D_a$ ) das amostras sinterizadas:.....	89
Tabela 12: Resultados da densidade aparente ( $D_a$ ) das amostras degradadas em $H_2SO_4$ : .....	89
Tabela 13: Resultados da densidade aparente ( $D_a$ ) das amostras degradadas em NaOH: .....	89

## 1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas compreendem a classe de materiais constituídos por ligações químicas que são majoritariamente iônicas ou covalentes. Até a década de 1950, os materiais cerâmicos eram mais empregados em aplicações tradicionais, utilizados na construção civil, porcelanas e vidros, cujas principais matérias-primas eram a argila ou a sílica. Conforme as cerâmicas passaram a ser mais estudadas, novos materiais foram sintetizados, conseqüentemente novas propriedades e novas aplicações surgiram [1].

O desenvolvimento de técnicas avançadas de processamento cerâmico combinado com o conhecimento dos materiais permitiu que a pesquisa de cerâmicas estruturais progredisse. De forma geral, as cerâmicas estruturais avançadas apresentam alta resistência mecânica e ao ataque químico, mas, sobretudo, são capazes de manter essas propriedades quando submetidas às aplicações em altas temperaturas [2]. O carbeto de silício (SiC) é um caso típico de cerâmica estrutural que pode ser usada em aplicações onde elevado desempenho seja requerido, por exemplo, mobília de fornos especiais, elementos de aquecimento (resistência elétrica), abrasivos, blindagem balística de elevado desempenho, bocais de incineradores, nariz de míssil, tubeiras, aletas de turbinas aeronáuticas (APU) e selos mecânicos para vedação de bomba de transporte de fluido [3, 4]. Estas aplicações necessitam da combinação de uma ou mais das seguintes características: alta dureza, resistência à fluência, refratariedade, forte resistência à oxidação, baixo coeficiente de fricção e alta condutividade térmica [2, 3, 5].

As propriedades mecânicas de qualquer material cerâmico estão relacionadas com a densidade da peça, tamanho, geometria e distribuição dos grãos/poros resultantes do processo de sinterização. A sinterização de SiC pode ser feita de forma convencional, isto é, a simples colocação da peça em um forno, mas com atmosfera controlada e isenta de oxigênio. Outras técnicas de sinterização que utilizam pressão também são empregadas no processamento do SiC, como por exemplo, prensagem a quente (PQ) e prensagem isostática a quente (PIQ). As diferenças entre a sinterização convencional e as que usam pressão são basicamente duas: sinterização convencional requer temperaturas bem superiores e permite processar geometrias complexas.

Do ponto de vista de composição química o SiC pode ser processado por três rotas distintas, quais sejam: sinterização em estado sólido (SES), sinterização com fase líquida (SFL) e ligação por reação (LR). O SiC possui um baixíssimo coeficiente de difusão e a escolha da composição química e da rota de processamento são

fundamentais para se obter o produto com as propriedades desejadas. A sinterização em estado sólido do SiC é difícil e requer temperaturas entre 2000 e 2200 °C, função da baixa difusividade do SiC [6]. Na sinterização com fase líquida ocorre a fusão de um ou mais dos aditivos, o que auxilia na diminuição da temperatura de sinterização, que pode variar em torno de 1750 a 1900 °C. Já o processo do carbetto de silício ligado por reação consiste da infiltração de silício fundido, por capilaridade, em um compacto poroso de carbetto de silício e carbono [7, 8]. Este processo permite que a sinterização ocorra em temperaturas e tempos de sinterização mais baixos, entre 1410 e 1600 °C, sendo a peça obtida com densidade satisfatória, além de apresentar baixa contração [9].

Das aplicações citadas, o emprego de SiC em sedes de selo mecânico é muito utilizado na indústria de petróleo e gás, além de outras. A especificação do tipo de SiC utilizado é ditado pelo meio que é bombeado, sendo o pH o fator de controle. A especificação API 682, “*Pumps – Shaft Sealing Systems for Centrifugal and Rotary Pumps*” [10] recomenda que somente dois tipos de SiC sejam utilizados: o SES e o LR, sendo o primeiro usado para qualquer pH e o LR somente quando o pH estiver entre 4 e 11. Todavia, a norma não menciona a utilização de outras composições do SiC, isto é, nada é citado sobre o emprego do sinterizado com fase líquida (SFL). Observando a literatura aberta, existem muitas publicações de estudos de degradação de SiC em temperaturas acima de 1000 °C [11-17]; todavia, verificou-se que existem poucos trabalhos que tratam do efeito de degradação do SiC à temperatura ambiente. Fang et al. (1997) [18] estudaram o LR somente em meio ácido e com água de praia, sendo que a metodologia aplicada não foi bem detalhada. Outro estudo foi publicado pela empresa Saint-Gobain (2003) [19], apresentando uma tabela com variação de massa de SiC para vários meios, porém nada se fala da metodologia ou da variação de comportamento mecânico. Uma coisa que estes estudos têm em comum é que em nenhum deles se correlaciona o efeito da degradação com o comportamento mecânico do SiC, isto é, o estudo foi eminentemente de variação de massa, mas sem indicar se este efeito teria influência na resistência mecânica.

No sentido de contribuir para aumentar o pouco conhecimento sobre o assunto, este estudo teve o objetivo de avaliar a degradação do carbetto de silício à temperatura ambiente, por ser um estudo exploratório, quando exposto a um meio ácido e a um meio básico e como esta degradação influencia o comportamento mecânico do material. Outra contribuição deste estudo foi avaliar o processamento e o desempenho do SiC fabricado em estado sólido com matéria-prima nacional e compará-lo ao do SiC importado. Foi avaliado o SiC sinterizado em estado sólido (SES), por ser uma material

padrão, e SiC sinterizado com fase líquida (SFL), por não se ter conhecimento sobre a degradação do mesmo. Pretendia-se estudar o carbetto de silício ligado por reação (LR); entretanto, como o forno permaneceu fora de operação durante seis meses, esta etapa não foi realizada.

Os resultados mostraram que o SiC processado em estado sólido resiste aos meios utilizados e não apresentou variação significativa de resistência mecânica. Por outro lado, o SiC processado em fase líquida não mostrou variação da densidade, mas teve uma forte queda na resistência mecânica, o que pode estar relacionado à elevada porosidade medida no material.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 SÍNTESE DO CARBETO DE SILÍCIO

A fabricação do SiC em grande escala consiste da redução carbotérmica da sílica, ou seja, mistura-se a fonte de sílica, normalmente areia, a uma fonte de carbono, geralmente carvão ou coque de petróleo. Uma corrente elétrica passa entre grandes eletrodos de carbono situados em extremidades opostas. A fonte de carbono é aquecida até uma temperatura de aproximadamente 2600 °C [20]. A reação de obtenção de SiC é mostrada na Equação 1 e o esquema de um forno para a síntese de SiC é mostrado na Figura 1. Este processo é conhecido como Acheson [2].

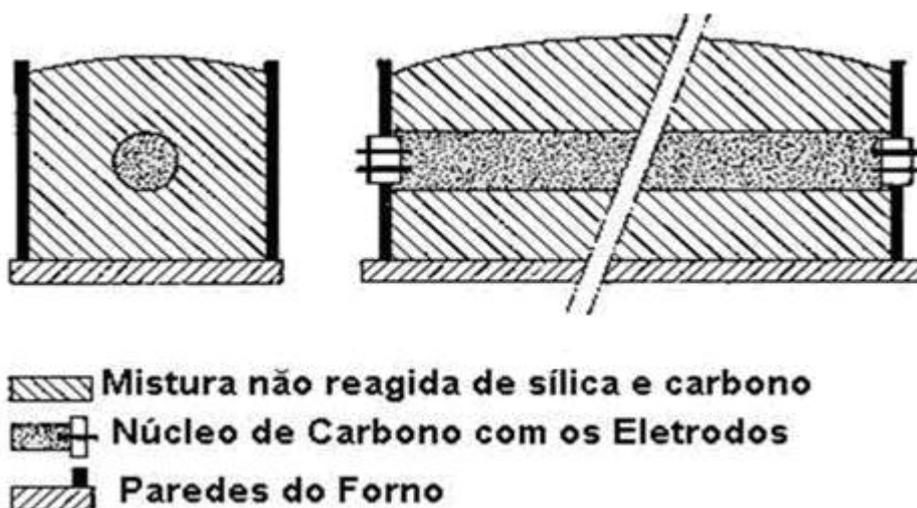
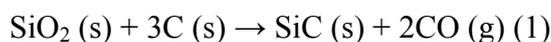


Figura 1: Representação esquemática do forno para síntese do carbeto de silício (antes da redução carbotérmica), adaptada de Beltrão M. S. S. [21].

O produto é um grande bloco de SiC. Devido a formação de um gradiente de temperatura no forno, a massa de SiC mais próxima ao eletrodo, onde a temperatura é superior a 2000 °C, é constituída de  $\alpha$ -SiC. A massa de SiC mais afastada do eletrodo, onde a temperatura é abaixo de 2000 °C, é composta de  $\beta$ -SiC [22]. O processo de redução carbotérmica, além de SiC, tem como produto contaminante o SiO<sub>2</sub>. A sílica fica na superfície da partícula de SiC e é difícil de ser retirada. Teores de 1% de SiO<sub>2</sub> tornam o processo de sinterização em estado sólido praticamente impossível. Em sinterização com fase líquida, este teor de SiO<sub>2</sub> pode até contribuir para a obtenção de maior densidade no produto final (peça), já que sua temperatura de fusão é mais baixa.

Para ser comercializado e posteriormente processado, o bloco de SiC é quebrado e os pedaços são cominuídos até atingirem a distribuição do tamanho de partícula desejada para determinada aplicação. O pó de SiC nacional possui estrutura cristalina  $\alpha$ -SiC [22], porém apresenta menor pureza, dada pela presença de sílica e granulometria grosseira (aproximadamente 5,0  $\mu\text{m}$ ). Para a utilização de SiC em aplicações mais tecnológicas, é requerido uma faixa de granulometria mais fina e elevada pureza. As empresas brasileiras fabricantes de SiC ainda não beneficiam o material com a pureza e a distribuição de tamanho de partícula necessários para aplicações avançadas. Duas razões podem explicar a falta de beneficiamento, quais sejam: i) estratégica e ii) comercial.

O carbetto de silício também pode ser obtido através da decomposição térmica de organosilanos, conversão química de polímeros organometálicos (resultando em  $\beta$ -SiC em coexistência com grafite) ou ainda por CVD (do inglês “*Chemical Vapor Deposition*” ou Deposição Química por Vapor), que utiliza-se de tetracloreto de silício, metiltriclorosilano ou dimetildiclorosilano em adição do gás metano como fonte de carbono [21, 22].

## 2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO CARBETO DE SILÍCIO

O carbetto de silício é uma cerâmica covalente. Este tipo de ligação química é forte e direcional. Ligações fortes apresentam alta energia de ligação, que acarreta em certa dificuldade de processar o material, devido à difusão dos elementos e baixa densidade. A direcionalidade forma ângulos bem definidos e estruturas de menor empacotamento atômico, que gera menor densidade ao material [21, 23]. Na formação do SiC, os átomos estão arranjados em tetraedros coordenados, na forma  $\text{Si}_4\text{C}$  ou  $\text{C}_4\text{Si}$ . A Figura 2 retrata um tetraedro de SiC.

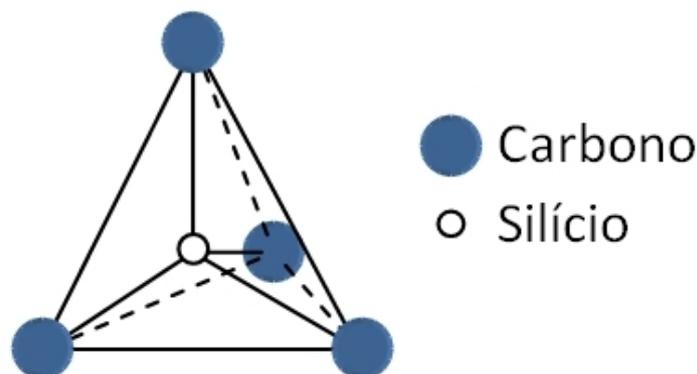


Figura 2: Tetraedro primário do carbetto de silício (figura ilustrativa).

O tetraedro de SiC possui várias formas polimórficas [21, 24]. A fase  $\alpha$ -SiC (Figura 3) é a mais estável e possui estrutura espacial hexagonal (H) ou romboédrica (R). Sua formação ocorre a temperaturas superiores a 2000 °C. A fase  $\beta$ -SiC (Figura 4) é a menos estável e possui estrutura espacial cúbica, formada em temperaturas abaixo de 2000 °C. Os politipos são denominados de acordo com sua estrutura espacial, indicada pelas letras H (hexagonal), R (romboédrica) ou C (cúbica) [21, 24]. Alguns destes politipos estão exemplificados na Figura 5.

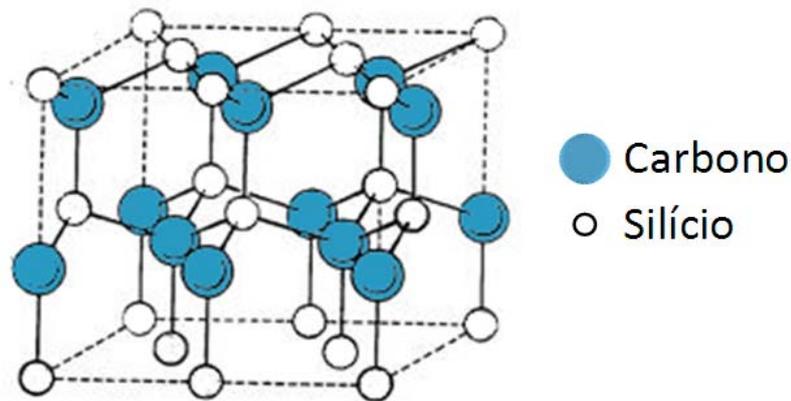


Figura 3: Exemplificação da Estrutura Cristalina do  $\alpha$ -SiC (2H) (figura ilustrativa).

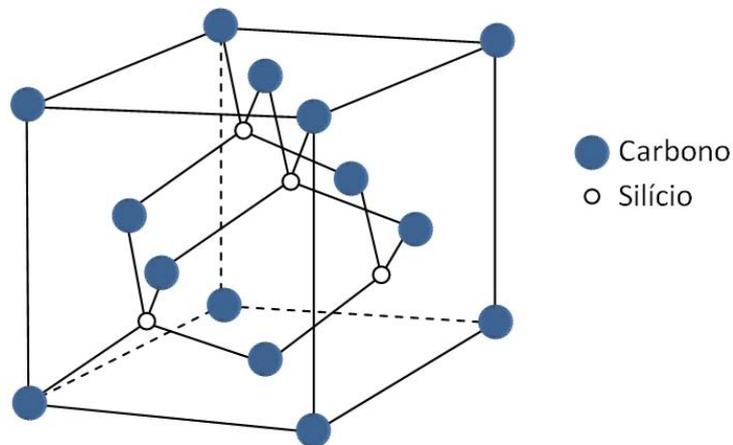


Figura 4: Exemplificação da Estrutura Cristalina do  $\beta$ -SiC (3C) (figura ilustrativa).

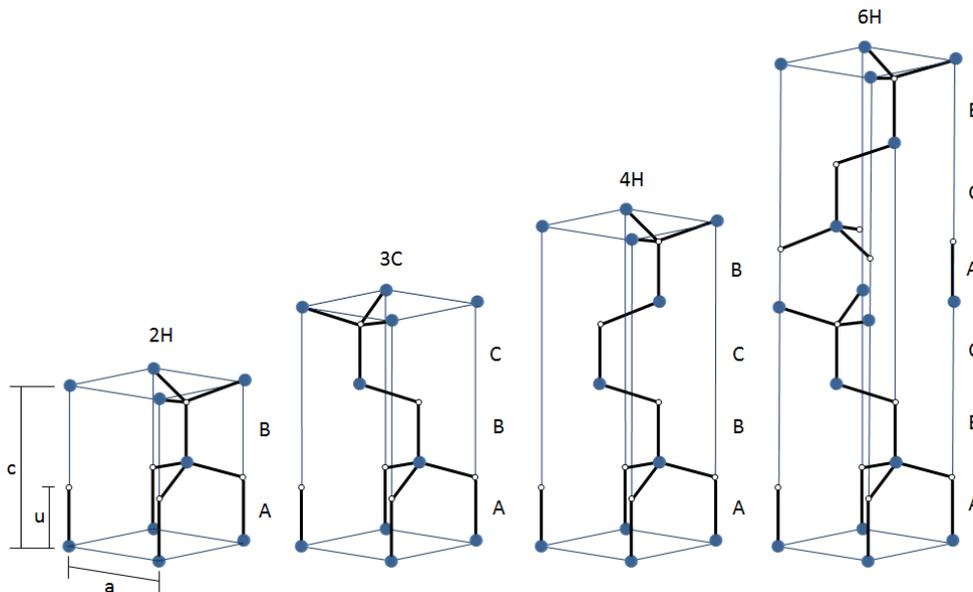


Figura 5: Alguns politipos de SiC (figura ilustrativa).

### 2.3 PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO

A sinterização é o processo de densificação do material cerâmico, no qual a peça cerâmica verde, mecanicamente fraca, é transformada num produto durável e com melhores propriedades [25]. Esta etapa consiste em aquecer o material a uma temperatura onde processos difusionais ocorram de forma intensiva. Normalmente, esta temperatura ocorre acima da metade da temperatura de fusão dos materiais, a qual é chamada de temperatura homóloga. A distribuição e o tamanho médio das partículas são características diretamente ligadas à força motriz originária da difusão, de tal forma de que quanto menor o tamanho médio e mais estreita for a distribuição do tamanho de partículas, melhor é o processo de difusão, isto é, maior é a densidade obtida e melhores são as propriedades, via de regra.

O SiC é um material difícil de ser densificado por causa da sua baixíssima difusividade [21, 23], mesmo para pequenos tamanhos de partícula. A seleção de uma composição química e de seu processamento estão diretamente ligados à aplicação e a geometria do produto. Existem diversas maneiras de sinterizá-lo, como sinterização convencional, que compreende a sinterização em estado sólido (SES) e sinterização com fase líquida (SFL), e a sinterização com uso de pressão, chamada de prensagem a quente (PQ). Existe também o carбето de silício ligado por reação (LR) [7, 18, 19, 21, 24, 26,]. Abaixo há uma rápida abordagem sobre os principais processos utilizados para sinterização do SiC.

### 2.3.1 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (SES)

A sinterização em estado sólido é um processo que ocorre exclusivamente por mecanismos difusionais através do volume (*bulk*) do material em direção à região do pescoço, cuja finalidade é reduzir o excesso de energia livre associada às superfícies [21, 27, 28].

O processo de sinterização em estado sólido acontece em três estágios, os quais podem ser observados na Figura 6. A sinterização inicial acontece através de um rearranjo entre as partículas e a formação de uma ligação forte entre elas gera um pescoço. A densidade relativa apresenta um aumento máximo de 12% da densidade a verde e a área superficial reduz mais que 50%. Neste estágio os poros encontram-se abertos/interconectados. No estágio intermediário ocorre a formação e o crescimento dos contornos de grão; concomitantemente, há modificação da estrutura dos poros. Estes, antes interconectados, transformam-se em poros isolados ao final desse estágio de sinterização e a densidade pode chegar até 90%. No estágio final de sinterização, idealmente os poros estão localizados na junção de três e/ou quatro grãos. A energia livre para o processo difusional é muito pequena neste estágio, o que dificulta a obtenção de densidades elevadas. Neste estágio também ocorre o crescimento de grãos, o que pode alterar certas propriedades do material [21, 27], razão pela qual aditivos de sinterização são empregados para diminuir/evitar este fenômeno.

Os aditivos de sinterização, que podem ser metais ou combinações de um ou mais óxidos, são requeridos com a função de controlar o crescimento de grão e melhorar a densificação. O exagerado crescimento de grão é minimizado mediante a modificação da energia superficial do sistema [6, 21, 27, 28], pois a tensão superficial no contorno de grão ( $\gamma_{GB}$ ) do SiC é alta devido à forte direcionalidade da ligação Si-C, assim a razão tensão superficial do contorno( $\gamma_{GB}$ )/tensão superficial sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ) é bastante alta e a sinterização é dificultada. Quando os aditivos são adicionados, segregam nos contornos de grão, diminuindo  $\gamma_{GB}$  e, logicamente, diminuindo a razão  $\gamma_{GB}/\gamma_{SV}$ . Uma vez que  $\gamma_{SV}$  é alta para o SiC, impurezas tendem a serem adsorvidas na superfície, diminuindo  $\gamma_{SV}$  nesta região, onde se concentra a sílica, que assim como SiC, é resultado do processo de redução carbotérmica aplicado para fabricá-lo. Neste processo também se faz o uso de uma fonte de carbono, cuja finalidade é remover a sílica, promovendo indiretamente a diminuição de  $\gamma_{SV}$  [6, 27]. Neste tipo de processo não existem fases intergranulares.

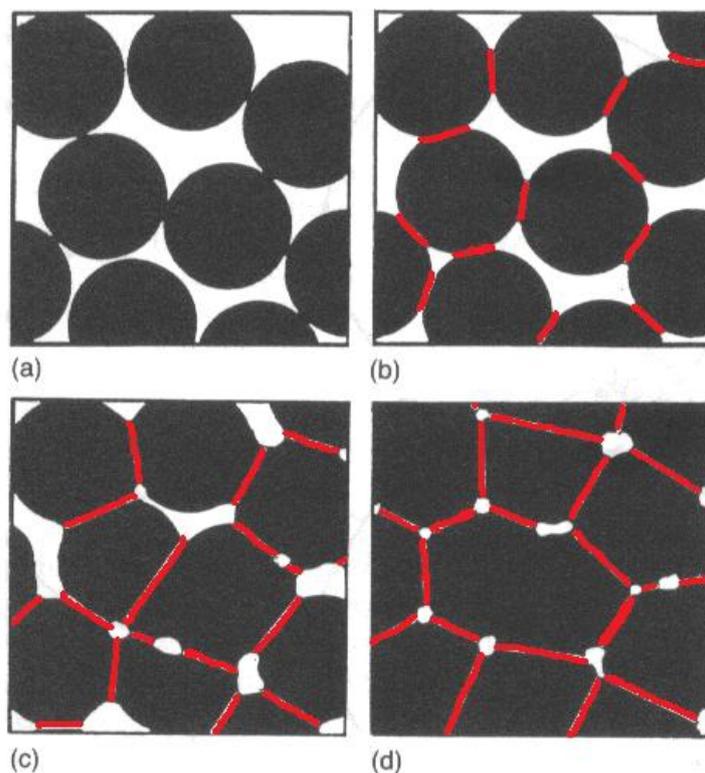


Figura 6: Estágios da sinterização no estado sólido. (a) corpo verde, (b) fase inicial, (c) fase intermediária e (d) fase final. Figura adaptada de Randall M. G. [29]. Os contatos entre as partículas, que formam os contornos de grão, estão em vermelho. As regiões em branco retratam a porosidade entre as partículas.

### 2.3.2 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA (SFL)

A sinterização com fase líquida ocorre quando há fusão de um dos componentes ou há reação entre dois componentes, gerando uma fase líquida. O líquido reveste cada grão e o resultado é uma maior densificação a uma temperatura mais baixa e uma menor tendência ao crescimento exagerado dos grãos.

Este tipo de sinterização ocorre através dos seguintes estágios: rearranjo de partículas, dissolução-reprecipitação e coalescência. No primeiro estágio, há a formação de um líquido que molha o sólido, juntando as partículas por capilaridade, gerando elevada densificação, podendo chegar a valores aproximados de 85 a 90% da densidade, de forma praticamente instantânea. No segundo estágio ocorre a dissolução do material no meio líquido e a sua posterior reprecipitação na superfície das partículas maiores. O último estágio há a remoção final de poros e o crescimento de grão [30]. Neste processo, densidades finais superiores a 95% são facilmente obtidas.

É importante dizer que para ocorrer sinterização em fase líquida, aditivos de sinterização são requeridos. Estes aditivos reagem entre si formando um líquido que permite densificar a temperaturas mais baixas do que a temperatura de sinterização em

estado sólido. A utilização de diagramas de fases é de extrema importância, particularmente para se conhecer o ponto eutético [27, 30]. No resfriamento, a fase líquida torna-se uma fase vítrea distribuída entre os contornos de grãos [21, 27].

Uma composição bastante utilizada no processamento em fase líquida de SiC é a adição de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), na proporção 60:40. Esta composição forma um eutético a 1780 °C. A sílica presente na superfície das partículas de SiC reage com estes aditivos formando um silicato complexo, o qual permanece como uma fase amorfa e intergranular durante o resfriamento.

### **2.3.3 CARBETO DE SILÍCIO PRENSADO A QUENTE (PQ)**

O processo de prensagem a quente é utilizado quando se deseja um material com elevadíssima densidade e excelentes propriedades mecânicas [31], no entanto, a geometria obtida não pode ser complexa e a produtividade é baixa.

Este processo possibilita a utilização de temperaturas mais baixas de sinterização se comparado à sinterização em estado sólido. Isso ocorre porque a aplicação de pressão gera um elevado nível nas tensões internas do material, cujo resultado é o aumento do número de vacâncias e maior difusividade.

A prensagem a quente possibilita a realização de sinterização tanto em estado sólido quanto com fase líquida. Por causa disso, também é necessária a utilização de aditivos, que podem ser os mesmos utilizados para a sinterização sem pressão [6].

### **2.3.4 CARBETO DE SILÍCIO LIGADO POR REAÇÃO (LR)**

Carbeto de silício ligado por reação foi um processo desenvolvido por Poppe em 1950. Para processar este material, utiliza-se uma fonte de carbono e pó de SiC, que são misturados e prensados com o formato desejado. Esta estrutura porosa é infiltrada com vapor de silício ou silício metálico fundido, em atmosfera inerte ou vácuo [21, 24, 26].

A microestrutura formada pode conter excesso de silício, carbono ou grafite que não reagiram, grãos iniciais de  $\alpha$ -SiC ou  $\beta$ -SiC, grãos recém-formados de  $\beta$ -SiC, quando a temperatura for inferior a 2000 °C, além de poros não preenchidos [21, 24]. O produto final é denso, “*near net shape*”, isto é, próximo ao formato final, com retração linear próxima a zero. Através desta técnica podem-se obter peças de geometrias mais complexas.

## 2.4 PROPRIEDADES DO CARBETO DE SILÍCIO

O SiC pode ser sinterizado por diferentes processos, conforme visto no item 2.3. O material resultante de cada tipo de sinterização apresenta propriedades características [23, 24]. De maneira geral, o SiC é extremamente duro, com baixo coeficiente de fricção, boa refratariedade, resistência ao choque térmico e resistência à oxidação [32]. As propriedades como módulo de elasticidade, resistência à flexão, tenacidade à fratura e resistência à fluência são as mais influenciadas pelo processamento. Por exemplo, a presença de uma fase intergranular vítrea limita a aplicação mecânica destes materiais em alta temperatura, normalmente inferior a 1200 °C; já na sinterização em estado sólido a temperatura máxima de trabalho pode chegar a 1500 °C.

Um parâmetro que influencia significativamente as propriedades mecânicas é a densidade do material. A Tabela 1 mostra como as propriedades de diferentes tipos de SiC podem variar de acordo com o processamento. É importante notar que há um efeito da densidade final sobre as propriedades.

Tabela 1: Propriedades dos Carbetos de Silício [33]:

Propriedade	Cabetsos de silício ligados por reação			SiC sinterizado Hexoloy SA <sup>2</sup>	SiC Prensado a quente <sup>4</sup>
	REFEL SiC <sup>1</sup>	Hexoloy-KT <sup>2</sup>	NC-435 <sup>3</sup>		
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,10	3,09	3,00	3,10	3,21
Dureza (km/mm <sup>2</sup> )	3000	1900	-	3100	3100
Tensão de Flexão (MPa)	525	280	450	460	930
Módulo de Young (GPa)	413	380	365	410	440
Coeficiente de Poisson	0,24	0,22	-	0,14	~0,17
Coeficiente de Expansão Térmica (x10 <sup>-6</sup> /°C)	4,3	5,04	-	4,02	4,8
Condutividade Térmica a Temperatura Ambiente (w/m°C)	-	130	-	126	79

## 2.5 APLICAÇÕES DO CARBETO DE SILÍCIO

As características citadas acima permitem a aplicação de SiC como abrasivos, sedes de selos (Figura 7), válvulas, bocal para *blaster* de areia, hidroclones, moldes de lentes, bocal de foguete, placas de desgaste para *spray drying*, moldes, matriz para extrusão e motores a diesel e gasolina, rolamentos de esferas (bilhas), refratários de fornos, baterias e pilhas a combustível (*fuelcells*), semicondutores e espelhos de laser

[24]. Um quadro comparativo entre as aplicações e suas vantagens pode ser visto na Tabela 2.

Um grande percentual destas aplicações é de emprego em larga escala pela indústria, incluindo a indústria nacional. Todavia, ainda não existe a indústria de transformação da matéria-prima em produto no Brasil.



Figura 7: Selo e sede de selo mecânico de SiC.

Tabela 2: Aplicações do carbeto de silício [19].

<b>Aplicação</b>	<b>Condições impostas ao SiC</b>	<b>Benefícios demonstrados ou percebidos pelo cliente</b>
Sede de selos, válvulas, partes de bombas, <i>liners</i> de ciclone	Abrasão, erosão, frequente degradação, faixa de temperatura.	Vida longa, demonstra baixa manutenção em processos químicos, refino, marinho, polpa e papel, nuclear e efluentes.
Queimadores e tubos de troca de calor	Alta temperatura, algumas vezes abrasão e/ou ambiente químico, choque térmico severo.	Aumento do tempo de vida, baixa manutenção.
<i>Liners</i> de alta temperatura, tais como os usados em incineração de resíduos.	Alta temperatura, abrasão e baixo impacto, ambiente químico.	Aumento do tempo de vida, baixa manutenção.
Revestimento térmico para proteção de tubos	Alta temperatura.	Aumento do tempo de vida, baixa manutenção
Ligações para fornos <i>belt</i> de alta temperatura	Alta temperatura, tensão mecânica e térmica.	Aumento do tempo de vida, baixa manutenção.
Rolamentos de bombas	Degradação, desgaste, temperatura acima de 370 °C).	Seguro, tempo de vida longo, baixa manutenção.

## 2.6 DEGRADAÇÃO DE CERÂMICAS

Degradação em materiais cerâmicos é um assunto pouco estudado quando se comparado à corrosão em materiais metálicos. O processo de degradação normalmente ocorre devido a diversos mecanismos que podem atuar de maneira isolada ou em conjunto. Em geral, o ambiente ataca formando um produto da reação, que pode estar no estado sólido, líquido ou gasoso, ou ser uma combinação deles e um dos resultados pode ser a perda da propriedade mecânica [34].

