

# **Caracterização Físico-Química de Carbeto de Silício Estado da Arte**

**Victor Henrique Cabral Pinheiro**  
Bolsista de Iniciação Científica, Física, UFRJ

**Manuel Castro Carneiro**  
Orientador, Químico Analítico, D. Sc.

**Lilian Irene Dias da Silva**  
Co-orientador, Químico Analítico, M. Sc.

## **Resumo**

Devido às suas propriedades físico-químicas, carbeto de silício tem ampla aplicação em diversas áreas tecnológicas como, por exemplo, na formulação de abrasivos, peças mecânicas, eletrônicas e materiais cerâmicos. As propriedades desses materiais são fortemente influenciadas pela estequiometria molar dos macroconstituintes e pela presença de impurezas, mesmo em concentrações muito baixas. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis e rápidos para caracterização do carbeto de silício (SiC), incluindo a determinação de carbono livre e de carbetos associados a outros elementos. Este trabalho apresenta o estado da arte dos métodos de caracterização físico-química de SiC mais comumente usados na literatura.

## **1. Introdução**

Os chamados materiais cerâmicos exibem excelentes propriedades mecânicas; elevada inércia química; estabilidade em altas temperaturas; elevada resistência elétrica, ao desgaste e à corrosão/oxidação e possuem propriedades óticas e/ou magnéticas (Larrea et al. 1997). Os materiais cerâmicos podem ser classificados em cerâmicas estruturais e cerâmicas eletrônicas. Entre esses materiais encontram-se os óxidos binários ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{CeO}_2$ ), os óxidos ternários (mulita,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; espinélio,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; titanato de alumínio,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) e os não óxidos (nitreto de alumínio,  $\text{AlN}$ ; nitreto de silício,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; carbeto de silício, SiC), etc. As propriedades desses materiais são fortemente influenciadas pela estequiometria molar dos macroconstituintes e pela presença de impurezas, mesmo em concentrações muito baixas.

Carbeto de silício, produzido a partir do quartzo e do carbono em temperaturas na faixa de 2000 a 2300 °C é um dos mais importantes materiais cerâmicos para as modernas aplicações industriais (Broekaert et al. 1989). Devido ao seu caráter refratário, o carbeto de silício é amplamente usado como material na construção de máquinas, turbinas, sistemas de transferência de calor, reatores nucleares e de fusão, semicondutores, na camada de proteção térmica das naves espaciais (Balat et al. 2000) e numa série de outras aplicações especiais.

O crescimento das aplicações desses materiais modernos nos diversos campos tecnológicos e científicos aumenta a demanda pelo controle das propriedades, que estão diretamente correlacionadas com o teor de impurezas (Bögershausen et al. 1997). Portanto, são necessários métodos analíticos robustos, rápidos e confiáveis para caracterização desses materiais. Vários métodos são utilizados na caracterização de SiC: métodos de química por via úmida, métodos de combustão seca, métodos espectroscópicos e análise termogravimétrica.

### **Métodos analíticos por via úmida para determinação de Si presente no SiC**

Atualmente a espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) é uma das técnicas analíticas mais amplamente utilizadas para caracterização química de cerâmicas. A técnica de ICP-OES tem sido aplicada para análise de diversos tipos de matrizes cerâmicas:  $Al_2O_3$  (Ishizuka et al. 1984),  $ZrO_2$  (Marin et al. 1994),  $AlN$ ,  $Si_3N_4$  (Graule et al. 1989), SiC (Docekal et al. 1992), etc. Para a análise química deve-se empregar tratamentos químicos extremos para a completa dissolução das amostras, que incluem dois procedimentos gerais: fusão alcalina e digestão ácida.

Os métodos que envolvem fusão usam freqüentemente misturas de sais oxidantes (Docekal et al. 1992) e, portanto, introduzem impurezas, acarretando aumento dos valores de branco e do teor salino. A alta concentração de sais causa interferências nas técnicas analíticas, como por exemplo, ICP-OES (Schäffer et al. 1999). A decomposição ácida inclui aquecimento à pressão atmosférica com  $H_2SO_4 + HF$  (Foner et al., 1984) ou a utilização da mistura  $HF + HCl + H_2SO_4$  em cadinhos de platina (Marin et al., 1994) e aquecimento a  $240^\circ C$  por 12h num sistema fechado (Franek et al., 1992).