O produto da reação pode permanecer no material degradado, assim como pode ser liberado, como é o caso dos produtos gasosos. Reações gasosas normalmente geram perda de massa no material cerâmico. Quando o produto é sólido, frequentemente ocorre formação de um produto de reação diferente do que a cerâmica original, chamado de revestimento ou camada protetora. Se o produto da reação for uma combinação de sólido e líquido, o revestimento poderá ser removido durante o processo de degradação [34].

Quando há formação de um revestimento, reporta-se este mecanismo por dissolução indireta, dissolução incongruente ou dissolução heterogênea. Já quando um sólido é dissolvido diretamente no meio líquido, pela dissociação ou pela reação com o solvente, o mecanismo é chamado de dissolução direta, dissolução congruente ou dissolução homogênea [34].

Assim como em outros materiais, existem processos de degradação que atacam preferencialmente fases secundárias presentes nas cerâmicas [34]. Por exemplo, a região intergranular amorfa do nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), quando atacada por uma solução ácida sofre ataque preferencial [35-38]; no entanto, pouco se descreve sobre a metodologia empregada e a consequência do comportamento mecânico do material. Já Curkovic e Jelaca [39] estudaram a degradação da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) quando exposta em soluções de HCl. Eles reportaram que a degradação foi determinada pela solubilidade das impurezas do contorno de grão e do aditivo presente no material, enquanto que a dissolução de alumínio proveniente dos grãos de alumina foi desprezível (ou seja, a alumina apresentou boa resistência a soluções de HCl), indicando que impurezas e aditivos são importantes fatores a serem considerados no processo de degradação da alumina. Foi observado também que o grau de dissolução era maior durante as primeiras 24 horas de estudo, mas que a dissolução continuava a ocorrer conforme a passagem do tempo de exposição [39].

Por causa dos diversos processos que ocorrem durante a degradação, não há um

modelo geral para explicá-la. Em cerâmicas soma-se o efeito do processamento, que também interfere no resultado [34].

Dentre estes fatores, a quantidade e o tipo de superfícies que o material possui são bastante importantes. Por exemplo, o fato de um material apresentar maior resistência à degradação que outro, não significa que é um material melhor, se a porosidade dos materiais for diferente [34]. Quando existem poros abertos (poros superficiais e interconectados, chamados capilares), existe um aumento direto da área superficial, que pode estar em contato com o meio. Conforme McCauley [34] “*a degradação de cerâmicas (ganho/perda de massa) é proporcional à porosidade; quanto mais porosa a amostra, maior a degradação exibida*”.

O efeito do molhamento do líquido dentro dos poros é igualmente importante para se avaliar o processo corrosivo, pois caso as energias de superfície não resultem em molhamento, não há degradação ou ela é muito pequena [34].

## **2.6.2 DEGRADAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO**

Dentre as diversas aplicações do carbetos de silício citadas no item 2.5, destaca-se o uso em bombas, empregadas em todo tipo de indústria, que fazem a transferência de líquidos com características muito variadas. A vedação das bombas é feita com a utilização de selos mecânicos, cujas sedes necessitam resistir às características do meio e às condições de operação. O material comumente especificado para esta finalidade é o carbetos de silício [10]. Durante a operação, as sedes podem apresentar perda de suas características mecânicas originais, que indica possível degradação do material [40].

A especificação API 682 [10] recomenda a aplicação de carbetos de silício sinterizado em estado sólido (SES) e ligado por reação (LR) para a indústria química, de petróleo e gás natural. A seleção baseia-se nas propriedades mecânicas de cada tipo de SiC, que depende de muitos parâmetros, como distribuição de tamanho de partícula, condições de sinterização, densidade, porosidade e fases intergranulares presentes [6, 41]. Entretanto, a especificação não menciona a utilização do SiC sinterizado com fase líquida (SFL). Isso pode ser pelo fato desse material não ter sido estudado para esta aplicação.

Existem poucas publicações referindo-se ao comportamento de degradação de materiais cerâmicos covalentes quando atacados à temperatura ambiente [34, 35]. Os poucos estudos existentes em relação à degradação do SiC não têm uma abordagem clara a respeito das metodologias utilizadas.

Fang et al. [18] estudaram o LRSiC, quando exposto a uma mistura de ácidos fluorídrico e clorídrico (1,5% HF + 5% HCl) e água de praia. O material apresentou a melhor resistência química quando comparado a outras cerâmicas submetidas ao mesmo ensaio (SiAlON, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e zircônia PSZ) [18]. Um estudo realizado pela empresa Saint-Gobain, mostrado na Tabela 3, mostra os resultados de perda de massa comparando o carbetto de silício ligado por reação (LR) com outros materiais, expostos a líquidos ácidos e básicos fortes, relativamente puros. Nota-se que o SiC ligado por reação apresentou baixa perda de massa, sendo esta mais crítica quando o material foi exposto a 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 50% NaOH [35].

Tabela 3: Comparação da degradação em líquidos relativamente puros, de SiC com outros materiais [19].

Teste ambiente <sup>a</sup>	T (°C)	Perda de massa (mg/cm <sup>2</sup> /ano) <sup>b</sup>			
		Hexoloy SP (sem Si livre)	LR (12% Si)	Carbetto de tungstênio (6% Co)	Óxido de Alumínio (99%)
Concentração do reagente (% p)					
98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	1,8	55	>1000	65,0
50% NaOH	100	2,5	>1000	5,0	75,0
53% KF	25	< 0,2	7,9	8,0	20,0
85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	< 0,2	8,8	55,0	>1000
70% HNO <sub>3</sub>	100	< 0,2	0,5	>1000	6,0
45% KOH	100	< 0,2	>1000	3,0	60,0
25% HCl	70	< 0,2	0,5	85,0	72,0
10% HF + 57% HNO <sub>3</sub>	25	< 0,2	>1000	>1000	16,0

<sup>a</sup> Tempo de teste: 125 à 300h teste submerso, continuamente agitado.

<sup>b</sup> Guia de perda de massa:

> 1000 mg/cm<sup>2</sup>/ano – destruído completamente dentro de dias.

100-999 mg/cm<sup>2</sup>/ano – Não recomendado para serviços acima de um mês.

50-99 mg/cm<sup>2</sup>/ano - Não recomendado para serviços acima de um ano.

10-49 mg/cm<sup>2</sup>/ano – recomendado precaução, baseado nas aplicações específicas.

0.3-9.9 mg/cm<sup>2</sup>/ano – recomendado para longos tempos de serviço.

< 0.2 mg/cm<sup>2</sup>/ano - recomendado para longos tempos de serviço, sem degradação, funciona como limpeza da superfície.

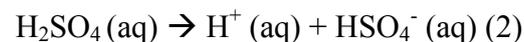
O estudo da Saint-Gobain, representado na Tabela 3, serviu de base para a escolha dos meios de ataque utilizados neste trabalho (ácido sulfúrico 97% e hidróxido de sódio 50%), pois foram os que apresentaram a maior perda de massa para o carbetto de silício.

## 2.7 MEIO DE DEGRADAÇÃO: ÁCIDO E BASE

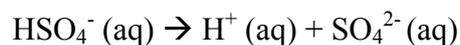
Considerando que os meios utilizados para estudar a degradação de SiC foram H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH, é importante saber como ocorre a reação de dissociação destes e quais os íons presentes podem atacar a cerâmica. Os ácidos e as bases são substâncias comuns na natureza [42]. Existem três principais teorias que definem o conceito de ácidos e bases. Segundo a teoria de Arrhenius (1884), *“substâncias ácidas apresentam hidrogênio que sofre dissociação quando dissolvidos em água, gerando íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>). Substâncias básicas são aquelas que geram o íon hidroxila (OH<sup>-</sup>) em soluções aquosas”* [42, 43, 44]. Já para Brönstein e Lowry (1923), *“ácido é definido como um doador de próton e base como um receptor de próton”*. Lewis, que desenvolveu sua teoria em 1916, mas só foi aceita em 1923, propôs que *“base é definida como um doador de par de elétrons e ácido como um receptor de par de elétrons.”* [44].

São considerados ácidos e bases fortes aqueles que se ionizam completamente em solução aquosa. O hidróxido de sódio (NaOH) é considerado uma base forte e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) um ácido forte e poliprótico (segundo Brönsted), por ser capaz de doar dois prótons [42, 44]. Os ácidos/bases fracos possuem uma constante de equilíbrio que mede a extensão com que essas substâncias se ionizam em água, chamadas constantes de ionização (k). Ácidos ou bases fortes se ionizam com  $k > 1$ , enquanto que ácidos e bases fracos se ionizam com  $k < 1$  [42]. A reação de ionização completa do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Equação 2) e do NaOH (Equação 3) pode ser observada a seguir:

### Reação de ionização do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [43]:

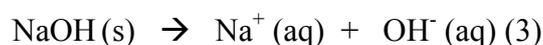


Ácido sulfúrico      íon                      íon  
100% ionizado      hidrogênio      hidrogenossulfato



íon                      íon                      íon  
hidrogenossulfato      hidrogênio      sulfato

### Reação de dissociação do NaOH [43]:



Hidróxido de sódio      íon                      íon  
100% ionizado      sódio                      hidróxido

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

O desenvolvimento deste trabalho compreendeu a caracterização das matérias-primas utilizadas no processamento, sua sinterização e a caracterização de todas as peças sinterizadas antes e após a degradação, sendo esta última etapa realizada em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 97%) e básico (NaOH - 50%). A descrição dos materiais e métodos é detalhada abaixo.

### **3.1 MATÉRIAS-PRIMAS**

As matérias-primas utilizadas estão especificadas na Tabela 4. Foram estudados SiC sinterizado em fase líquida e estado sólido. O SiC processado com fase líquida, denominado “SFL-pn”, utilizou pó de SiC nacional fabricado pela empresa Saint-Gobain (pó grosseiro) e cominuído pela empresa Microservice. No caso do SiC processado em estado sólido, uma das composições utilizou a matéria-prima nacional fornecida pela Saint-Gobain e cominuída pela Microservice, mas sofreu purificação (processo detalhado no Anexo 1) com HF no Laboratório de Processamento Cerâmico do PEMM-COPPE. Esta composição foi denominada “SES-pnp”. Para fins comparativos, uma matéria-prima importada e já pré-misturada (Premix) também foi utilizada, sendo que este material é para ser processado em estado sólido, denominado “SES-pi”.

Aditivos de sinterização são requeridos para ambos os processos. Para a sinterização com fase líquida, utilizou-se alumina e ítria para a formação do eutético. Para a sinterização em estado sólido com pó nacional purificado, utilizou-se como fonte de carbono a resina fenólica Novolac e carbetto de boro. O SiC importado já vem preparado com uma fonte de carbono e de boro e também contém seus devidos ligantes e plastificantes para a prensagem.

Tabela 4: Matérias-Primas e composição química do SFL-pn (pó de SiC nacional), SES-pnp (pó de SiC nacional purificado) e SES-pi (pó de SiC importado).

Sinterização	Material	Pureza (%)	Composição na Mistura (p. p.)	Fornecedor
SFL-pn	SiC	97,8 <sup>1</sup>	90%	Saint-Gobain <sup>4</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5 <sup>1</sup>	6%	Alcoa
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9 <sup>1</sup>	4%	Alfa-Aesar
SES-pnp	SiC	> 99 <sup>2</sup>	93,3%	Saint-Gobain
	Resina Fenólica Novolac	-	6%	Borden
	B <sub>4</sub> C	> 99 <sup>1</sup>	0,7%	H. C. Starck
SES-pi	SiC (Premix)	> 99% <sup>1</sup>	100%	H. C. Starck <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Dados fornecidos pelo fabricante.

<sup>2</sup> Material purificado com ácido fluorídrico.

<sup>3</sup> Material importado, que contém Al (máx. 0,04%), Ca (máx. 0,01%), Fe (máx. 0,05%) e B (de 0,45 a 0,60%).

<sup>4</sup> Material nacional, fabricado pela Saint-Gobain e cominuído pela Microservice.

## 3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

### 3.2.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

A identificação das fases cristalinas foi realizada por meio da técnica de difração de raios X. Foi utilizado o difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, radiação CuK $\alpha$  monocromática com comprimento de onda K $\alpha$ =1,542 Å e feixe de raios X incidente de 30 KV/15 m. A varredura foi feita variando 2  $\theta$  de 10° a 80°, num passo de

0,03°, dois segundos por passo. Todavia, os difratogramas foram mostrados nos resultados com o eixo  $2\theta$  de 20° a 80°, pelo fato de não existirem fases de 10° a 20°.

A identificação das fases cristalinas foi realizada através da comparação dos dados relativos à posição e intensidade dos picos de difração das amostras com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – *International Center for Diffraction Data*) utilizando-se dos cartões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [45].

### **3.2.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA**

A análise granulométrica foi realizada com a finalidade de se determinar a distribuição de tamanho de partícula. Foi utilizada a técnica de espalhamento de luz. O equipamento utilizado foi o modelo Zetasizer (NanoZ-S), da marca Malvern. Pesou-se 0,002 g de cada amostra de SiC em um béquer de vidro para cada amostra. A análise de tamanho de partícula foi realizada utilizando três meios distintos para cada uma das amostras de SiC, totalizando 9 condições de ensaio. A primeira adicionou 20 mL de água ultra pura (Milli-Q) com pH ~ 5, a segunda, 20 mL de solução de água ultra pura com adição de NaOH 0,1 molar, com pH ~ 11 e a terceira, 20 mL de solução de pirofosfato 10 milimolar. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização da água ultra pura com pH ~ 11, através da adição de NaOH 0,1 molar.

### **3.2.3 MORFOLOGIA DAS MATÉRIAS-PRIMAS**

A morfologia dos pós foi observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss, modelo EVO 40. Os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata, colados em uma fita de carbono adesiva, que por sua vez estava colada ao porta-amostra e recobertos com ouro.

### **3.2.4 MEDIDAS DE DENSIDADE DOS PÓS**

A densidade dos pós foi determinada utilizando-se da técnica de picnometria de hélio, realizada no IPqM – Instituto de Pesquisas da Marinha. O Equipamento usado foi o modelo AccuPyc 1330, da marca Micromeritics.

A densidade por picnometria foi determinada pela adsorção e dessorção de gás hélio nos poros aparentes da amostra, onde o volume foi registrado e usado no cálculo

da densidade através da massa previamente informada. As amostras foram secas à temperatura de 110 °C, por 2 horas, a peso constante, resfriados em dessecador e colocados na câmara de análise.

### **3.3 PREPARAÇÃO DO CORPO VERDE**

#### **3.3.1 HOMOGENEIZAÇÃO DAS MISTURAS**

Na formulação  $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ , o processo acontece com presença de fase líquida, pois os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  são representativos do ponto eutético observado no diagrama de fases da Figura 8. A mistura compreendeu pó nacional de SiC, utilizado como recebido (SFL-pn), com a adição de 6% p.p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 4% p.p de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A moagem em moinho planetário, cujo modelo é o PM4, da marca Retsch, foi realizada em vaso de aço revestido com carbeto de tungstênio (capacidade de 500 mL) e esferas de alumina, por 30 minutos a 250 rpm. A mistura foi transferida para um recipiente polimérico, com esferas de alumina e água, onde 2% em peso de polivinil álcool (PVA, da marca Vetec) e 2% de polietilenoglicol (PEG, da marca Oxiteno) foram adicionados, sendo ligante e plastificante, respectivamente. O conteúdo não ultrapassou 50% do volume do recipiente. Após esta aditivação, o material foi seco. O processo usado foi o de evaporação com agitação mecânica, usando uma placa quente, que é colocada na parte de baixo do sistema e um mandril onde uma haste é colocada para fazer agitação e manter a homogeneização. Após a etapa de secagem, os materiais foram inicialmente desaglomerados em almofariz. Em seguida, foram passados em peneira vibratória para eliminar possíveis aglomerados remanescentes (Anexo 2).

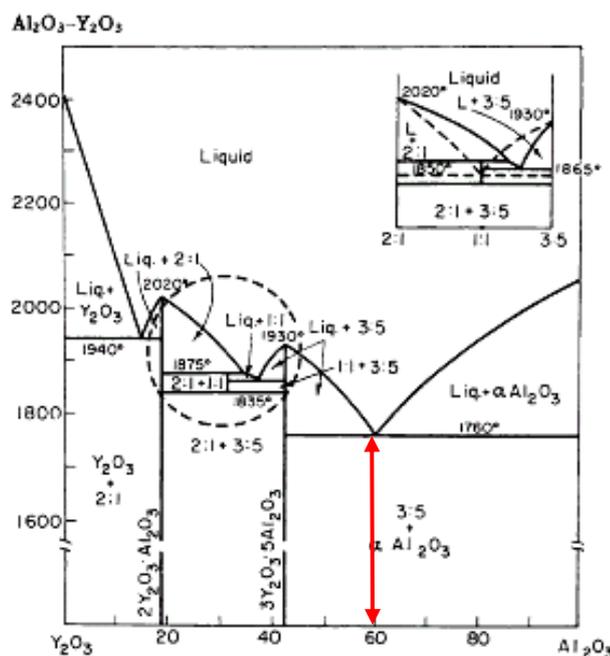


Figura 8: Diagrama de fase do sistema alumina-íttria [40]. A seta vermelha mostra a composição usada, correspondente ao ponto eutético.

O carbeta de silício sinterizado em estado sólido utilizando o pó de SiC nacional (SES-pnp) passou por uma primeira etapa de purificação da matéria-prima. Isto foi necessário devido ao fato que o carbeta de silício, após ser fabricado pelo processo de redução carbotérmica, que se utiliza de uma fonte de carbono e sílica ( $\text{SiO}_2$ ), tem como produto a matéria-prima SiC mais contaminantes, como  $\text{SiO}_2$ . A sílica fica na superfície da partícula de SiC e é difícil de ser retirada. Teores de 1% de  $\text{SiO}_2$  tornam o processo de sinterização em estado sólido praticamente impossível. Para se purificar o SiC, utiliza-se uma rota química comumente usada, porém perigosa, pois faz uso de ácido fluorídrico (HF). Este procedimento deve ser realizado em capela com exaustor e requer cuidados para se evitar o contato do HF com a pele e também se deve evitar a inalação do ácido. O processo do SES-pnp, começou com a mistura das matérias primas, que são SiC (pó purificado), 6% p.p de resina fenólica Novolac, como fonte de carbono e 0,7% p.p de  $\text{B}_4\text{C}$ . A mistura foi transferida para um recipiente polimérico com esferas de alumina e água. Foram adicionados 2% em peso de polivinil álcool (PVA) e 2% em peso de polietilenoglicol (PEG). O conteúdo não ultrapassou 50% do volume do recipiente. Depois de feito isso, o material passou pelo processo de secagem, para passar para a etapa seguinte do processo, a prensagem (Anexo 3).

O processamento do SiC sinterizado em estado sólido, que utilizou o pó importado (SES-pi) não necessitou de todos procedimentos necessários descritos acima. Passou-se direto para a etapa de prensagem uniaxial (Anexo 4).

### 3.3.2 PRENSAGEM UNIAXIAL

A prensagem uniaxial é a etapa da conformação do pó na geometria desejada, em que se cria o corpo verde. Os corpos de prova foram compactados utilizando-se de uma prensa hidráulica com capacidade máxima de 40 toneladas, da marca EVA, ilustrada na Figura 9. A pressão aplicada foi de 30 MPa. O molde utilizado foi uma matriz de aço temperado com as dimensões de 65,0 x 55,0 mm, que gerou uma placa de SiC a verde com estas dimensões e espessura de 6,0 mm.



Figura 9: Prensa hidráulica uniaxial.

### 3.3.3 PRENSAGEM ISOSTÁTICA

Prensagem isostática é utilizada para aumentar a densidade e a resistência mecânica do corpo verde. A primeira etapa deste tipo de prensagem consiste no encapsulamento da amostra em balões elastoméricos. Porém, antes de usar o balão, o mesmo é ligeiramente inflado e colocado em estufa a 60 °C, com o propósito de quadruplicá-lo de tamanho. Com o balão dilatado, o corpo verde prensado uniaxialmente é inserido cuidadosamente em seu interior. Faz-se vácuo no balão, removendo todo o ar do seu interior. O balão é vedado com barbante, que deve possuir uma sobra de comprimento para permitir a amarração no suporte da prensa isostática. O suporte é inserido dentro da câmara da prensa isostática, de tal forma que fique totalmente imerso no meio líquido, composto de água. A prensa isostática utilizada foi a Autoclave Engineers, Erie, PA, ilustrada na Figura 10. A pressão exercida foi de 150 MPa. A prensagem isostática não altera a geometria do corpo verde, só as dimensões.



Figura 10: Prensa isostática.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DO CORPO VERDE

#### 3.4.1 DENSIDADE GEOMÉTRICA DO CORPO VERDE

Medidas de densidade a verde foram realizadas visando controlar a evolução da densidade durante as etapas de prensagem. A densidade dos corpos verdes foi avaliada utilizando-se da medida de densidade geométrica. A medição da massa do corpo foi realizada com a utilização de uma balança analítica e as medidas de cada corpo foram realizadas com a ajuda de um paquímetro. A densidade é calculada utilizando-se da relação entre massa e volume, conforme a Equação 4:

$$\rho_g = m/V \quad (4)$$

onde:

$\rho_g$  = densidade geométrica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),

m corresponde à massa da amostra (g),

V = volume ( $\text{cm}^3$ ).

### 3.5 SINTERIZAÇÃO

O forno utilizado para a realização das sinterizações é um forno que só opera com ausência de oxigênio, próprio para materiais covalentes. Trata-se do Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces, modelo 45-6x9-G-G-D6A3-A-25 (*Centor Vacuum Industries*). A sinterização do SiC foi realizada com fase líquida (SFL) a 1925 °C por um tempo de patamar de 30 minutos e em estado sólido (SES) a 2125 °C por um tempo de patamar de 30 minutos. O processo ocorreu a vácuo. A Figura 11 mostra a fotografia do forno utilizado para a realização das sinterizações:

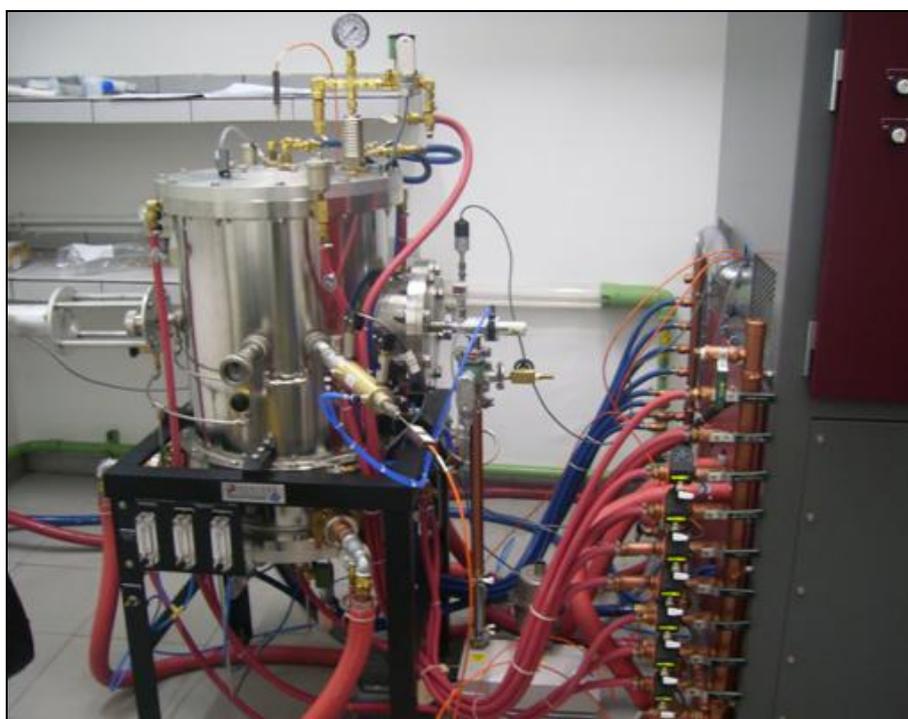


Figura 11: Câmara de alta temperatura do Forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces, modelo 45-6x9-G-G-D6A3-A-25 (*Centor Vacuum Industries*).

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS SINTERIZADAS

As caracterizações das peças sinterizadas tiveram como objetivo identificar as fases cristalinas, avaliar o comportamento mecânico realizando o ensaio de flexão em quatro pontos e observar a microestrutura (superfície e fratura) por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a finalidade de se comparar estes resultados com os resultados obtidos após o processo de degradação.

### 3.6.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

As amostras sinterizadas foram analisadas pela técnica de difração de raios X, utilizando-se do mesmo equipamento e condições de análise que foram empregados na caracterização da matéria-prima.

### 3.6.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

A determinação da densidade aparente foi realizada através do método de Arquimedes. Este método baseia-se no Princípio de Arquimedes ou “empuxo”, em que o volume de líquido é deslocado quando um corpo é imerso nele. Para a realização deste ensaio, as amostras foram colocadas em estufa a 150 °C por 12 horas. Após isso, foi realizada a pesagem da amostra seca. As amostras foram imersas individualmente em água destilada fervida por 2 horas. Após pelo menos 12 horas de resfriamento, realizou-se uma nova pesagem para se obter a massa imersa. A amostra foi imersa em água sobre uma tela metálica. Na etapa seguinte, retirou-se a amostra da água e realizou-se uma nova pesagem para se obter a massa úmida. Este ensaio seguiu a norma ASTM C20-00, “*Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*” [46].

O cálculo da densidade aparente ( $D_a$ ) foi realizado através da Equação 5:

$$D_a = \frac{M_s}{M_U - M_I} \times \rho_{H_2O} \quad (5)$$

onde:

$M_s$  = massa seca

$M_U$  = massa úmida

$M_I$  = massa imersa

$\rho$  = densidade da água na temperatura de trabalho.

### 3.6.3 COMPORTAMENTO MECÂNICO

As propriedades mecânicas das amostras de SiC sinterizadas foram avaliadas por ensaio de flexão de 4 pontos de acordo com a Norma ASTM C-1161-02, “*Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*” [47]. Os corpos de prova de SiC foram cortados utilizando-se um disco de diamante (cortadeira Buehler, Modelo Isomet 4000) e posteriormente retificados nas 4 faces, paralelamente ao eixo mais longo do corpo de prova. O equipamento utilizado foi a Retificadora Plana Tangencial de Precisão, marca Mello, modelo P36, com rebolo diamantado grit 500. As quinas dos 4 lados do corpo de prova foram chanfradas a 45°, arestas de comprimento aproximadamente 0,12 mm. As dimensões após a retificação são 3,0 x 4,0 x 60,0 mm.

Foram utilizados 20 corpos de prova de cada material para o estudo da condição dos SiC's como fabricado, totalizando 60 corpos de prova. O ensaio de flexão 4 pontos foi realizado em uma máquina universal de testes Instron 5587 (Figura 12), com taxa de carregamento de 0,05 mm/min. Roletes cilíndricos de 30 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro foram usados como suporte dos corpos de prova e para aplicação da carga. Os roletes foram posicionados de forma que os vãos ficassem precisos dentro de  $\pm 0,1$  mm e ficassem livres para girar de maneira a aliviar forças friccionais. Elásticos de borracha foram usados para puxar os roletes contra os calços de posicionamento. Foram inspecionados os pontos de contato entre os roletes e o corpo de prova para assegurar igual linha de carregamento e que nenhuma sujeira estivesse presente. As superfícies dos corpos de prova foram marcadas com lápis para identificar os pontos de aplicação de carga e também para que as faces de tração e compressão pudessem ser distinguidas.

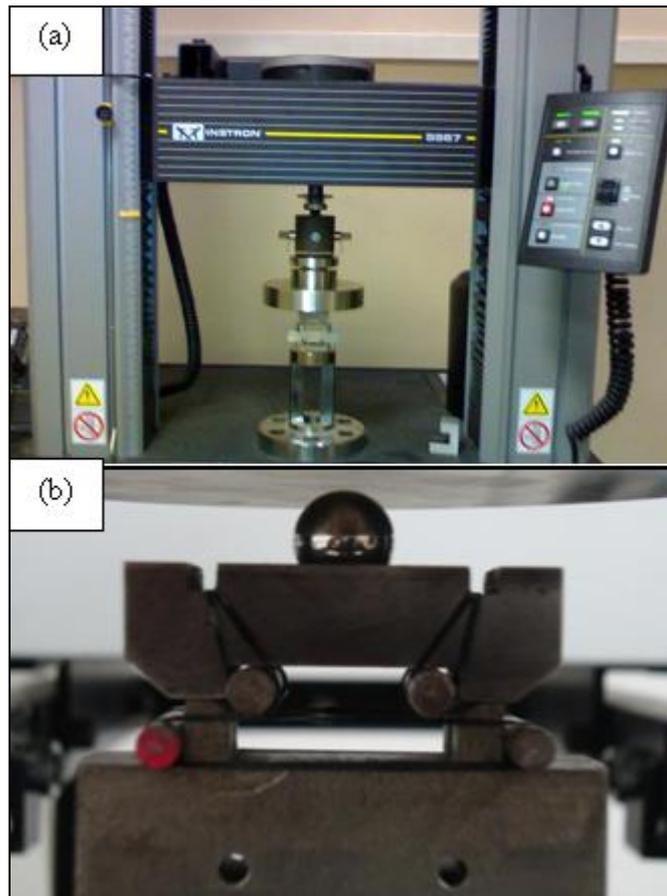


Figura 12: (a) Máquina universal de testes Instron 5587 e (b) dispositivo de flexão em 4 pontos.

### 3.6.4 OBSERVAÇÃO DA MICROESTRUTURA

A análise da microestrutura foi realizada na superfície de fratura das amostras (fractografia) e também da superfície do material. Para a análise da superfície das amostras degradadas não foi realizado o polimento, comumente utilizado para este fim, com o objetivo de se preservar a área atacada, pois o polimento poderia danificar a área de interesse para a análise. A fractografia é uma metodologia eficiente para determinar a localização da origem de fratura em cerâmicas densas. No caso destes materiais, a fratura começa em uma localização única, denominada origem da fratura, sendo esta geralmente uma irregularidade no material (falhas ou defeitos), que age como um concentrador de tensão. Para a realização dos estudos fractográficos, adotou-se a norma ASTM-C 1322-96a, “*Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics*” [48].

Após os ensaios de flexão, adotou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) sobre as superfícies de fratura para identificação do tipo, tamanho e localização dos defeitos que iniciaram a fratura, e se defeitos de superfície ou de borda

estavam ausentes. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM-6460LV, acoplado com o Espectrômetro de Energia Dispersiva por Raios X (EDS – EDX), marca Noran System SIX, Modelo 200. Os tipos de defeitos que podem ter originado a fratura podem ser do tipo volume (inclusões, agregados ou grãos grandes) ou do tipo superfície (defeitos de usinagem ou manipulação) [49].

A análise fractográfica envolveu as seguintes etapas:

- Foram feitas marcações sobre o corpo de prova antes do ensaio de flexão, para manter um ponto de referência e ajudar na reconstrução do mesmo, tomando precauções devidas para que as marcações não danificassem ou contaminassem os corpos de prova;
- Após a fratura, guardou-se a superfície de fratura primária e também os fragmentos desta para análise posterior;
- As duas partes do corpo de prova fraturado foram armazenadas com cuidado para minimizar danos ou contaminação das superfícies de fratura. Impactos acidentais nas superfícies de fratura podem destruir a origem da fratura, alterar seu aparecimento, ou causar fraturas secundárias. Evitou-se manipulação, pois oleosidade e fragmentos da pele podem mudar ou ocultar o caráter da superfície fraturada;
- Inspeccionou-se a superfície de fratura das duas metades dos corpos de prova com um microscópio ótico (10 a 200x) com objetivo de tentar localizar, e se possível, caracterizar a origem. Todavia, não foi possível tal localização, passando-se para o exame com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A microscopia ótica não é sempre adequada para caracterizar origens de fratura, especialmente para materiais com alta resistência mecânica, que têm regiões de espelho muito pequenas e origens também pequenas, como foi o caso dos materiais estudados;
- A preparação dos corpos de prova para MEV consistiu na limpeza em acetona para remover qualquer resíduo; com exceção dos corpos de prova degradados, que não passaram por esta limpeza, a fim de se preservar a imagem da formação de eventuais camadas de proteção sobre a amostra;
- As duas metades fraturadas do corpo de prova foram montadas no porta-amostra com cola de prata;
- Na análise por MEV (10 a 12000x) foi caracterizada a origem da fratura pelo tipo, localização e tamanho.

### 3.7 DEGRADAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO

Os meios ácido e básico de degradação foram escolhidos de acordo com o que havia disponível na literatura [17]. Como meio ácido, fez-se uso do ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), com concentração de 97%, da marca Vetec e como meio básico utilizou-se o hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 50%, da marca Pro Analysis.

Três corpos de prova de cada material permaneceram imersos em cada meio por 30, 150 e 300 horas, dentro de uma capela, totalizando 54 corpos de prova. Por exemplo, para o material SFL-pn, degradado em  $H_2SO_4$  por 30/150/300 horas, foram utilizadas 3/3/3 amostras. A temperatura permaneceu em torno de 25 °C durante todo o processo. Antes de serem imersas, cada amostra foi seca em estufa a 150 °C por 12 horas e foram pesadas em balança analítica com 4 casas de precisão. Cada amostra foi colocada em um único béquer devidamente identificado com o material, meio e tempo, com 50 mL do meio líquido degradante. Os corpos degradados em meio ácido permaneceram em béqueres de vidro, já que o ácido utilizado não provoca a degradação neste tipo de material. Os corpos degradados em meio básico foram imersos em béqueres poliméricos, pois a base escolhida pode causar a degradação do vidro. Foi realizada uma agitação dos meios com o auxílio de um bastão de vidro por 5 minutos, três vezes ao dia. O pH dos meios degradantes era medido duas vezes ao dia utilizando-se de uma tira indicadora de pH, da marca Merck. A Figura 13 mostra (a) a amostra de SiC em um béquer durante o ensaio de degradação e (b) a agitação do meio. Durante a manipulação das amostras em teste foram utilizados equipamentos de proteção individual, como óculos de segurança, jaleco e luvas de látex.

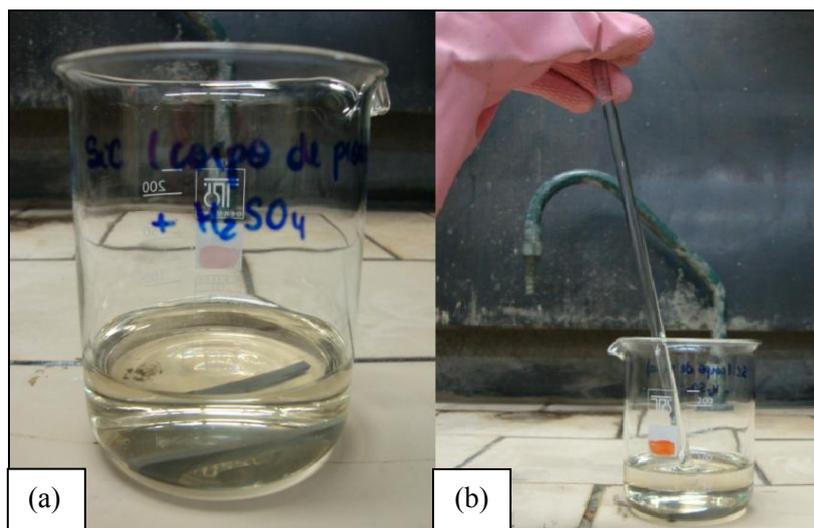


Figura 13: (a) amostra em um béquer durante o ensaio de degradação e (b) agitação o meio.

Após o final de cada tempo de experimento, as amostras foram retiradas dos meios com o auxílio de uma pinça. Foram lavadas com água para neutralizar a superfície, de modo que tornasse segura a manipulação e não contaminasse os equipamentos em que seriam caracterizadas. As amostras foram identificadas e colocadas sobre uma bandeja de vidro. Foram secas em estufa, com temperatura de 150 °C por aproximadamente 15 horas. Após a secagem, foram resfriadas ao ar até atingirem a temperatura ambiente e prosseguiu-se com as caracterizações descritas nos itens abaixo.

### 3.8 CARACTERIZAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO APÓS DEGRADAÇÃO

As caracterizações das peças degradadas tiveram como objetivo medir a variação de massa das amostras, a densidade aparente pelo método de Arquimedes, identificar as fases cristalinas, observar a microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), avaliar o comportamento mecânico realizando o ensaio de flexão em quatro pontos e avaliar a composição química das amostras através da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e Espectrometria de Energia Dispersiva por Raios X (EDS/EDX).

A caracterização das fases cristalinas, a determinação da densidade aparente, a observação da microestrutura das superfícies atacadas e a avaliação do comportamento mecânico foram executadas utilizando os mesmos equipamentos, técnicas e procedimentos descritos para a caracterização das amostras sinterizadas.

Tratando-se da caracterização mecânica, a ASTM C-1161-02 recomenda 10 amostras para estimativa da média e um mínimo de 30 amostras para estimativa da distribuição da resistência mecânica (por exemplo, módulo de Weibull). Por esta se tratar de um estudo exploratório de degradação de SiC, decidiu-se por usar um número reduzido de corpos de prova porque a preparação dos mesmos é bastante custosa e demorada. Outro fator que contribuiu para este número reduzido de amostras foi o fato de o forno ter ficado fora de operação por 6 meses, o que impossibilitou o processamento de novos corpos de prova.

### **3.8.1 DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA**

Todos os corpos de prova foram pesados antes da imersão no meio de degradação (conforme item 3.7). Após a retirada das amostras dos meios, neutralização e após secagem, foram pesadas novamente, com a finalidade de se avaliar a eventual alteração da massa das mesmas.

### **3.8.2 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA**

A avaliação da composição química foi realizada pela técnica de espectrometria de energia dispersiva por raios X, conhecida como EDS ou EDX. O equipamento utilizado, um Espectrômetro de Energia Dispersiva por Raios X, da marca Noran System SIX, Modelo 200, estava acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM-6460LV.

A composição química dos elementos presentes na superfície das amostras também foi avaliada através da espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Esta técnica utiliza a foto-ionização e a análise em energia dos elétrons fotoemitidos para estudar a composição e estado eletrônico da superfície de uma amostra. Foi possível identificar todos os elementos químicos (com exceção de H) em concentrações maiores que 0,1% atômico. O equipamento utilizado foi o analisador hemisférico modelo Alpha 110 da VG Thermo, disponível no Laboratório Van de Graaff, na PUC do Rio de Janeiro. As medidas foram feitas empregando radiação Al K $\alpha$ . A energia cinética dos fotoelétrons emitidos ( $h\nu$ ) é igual a 1486,6 eV.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Nesta seção serão reportados e discutidos os dados experimentais pertinentes às características dos pós utilizados, bem como as características dos corpos de prova antes e após os ensaios de degradação. As técnicas de caracterização adotadas já foram descritas na seção anterior.

### **4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS**

O processamento de materiais cerâmicos requer o conhecimento de propriedades específicas das matérias-primas empregadas, dado que estas são utilizadas na forma de partículas e têm influência direta no processo de sinterização. Algumas das propriedades mais relevantes são: o conhecimento das fases cristalinas presentes, a distribuição de tamanho e a morfologia das partículas, sua densidade, área superficial e composição química da superfície. No item abaixo, algumas destas caracterizações serão abordadas.

#### **4.1.1 COMPOSIÇÃO DAS FASES CRISTALINAS**

Os difratogramas das matérias primas utilizadas estão apresentados nas Figuras 14, 15, 16 e 17, sendo que as intensidades observadas são baseadas em intensidades relativas, isto é, o valor do pico de maior intensidade corresponde a de 100% da intensidade medida de cada material.

##### Carbeto de Silício

A Figura 14 mostra os difratogramas dos três tipos de pós de SiC utilizados, quais sejam: SiC nacional como recebido, SiC nacional purificado e SiC importado. O SiC nacional (Saint-Gobain) apresentou o politipo 6H (fase  $\alpha$ , hexagonal), identificada pelos cartões JCPDS 49-1428 e JCPDS 29-1131 [45]. Após a purificação do SiC nacional, este manteve a fase  $\alpha$ , politipo 6H, como majoritária, identificada pelos cartões JCPDS 49-1428 e JCPDS 29-1131 [45] e do politipo 3C (sistema cúbico de face centrada), identificados pelo cartão JCPDS 29-1129 [45]. O SiC importado também apresenta o politipo 6H (fase  $\alpha$ ) como dominante, identificada pelo cartão JCPDS 49-

1428 [45] e apresenta também picos característicos do politipo 3C, identificados pelo cartão JCPDS 29-1129 [45].

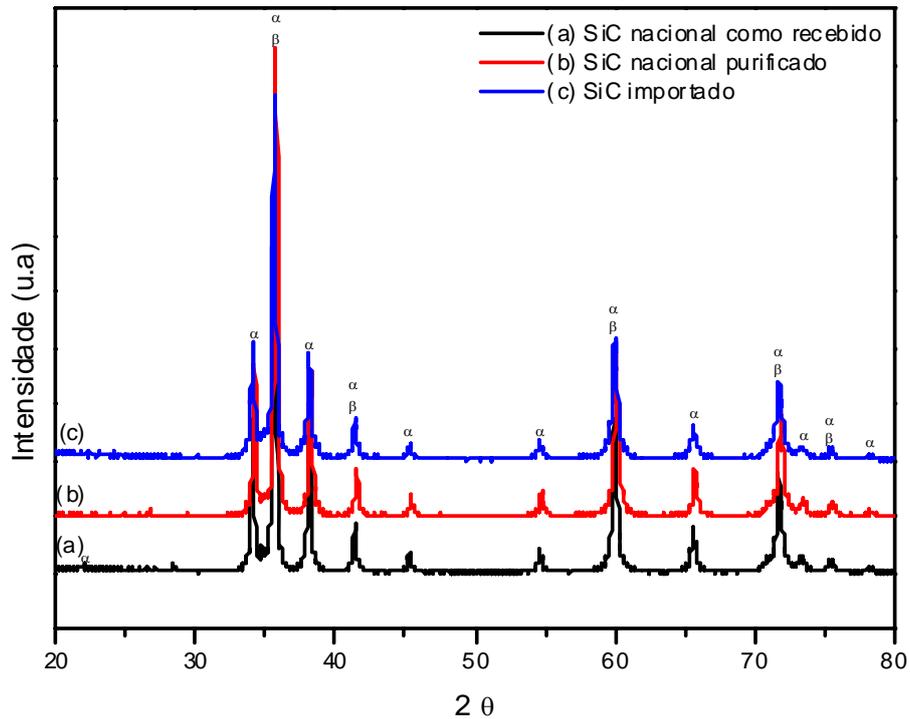


Figura 14: Difratogramas dos pós  $\alpha$ -SiC nacional como recebido, nacional purificado e importado.

### Óxido de Alumínio (alumina) e Óxido de Ítrio (íttria)

Os difratogramas dos pós de alumina e de ítria estão mostrados nas Figura 15 e 16, respectivamente. Observa-se que a alumina apresenta o sistema cristalino romboédrico (R), enquanto o pó de ítria tem um difratograma característico do sistema cristalino cúbico de corpo centrado (CCC), em conformidade com os cartões JCPDS correspondentes [45].

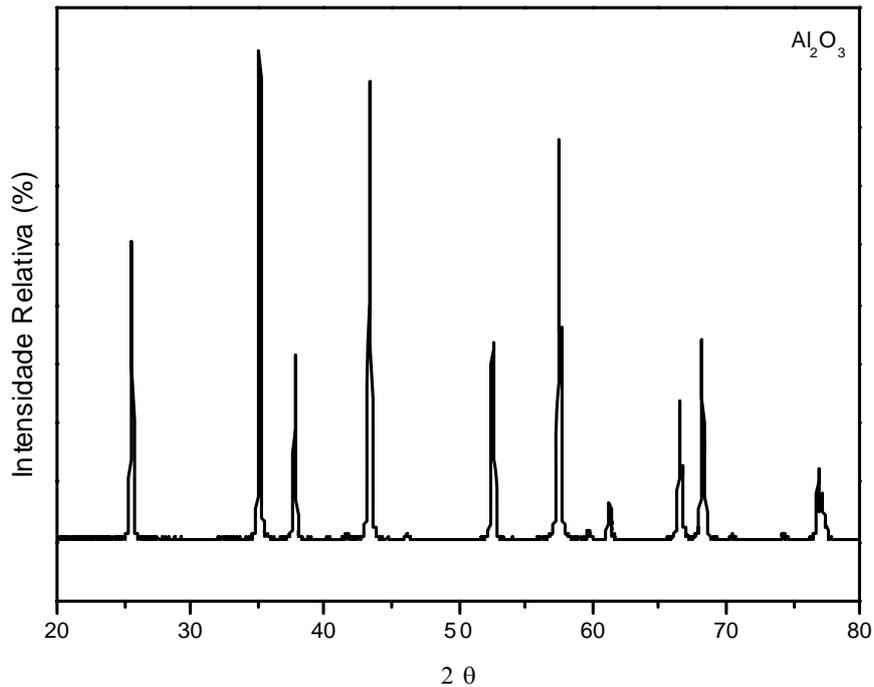


Figura 15: Difratoograma do pó alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) identificado pelo cartão JCPDS 10-0173.

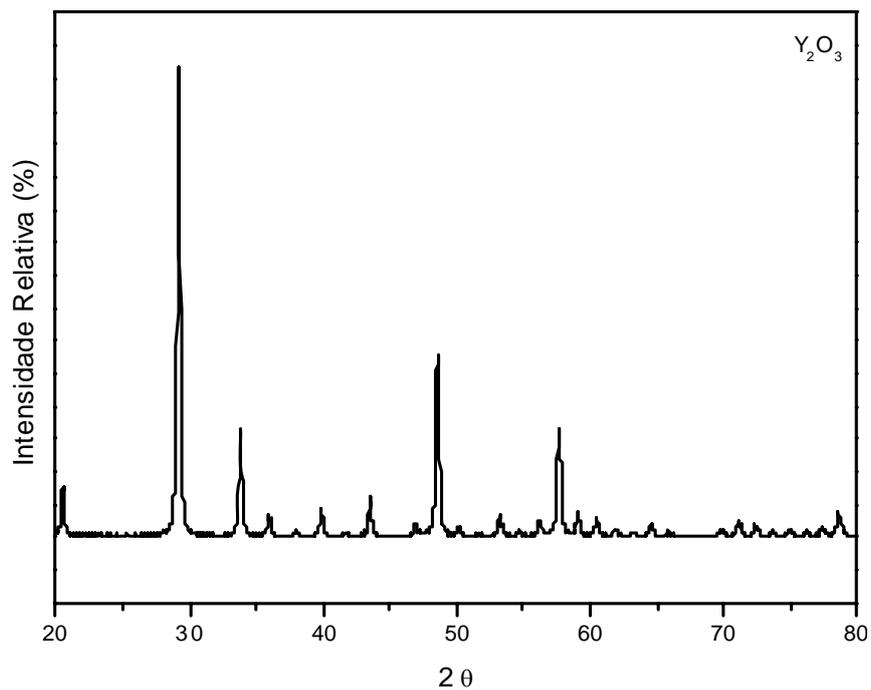


Figura 16: Difratoograma do pó ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) identificado pelo cartão JCPDS 41-1105.

### Carbeto de Boro

A Figura 17 apresenta o difratograma do pó de carbeto de boro. Os resultados foram comparados com o cartão JCPDS 35-0798 [45] e houve perfeita similaridade entre o difratograma e o cartão. O presente  $\text{B}_4\text{C}$  possui o sistema cristalino romboédrico (R).

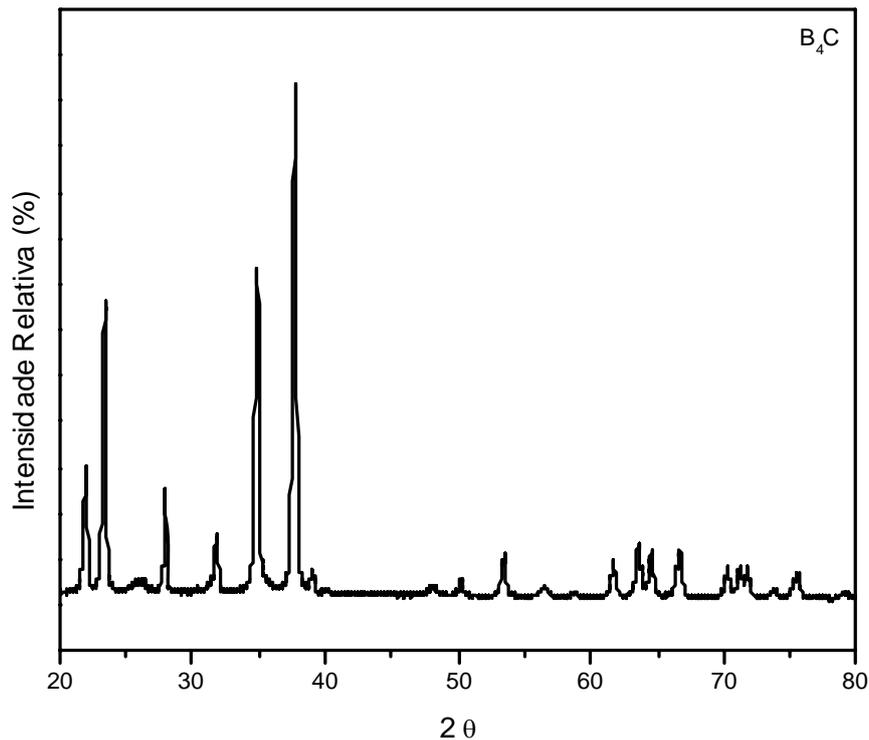


Figura 17: Difratoograma de raios X do pó B<sub>4</sub>C.

#### 4.1.2 MORFOLOGIA, ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E DENSIDADE DOS PÓS

A distribuição granulométrica e a morfologia dos pós têm influência direta no grau de compactação do corpo verde e na energia necessária para a sinterização do mesmo, uma vez que a força motriz da sinterização está associada às curvaturas das partículas, tanto para processos em estado sólido como em presença de fase líquida. Consequentemente, conhecer estas propriedades torna-se importante para o entendimento do comportamento do material durante e após o processamento.

A morfologia das partículas das matérias-primas, que são SiC nacional (SiC-pn), SiC nacional purificado (SiC-pnp), SiC importado (SiC-pi), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e B<sub>4</sub>C foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Já a distribuição de tamanho de partícula foi realizada pela técnica de espalhamento de luz, nos pós abaixo:

- SiC-pn, moído;
- SiC-pn + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, moído;
- SiC-pnp, após purificação e sem moagem;
- SiC-pi, como recebido.

Uma característica comum a todos os pós de SiC é que eles apresentam uma morfologia irregular, com granulometria fina e tendência a aglomerar, independente de ser nacional como recebido, purificado ou importado. Todavia, as distribuições de

tamanho partícula foram bastante diferentes entre os pós de SiC nacional e importando. A Figura 18 exemplifica a morfologia do SiC, apesar do foco não ter ficado bom. Todavia, fica claro que o pó é bastante fino.

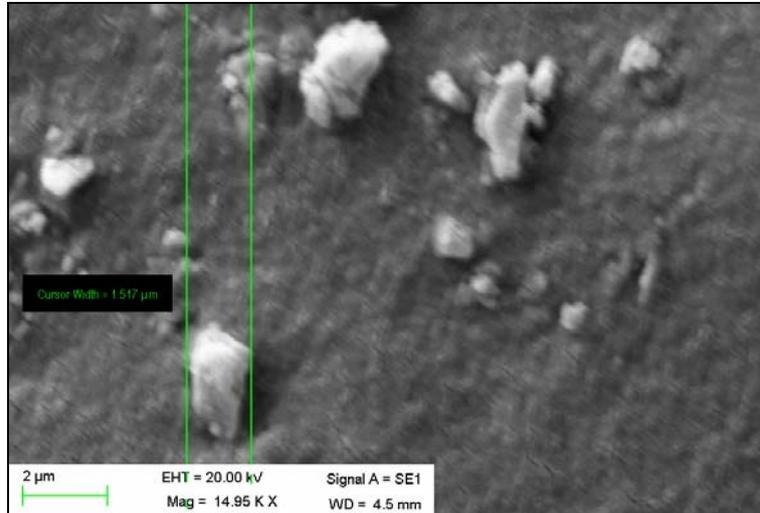


Figura 18: Micrografia da partícula de SiC, feita em MEV.

A Figura 19 (a) apresenta as partículas do pó de alumina como recebido, onde se observa que a morfologia é esférica e a superfície apresenta certa rugosidade, como observado na Figura 19 (b), o que difere bastante da morfologia do SiC. O tamanho médio das partículas foi da ordem de 20 µm. Já a Figura 20 ilustra as partículas do pó de ítria como recebido, mostrando uma morfologia irregular e o tamanho médio da partícula de 2,0 µm, aproximadamente, o qual é muito menor do que o tamanho médio das partículas de alumina. A Figura 21 mostra partículas de carbeto de boro, as quais possuem morfologia similar à observada nos pós de SiC, porém o tamanho médio de partícula é de aproximadamente 2,0 µm.

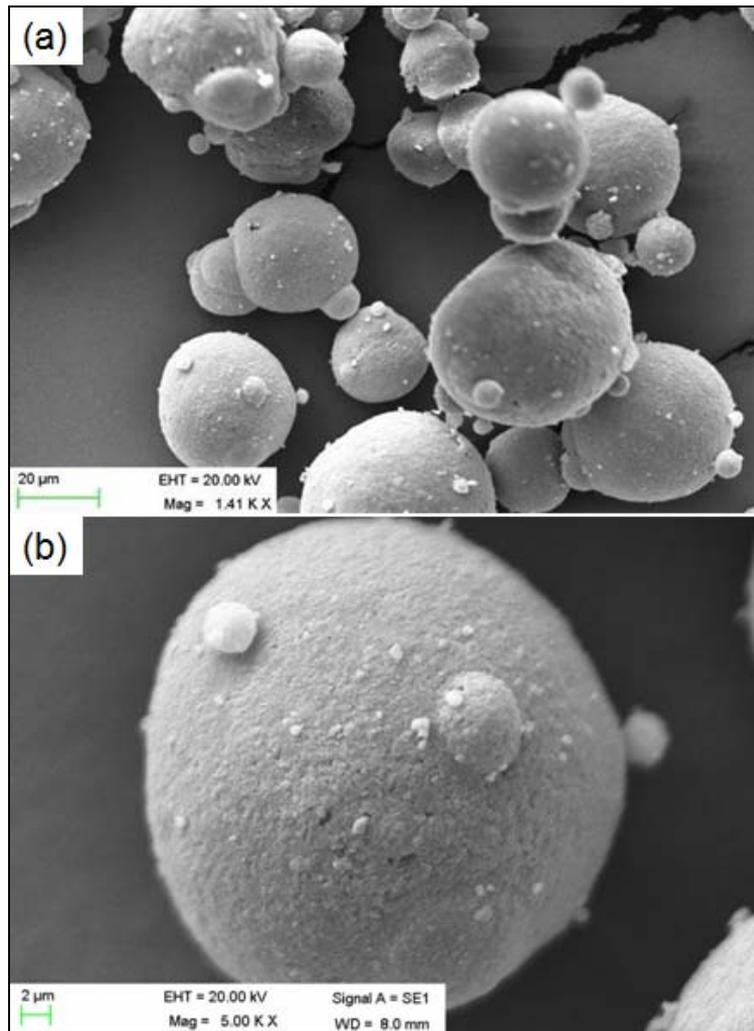


Figura 19: (a) Micrografia das partícula de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , feita em MEV, (b) Partícula rugosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , micrografia feita em MEV.

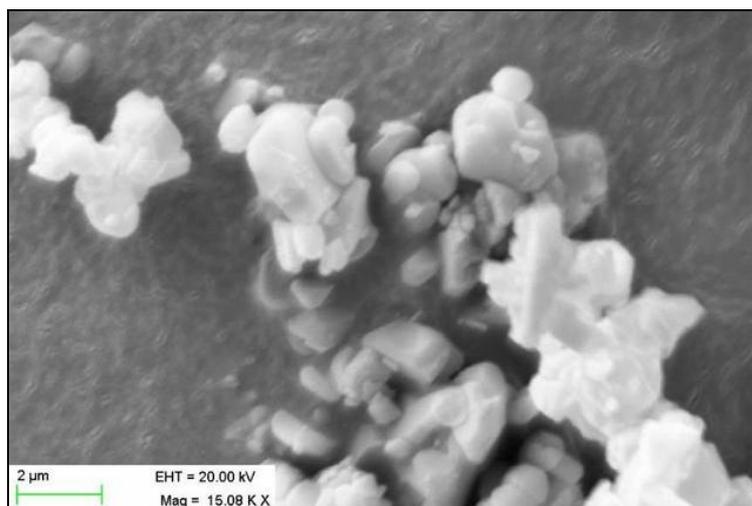


Figura 20: Micrografia da partícula de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , feita em MEV.

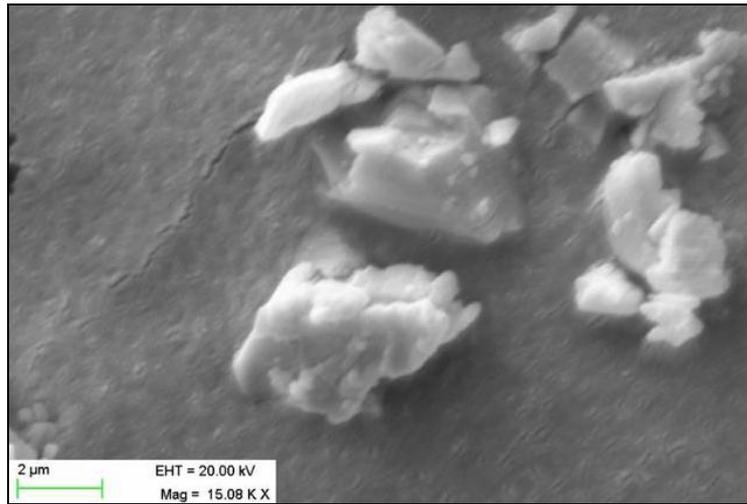


Figura 21: Micrografia da partícula de  $B_4C$ , feita em MEV.

As curvas de distribuição granulométricas dos pós como recebidos e preparados para sinterização estão mostradas nas Figuras 22 e 24. A descrição dos resultados e a discussão serão feitas, inicialmente, por tipo de processamento. Desta forma, será feita uma abordagem comparativa entre o pó nacional como recebido (SiC-pn), o processo de cominuição deste junto com os aditivos de sinterização ( $SiC-pn + Al_2O_3 + Y_2O_3$ ; moagem de alta energia) e o pó importado utilizado na formulação do Premix (SiC-pi), resultados mostrados na Figura 22. Similarmente, a Figura 24 mostra o pó nacional como recebido após a purificação (SiC-pnp) e o pó importado utilizado na formulação do Premix (SiC-pi). Este tipo de arranjo permite avaliar os efeitos da purificação e dos aditivos sobre a distribuição do tamanho de partícula, os quais serão comparados com a matéria-prima importada.

A Figura 22, a qual trata do SiC nacional como recebido (SiC-pn), do  $SiC-pn + Al_2O_3 + Y_2O_3$  cominuído (moagem de alta energia) e do SiC importado (SiC-pi), mostra que o SiC-pn e a mistura  $SiC-pn + Al_2O_3 + Y_2O_3$  apresentaram um curva de distribuição granulométrica praticamente idêntica, cuja variação de tamanho de partícula foi entre 0,2 e 1,7  $\mu m$  e o tamanho médio ( $d_{50}$ ) de aproximadamente 0,4  $\mu m$  tanto para o SiC-pn como para o  $SiC-pn + Al_2O_3 + Y_2O_3$ . Já o SiC-pi tem uma distribuição granulométrica muito mais estreita, variando entre 0,1 e 0,95  $\mu m$ , e o tamanho médio ( $d_{50}$ ) de 0,25  $\mu m$ . De forma simplificada, estes resultados iniciais mostram que a matéria-prima nacional necessita de melhorias no processo de moagem de forma que a mesma resulte em pó mais fino, tal como o importado. Observa-se que o tamanho médio ( $d_{50}$ ) das partículas do pó de SiC nacional que foram empregados para a realização deste trabalho está situado na faixa de tamanho comumente utilizado (cerca de 0,5  $\mu m$  ou menor) para

sinterização no estado sólido e obtenção de densidade elevada [21, 50, 51] e também para sinterização em fase líquida [50, 52, 53, 54].

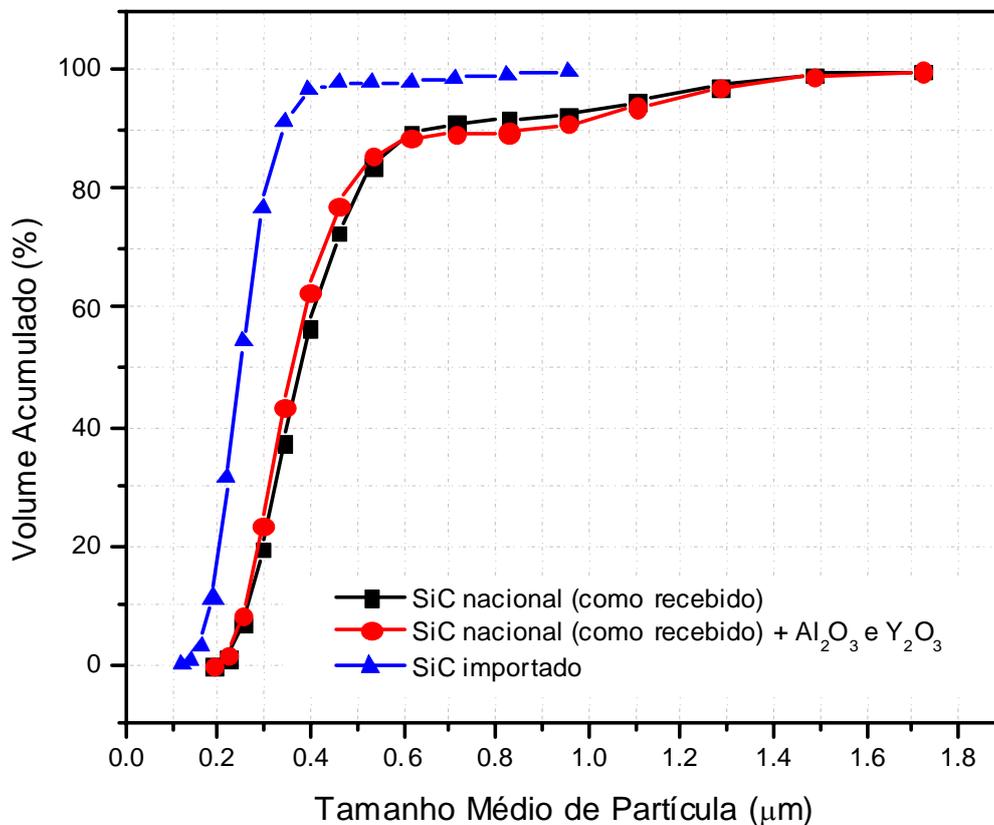


Figura 22: Distribuição do tamanho médio de partículas dos pós de SiC-pn, SiC-pn + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiC-pi.

Uma observação interessante da Figura 22 é que a moagem de alta energia aplicada na composição SiC-pn + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parece não ter tido influência na modificação da distribuição granulométrica da mistura, dado que as curvas foram idênticas. Contudo, como 6 % p.p da mistura era composta de alumina, cujo tamanho médio de partícula ( $d_{50}$ ) era de aproximadamente 20,0 µm (vide Figura 19), e o equipamento não lê partículas com tamanho superior a 6,0 µm, gerou-se a dúvida se a distribuição obtida era real ou se havia sido truncada para tamanhos superiores ao limite do equipamento. Com a finalidade de comprovar a curva da Figura 22, fez-se uma moagem no moinho planetário somente com alumina, mas mantendo os mesmos meios, tempos e condições usados na moagem da mistura. O resultado obtido, mostrado na Figura 23, prova que a moagem de alta energia reduziu o tamanho médio ( $d_{50}$ ) da alumina de 20,0 para 0,8 µm, e a distribuição de tamanho de partícula ficou entre 0,4 e 2,3 µm, aproximadamente. Assim, confirma-se que a curva de moagem mostrada na Figura 22 é representativa da mistura e que a presença de partículas muito duras no

meio de moagem, como o SiC, aumenta a eficiência do processo de cominuição, gerando um pó ainda mais fino.

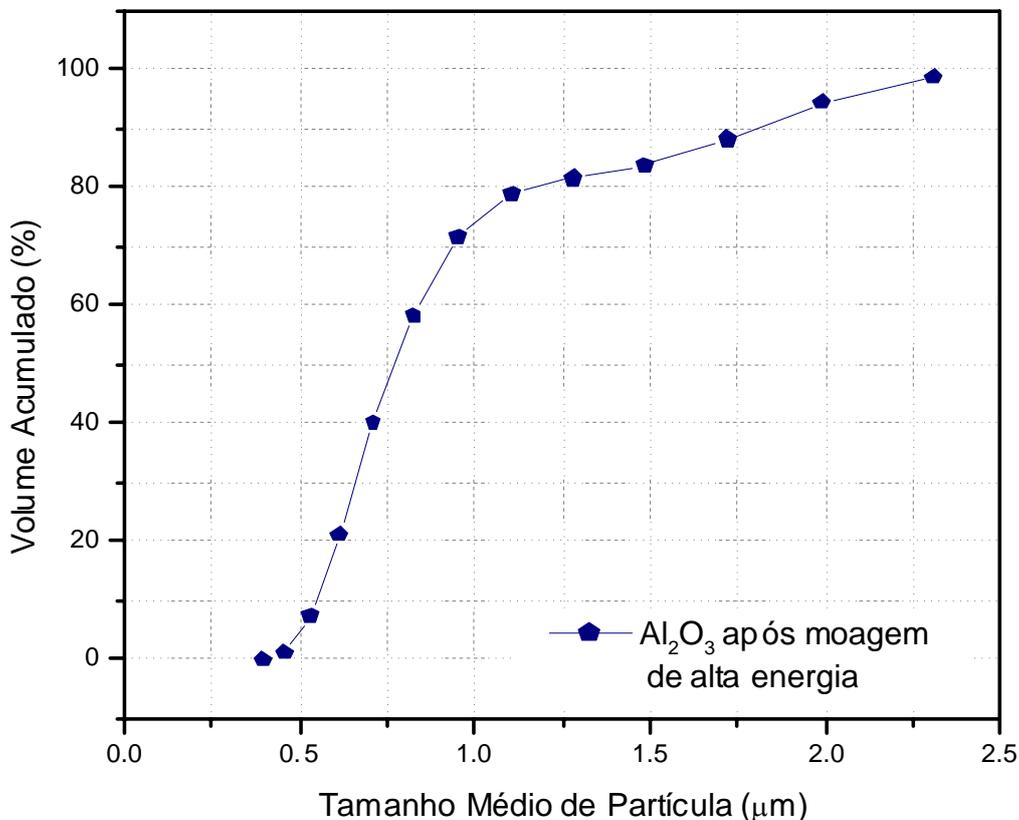


Figura 23: Distribuição do tamanho de partículas do pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  após moagem de alta energia por 30 min a 250 rpm.

A Figura 24 mostra a distribuição de tamanho de partícula para o pó de SiC nacional purificado (SiC-pnp) e o pó de SiC importado (SiC-pi). Os resultados indicam que o tratamento de purificação alterou as cargas superficiais de tal forma que a distribuição do pó purificado (de 0,1 a 2,0  $\mu\text{m}$ ) foi ligeiramente mais larga do que a do pó de SiC como recebido, mostrada anteriormente. Nota-se que as partículas mais finas quase se sobrepuseram à curva do SiC-pi, tanto que o valor medido de  $d_{50}$  foi de 0,3  $\mu\text{m}$ , enquanto para o SiC-pi foi de 0,25  $\mu\text{m}$ . Este comportamento mostra que a purificação foi benéfica em desaglomerar o pó como recebido.

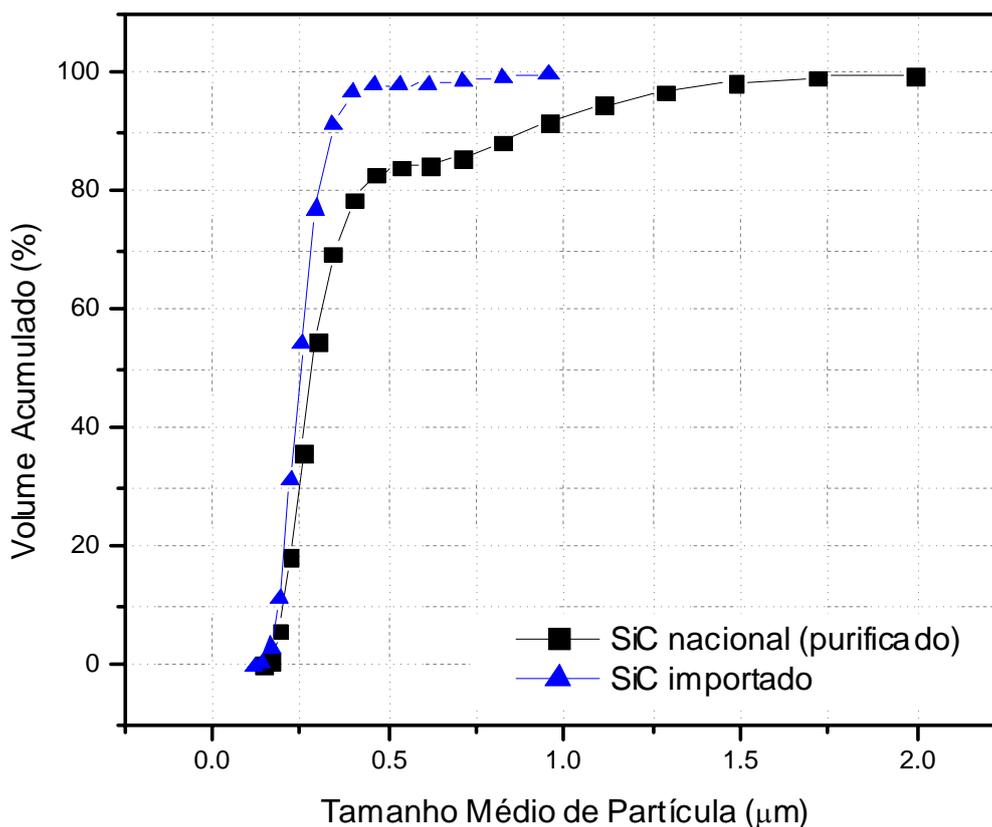


Figura 24: Distribuição do tamanho médio de partículas dos pós de SiC-pnp e SiC-pi.

A determinação da densidade dos pós utilizados é bastante importante para se avaliar os efeitos do processamento sobre a densidade final do produto (ou da amostra). Assim, mediu-se a densidade das matérias-primas utilizando a técnica de picnometria de hélio, cujos resultados estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados de densidades por picnometria de hélio de diferentes amostras de SiC.

Identificação dos pós	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
SiC-pn	3,2068
SiC-pnp	3,2104
SiC-pi	3,1847
Mistura: SiC-pn + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2469

Observa-se que os valores de densidade medidos para os SiC-pn e o SiC-pnp são próximos à densidade teórica do SiC, que é comumente reportada na literatura como de 3,22 g/cm<sup>3</sup> [55]. A comparação entre o SiC-pn e o SiC-pnp mostra que o processo de purificação resultou em um ligeiro aumento de densidade, a qual ocorreu devido a remoção da camada superficial de sílica amorfa que existia no pó antes da purificação

( $\rho \text{ SiO}_2 < 2,5 \text{ g/cm}^3$ ) [55]. Já o pó de SiC-pi apresenta a densidade ligeiramente mais baixa que a do SiC nacional. A presença de carbono livre na superfície de pós de carbetos de silício é usual, sendo a adição feita de forma intencional como aditivo de sinterização, e se este estiver presente em teores de 2,35 p.p% a densidade medida seria de  $3,1867 \text{ g/cm}^3$ , o que confirmaria o dado obtido. Todavia, as técnicas empregadas na análise do SiC-pi não tinham este nível de sensibilidade (não se conseguiu fazer XPS nesta matéria-prima), ficando esta discussão como exemplo de caso. A mistura dos pós de SiC-pn +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Y}_2\text{O}_3$  apresentou um acréscimo no valor da densidade em relação ao SiC-pn, conforme esperado, pois a densidade teórica da alumina e da ítria é de 3,95 e  $5,01 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente [4]. Pela regra das misturas, o valor medido deveria ser de  $3,323 \text{ g/cm}^3$ , isto é, 2,3 % superior ao aqui medido e esta diferença deve ser proveniente da seleção da amostra analisada. As pequenas diferenças entre as densidades teóricas e medidas são o reflexo da elevada precisão dos equipamentos disponíveis atualmente, mas devem ser usadas com cuidado para não superestimar comportamentos do material ao longo do processamento.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS VERDES

Após a caracterização dos pós, os mesmos foram misturados com aditivos de sinterização de forma que cada composição química se adequasse a um tipo de processamento. Seguem na Tabela 6 abaixo as devidas composições das misturas processadas:

Tabela 6: Composições das misturas x Tipo de Sinterização.

Tipo de sinterização	Mistura das Matérias Primas	Código usado
Sinterização com Fase Líquida (SFL)	SiC-pn + 6% p.p $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 4% p.p $\text{Y}_2\text{O}_3$	SFL-pn
Sinterização em Estado Sólido (SES)	SiC-pnp + 6% p.p resina Novolac + 0,7 % p.p $\text{B}_4\text{C}$	SES-pnp
Sinterização em Estado Sólido (SES)	SiC-pi + aditivos (recebido como pré-misturado)	SES-pi

#### 4.2.1 MEDIDAS DE DENSIDADE GEOMÉTRICA

A densidade do corpo verde é um parâmetro muito importante no processamento de cerâmicos, pois tanto reflete o grau de manuseabilidade da amostra antes da sinterização como indica a maior densidade que o material poderá atingir após a sinterização. Via de regra, os valores de densidade a verde devem estar compreendidos entre 50 a 65% [31, 50, 56] porque conforme há maior aproximação entre as partículas antes da sinterização, mais fácil será o contato entre elas durante este processo.

Medidas de densidade geométrica do corpo verde após prensagem uniaxial (30 MPa) e isostática (150 MPa) foram realizadas. Os resultados estão mostrados na Figura 25. As dimensões de interesse como largura, comprimento e espessura das placas prensadas, bem como os valores exatos de suas densidades após prensagem uniaxial e isostática estão mostradas nas Tabelas do Anexo 5.

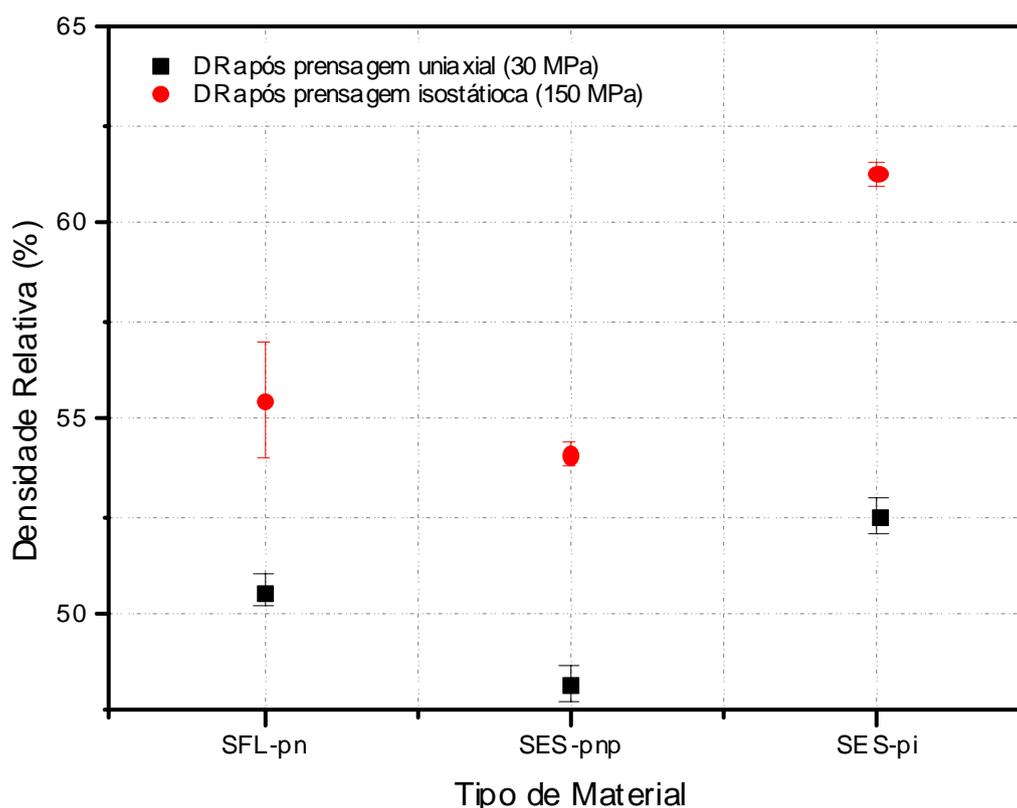


Figura 25: Densidade teórica das placas após prensagem uniaxial e prensagem isostática.

Os dados mostram que a prensagem uniaxial, que serve para conformar o pó cerâmico em uma peça, alcançou aproximadamente 50% da densidade teórica do SiC para todos os tipos de materiais estudados, valores condizentes com o recomendado na literatura [31, 50, 56]. Após a prensagem isostática, que utiliza de uma maior pressão, as

peças prensadas com as composições SFL-pn (SiC como recebido) e SES-pnp (SiC purificado) alcançaram valores de densidade teórica de 55,5% e 54,1%, respectivamente. Este tipo de comportamento pode ser atribuído ao efeito do tamanho de partícula, isto é, as distribuições de tamanho de partícula são bastante similares. Já o SES-pi (pó importado) apresentou uma densidade de 61,3%, 6% maior em relação aos outros dois. Esta maior densidade está relacionada à quantidade e ao tipo de ligante e plastificante usados. No SES-pi, a quantidade de ligante e plastificante é de 10 % p.p, enquanto nas misturas SFL-pn e SES-pnp não passa de 6 % p.p.

### **4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CORPOS APÓS SINTERIZAÇÃO E DEGRADADAÇÃO**

Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações dos corpos de prova de SiC sinterizados e após os testes de degradação. Estes foram mostrados juntos para fins comparativos.

#### **4.3.1 ASPECTOS DA DEGRADAÇÃO**

Os três materiais no estado como sinterizados apresentavam a cor preta. Porém, quando degradados, houve mudança de coloração e pode-se separá-los em dois conjuntos distintos, baseados em observação visual. Os dois materiais sinterizados em estado sólido (SES-pnp e SES-pi) mantiveram a cor original após a degradação, independente do tempo e do meio, conforme exemplificado na Figura 26.

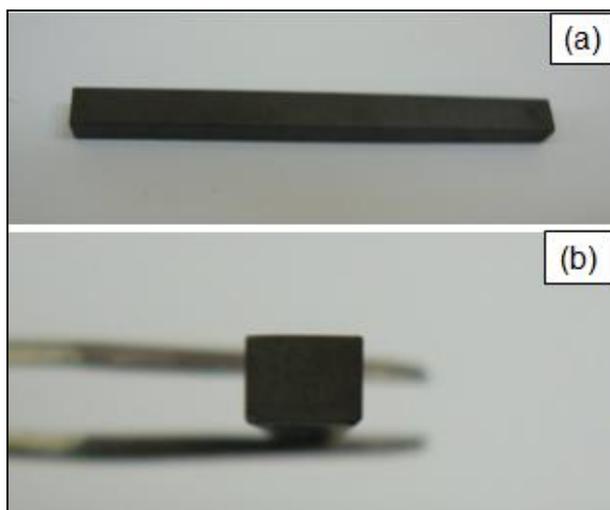


Figura 26: Coloração observada (a) na superfície e (b) no interior das amostras do SES-pi após 30 h imersa em  $H_2SO_4$ .

O material sinterizado com presença de fase líquida (SFL-pn) apresentou mudança na coloração já com 30 horas de ensaio, passando de preto para cinza claro, independente do meio. Esta mudança mostra que houve alguma reação do material com os meios de degradação. A mudança de cor ocorreu tanto na superfície como no interior das amostras, conforme mostrado nas Figuras 27 e 28.



Figura 27: Coloração cinza claro observada na superfície das amostras do SiC-SFL-pn após 30 h imersas em (a)  $H_2SO_4$  e (b)  $NaOH$ .



Figura 28: Coloração cinza claro observada no interior da amostra do SFL-pn após 30 h imersa em  $H_2SO_4$

Além da observação visual, mediu-se a variação de massa (todas as amostras) e a densidade (duas por condição de teste) antes e após a degradação. Os resultados da variação de massa em  $H_2SO_4$  mostraram que o SFL-pn tem ganho de massa de 6% em 30 horas (desvio padrão de 1,5%) e posterior perda da massa ganha, voltando a massa original em 150 horas (desvio padrão de 0,01%). Para 300 horas de ensaio, houve novo ganho de massa, em torno de 3,5% (desvio padrão de 0,54%). Os resultados do SFL-pn em NaOH tem um padrão similar, onde se observa um ganho de massa de 4% (desvio padrão de 0,29%) em 30 horas, porém uma perda da massa ganha para 3% e 2,5% referente a 150 h e 300h, respectivamente. As Figuras 29 e 30 mostram os dados da variação de massa em meio ácido e básico, respectivamente.

A explicação do comportamento do SFL-pn em  $H_2SO_4$  e NaOH não é trivial, pois a determinação das espécies voláteis que ocorreram teria que ter sido feita, conforme sugere McCauley [34]. De acordo com este pesquisador [34], a formação de uma camada de recobrimento na amostra é reportada por um mecanismo de dissolução heterogênea. Existe a possibilidade de que a camada formada seja dissolvida pelo meio degradante, o que foi observado até 150 h de ensaio em  $H_2SO_4$ . O novo ganho de massa em 300 h deve ser resultado da formação de uma nova camada. Desta forma, existe a possibilidade de que a camada observada seja um contínuo processo de formação e dissolução e, sendo este o fenômeno, o processo é cíclico e um período menor de leitura deve ser usado para que a cinética de formação/dissolução seja determinada com mais precisão. Analisando o comportamento em NaOH, talvez haja um comportamento similar, porém o período (tempo) de dissolução seja muito longo, superior a 300 h. A

hipótese formulada acima requer ensaios adicionais para sua comprovação, ficando como sugestão para futuros estudos.

Já o comportamento dos SES-pnp e SES-pi foi similar, não mostrando variação significativa de massa, conforme visto nas Figuras 29 e 30, independente do meio e tempo de imersão. Estes materiais são carbetos de silício na forma quase que pura, o confirma seu caráter inerte. Os valores aproximados de variação massa podem ser vistos no Anexo 6.

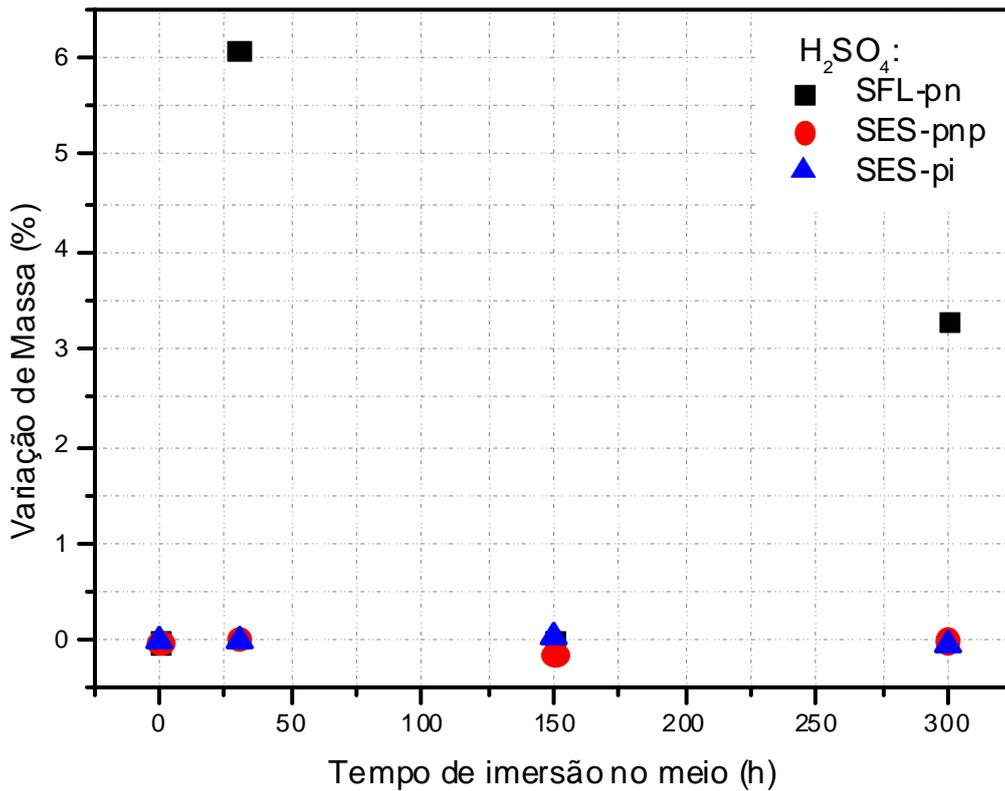


Figura 29: Gráfico de resultados percentuais da variação de massa de SiC após ensaios de degradação em meio ácido.

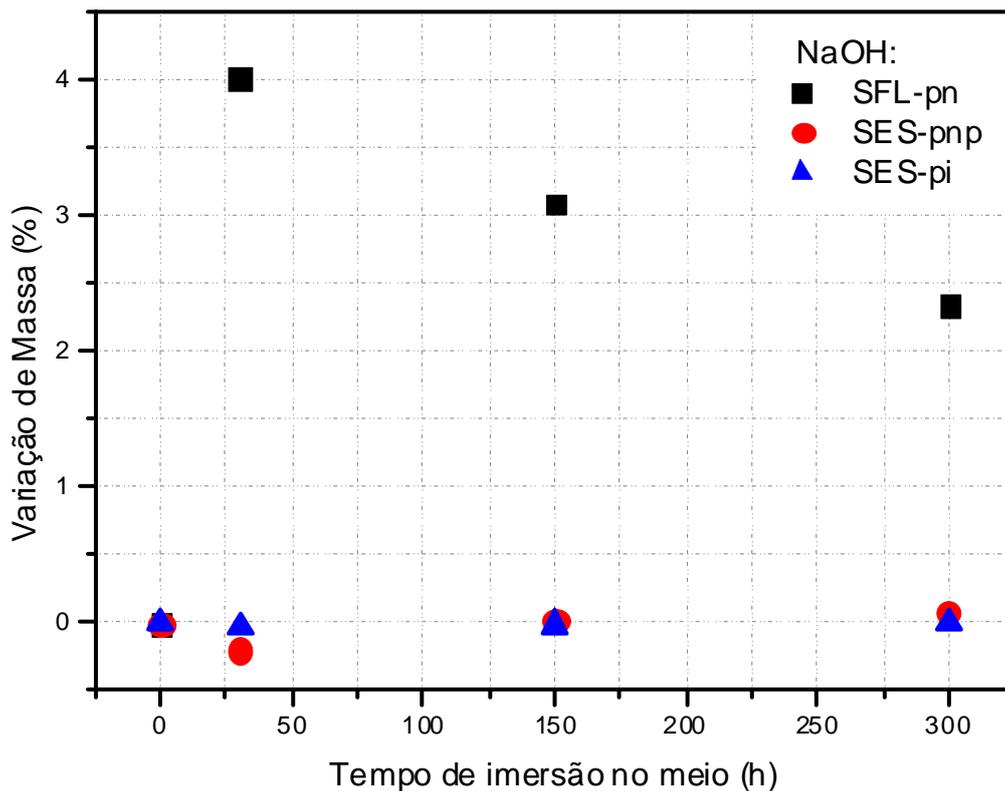


Figura 30: Gráfico de resultados percentuais da variação de massa de SiC após ensaios de degradação em meio básico.

A medida de densidade foi realizada conforme norma ASTM C20, em que uma das etapas é a de colocar o corpo de prova dentro de água fervente durante 2 horas, pelo menos, depois secá-la e medir a sua massa. Assim, os corpos de prova degradados passaram por um processo de lavagem a quente. O tempo de imersão das amostras nos meios não influenciou no resultado geral de densidade. Os resultados estão mostrados na Figura 31 e nela observa-se que:

- O SFL-pn possui densidade muito baixa, em torno de 67%. Este valor indica que o processamento do material não foi efetivo, pois valores superiores a 97% já foram obtidos pelo presente grupo [57] e, também, são encontrados na literatura [58, 59];
- O processo de degradação não alterou a densidade intrínseca do SFL-pn, sendo de aproximadamente 66% quando imerso em  $H_2SO_4$  e 70% quando imerso em NaOH, portanto, a hipótese do processo de formação/dissolução da camada ganha certa credibilidade, o que foi corroborado pelo fato das amostras praticamente retornarem a cor original;
- O SES-pnp apresentou densidade alta, em torno de 92%, o que indica que o processamento do material foi efetivo;
- O ensaio de degradação do SES-pnp não alterou a densidade intrínseca do material, pois após a imersão em  $H_2SO_4$  apresentou praticamente o mesmo resultado, sendo

aproximadamente 93% e após imersão em NaOH apresentou densidade de aproximadamente 90%;

- O SES-pi possui densidade mais elevada, em torno de 97%, indicando o efetivo processamento do material, mesmo porque, sua densidade a verde era 10% superior à densidade a verde dos outros dois tipos de amostra de SiC (~ 61%);

- O resultados de densidade das amostras imersas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH, sendo de aproximadamente 96 e 97%, respectivamente, mostram que o ensaio de degradação também não alterou a densidade intrínseca do material.

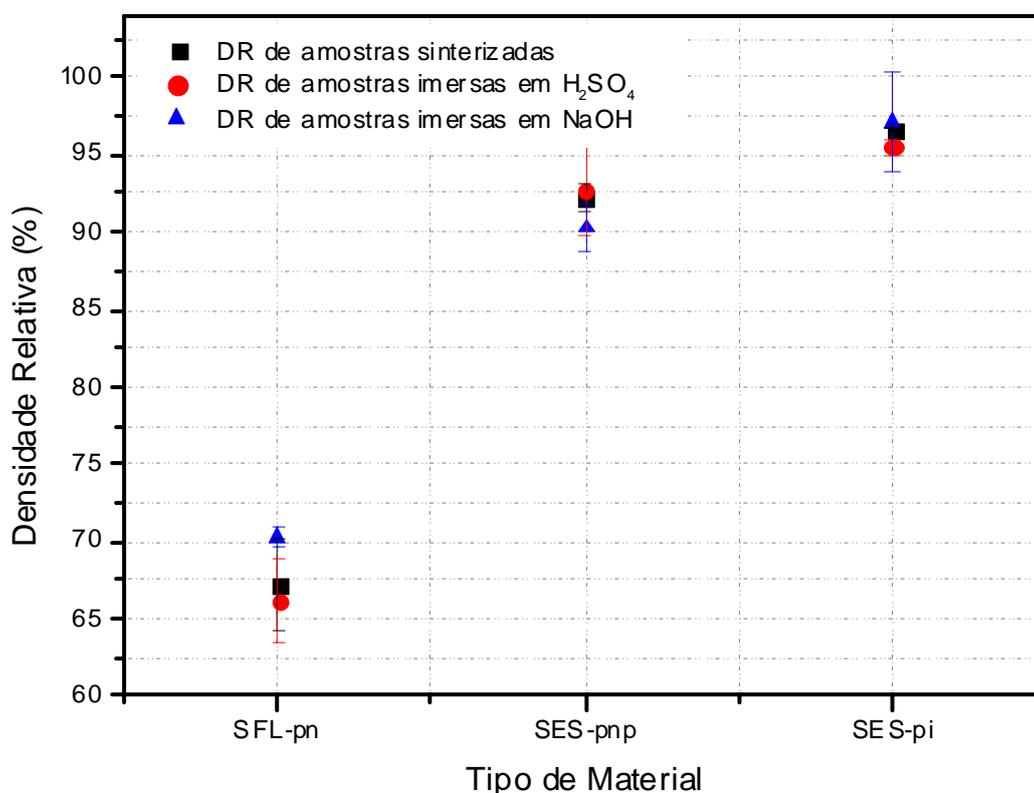


Figura 31: Gráfico de resultados de densidade relativa (DR) das amostras sinterizadas, degradadas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e degradadas em NaOH.

As fases cristalinas dos materiais sinterizados e dos materiais após imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH foram identificadas por difração de raios X. As intensidades observadas nos difratogramas estão baseadas em intensidades relativas, cujo valor do pico de maior intensidade corresponde a 100% da intensidade.

As Figuras 32 e 33 referem-se às amostras de SiC sinterizadas em estado sólido (SES-pnp e SES-pi). Os difratogramas mostram os materiais antes e depois do ensaio de degradação em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH, onde é possível observar que:

- O SES-pnp e SES-pi possuem majoritariamente a presença da fase cristalina do  $\alpha$ -SiC, cujo arranjo cristalino é hexagonal, porém com mais de um polítipo presente, conforme identificado pelos cartões JCPDS 29-1131, 49-1428 [45];
- Há presença de dois picos localizados em aproximadamente  $27^\circ$  e  $72^\circ$  no eixo  $2\theta$ , cuja identificação não foi possível. Estes picos são mais evidentemente visíveis nos difratogramas do material antes da degradação, o que sugere que são compostos removíveis pelo ácido e base usados;
- Os difratogramas de cada material, antes e após as degradações, são idênticos. Conseqüentemente, os meios de degradação não interagiram com os dois materiais, nem em nível cristalográfico, nem de formação de recobrimento.
- Constata-se que não houve a formação de compostos na superfície das amostras, uma vez que o ensaio foi feito tal como a amostra foi degradada, isto é, sem lavagem/limpeza em água.

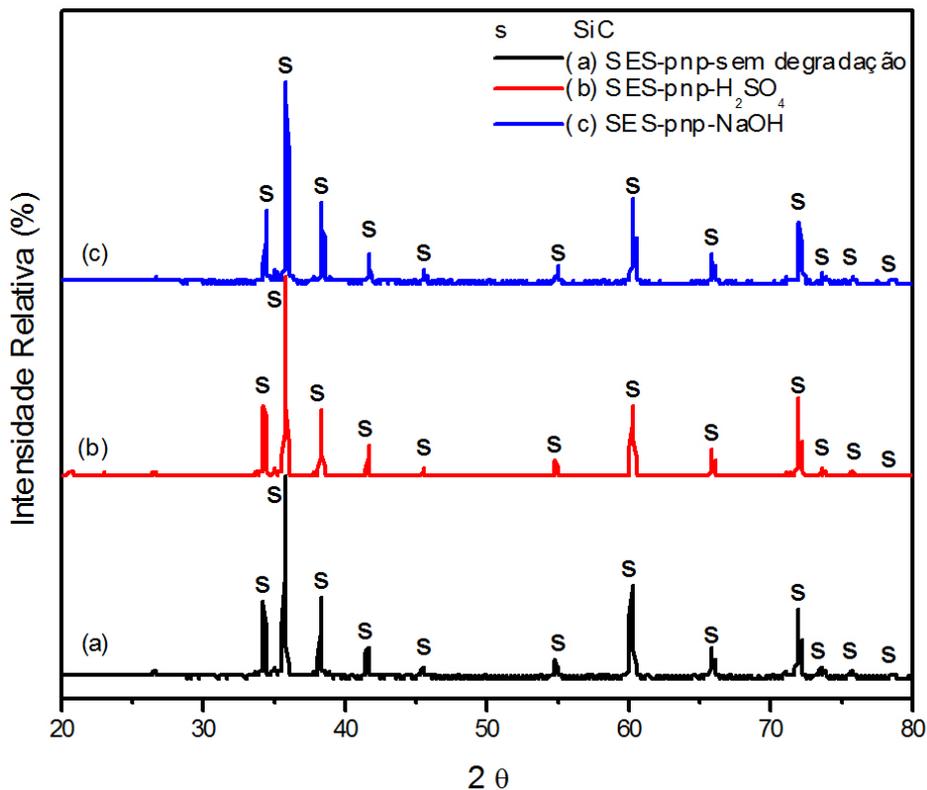


Figura 32: Difratogramas de raios X das amostras SES-pnp (a) antes da imersão, (b) imersa em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (c) imersa em NaOH. Os ensaios nos materiais degradados foram feitos como degradados, isto é, sem a “lavagem” a quente.

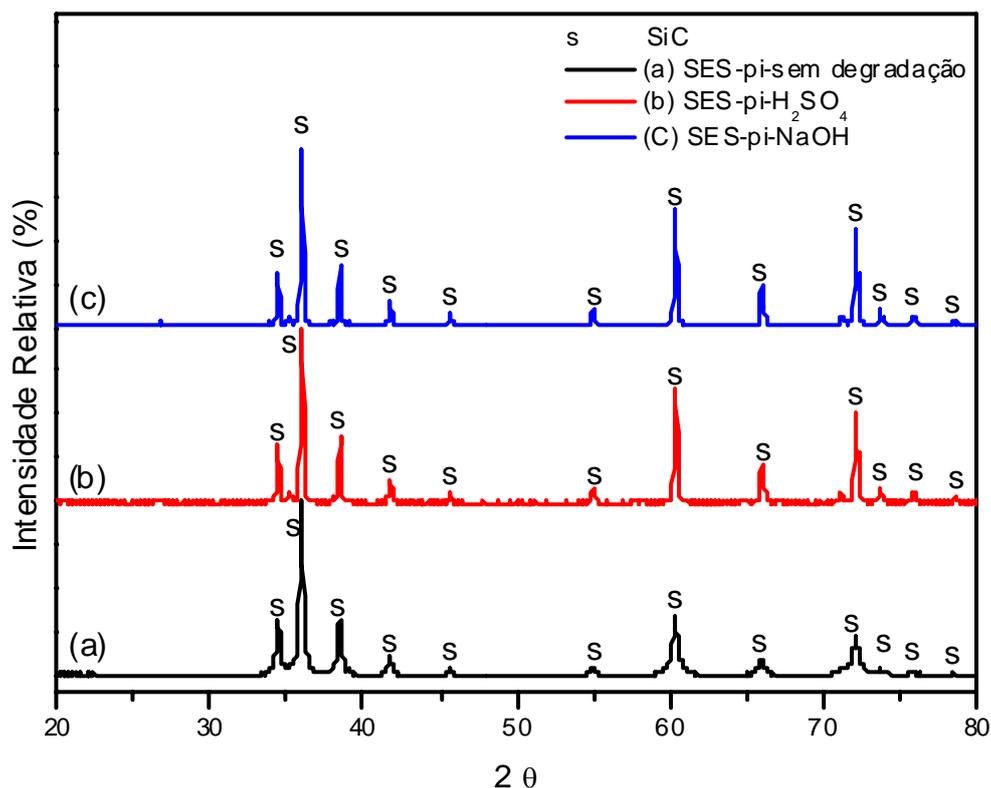


Figura 33: Difratomogramas de raios X das amostras SES-pi (a) antes da imersão, (b) imersa em  $H_2SO_4$  e (c) imersa em NaOH. Os ensaios nos materiais degradados foram feitos como degradados, isto é, sem a “lavagem” a quente.

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios X do SiC SFL-pn, antes e após os ensaios de degradação. Nela observa-se que:

- Similar a matéria prima nacional, os picos de SiC-pi foram identificados como fase  $\alpha$  (hexagonal), vários polítipos, conforme os mesmos cartões JCPDS 29-1131, 49-1428 e 4-0756 [45];
- Os picos localizados entre  $30,5^\circ$  a  $34^\circ$ ,  $37,6^\circ$  a  $53^\circ$ ,  $57^\circ$  a  $59^\circ$ , em  $62^\circ$ ,  $64,9^\circ$  e  $71,2^\circ$  no eixo  $2\theta$  não foram identificados, apesar de amplo estudo pela identificação dos mesmos;
- O SFL-pn sem degradação, além dos picos de SiC, apresentam picos de individuais alumina e ítria, conforme identificação feita através dos cartões JCPDS 10-0173 e JCPDS 41-0685 [45], respectivamente. As correspondentes estruturas cristalinas destes dois óxidos são romboédrica ( $Al_2O_3$ ) e cúbica de corpo centrado ( $Y_2O_3$ ).
- A esperada presença da fase YAG [60, 61, 62], que é a granada de ítrio e alumínio ( $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ ), não foi identificada nem antes e nem após a degradação do SFL-pn.
- Após a degradação, identificou-se a presença de picos de compostos de alumínio e ítrio (identificados no difratograma pelas siglas AS, YS e YN), que são decorrentes das reações dos óxidos com os meios, os quais contem enxofre e sódio.

- A degradação em  $H_2SO_4$  resultou na formação de sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) em  $22^\circ$ , identificado pelo cartão JCPDS 18-0061, e também de sulfato de óxido de ítrio ( $Y_2O_2SO_4$ ) em  $47^\circ$ , conforme cartão JCPDS 41-0685 [45];
- A amostra degradada em NaOH apresentou um pico de óxido de sódio e ítrio ( $NaYO_2$ ) em aproximadamente  $33^\circ$  e  $37,5^\circ$ , identificado pelo cartão JCPDS 32-1203 [45].

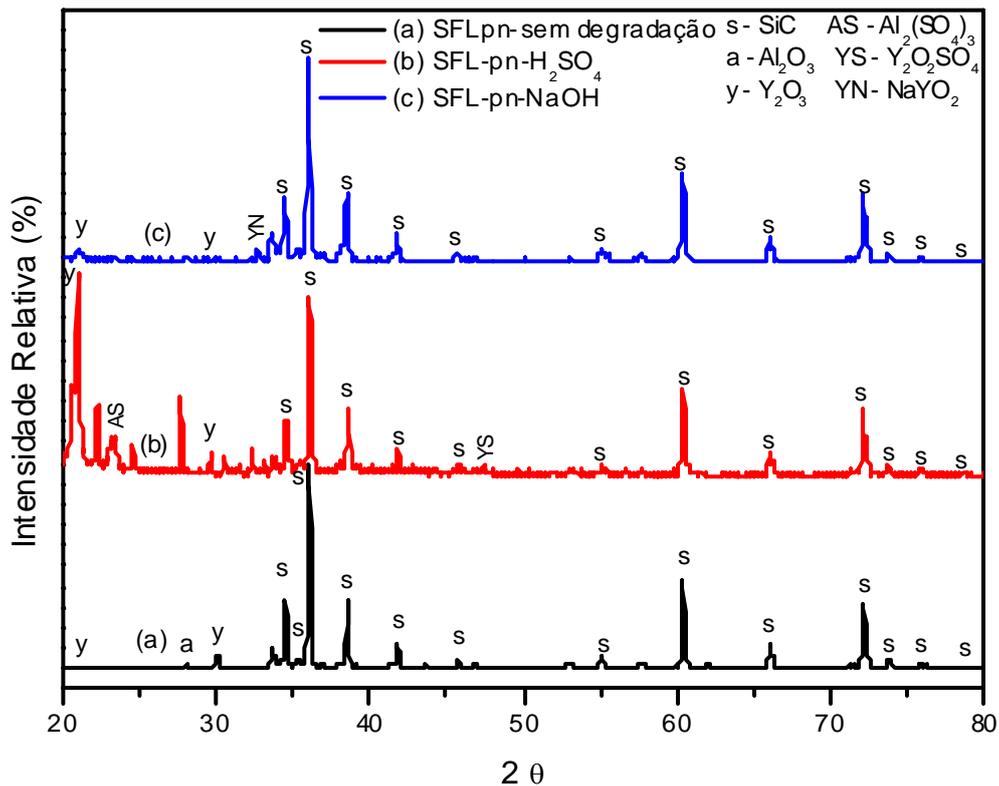


Figura 34: Difratomogramas de raios X das amostras SFL-pn (a) sem degradação, (b) degradada em  $H_2SO_4$  por 150 horas e (c) degradada em NaOH por 300 horas.

Das observações do difratograma da Figura 34, duas merecem destaque. A primeira é a ausência da formação da fase YAG, a qual se forma quando alumina e ítria reagem a  $1780^\circ C$  formando um eutético (60 % p.p  $Al_2O_3$  + 40 % p.p  $Y_2O_3$ ), o qual se infiltra nos poros do material pela ação da capilaridade e, assim, propicia uma densificação muito elevada e rápida, normalmente superior a 90% da densidade teórica. A ausência da fase YAG e a presença individual da  $Al_2O_3$  e da  $Y_2O_3$  informam que houve algum problema no processamento, possivelmente na etapa de homogeneização da mistura, pois esta não conseguiu colocar os dois materiais em contato para que a reação eutética ocorresse. Adicionalmente, a altura e a quantidade dos picos de  $Al_2O_3$  e da  $Y_2O_3$  foram muito pequenas, o que demonstra a pouca quantidade dos mesmos e corrobora a ausência da formação da fase YAG. Os difratogramas das amostras

degradadas apresentam picos mais elevados destes óxidos, o que confirma que a composição química não estava homogênea.

A segunda observação é a formação das fases  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaYO}_2$ , as quais ocorreram devido à reação dos óxidos presentes nas amostras com os meios em que foram imersas, com contribuição da fase intergranular vítrea (amorfa) que também reage com os meios de degradação, sendo esta a fase preferencialmente atacada [34-38]. Com a finalidade de se entender as formações destes compostos analisaram-se as possíveis reações químicas entre os óxidos e os meios.

A reação química de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm, ou seja, as mesmas condições dos testes de degradação, resulta na formação de sal mais água, dado que o alumina é um óxido anfótero [63]. A reação está mostrada na Equação 6. Observou-se também a formação de bolhas durante o processo de degradação. Essas bolhas possivelmente são provenientes da reação de alumínio metálico presente na alumina, com o ácido sulfúrico, liberando o gás  $\text{H}_2$ . Essa reação está mostrada na Equação 7:



O estudo termodinâmico torna-se necessário para explicar a formação espontânea do sal e, também, do elevado aquecimento observado no béquer durante as primeiras horas de ensaio. A explicação desta reação baseia-se na variação de entalpia ( $\Delta H$ ), variação de entropia ( $\Delta S$ ) e variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Quando  $\Delta H$  é menor que zero, a reação é exotérmica, ou seja, libera energia. Um  $\Delta H$  maior que zero, refere-se a reação endotérmica, ou seja, necessita que energia seja fornecida para que ocorra. Se o  $\Delta G$  for negativo, a reação é espontânea e  $\Delta G$  positivo, a reação não é espontânea. Quando  $\Delta G$  for igual a zero, significa que a reação está em equilíbrio. Neste caso, a somatória da variação de energia livre de Gibbs ( $\Sigma\Delta G_f$ ) do produto menos  $\Sigma\Delta G_f$  do reagente é nula (Equação 8).

$$\Delta G = \Sigma\Delta G_f(\text{produto}) - \Sigma\Delta G_f(\text{reagente}) \quad (8)$$

A reação que resultou na formação de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  foi estudada através da metodologia acima e para isso utilizou-se de dados tabelados em handbooks de termodinâmica, que estão presentes na Tabela 7:

Tabela 7: Valores de variação de entalpia de formação do reagente/produto, entropia e variação da energia livre de Gibbs para o sistema apresentado na Equação 6 [65]:

Grandeza	$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	$3 \text{H}_2\text{SO}_4$ :	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ :	$3 \text{H}_2\text{O}$ :
<b>Termodinâmica</b>				
$\Delta H_f$ (kJ/mol)	- 1675	3 (-814)	-3441	3 (-286)
S [J/(K.mol)]	+ 51	3 (-690)	+ 239	3 (+ 70)
$\Delta G_f$ (kJ/mol)	-1582	3 (+153)	-3100	3 (-237)

Colocando os valores da Tabela 7 na Equação 8, tem-se que o resultado da variação da energia livre de Gibbs da reação expressa pela Equação 6 é negativo, provando que a formação de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pode ocorrer espontaneamente, como mostrado na Equação 9:

$$\Delta G_{\text{reação}} = \{-3100 + [3 \times (-237)]\} - \{-1582 + (3 \times 153)\} \quad (9)$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = - 2695 \text{ kJ/mol}$$

O cálculo da variação de entalpia, mostrado na Equação 10, confirma o aquecimento do béquer, pois se trata de uma reação exotérmica.

$$\Delta H_{\text{reação}} = \Sigma \Delta H_f(\text{produto}) - \Sigma \Delta H_f(\text{reagente}) \quad (10)$$

$$\Delta H_{\text{reação}} = -3441 + [3 \times (-286)] - \{-1675 + [3 \times (-814)]\}$$

$$\Delta H_{\text{reação}} = - 182 \text{ kJ/mol}$$

Com relação à formação dos compostos  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaYO}_2$ , não foram obtidos na literatura os valores de várias grandezas termodinâmicas, o que impossibilitou a confirmação de qualquer reação proposta.

### 4.3.2 OBSERVAÇÃO DA MICROESTRUTURA E ANÁLISE QUÍMICA

A observação da superfície do SES-pnp antes da degradação e seu respectivo EDS estão mostrados nas Figuras 35 e 36, respectivamente. A superfície é plana e relativamente lisa, proveniente da usinagem das mesmas. Quanto ao EDS, constata-se a presença dos elementos Si e C, mas não a presença de boro, cuja identificação seria do  $B_4C$ , o qual foi adicionado com 0,7% p.p. A identificação do boro está relacionada a técnica utilizada, como será demonstrado nos ensaios pela técnica de XPS abaixo.

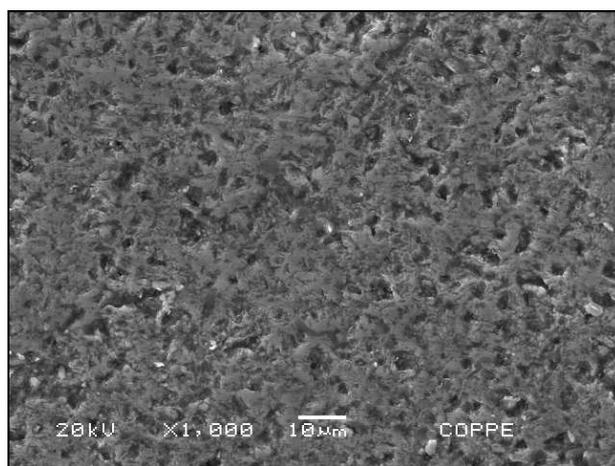


Figura 35: Micrografia de MEV da superfície do SES-pnp após retificação, antes da degradação.

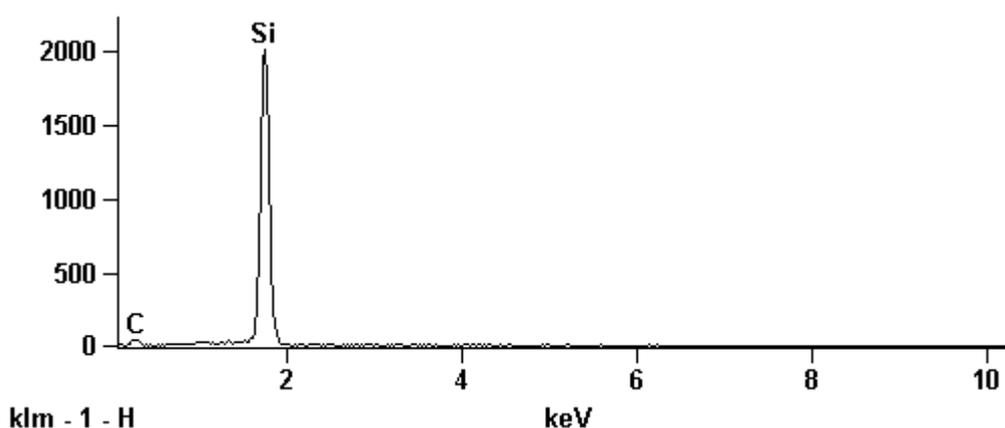


Figura 36: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SES-pnp antes da degradação.

O SiC SES-pnp, que não mostrou mudança significativa de coloração após observação visual, apresentou um composto de morfologia em bastão em sua superfície, exibido na Figura 37 (a), quando imerso em  $H_2SO_4$ . Através do espectro de EDS de um ponto sobre a área com estes compostos, Figura 37 (b), picos de Si e C são notados, provenientes da amostra, assim como picos de S e O, provenientes do  $H_2SO_4$ . Também

é observado um pico de Na, apontando que houve contaminação da amostra. Provavelmente, esta contaminação se deu durante a manipulação do corpo de prova ou na capela, durante os ensaios de degradação, pois os béqueres onde eram colocadas as amostras não eram tampados.

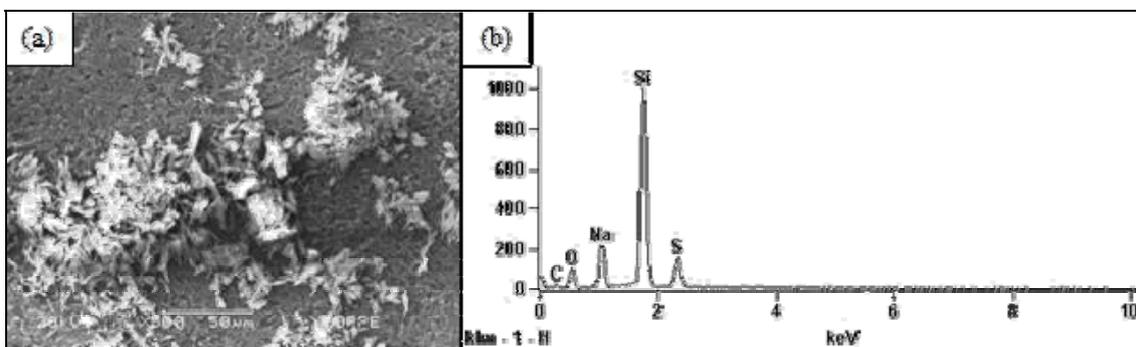


Figura 37: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície do SES-pnp, 150 h/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/25 °, com aumento de 500 x e (b) Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do mesmo material, sob as mesmas condições de teste.

O material SES-pnp imerso em NaOH, apresentou em algumas amostras coloração mais clara do que o material original, mas que só foi melhor observada através do microscópio. A Figura 38 (a) mostra a diferença de coloração na superfície da amostra SES-pnp com um aumento de 30 vezes. A Figura 38 (b) mostra a área mais clara com um aumento de 2000 vezes, onde se vê um composto de morfologia acicular sobre a superfície. O EDS desta região mais clara na amostra é exibido na Figura 39. O espectro mostra a presença dos elementos Si e C, provenientes do material e os elementos Na e O, provenientes do meio básico NaOH.

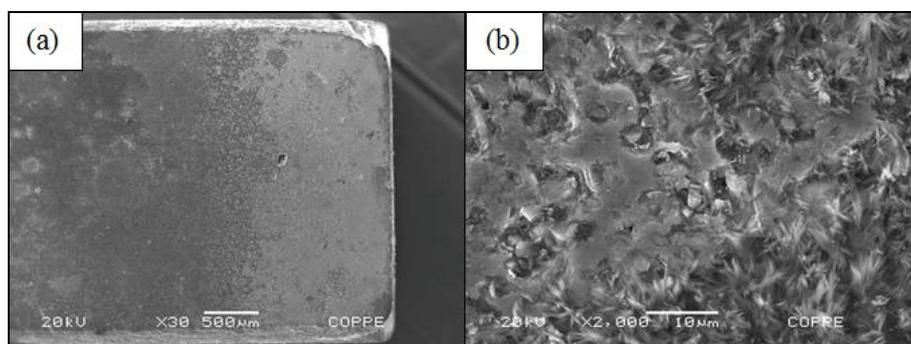


Figura 38: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície do SES-pnp, 30 h/NaOH/25 °C, (a) aumento de 30 x e (b) aumento de 2000 x da área que apresenta coloração mais clara.

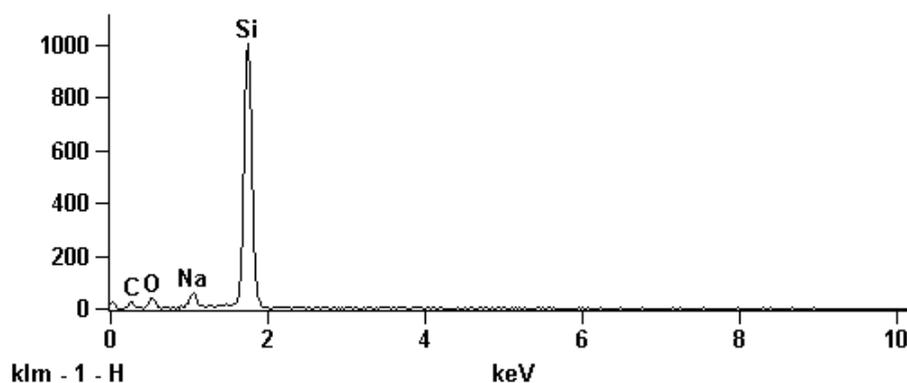


Figura 39: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SES-pnp, 30 h/NaOH/25 °C.

Realizou-se também a caracterização da superfície pela espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), cuja técnica permite identificar a presença de elementos químicos em concentrações superiores a 0,1% atômico e, assim, determinar semiquantitativamente a composição das espécies da superfície, concentração elementar (10 nm), obter informações sobre o estado de oxidação dos elementos e os tipos de ligações químicas. Entretanto, só foi possível caracterizar os elementos presentes na superfície e suas porcentagens atômicas. Tentou-se fazer esta análise para todos os tipos de SiC, tanto no estado como sinterizado como após os testes de degradação em meio ácido e básico. Porém, só foi possível analisar duas amostras. O espectro de XPS do SES-pnp, quando imerso por 30 horas em NaOH à temperatura ambiente está apresentado na Figura 40. Nota-se uma alta porcentagem atômica de oxigênio (19,59% at), proveniente da base NaOH e também a presença de sódio, mas este último em menor quantidade (2,73% at). A alta concentração de oxigênio pode ser explicada possivelmente pela formação de óxidos ou hidróxidos que podem estar presentes na superfície. Observa-se também a presença de enxofre (3,72% at), o que leva a crer que ocorreu contaminação durante o estudo. Nota-se a presença de 0,47% at do elemento boro, que não havia sido identificado pela EDS. As deconvoluções dos picos de Si 2p, C 1s e O 1s estão mostrados nos Anexos 8, 9 e 10. Não foi possível efetuar as deconvoluções dos outros picos por não haver tempo hábil para isso.

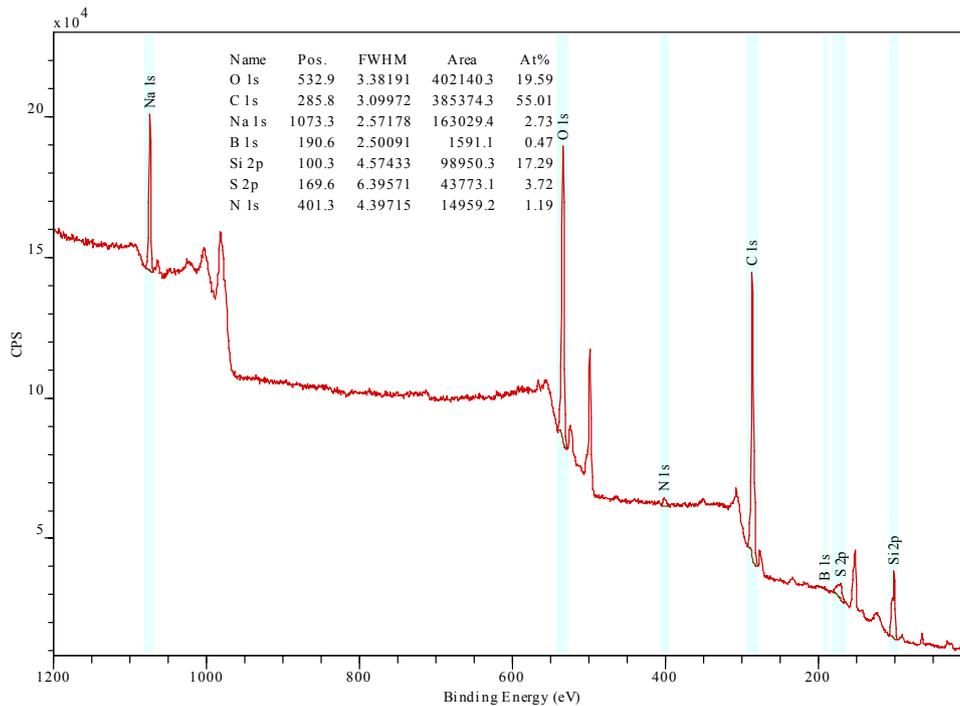


Figura 40: Espectroscopia de fotoelétrons de raios X do SES-pnp/30 h/NaOH/25 °C.

O SES-pi não apresentou nenhuma coloração diferente ou presença de algum composto na sua superfície em nenhum meio ou tempo estudado, quando observado visualmente ou em microscópio. Mesmo assim, foi feito MEV de sua superfície e análise por EDS com a finalidade de se obter a comparação com os resultados de outros tipos de SiC. A Figura 41 mostra a micrografia da superfície do SES-pi antes da degradação, que também é representativa das amostras que foram imersas nos meios degradantes. Pode-se ver uma superfície plana, lisa e apesar de alguns poros, exibe alta densidade. Na Figura 42 estão os resultados da caracterização por EDS para o SES-pi antes de qualquer ensaio de degradação, ou seja, o material em seu estado original. Nota-se que só estão presentes no espectro os picos de Si e C.

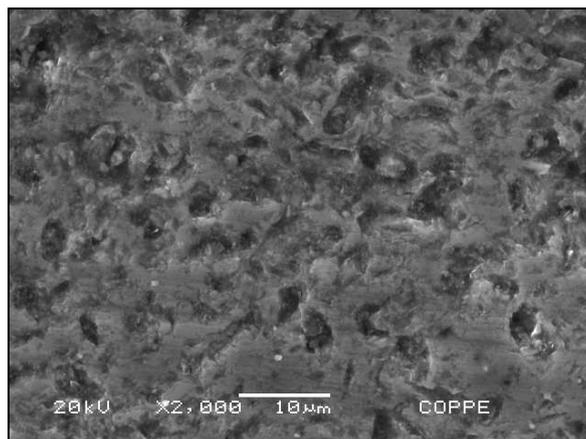


Figura 41: Micrografia de MEV da superfície do SES-pi após retificação, antes da degradação.

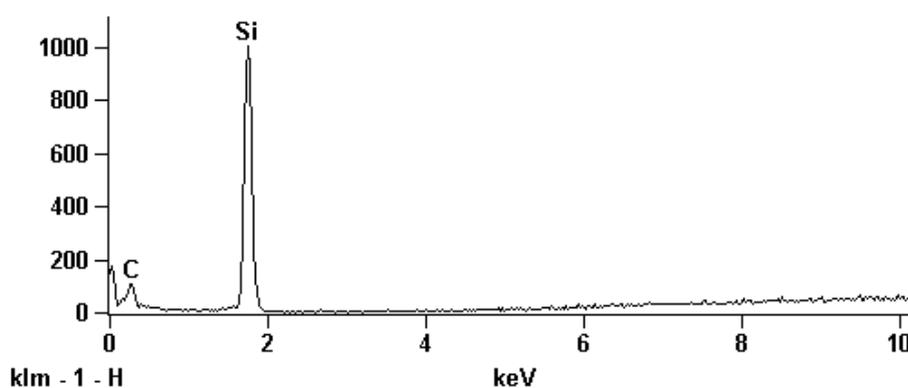


Figura 42: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SES-pi antes da degradação.

Após o SES-pi ser submetido aos testes de degradação, realizou-se nova caracterização. O espectro obtido, tanto para o material imerso em  $H_2SO_4$ , quanto para o imerso em  $NaOH$ , apresentou, além dos picos dos elementos Si e C, picos de Al (presente em 0,57% p.p na amostra) e Au (presente em 2,01% p.p) e um exemplo pode ser visto na Figura 43. O aparecimento de picos de alumínio e ouro nesta amostra deve ser devido à contaminação por manipulação durante o preparo da amostra para a análise no MEV, dado que no laboratório de processamento de materiais cerâmicos não se pesquisa ouro.

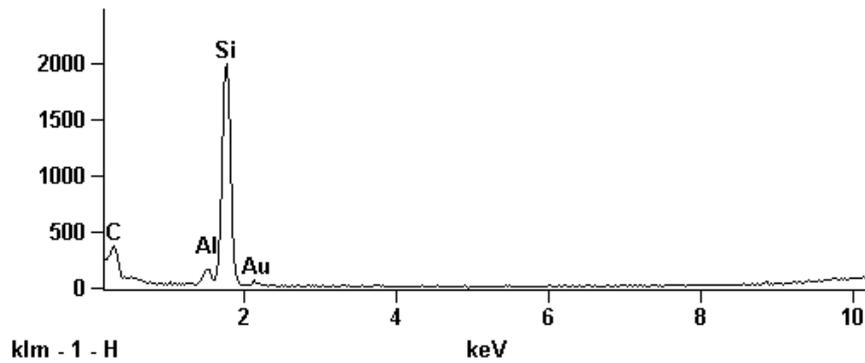


Figura 43: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SES-pi após ensaios de degradação em  $H_2SO_4$ .

A observação da superfície do SFL-pn antes da degradação e seu respectivo EDS estão mostrados nas Figuras 44 e 45, respectivamente. A superfície é plana e relativamente lisa, proveniente da usinagem da mesma. Nota-se que a porosidade é elevada quando se comparado com os materiais sinterizados em estado sólido. Quanto ao EDS, constata-se a presença dos elementos Si, C e Al, mas o Y não foi identificado, o que corrobora o problema de processamento anteriormente citado.

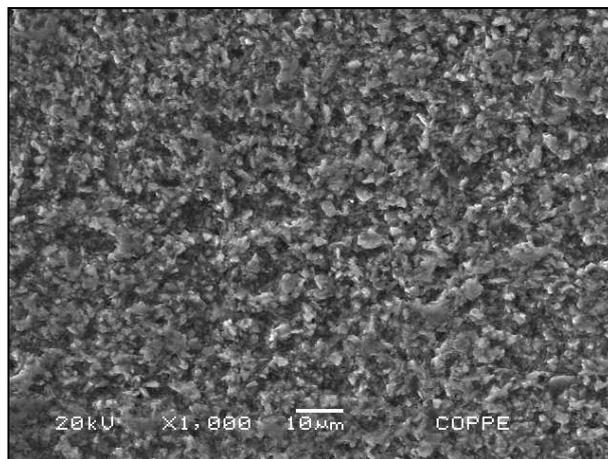


Figura 44: Micrografia de MEV da superfície do SFL-pn após retificação, antes da degradação.

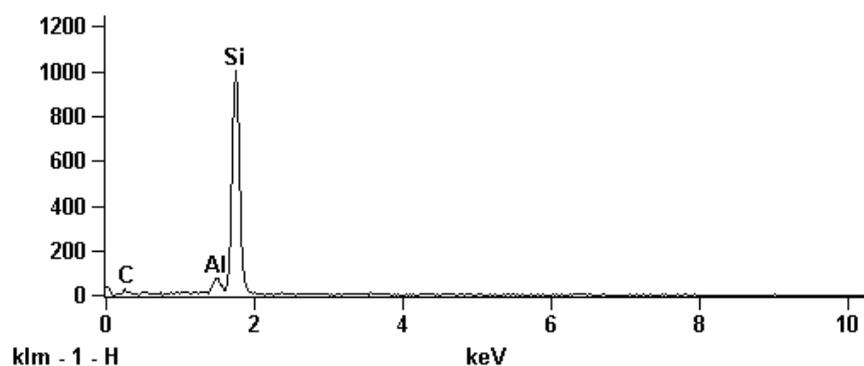


Figura 45: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SFL-pn antes da degradação.

As amostras sinterizadas com fase líquida, SFL-pn exibiram uma coloração diferente da original, logo após 30 horas de teste, constatada por observação visual. Com a finalidade de investigar a microestrutura da área que sofreu alteração de cor na superfície, a mesma foi observada como degradada, sem nenhum tipo de preparação ou limpeza. O SFL-pn imerso em  $H_2SO_4$  por 150 horas, observada com MEV, apresenta um recobrimento em quase toda a superfície, com pequenas áreas sem recobrimento, conforme pode ser observado no canto inferior esquerdo da Figura 46 (a). Uma observação com maior aumento mostrou que o recobrimento apresentava uma morfologia de bastonetes, vide Figura 46 (b).

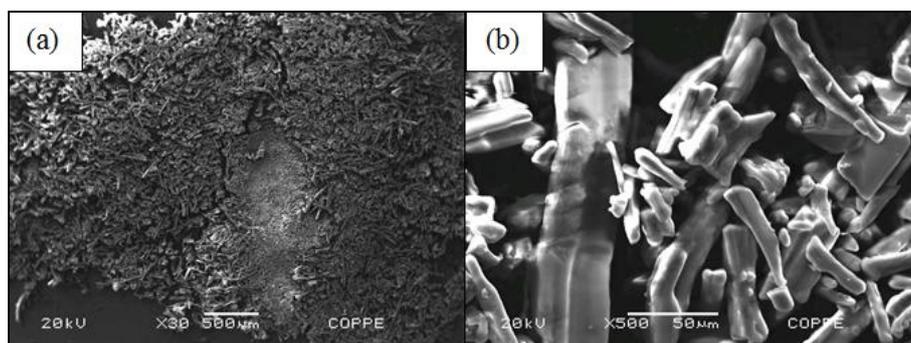


Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do SFL-pn, 150 h/ $H_2SO_4$ /25 °C, (a) aumento de 30 x e (b) aumento de 500 x da área que apresentava coloração diferente do SiC antes da degradação.

As caracterizações por EDS das regiões não-recobertas e recobertas da Figura 46 estão mostradas na Figura 47 (a) e (b), respectivamente. Na região não-recoberta o espectro da Figura 47 (a) continua semelhante ao espectro do material original, sem degradação, mas já se detecta a presença do elemento enxofre, proveniente do meio  $H_2SO_4$  a qual a amostra foi inserida. No espectro da Figura 47 (b) nota-se que os picos de maior intensidade são de O e S, com a presença de Al. O pico de Si não apareceu.

Pode-se dizer que a espessura do recobrimento é maior que a profundidade que o feixe incidente de raios X alcança, já que o Si não foi captado. Os espectros de EDS não evidenciaram também a presença do elemento ítrio nas amostras degradadas por 300 horas; contudo, os dados de DRX identificaram a presença do composto  $Y_2O_2SO_4$  para 150 horas de degradação. Uma hipótese para o desaparecimento ao longo do tempo do elemento ítrio das análises é baseada na solubilidade do sulfato de ítrio ( $Y_2(SO_4)_3$ ), conforme Crew et al. [66], sendo que esta solubilidade aumenta com a diminuição da temperatura (cabe lembrar que nos primeiros momentos há o aquecimento do béquer causado pela reação com a alumina, porém a temperatura cai conforme o tempo transcorre). Nesta hipótese, a reação de  $Y_2O_3$  se dá em 2 etapas:  $Y_2O_3$  se transforma em sulfato ( $Y_2O_2SO_4$ ) durante as primeiras 150 horas de degradação e, doravante, este se transforma em  $Y_2(SO_4)_3$  até 300 horas, sendo que este sal é solúvel em água, o que pode explicar a sua não identificação, mesmo que pequena, quando o EDS foi realizado na amostra degradada por 300 horas. A confirmação desta hipótese fica como sugestão para trabalhos futuros.

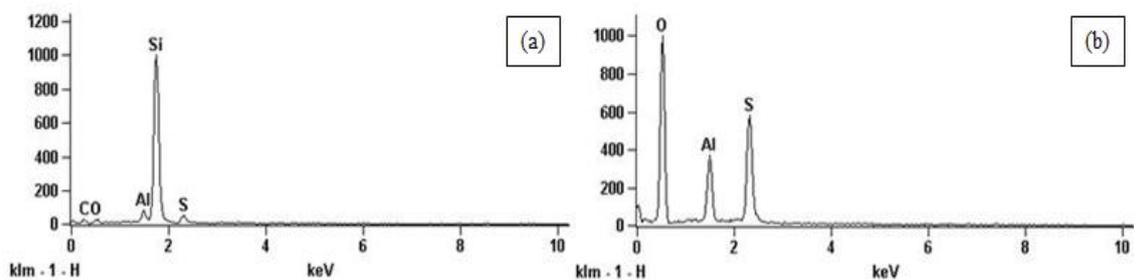


Figura 47: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SFL-pn, 300 horas/ $H_2SO_4/25\text{ }^\circ C$ , em que (a) corresponde à área da amostra com pouca concentração de recobrimento e (b) área com grande concentração de recobrimento.

A Figura 48 mostra as imagens da superfície do SFL-pn imerso por 30 horas em NaOH. Nota-se que onde a coloração é mais clara, diferente da cor do SiC original, há a presença de um recobrimento de morfologia acicular. A Figura 49 mostra o espectro de EDS da região mais clara da amostra. O espectro apresenta picos de Si, C e Al, provenientes do material e picos de Na e O, provenientes da base que atacou o material. Assim como nos espectros de amostras degradadas em  $H_2SO_4$ , o material degradado em NaOH não apresentou o elemento ítrio. O espectro de XPS do SFL-pn está apresentado na Figura 50. Através deste espectro, observa-se uma grande porcentagem atômica de oxigênio (35,4 % at), que é majoritariamente proveniente da base NaOH, dado que o quantidade de sódio medida foi de 13,55% at. A contribuição dos óxidos foi tal que o

elemento ítrio apresentou uma baixa porcentagem atômica (0,93 % at), razão pela qual provavelmente não foi detectado pelo EDS; já o elemento Al está presente no material com 15,68% at. A baixa porcentagem atômica de Y se deve ao fato de que, provavelmente, a ítria presente no material está sendo mais atacada do que a alumina ou o composto formado pela reação desta com o meio seja solúvel. As deconvoluções dos picos de Si 2p, C 1s e O 1s estão nos Anexos 11, 12 e 13. Não foi possível realizar as deconvoluções para os picos dos outros elementos devido à falta de tempo hábil para isso.

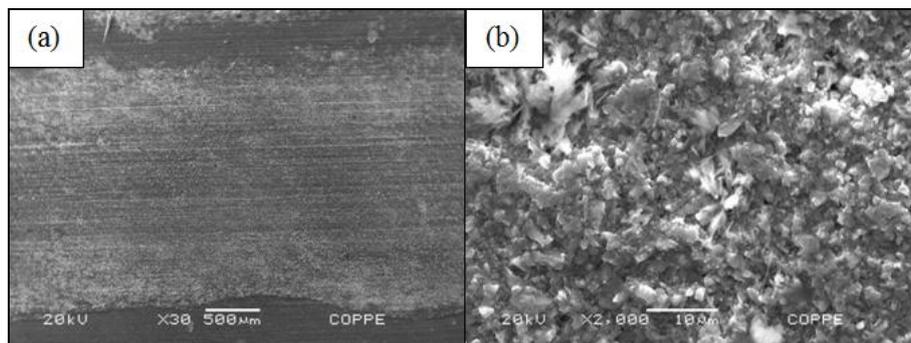


Figura 48: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície do SFL-pn, 30 h/NaOH/25 °C, (a) aumento de 30 x e (b) aumento de 2000 x da área que apresentava coloração diferente.

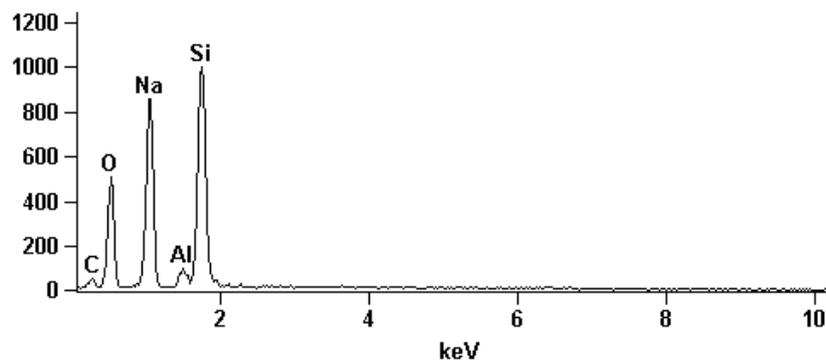


Figura 49: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X do SFL-pn, 30 horas/NaOH/25 °C.

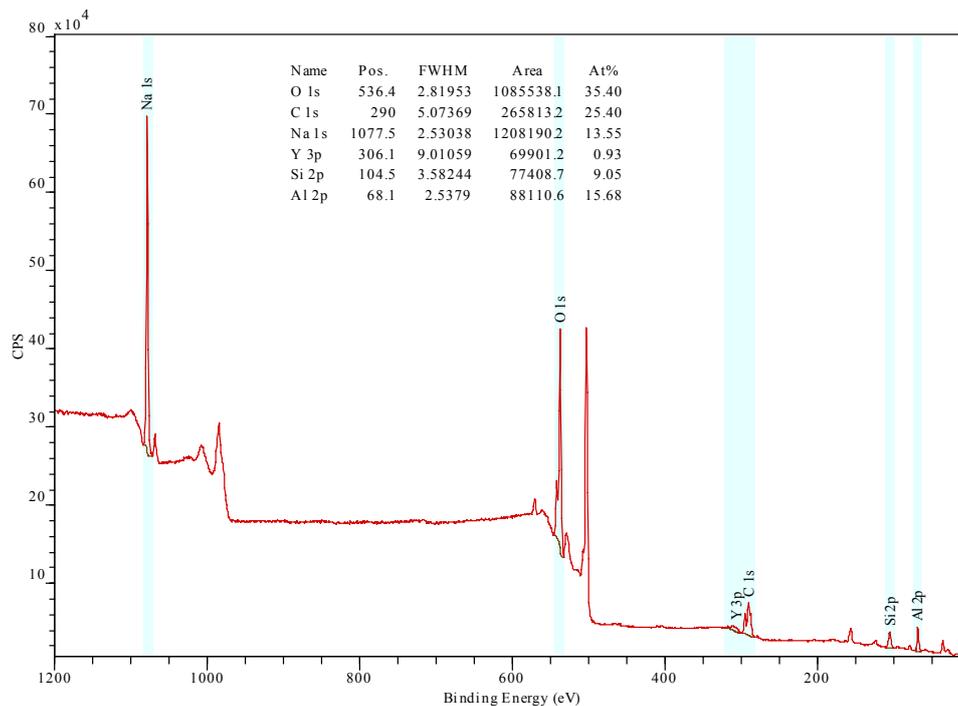


Figura 50: Espectroscopia de fotoelétrons de raios X do SFL-pn/30 h/NaOH/25 °C.

### 4.3.3. COMPORTAMENTO MECÂNICO E FRACTOGRAFIA

A caracterização mecânica de todos os tipos de SiC foi avaliada antes e após os ensaios de degradação. Os ensaios realizados foram os de resistência à flexão (MOR) a quatro pontos, medição da rigidez, ceramografia e fractografia, estas através de MEV.

O material SES-pnp, que apresentou densificação em torno de 92%, ou seja, com pouca porosidade, mostra que a sinterização em estado sólido foi efetiva. A microestrutura deste material pode ser vista na Figura 51. Após os testes de degradação não foram vistos compostos diferentes no interior deste material e as fraturas foram ocasionadas por defeitos inerentes à microestrutura do material (poros), comum à maioria dos materiais cerâmicos. A Figura 52 ilustra a fractografia do SES-pnp após imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH.

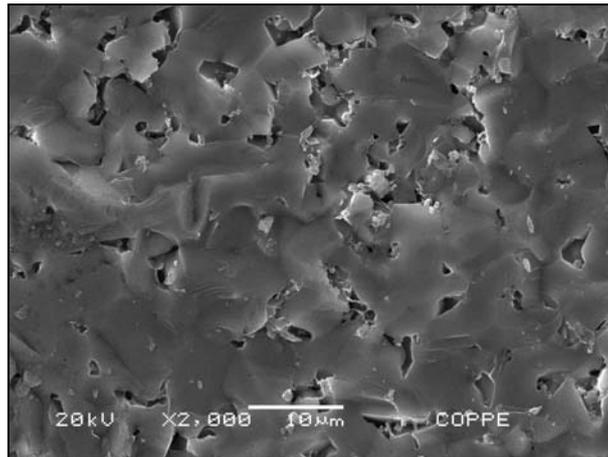


Figura 51: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SES-pnp, antes da realização dos testes de degradação, com aumento de 2000 x, MOR = 197 MPa.

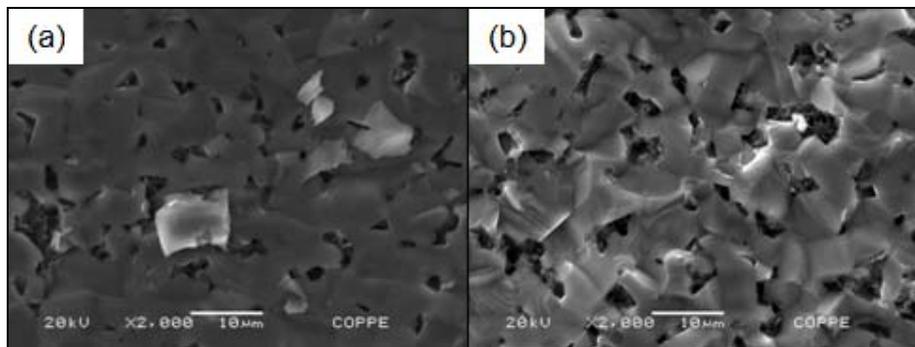


Figura 52: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SES-pnp, (a) 30 h/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/25 °C, com aumento de 2000 x, MOR = 188 MPa e (b) 300 h/NaOH/25 °C, com aumento de 2000x, MOR = 159 MPa.

O comportamento mecânico das amostras de SES-pnp degradadas por 30, 150 e 300 horas, nos dois meios, pode ser observado através do gráfico da Figura 53, onde cada ponto do gráfico corresponde a uma amostra ensaiada. Nota-se que a curva de degradação para as amostras imersas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tende a uma ligeira queda após 30 horas de degradação. A média de MOR antes da degradação foi de 192 MPa, enquanto que os valores medidos para 30, 150 e 300 horas foram de 195, 184 e 154 MPa, respectivamente. Para as amostras imersas em NaOH para os mesmos tempos de degradação, não são observadas grandes alterações, sendo os valores de MOR medidos iguais a 165, 207 e 186 MPa. Estes resultados devem ser vistos com muita cautela, pois o comportamento mecânico de materiais cerâmicos é estatístico e o mínimo de dez corpos de prova é recomendado para se obter um valor médio (ASTM C 1161). Desta forma, os resultados do SES-pnp podem não apontar diferenças significativas para os meios de tempos de degradação. Este comportamento mecânico pode estar relacionado à inércia química deste material, dado que o mesmo não possui fases intergranulares, as

quais costumam ser susceptíveis a ataques químicos com maior facilidade [34-38]. Dito de outra forma, o material SES-pnp possui apenas ligações Si e C e essas ligações químicas são mais difíceis de serem desfeitas.

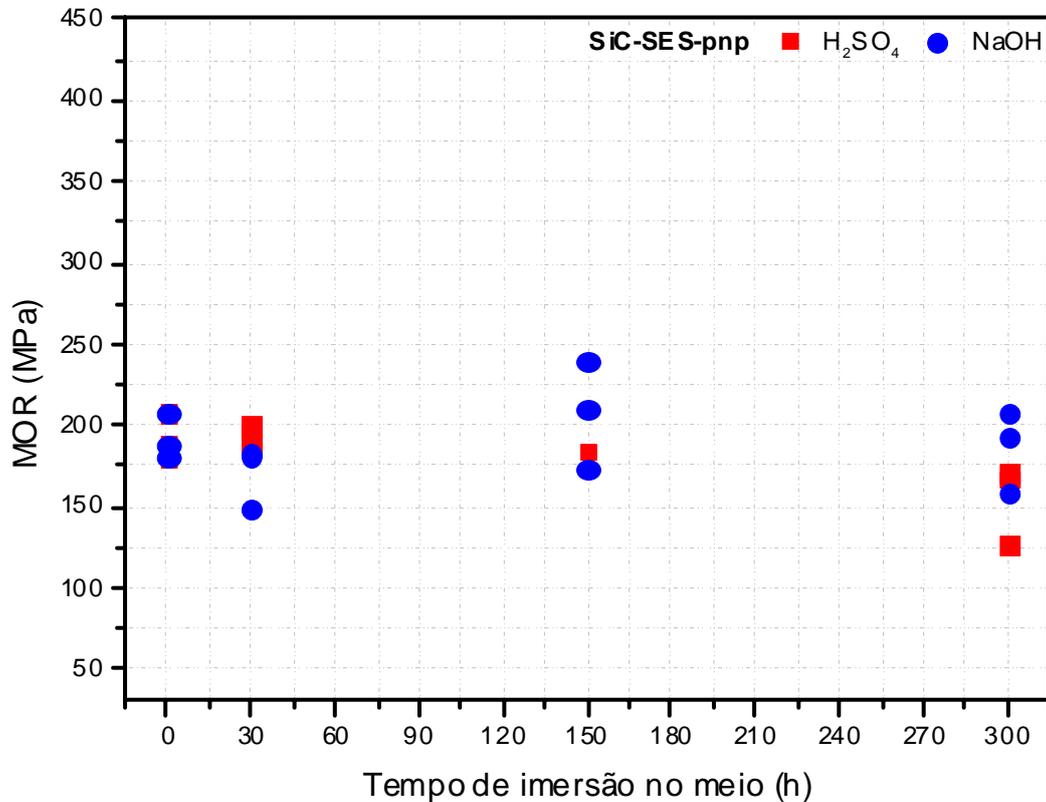


Figura 53: Gráfico de resultados de módulo de ruptura (MPa) x tempo de imersão (h) meio ácido e básico do SiC-SES-pnp.

O material SES-pi, antes dos testes de degradação, apresentou elevada densidade, acima de 95%, que resulta numa microestrutura com baixíssima porosidade. A Figura 54 mostra a fractografia deste material original. Após os testes de degradação, novas análises foram realizadas com o SES-pi e não foi notada a presença de outras causas de fratura a não ser as causas comuns à maioria das cerâmicas. A Figura 55 (a) exhibe a fractografia do SES-pi após ensaio em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. e a Figura 55 (b) mostra o SES-pi após ensaio em NaOH.

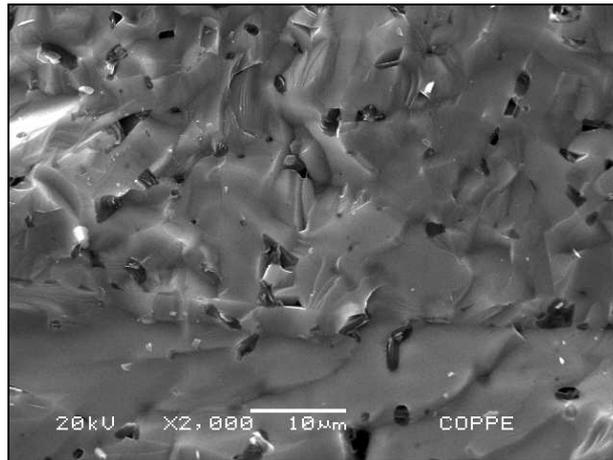


Figura 54: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SES-pi, antes da realização dos testes de degradação, com aumento de 2000 x, MOR = 325 MPa.

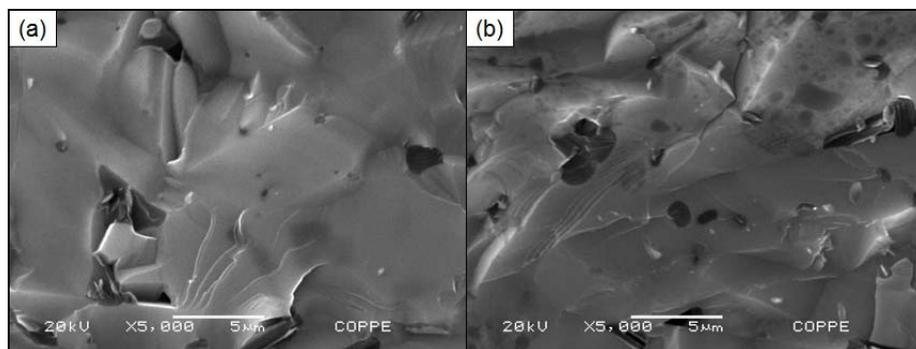


Figura 55: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SES-pi, (a) 30 h/ $H_2SO_4/25\text{ }^\circ C$ , com aumento de 5000 x, MOR = 368 MPa e (b) 300 h/ $NaOH/25\text{ }^\circ C$ , com aumento de 5000x, MOR = 336 MPa.

A Figura 56 mostra o gráfico do comportamento mecânico do SES-pi e cada ponto refere-se a uma amostra caracterizada. A média da tensão máxima de flexão em  $t=0$ , ou seja, antes do ensaio de degradação, foi de 324,1 MPa, muito superior aos outros dois materiais, sendo esta uma consequência da alta densidade das amostras sinterizadas. Este material manteve o mesmo comportamento mecânico até 150 horas de teste em imersão em  $H_2SO_4$ , apresentando a média de MOR em 374,9 MPa após 30 horas e de 363,0 MPa após 150 horas. Após 300 horas de teste em  $H_2SO_4$ , observa-se uma queda desse valor médio para 240,3 MPa. Entretanto, não se pode afirmar que essa diminuição da média da resistência mecânica em  $t=300$  horas seja resultado de um processo de degradação, visto que não foi analisado o número mínimo necessário de corpos de prova para se fazer uma análise estatística do comportamento mecânico, visto que o forno permaneceu fora de operação por 6 meses, impossibilitando a sinterização de mais amostras. Também não foram observadas fases provenientes de produtos de reação entre o material e o meio degradante e nem variações de massa ou densidade.

Quando se observam os valores de tensão máxima para as amostras imersas em NaOH, a tendência da curva é permanecer praticamente constante. Os valores médios da tensão máxima de flexão são: 234,3 MPa em t=30 horas, 266,9 MPa em t=150 horas e 335,1 MPa em t=300 horas. Similarmente ao SES-pnp, os resultados dos testes do SES-pi, de uma forma geral, não apontam reações entre o material e o meio. E a variação de resistência mecânica sendo a usualmente observada nos materiais cerâmicos.

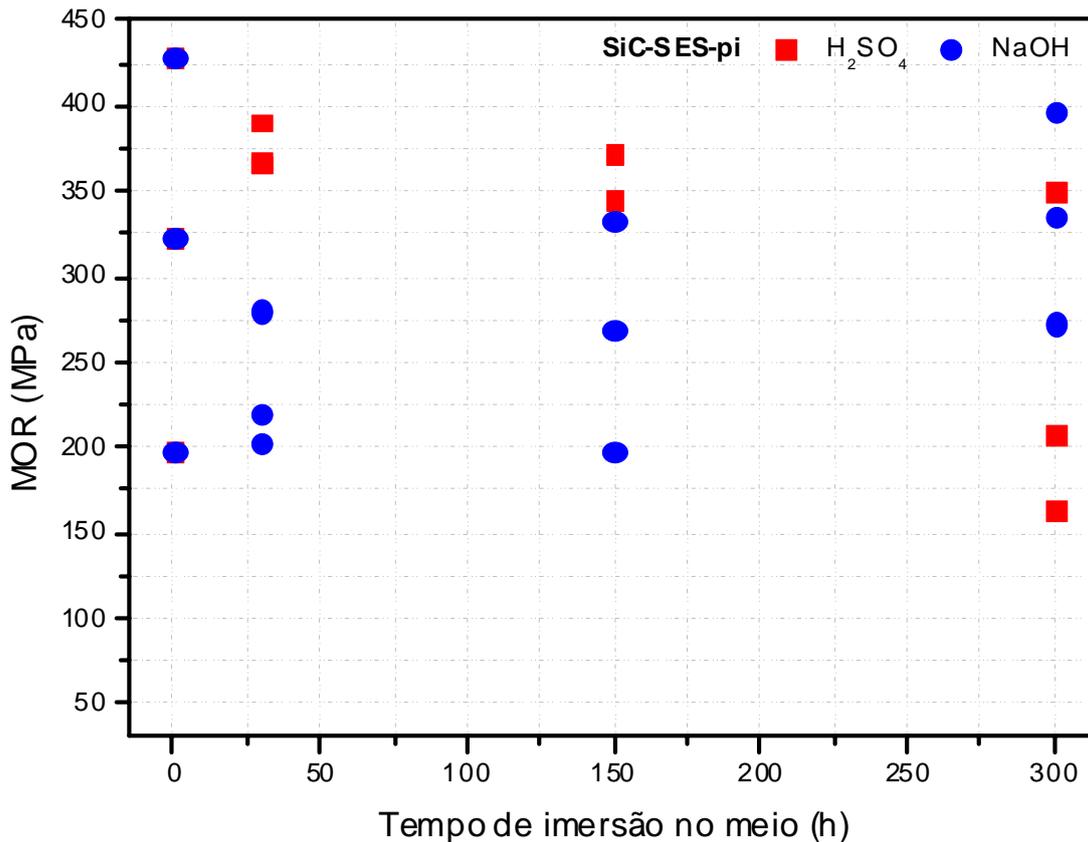


Figura 56: Gráfico de resultados de módulo de ruptura (MPa) x tempo de imersão (h) meio ácido e básico do SES-pi.

A Figura 57 mostra o gráfico do comportamento mecânico do SFL-pn, onde cada ponto corresponde a uma amostra caracterizada. O SFL-pn sem degradação (t=0) apresenta valor médio de MOR de 161 MPa e nas primeiras 30 horas de degradação já se observa uma queda considerável no módulo de ruptura, tanto para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que apresentou valor médio de 84 MPa, como para NaOH, com média de 74 MPa. Por outro lado, com o passar do tempo, esses valores tenderam a permanecer praticamente constantes. Os valores médios de MOR em meio ácido foram de 74 MPa em 150 horas e 71 MPa em 300 horas de teste. Para o meio básico, verificou-se uma nova queda nos valores médios de MOR, tal que os valores para 150 e 300 horas foram de 42 e 52 MPa,

respectivamente. Esta queda adicional quando a degradação foi em meio básico pode estar relacionada à maior propensão da sílica amorfa ser atacada pelo NaOH [42].

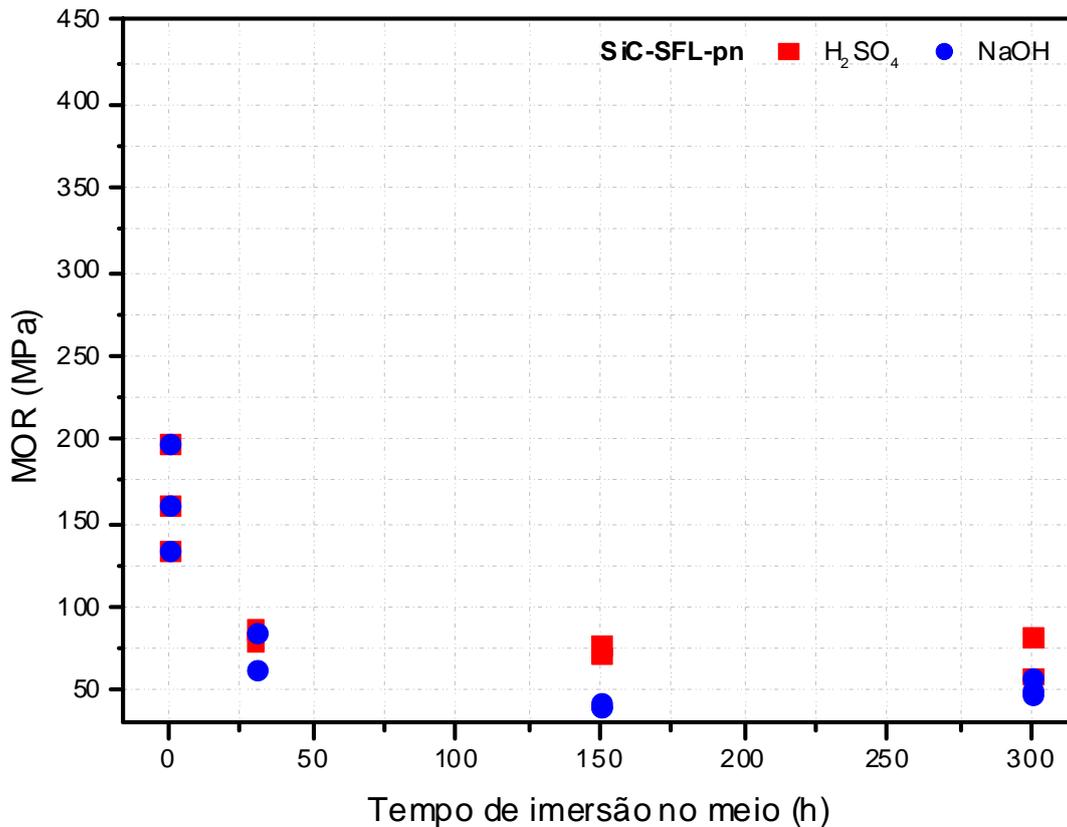


Figura 57: Gráfico de resultados de módulo de ruptura (MPa) x tempo de imersão (h) meio ácido e básico do SFL-pn.

A resistência à flexão do SFL-pn, sem degradação, esteve abaixo dos valores comumente reportados na literatura, os quais estão entre 300 e 600 MPa [33]. Esta baixa resistência é o resultado direto da baixa densidade obtida, cujo valor medido foi de 67% da densidade teórica, e de uma microestrutura porosa, como pode ser observada na Figura 58. Esta baixa densidade traduz um problema de pureza da matéria-prima e seus efeitos sobre o processamento, uma vez que outro lote de SFL-pn teve densidade superior a 96% [57]. A avaliação dos materiais degradados mostra que ambos os meios atacaram o material, de forma que as resistências medidas ficassem muito similares, independente do tempo de degradação. Este ataque ocorreu nas fases formadas durante a sinterização, muito possivelmente na sílica ou em silicatos complexos, ambos amorfos, que se localizam de forma intergranular. Este silicatos são formados pela reação da sílica que recobre as partículas de SiC com os óxidos presentes, mesmo em pequenas quantidades [34-38].

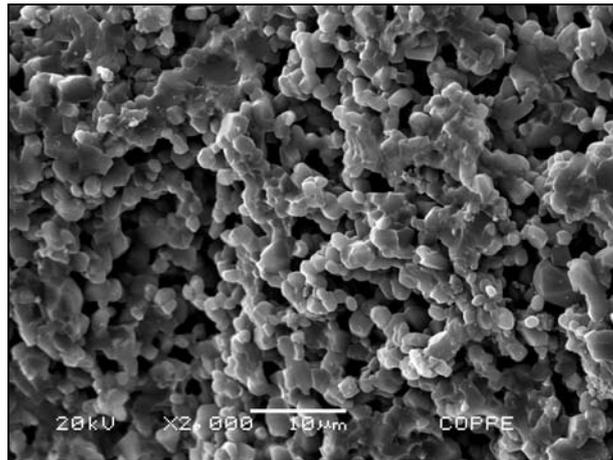


Figura 58: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura SFL-pn, antes da realização dos testes de degradação, aumento de 2000 x, MOR = 158 MPa.

As fractografias do SFL-pn degradado em  $H_2SO_4$  e NaOH estão apresentadas nas Figuras 59 (a) e 59 (b), respectivamente. Nota-se que tanto o composto com morfologia de bastonetes, formado quando o material é imerso em  $H_2SO_4$ , quanto o composto de morfologia acicular, formado quando o material é imerso em NaOH estão presentes no interior da amostra, obviamente porque devido à alta porosidade do material, o ácido e a base conseguiram penetrar nas amostras, causando até uma mudança na cor do interior das amostras, conforme já mostrado no item 4.3.1.

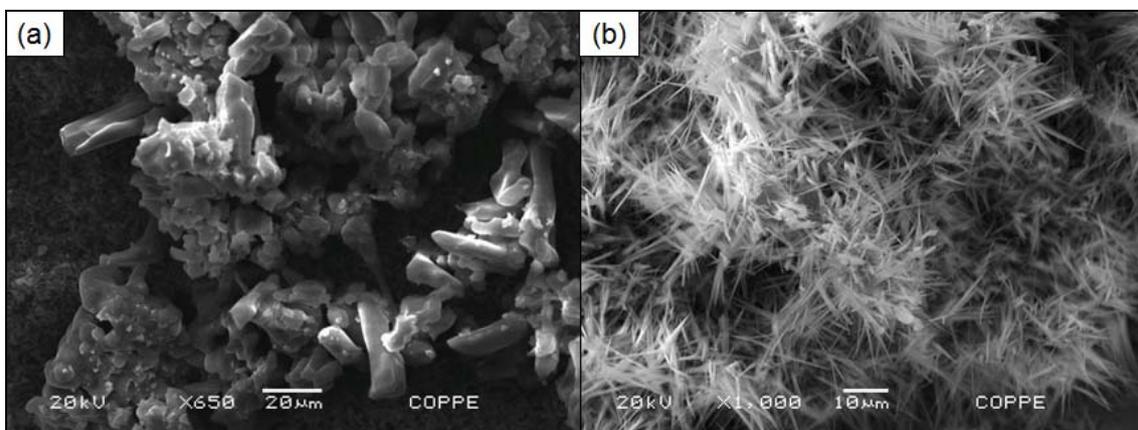


Figura 59: Microscopia eletrônica de Varredura da superfície de fratura do SFL-pn, (a) 150 h/ $H_2SO_4$ /25 °C, com aumento de 650 x, MOR = 77 MPa e (b) 30 h/NaOH/25 °C, com aumento de 1000x na região com alta concentração de compostos aciculares, MOR = 149 MPa.

O ensaio mecânico, além de fornecer dados como a tensão máxima de ruptura, também pode ser usado para se calcular a rigidez de um material. A rigidez dos diferentes tipos de processamento do SiC foi obtida através do coeficiente angular da reta formada pelos resultados do ensaio de resistência à flexão. O gráfico da Figura 60 mostra os valores médios da rigidez para o SFL-pn, SES-pnp e SES-pi, imersos por 30,

150 e 300 horas em  $H_2SO_4$  e NaOH. Os resultados do SES-pi estão sobrepostos. Observa-se que os resultados de rigidez não diferem dos resultados de tensão máxima de flexão, em que o SFL-pn sofreu uma brusca queda da resistência mecânica logo após as primeiras 30 horas de teste de degradação e depois tendeu a permanecer com o comportamento mecânico constante, tanto após imersão em  $H_2SO_4$ , quanto após imersão em NaOH.

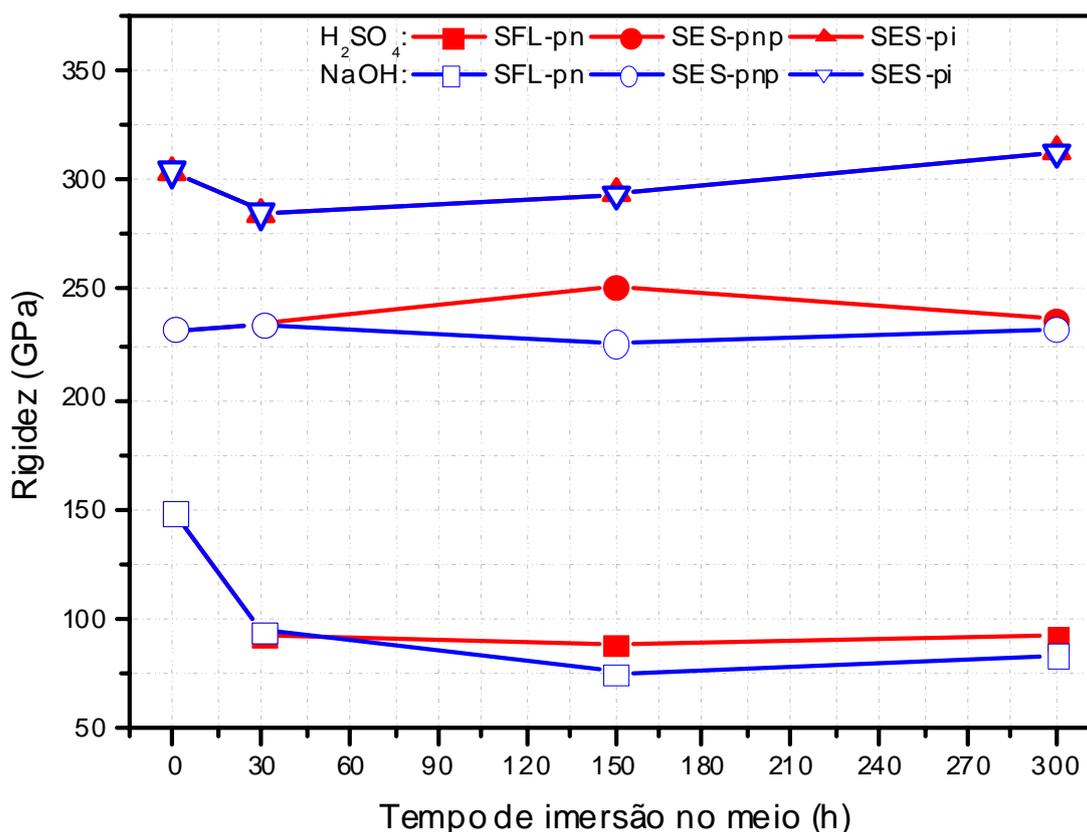


Figura 60: Gráfico de resultados de rigidez (GPa) do SiC x tempo de imersão (h) em  $H_2SO_4$  e NaOH.

Analisando o gráfico, nota-se que os valores médios do SFL-pn foram de 149 GPa para  $t=0$ , ou seja, antes da imersão das amostras nos meios degradantes. Após a imersão em  $H_2SO_4$ , apresentou média de 94 GPa após 30 horas, 89 GPa após 150 horas e 92 GPa após 300 horas e após imersão em NaOH, apresentaram os seguintes valores: 95 GPa em  $t=30$  horas, 76 GPa em  $t=150$  horas e 84 GPa em  $t=300$  horas., o que deve ser visto como valores inalterados para todos os tempos de imersão.

O material SES-pnp apresentou a média dos resultados de rigidez de 232 GPa em  $t=0$ . Quando testado em  $H_2SO_4$  apresentou essa média em 235, 252 e 237 GPa para 30, 150 e 300 horas de teste, respectivamente. Quando o teste foi realizado em NaOH, os valores obtidos foram de 234 GPa para  $t=30$  horas, 226 GPa para  $t=150$  horas e 233

GPa para  $t=300$  horas. Em  $t=0$ , o SES-pi apresentou rigidez de 304 GPa. Em  $t=30$  e 150 horas apresentou rigidez de 285 GPa e 294 GPa, respectivamente, tanto no teste de imersão em  $H_2SO_4$ , como para o teste em NaOH. Em  $t=300$  horas a rigidez apresentada foi de 290 GPa para amostra imersa em  $H_2SO_4$  e de 313 GPa quando a imersão ocorreu em NaOH. Para os carbetos de silício sinterizados em estado sólido, a rigidez também permaneceu constante, um comportamento similar ao observado na resistência mecânica.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos dados analisados as conclusões são:

- Sinterizou-se SiC com fase líquida, entretanto, os aditivos de sinterização ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) não formaram a fase YAG esperada, que é estável. A densidade final do SiC SFL-pn foi baixíssima, cerca de 67% da densidade teórica;
- Sinterizou-se SiC em estado sólido, utilizando-se de matéria-prima nacional purificada (SES-pnp) e importada (SES-pi), cujas densidades obtidas foram elevadas, cerca de 92 e 97% da densidade teórica, respectivamente;
- Após degradado, o material SFL-pn apresentou um comportamento similar tanto em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como em NaOH. Observou-se a formação de uma camada de recobrimento para amostras imersas em ambos os meios de degradação. Este mecanismo é reportado como dissolução heterogênea;
- Em relação à variação de massa, o SFL-pn foi o único a apresentar ganho de massa, seguido pela perda da massa ganha e, subsequente ganho de massa, levando a concluir que este é um processo contínuo de formação e dissolução e, sendo este o fenômeno, o processo é cíclico;
- Até 30 horas de teste de degradação à temperatura ambiente, o SFL-pn, apresentou uma degradação muito rápida, para ambos os meios, evidenciada pela redução das propriedades mecânicas e por fases diferentes, provenientes de produtos de reação do material com o meio. Isso se deve ao fato de que a fase intergranular vítrea é preferencialmente atacada após imersão em meios corrosivos;
- Nos tempos de 150 horas e 300 horas de teste de degradação à temperatura ambiente, o SFL-pn teve o processo de degradação reduzido, o que leva a conclusão que 30 horas de teste de imersão das amostras em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH à temperatura ambiente são suficientes para promover a degradação deste material;
- A formação do composto  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , resultado da reação da alumina com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , é possível de ocorrer espontaneamente nas condições do estudo, porém para os outros compostos formados, como  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaYO}_2$ , não foi possível calcular a variação de entalpia e a energia livre de Gibbs por falta de dados na literatura;
- O material SES-pnp, não apresentou mudança no comportamento mecânico quando imerso em NaOH em nenhum tempo de teste à temperatura ambiente. No meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou uma queda muito sutil da resistência mecânica no teste realizado com 300 horas; mas devido ao número reduzido de amostras, não se pode concluir com segurança que este material venha a sofrer degradação;

- O material SES-pi obteve melhores resultados de resistência mecânica em  $t=0$ , ou seja, antes da imersão dos corpos de prova nos meios de ataque químico. Em  $H_2SO_4$ , após 300 horas de teste à temperatura ambiente, observa-se uma queda sutil da resistência mecânica, porém, não se pode dizer que esse comportamento seja decorrente do processo de degradação, devido ao número restrito de amostras testadas. Em NaOH pode-se concluir que o SES-pi não sofreu degradação à temperatura ambiente.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se realizar os ensaios de degradação nos mesmos padrões que o presente estudo, porém, testando outros tipos de processamento de carbetos de silício, como por exemplo, o SiC ligado por reação e o prensado a quente, com o objetivo de fazer uma comparação com os tipos de carbetos de silício que foram estudados.

Algumas modificações no método de degradação também são sugeridas:

- Estabelecer um período menor de leitura, com tempos menos espaçados, para que a cinética de formação/dissolução do processo de degradação observado no SFL-pn seja determinada com mais precisão;
- Otimização da agitação, que poderia ser realizada com a ajuda de um agitador mecânico ou magnético;
- Vedação do recipiente, para se evitar que a umidade do ar interfira no processo e também para evitar contaminação;
- Utilização de meios ácidos e básicos diluídos ao invés de concentrados como foram utilizados no presente trabalho;
- Determinação das espécies voláteis que podem ocorrer devido ao processo de degradação do SiC com o meio;
- Realização dos testes de degradação aplicando tensão no material;
- Confirmação através de outras técnicas de caracterização se  $Y_2O_3$  se transforma em sulfato ( $Y_2O_2SO_4$ ) durante a degradação e, doravante, este se transforma em  $Y_2(SO_4)_3$ , sendo que este sal é solúvel em água.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ASHBY, M. F., “Materials Selection in Mechanical Design”, Pergamon Press, Oxford, 1992.

[2] SHAFFER, P. T. B., “Engineering Properties of Carbides”, p.804-810 in: Engineered Materials Handbook, V.4, Ceramics and Glasses, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), 1991.

[3] MCLEAN, A. F., HARTSOCK, D. L., “Design with Structural Ceramics”, Structural Ceramics, Editado por John B. Wachtman Jr, Academic Press Inc., San Diego, pp. 27-95, 1989.

[4] D. RICHESON, “Modern Ceramic Engineering”, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1982.

[5] KATZ, R. N., “Opportunities and Prospects for the Applications of Structural Ceramics”, Structural Ceramics, Editado por John B. Wachtman Jr, Academic Press Inc., San Diego, pp. 163-196, 1989.

[6] PROCHAZKA, S., SCANLAN, R. M., “Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC”, Journal of the American Ceramic Society – Discussion and Notes, V. 58, n. 1-2, pp. 72, 1974.

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

[8] WANG, Y. et al, “Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution”, Carbon, V. 41, pp. 2065-2072, 2003.

[9] MOON, J. et al, “Fabrication of functionally graded reaction infiltrated SiC-Si composite by three-dimensional printing (3DP<sup>TM</sup>) process”, Materials Science and Engineering, V. A298, pp. 110-119, 2001.

[10] ANSI/API Standard 682, "Pumps: Shaft Sealing Systems for Centrifugal and Rotary Pumps", American Petroleum Institute, 3<sup>rd</sup> Edition, Washington, 2004.

[11] SMIALEK, J.L.; AND JACOBSON, N.S., "Mechanism of Strength Degradation for Hot Corrosion of  $\alpha$ -SiC". Journal of American Ceramic Society, V. 69, n. 10, pp. 741-752, 1986.

[12] JACOBSON N.S.; STEARNS, C.S.; AND SMIALEK, J.L.: "Burner Rig Corrosion of SiC at 1000 °C", Advanced. Ceramic. Materials., V. 1, n. 2, pp. 154-161, 1986.

[13] JACOBSON, N.S.; AND SMIALEK, J.L., "Corrosion Pitting of SiC by Molten Salts", Journal of Electrochemical. Society., V. 133, n. 12, pp. 2615-2620, 1986.

[14] JACOBSON, N.S.; "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments", Journal of American Ceramic Society, vol. 76, pp. 3-28, 1993.

[15] SAY, W. C., HUANG, S., TAI, Y. C., "Kinetic studies of the corrosion of  $\alpha$ -SiC by Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt", Journal of Materials Science Letters, V. 14, pp. 878-880, 1995.

[16] BAXTER, D., BELLOSI, A., MONTEVERDE, F., "Oxidation and burner rig corrosion of liquid phase sintered SiC", Journal of the European Ceramic Society, V. 20, pp. 367-382, 2000.

[17] VALDEZ, A. C, GUTIÉRREZ G. V., ROBLES J. M. A., MORQUECHO, A. A., "Fly ash cenospheres coatings by EPD-microwave sintering process for SiC corrosion resistance", Key Engineering Materials, V. 412, pp 201-206, 2009.

[18] FANG Q., SIDKY P. S, HOCKING M. G., "The effect of corrosion and erosion on ceramic materials", Corrosion Science, V. 39, pp. 511-527, 1997.

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

[20] MARTÍN, H. P., ECKE, R., MÜLLER, E., "Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder by Carbothermal Reduction", Journal of European Ceramic Society, V.

18, pp. 1737-1742, 1998.

[21] BELTRÃO, M. S. S., “Estudo da Sinterização em Estado Sólido de Carbetos de Silício na Presença de Carbetos de Boro, Carbono e Zircônia”, (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005), Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

[22] SANTOS, M. A. P., “Processamento e Sinterização de Carbetos de Silício Nacional”, (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2003), Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2003.

[23] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o\\_covalente](http://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o_covalente), acessada em 12/11/2008.

[24] SILVA, C. E. R., “Processamento de Carbetos de Silício Ligados por Reação”, (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008), Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2008.

[25] LICIO PENNISI, “The Firing Process”, Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), V.4, pp.255-259, 1991.

[26] HAGGERTY, J. S., “Reaction Sintering”, Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), V.4, pp.291-295, 1991.

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

[28] YAN M. F., “Solid-State Sintering”, Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), V.4, pp.270-284, 1991.

- [29] RANDALL M. G., “Fundamentals of Sintering”, Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), V.4, pp.260-269, 1991.
- [30]. KWON O. H., “Liquid Phase Sintering”, Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), V.4, pp.285-290, 1991.
- [31] JIHONG, S., DONGLIANG, J., GREIL, P., “Hot Isostatic Pressing of Presintered Silicon Carbide Ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, V.7, pp. 243,247, 1991.
- [32] RACZKAA M., GÓRNYA G., STOBIERSKIA L., ROZNIATOWSKIB K., “Effect of carbon content on the microstructure and properties of silicon carbide-based sinters”, Materials Characterization, V. 46, pp. 245– 249, 2001.
- [33] WACHTMAN JR., J. B., “Structural Ceramics”, Treatise Materials Science and Technology, V. 29, Academic Press, New Jersey, 1989.
- [34] McCAULEY, R., “Corrosion of Ceramic and Composite Materials”, Rutgers University, Piscataway, NJ, USA, 2004.
- [35] F. VERNILLI JÚNIOR, C. A. KELLY, S. RIBEIRO, A. ROBIN, K. STRECKER, “Corrosion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics in 0.1 N hydrochloric acid solution”, Cerâmica, V.45, pp.292-293, São Paulo, 1999.
- [36] HERRMANN M., SCHILM J., MICHAEL G., MEINHARDT J., FLEGER R., “Corrosion of Silicon Nitride Materials in Acids and Basic Solutions and Under Hydrothermal Conditions”, Journal of the European Ceramic Society, V. 23, pp. 585-594, 2003.
- [37] SEIPEL B., NICKEL K. G., “Protection of Silicon Nitride Ceramics Against Corrosion in Acid Aqueous Solutions by Enforced Internal Passivation”, Ceramics International, V. 30, pp. 267-271, 2004.

[38] SCHILM J., HERRMANN M., MICHAEL G., “Leaching Behaviour of Silicon Nitride in Sulphuric Acid Containing KF, Journal of the European Ceramic Society”, V. 24, pp. 2319-2327, 2004.

[39] CURKOVIC L., JELACA. M. F., “Dissolution of alumina ceramics in HCl aqueous solution”, Ceramics International, V. 35, pp.2041–2045, 2009.

[40] COSTA NETO, C. A., “Relatório sobre Sistema de Teste de Degradação de Materiais Cerâmicos”, documento confidencial, Laboratório de Análises Químicas e Processamento Cerâmico, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

[41]. <http://educar.sc.usp.br/quimapoio/acido.html>, acessado em 4/2/2010.

[42] KOTZ J. C., TREICHEL Jr. P. M., “Química Geral e Reações Químicas”, V. 2, tradução da 5ª edição norte-americana, tradução técnica Flávio Maron Vichi, Thomson Learning, São Paulo, 2005.

[43] KOTZ J. C., TREICHEL Jr. P. M., “Química Geral e Reações Químicas”, V. 1, tradução da 5ª edição norte-americana, tradução técnica Flávio Maron Vichi, Thomson Learning, São Paulo, 2005.

[44] <http://ce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade04.pdf>, acessado em 4/2/2010.

[45] Joint Committee on Powder diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Base de dados em CD Rom, 1995.

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

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

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

[49] TENNERY, V.J., BREDER, K., FERBER, M.K., et al. "Flexural Fracture Strength, Fracture Locations, and Monte Carlo Predictions for a Silicon Nitride by Ten U.S. Laboratories", Journal of the American Ceramic Society, V. 83, n. 5, pp. 1177-1185, 2000.

[50] DATTA, M. S., BANDYOPADHYAY, A.K., e CHAUDHURI, B., "Sintering of Nanocrystalline  $\alpha$  Silicon Carbide by Doping with Boron Carbide", Bulletin of Materials Science, V. 25, n. 3, pp. 181-189, 2002.

[51] DESOUKY, O. A., DAHER, A. M., ABDEL-MONEM, Y. K., Galhoum, A.A., "Liquid-liquid extraction of yttrium using primene-JMT from acidic sulfate solutions", Hydrometallurgy, V. 96, pp. 313-317, 2009.

[52] VASSEN, R., STÖVER, D., "Processing and Properties of Nanograin Silicon Carbide", Journal of American Ceramic Society, V. 82, n. 10, pp. 2585-2593, 1999.

[53] BAMBHA, N., CHOA, Y., SEKINO, T., "Mechanical Properties and Microstructure for 3 mol% Ytria Doped Zircônia/Silicon Carbide Nanocomposites", Journal of European Ceramic Society, V. 23, pp. 773-780, 2003.

[54] LEE, Y-II, KIM, Y-W, MITOMO, M., KIM, D-Y, "Fabrication of Dense Nanostructure Silicon Carbide Ceramics through Two-Step Sintering", Journal of American Ceramic Society, V. 86, n. 10, pp. 1803-1805, 2003.

[55] BARSOUN, M. W., Fundamentals of Ceramics, New York, McGraw Hill, 1997.

[56] XING-ZHONG, G., HUI, Y., "Investigation of compaction and Sintering Behavior of SiC Powder after Ultra-fina Treatment", Journal of Zhejiang University Science, V. 5, n. 8, pp. 950-955, 2004.

[57] COSTA NETO, C. A., “Desenvolvimento de Sedes de Selos Mecânicos com Base em Carbetos de Silício, Projeto PEMM 6983, dados não disponíveis para publicação.

[58] RODRÍGUEZ-ROJAS, F., ORTIZ, A.L., BORRERO-LÓPEZ, O., GUIBERTEAU, F., “Effect of Ar or N<sub>2</sub> sintering atmosphere on the high-temperature oxidation behaviour of pressureless liquid-phase-sintered -SiC in air”, *Journal of the European Ceramic Society*, V. 30, pp. 119–128, 2010.

[59] JINGMEI MA, FENG YE, LIMENG LIU, HAIJIAO ZHANG, “Processing and microstructure characterization of liquid-phase-sintered, -SiC matrix composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, V. 493, pp. L15–L18, 2010.

[60] JANG, B-K., KISHI, T., “Fabrication and Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-YAG Hybrid Composites Prepared by Particulate Dispersion”, *Journal of American Ceramic Society*, V. 77, n. 5, pp. 1375–1376, 1994.

[61] PADTURE, N. P., “In Situ-Toughened Silicon Carbide”, *Journal of the American Ceramic Society*, V. 77, n. 2, pp. m519-523, 1994.

[62] BORRERO-L’OPEZ, O., PAJARES, A., ORTIZ, A. L., GUIBERTEAU, F., “Hardness degradation in liquid-phase-sintered SiC with prolonged Sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, V. 27, pp. 3359–3364, 2007.

[63] PAULING, L., tradução de KUPPERMANN R. D., KUPPERMANN A., “Química Geral”, Editora Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, 1967.

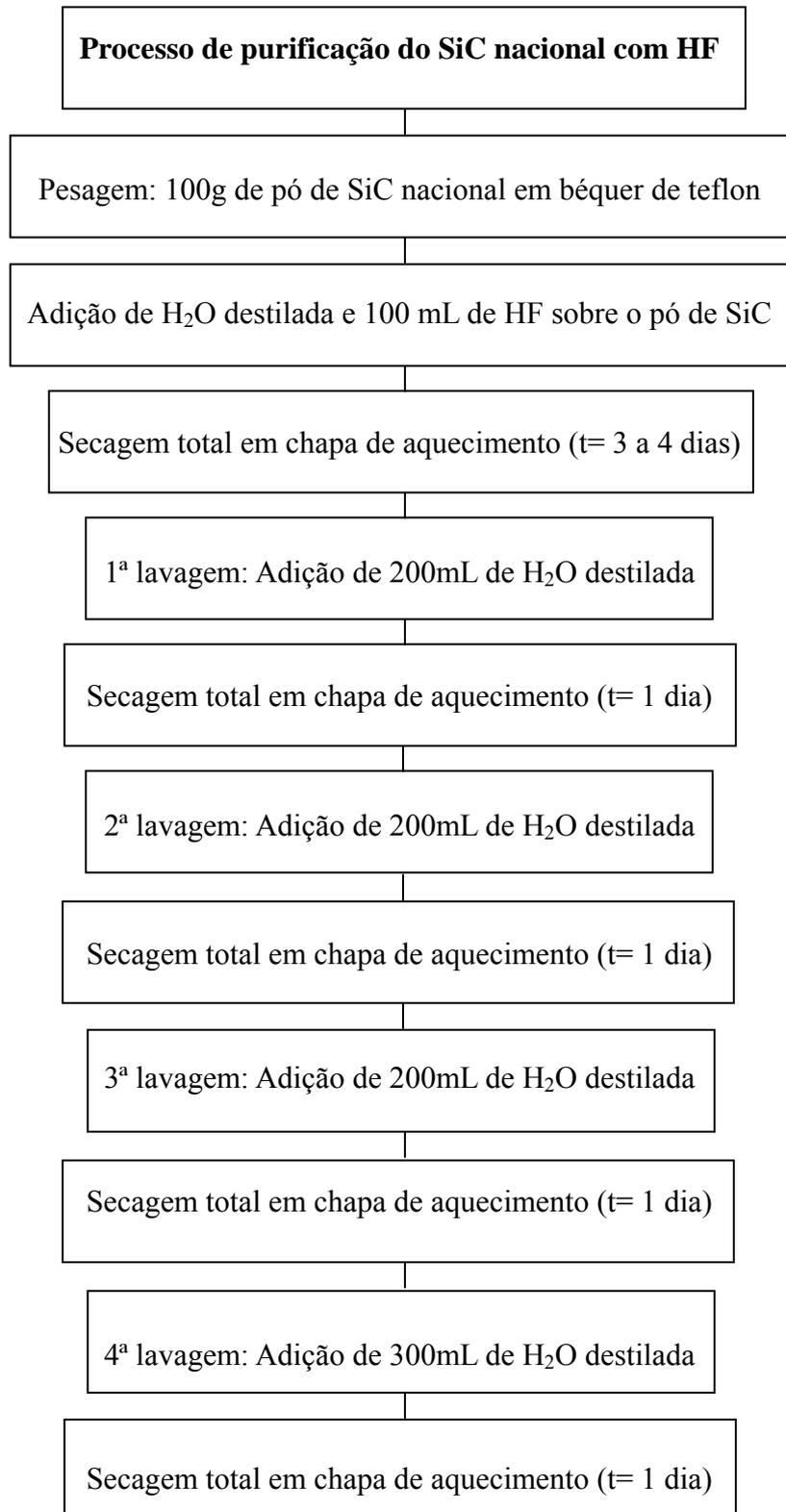
[64] ATKINS, P. tradução de Paula, J. ET al., “Físico-Química”, Editora LTC, 8ª edição, Rio de Janeiro, 2008.

[65] LIDIN, R. A., ANDREEVA, L. L., MOLOCHKO, V. A., “Constants of Inorganic Substances – A Handbook”, Revised and Augment Edition, 2ª Edição, Nova York, 1995.

[66] CREW, M. C., STEINERT, H. E., HOPKINS, B. S., “The solubility of Yttrium salts”, *Journal of Physical Chemistry*, V. 17, pp. 34-38, 1925.

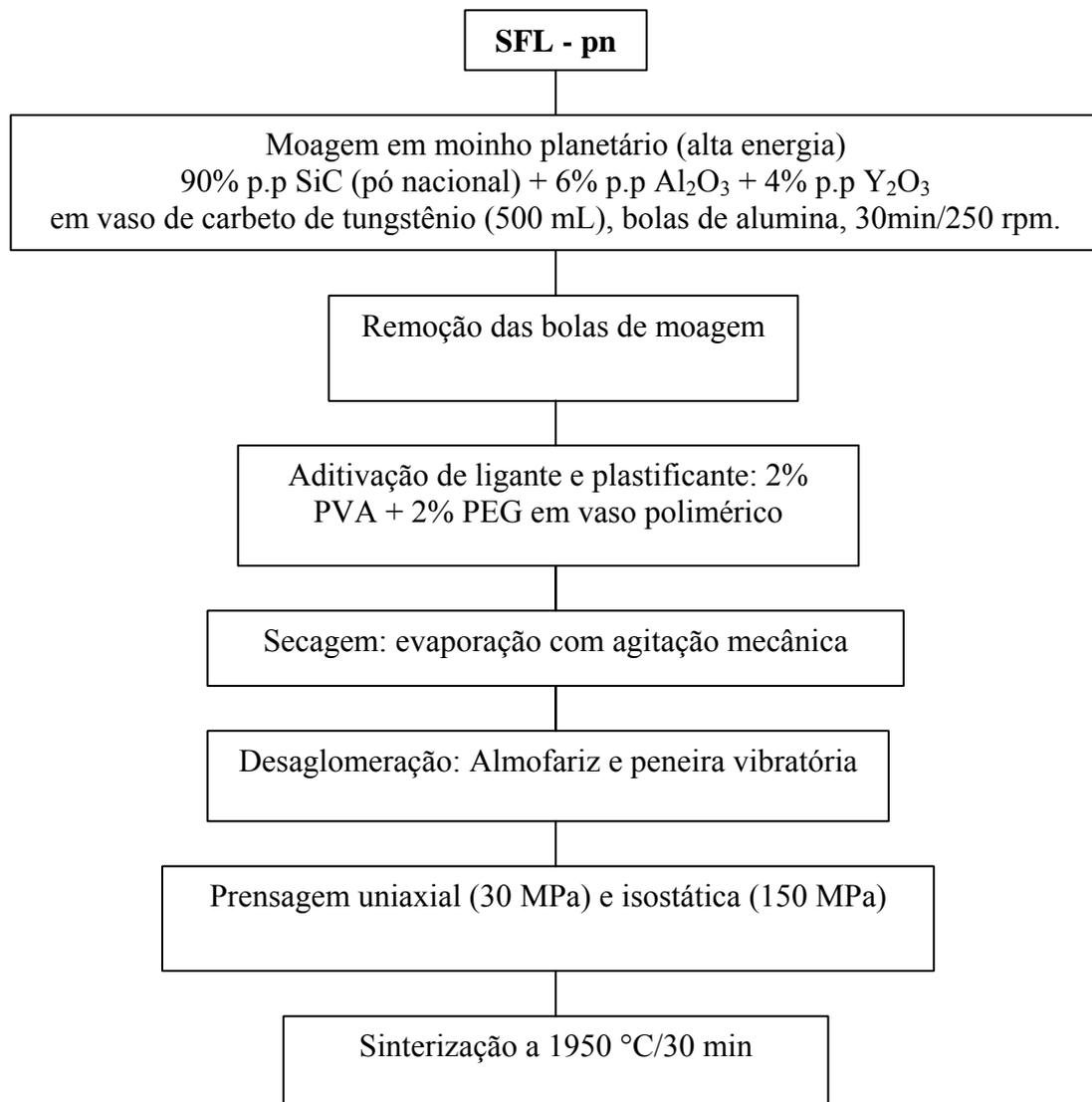
## ANEXO 1

Fluxograma do processo de purificação do pó de SiC nacional, utilizado para o processamento do material sinterizado em estado sólido SES-pnp:



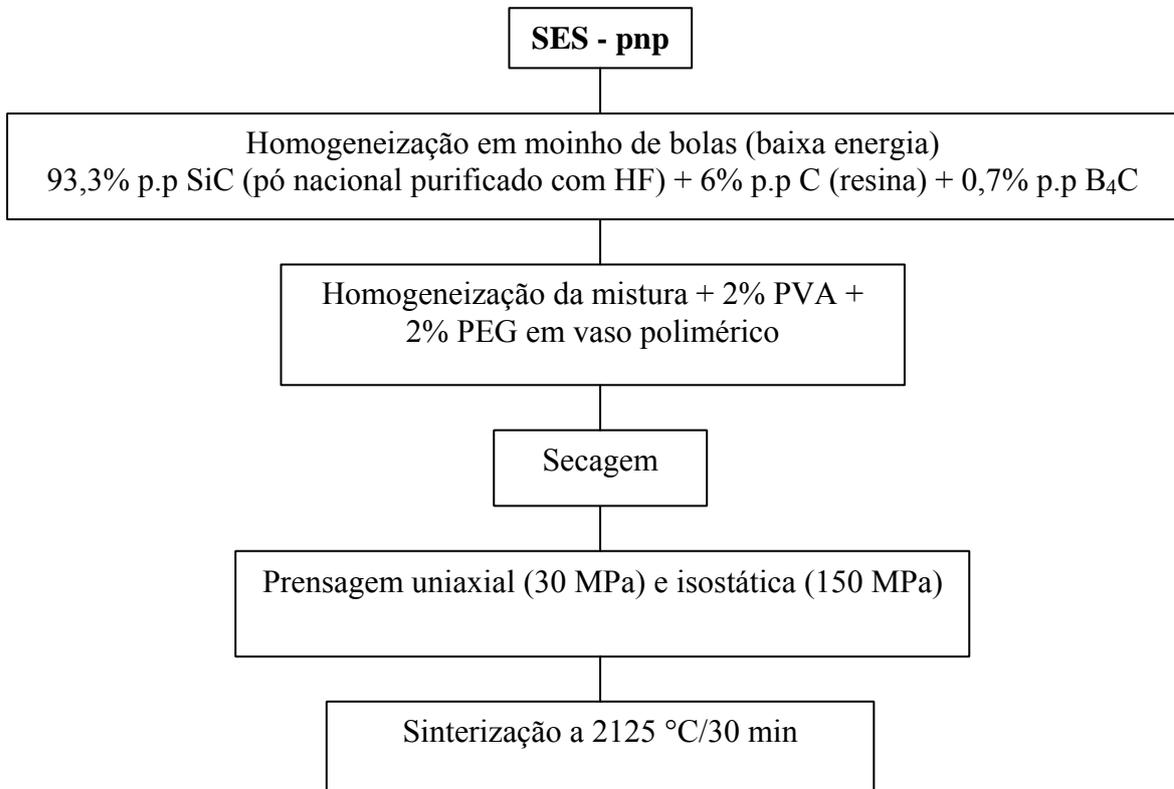
## ANEXO 2

Fluxograma do processamento do Carbetto de Silício para sinterização em fase líquida, utilizando-se de matéria-prima nacional, como recebida (SFL-pn):



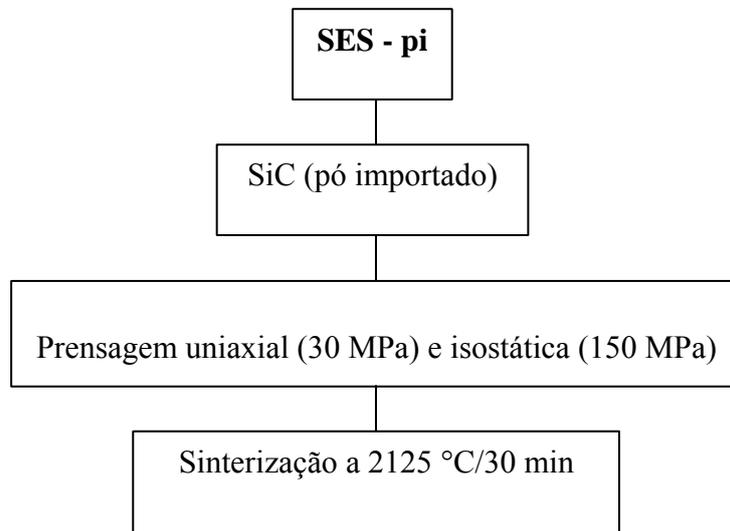
### ANEXO 3

Fluxograma do processamento do Carbetto de Silício para sinterização em estado sólido, utilizando-se de matéria-prima nacional, purificada com ácido fluorídrico (SES-pnp):



## ANEXO 4

Fluxograma de processamento do Carbetto de Silício para sinterização em estado sólido, utilizando-se de matéria-prima importada (SES-pi):



## ANEXO 5

Dimensões das placas prensadas (corpo verde) utilizadas para determinação da densidade a verde. Cada valor presente nas tabelas representa a média de 5 placas prensadas.

Tabela 8: Quadro de acompanhamento das dimensões das placas durante o processamento a verde e as respectivas densidades teóricas (DT) após prensagem uniaxial.

Material	Prensagem Uniaxial – 30 MPa					
	Comp. (mm)	Larg. (mm)	Esp. (mm)	Massa (g)	Dens. (g/cm <sup>3</sup> )	DT (%)
SFL-pn	65,2 ± 0,0	59,2 ± 0,0	8,4 ± 0,8	50 ± 0,0	1,62 ± 0,1	50,6 ± 0,4
SES-pnp	65,2 ± 0,0	59,2 ± 0,0	8,4 ± 0,8	50 ± 0,0	1,54 ± 0,2	48,2 ± 0,5
SES-pi	65,3 ± 0,0	59,2 ± 0,0	7,7 ± 0,8	50 ± 0,0	1,68 ± 0,2	52,5 ± 0,5

Tabela 9: Quadro de acompanhamento das dimensões das placas durante o processamento a verde e as respectivas densidades teóricas (DT) após prensagem isostática.

Material	Prensagem Isostática – 150 MPa					
	Comp. (mm)	Larg. (mm)	Esp. (mm)	Massa (g)	Dens. (g/cm <sup>3</sup> )	DT (%)
SFL-pn	62,3 ± 0,5	55,8 ± 0,1	8,0 ± 0,2	50 ± 0,0	1,78 ± 0,1	55,5 ± 1,5
SES-pnp	62,5 ± 0,1	56,4 ± 0,2	8,2 ± 0,1	50 ± 0,0	1,73 ± 0,1	54,1 ± 0,3
SES-pi	62,2 ± 0,1	56,1 ± 0,2	7,3 ± 0,1	50 ± 0,0	1,96 ± 0,1	61,3 ± 0,3

Onde: Comp. – Comprimento do Corpo Verde (placa)

Larg. – Largura do Corpo Verde (placa)

Esp. – Espessura do Corpo Verde (placa)

Dens. – Densidade Geométrica

DT – Densidade Teórica = 
$$\frac{\text{Densidade geométrica}}{\text{Densidade teórica do SiC (3,2 g/cm}^3)} \times 100$$

## ANEXO 6

Tabela dos resultados percentuais aproximados de variação de massa de SiC após ensaios de degradação em meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH:

Tabela 10: Resultados da variação de massa das amostras degradadas.

Tempo (h)	SFL	SFL	SES	SES	SES	SES
	pn	pn	pnp	pnp	pi	pi
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH
0	0%	0%	0%	0%	0%	0%
30	<b>6,1%</b>	<b>4,0%</b>	0%	0%	0%	0%
150	0%	<b>3,1%</b>	0%	0%	0%	0%
300	<b>3,3%</b>	<b>2,3%</b>	0%	0%	0%	0%

## ANEXO 7

Resultados de densidade aparente e relativa das amostras. Os valores são as médias de 6 amostras testadas de cada tipo de SiC.

Tabela 11: Resultados da densidade aparente ( $D_a$ ) das amostras sinterizadas:

Material	$M_I$ (g)	$M_U$ (g)	$M_S$ (g)	$M_U - m_I$ (g)	$D_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_r$ (%)
SFL-pn	0,4687	0,7603	0,7102	0,2915	2,15	67,2
	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	$\pm 0,5$	$\pm 3,0$
SES-pnp	0,5555	0,8375	0,8349	0,2819	2,95	92,2
	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 1,0$
SES-pi	0,6887	1,0135	1,0125	0,3248	3,11	96,7
	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 1,0$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$

Tabela 12: Resultados da densidade aparente ( $D_a$ ) das amostras degradadas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

Material	$M_I$ (g)	$M_U$ (g)	$M_S$ (g)	$M_U - m_I$ (g)	$D_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_r$ (%)
SFL-pn	0,3127	0,5261	0,4545	0,2134	2,12	66,2
	$\pm 0,0$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,0$	$\pm 0,1$	$\pm 2,8$
SES-pnp	0,4772	0,7253	0,7399	0,2481	2,97	92,7
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,0$	$\pm 0,1$	$\pm 3,0$
SES-pi	0,5014	0,7437	0,7421	0,2423	3,06	95,5
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$	$\pm 0,5$

Tabela 13: Resultados da densidade aparente ( $D_a$ ) das amostras degradadas em NaOH:

Material	$M_I$ (g)	$M_U$ (g)	$M_S$ (g)	$M_U - m_I$ (g)	$D_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_r$ (%)
SFL-pn	0,5406	0,8885	0,7874	0,3479	2,25	70,3
	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,2$	$\pm 0,0$	$\pm 0,7$
SES-pnp	0,3498	0,5323	0,5289	0,1825	2,89	90,3
	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$	$\pm 0,1$	$\pm 1,6$
SES-pi	0,4583	0,6751	0,6742	0,2168	3,11	97,1
	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$	$\pm 0,1$	$\pm 3,2$

Onde:  $M_I$  – Massa da amostra imersa;

$M_U$  – Massa da amostra úmida;

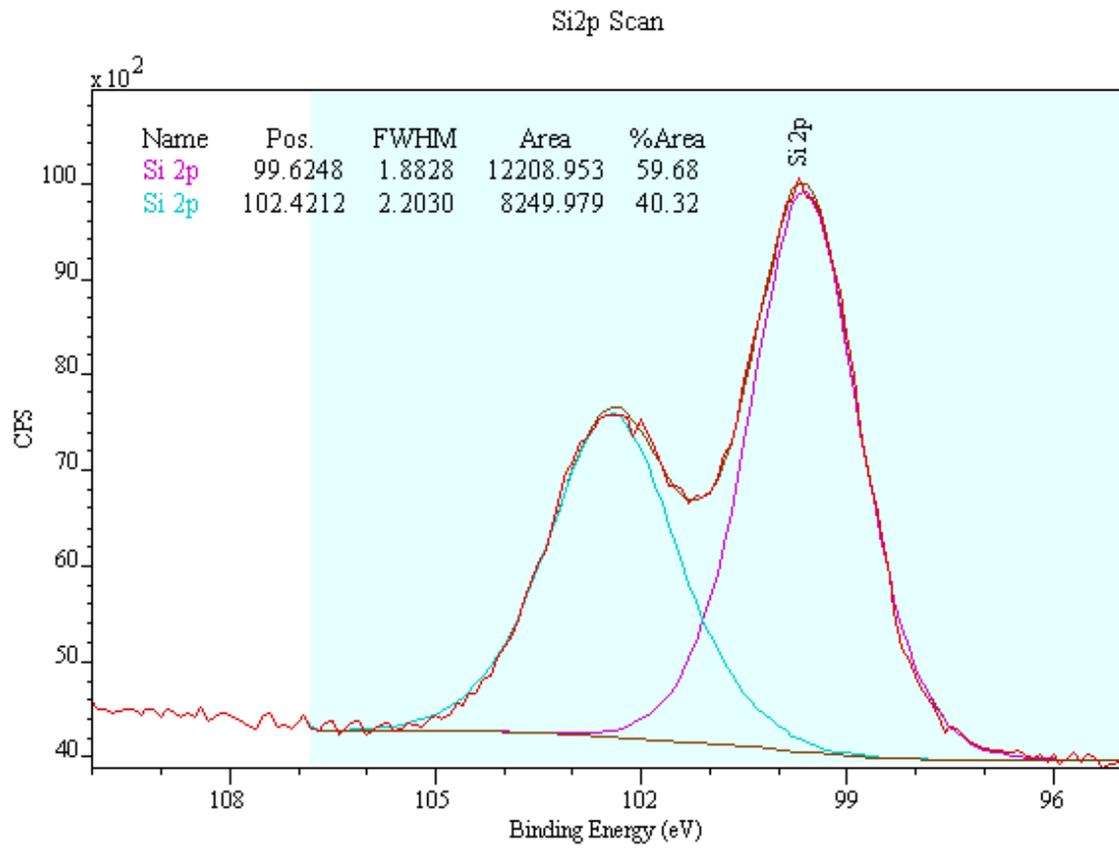
$M_S$  – Massa da amostra úmida;

$D_a$  – Densidade aparente;

$D_r$  – Densidade relativa.

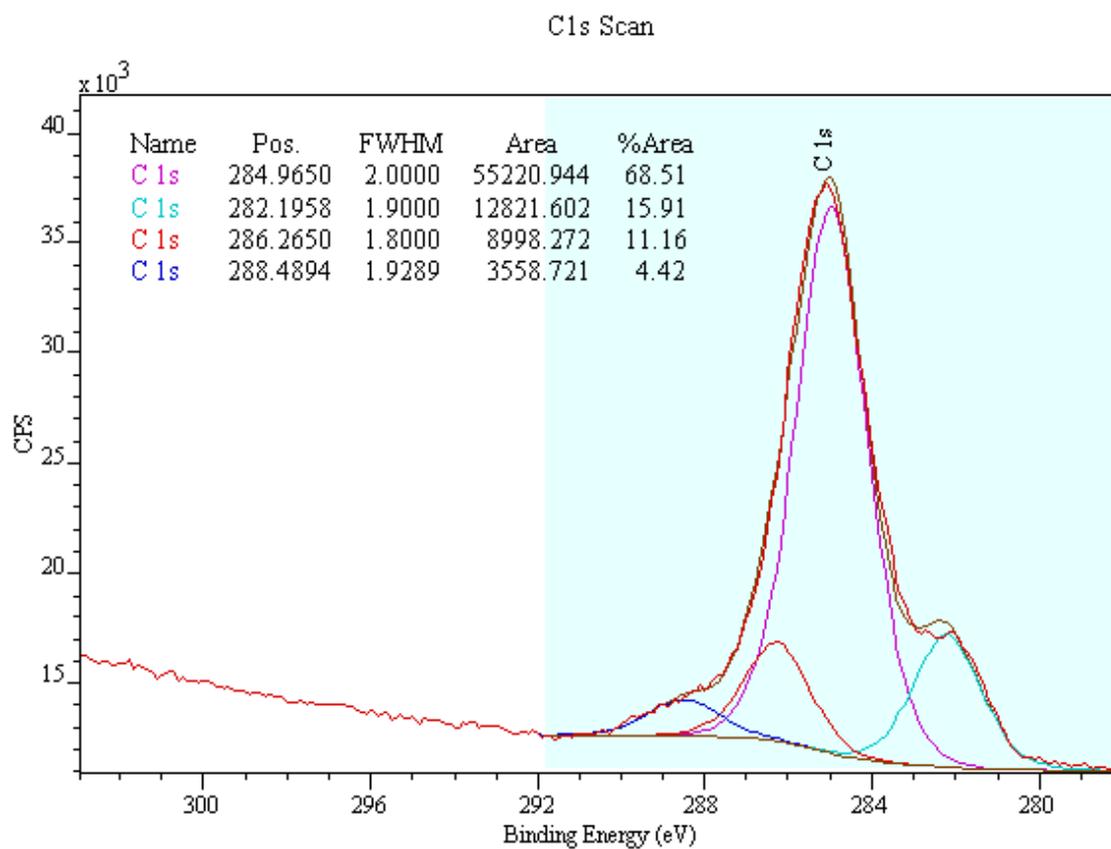
## ANEXO 8

Deconvolução dos picos de Si 2p da espectroscopia de fotoelétrons de raios X do do SiC-SES-pnp/30 h/NaOH/25 °C.



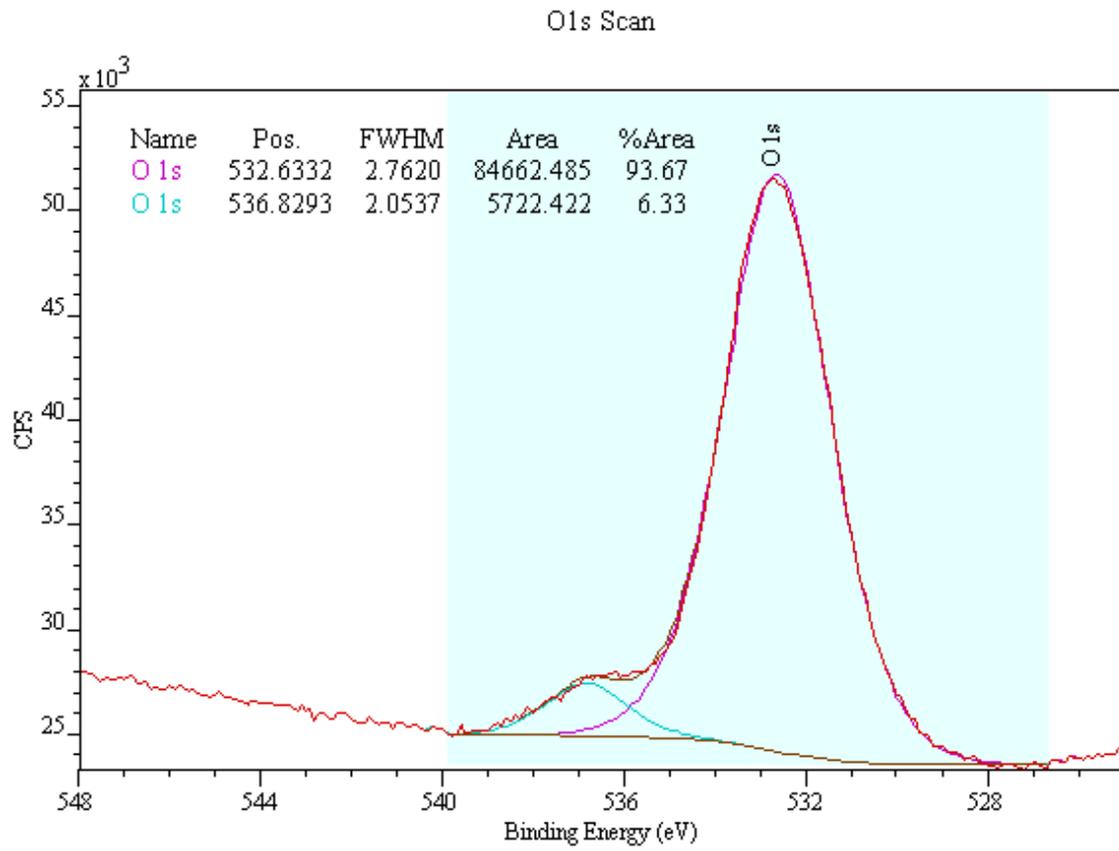
## ANEXO 9

Deconvolução dos picos de C 1s da espectroscopia de fotoelétrons de raios X do do SiC-SES-pnp/30 h/NaOH/25 °C.



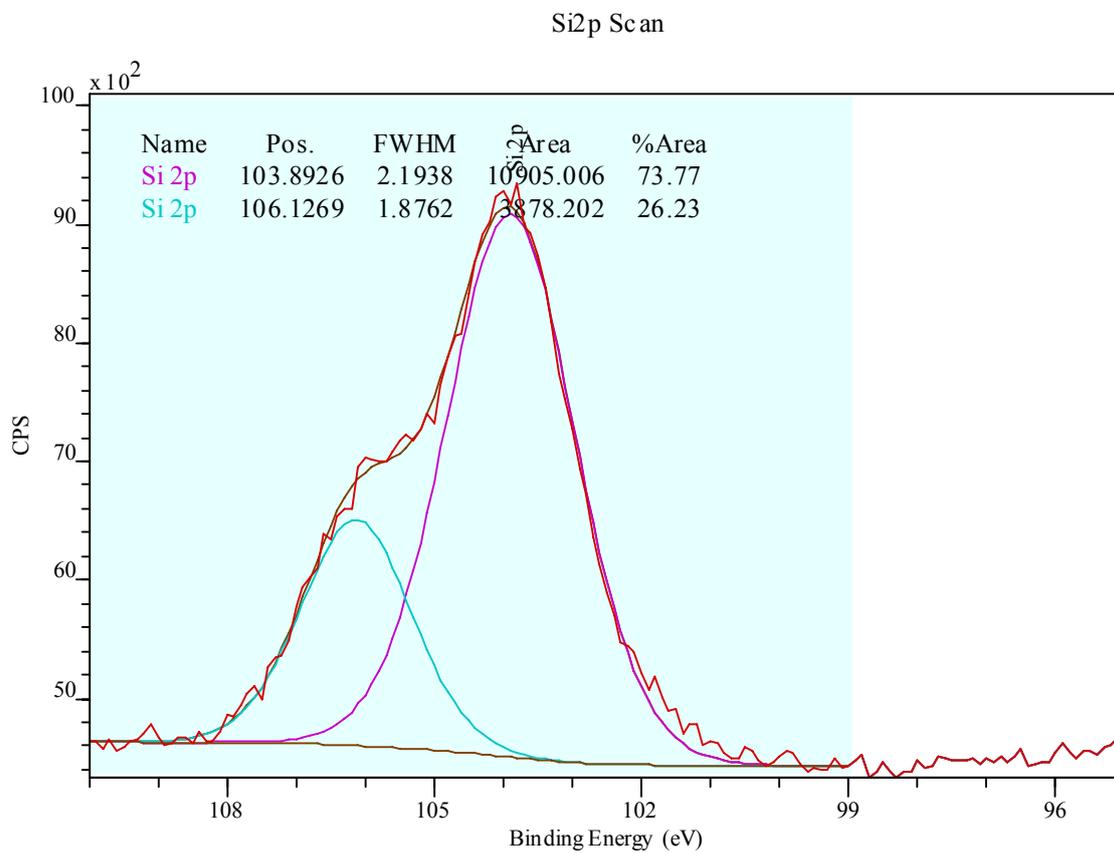
## ANEXO 10

Deconvolução dos picos de O 1s da espectroscopia de fotoelétrons de raios X do do SiC-SES-pnp/30 h/NaOH/25 °C.



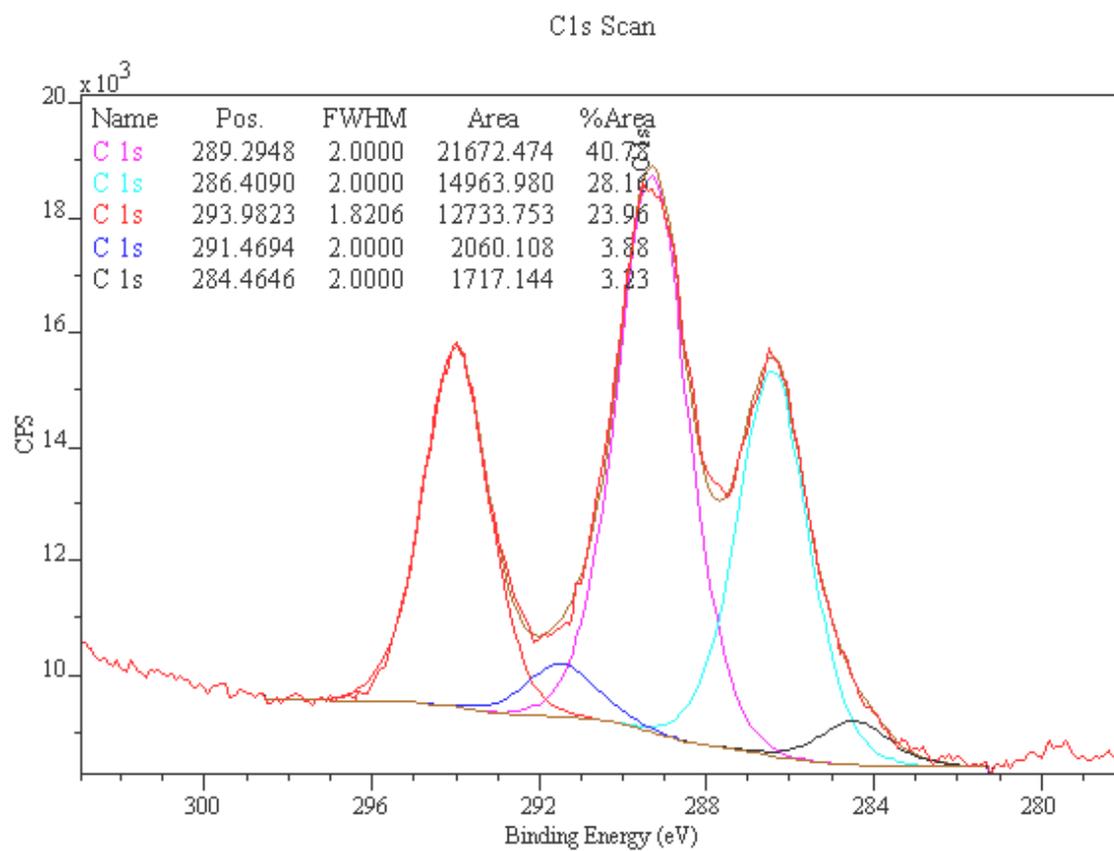
## ANEXO 11

Deconvolução dos picos de Si 2p da espectroscopia de fotoelétrons de raios X do SiC-SFL-pn/30 h/NaOH/25 °C.



## ANEXO 12

Deconvolução dos picos de C 1s da espectroscopia de fotoelétrons de raios X do SiC-SFL-pn /30 h/NaOH/25 °C.



### ANEXO 13

Deconvolução dos picos de O 1s da espectroscopia de fotoelétrons de raios X do SiC-SFL-pn /30 h/NaOH/25 °C.