Como a digestão de materiais cerâmicos é difícil, alguns autores propuseram uma técnica de introdução direta da amostra, combinando vaporização eletrotérmica (ETV) com ICP-OES, que evita contaminação da amostra, consumo de reagentes de alta pureza e obtém um ganho essencial no desempenho, liberando completamente o analito da matriz. Também, são obtidos limites de detecção de duas ordens de grandeza menores que aqueles obtidos com o sistema de nebulização convencional. Esse procedimento utiliza um forno de grafite para promover a vaporização da amostra sólida. A amostra é previamente pesada (2 a 16 mg de SiC em pó) numa plataforma de grafite, e transportada pelo amostrador automático até o prato de uma microbalança. Depois de pesada, a plataforma com amostra é inserida no forno de grafite. O programa de temperatura é iniciado e o vapor contendo o analito é conduzido pelo fluxo de argônio para a tocha do ICP-OES. Como alternativa à técnica de introdução direta da amostra, um bom método é a dissolução ácida sob irradiação de microondas, pois diminui bastante o tempo necessário para a digestão da amostra e a contaminação, seguida da análise por ICP-MS ou ETV-AAS (Schäffer & Krivan, 1999).

Outro procedimento proposto (Gazulla et al., 2006) se baseia na gravimetria. A amostra é calcinada a 800°C para eliminar carbono livre, é tratada com ácido fluorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico em uma proporção mássica de 10:1:0,5, e é calcinada novamente para eliminar Si e SiO<sub>2</sub> até obtenção de massa constante. A amostra é então novamente atacada com K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a 600°C visando a dissolução de todos os componentes menos o SiC. Em seguida, a massa resultante é dissolvida em HCl para obter carbetto de silício “sem” nenhum outro componente inicialmente presente na amostra.

### **Métodos analíticos para determinação de carbono no SiC**

Os métodos para determinação de C total são tediosos e sujeitos a erros devido à possível combustão incompleta do carbono e dos processos de manipulação exigidos. Estas fontes de erro podem ser eliminadas ou reduzidas de maneira rápida, exata e econômica, utilizando uma mistura fundente, que permite o uso de temperatura de combustão mais baixa. Fundentes, tais como: criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) e tetróxido de chumbo vermelho (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) são previamente descontaminados (remoção de qualquer matéria orgânica) através da queima em forno numa corrente de O<sub>2</sub> por 15 min a 820 °C e 540 °C, respectivamente. Após arrefecimento à temperatura ambiente, 20 g de Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> são misturados com 100 g de Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> num grau com auxílio de um pistilo. A mistura é colocada num frasco tampado e está pronta para uso. Os cadinhos devem ser previamente calcinados para remover qualquer traço de matéria orgânica. Uma massa de 0,25 g da amostra de SiC é pesada e misturada com 3 g da mistura fundente diretamente num cadinho de níquel. Em seguida, se adiciona aproximadamente 6 g de Alundum RR 90 mesh. O material é homogeneizado e colocado sobre o leito de uma barquinha de cerâmica previamente recoberta com uma camada de Alundum RR. Após inserir a barquinha no forno aquecido a 930 °C, um fluxo de O<sub>2</sub> de 350 mL min<sup>-1</sup> é mantido por 15 min. A concentração de CO<sub>2</sub> desprendido é diretamente proporcional à massa de carbono contida na amostra (Schwetz et al. 1986).

Um método de combustão seca para determinação da quantidade de carbono total em amostras de pó de carbetto de silício consiste na oxidação da amostra, usando oxigênio puro, seguido de detecção por infravermelho. Isto é realizado mantendo a amostra em um forno fechado, com fluxo contínuo de oxigênio, transformando todo o carbono em CO<sub>2</sub>, que é medido em um detector por infravermelho (Gazulla et al., 2006). Esse método apresenta a vantagem de não necessitar de digestão da amostra.

Outro método de combustão seca se baseia na combustão da amostra e medida do carbono por coulometria ou gravimetria. A amostra é diluída com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (evitando saturação) e misturada com cobre (catalisador) na proporção mássica de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cu:amostra de 5: 47.5:47.5. A amostra é então aquecida por 1 hora a 1080°C. Carbono livre é determinado gravimetricamente ou por coulometria. Carbono total é determinado por oxidação a 1080°C, e carbono proveniente do carbetto de silício é calculado por diferença entre os dois. O método

gravimétrico se mostrou adequado apenas para algumas das amostras de refratários, enquanto que para outras, os resultados não foram satisfatórios, principalmente por causa da formação de compostos estáveis resultantes de reações químicas com o  $K_2S_2O_7$ , as quais impedem o SiC de se separar de outros componentes. Já o método coulométrico apresentou bons resultados na determinação de SiC em todos os materiais estudados, com exceção de um deles, que se atribui à presença de nitreto de silício neste material (Gazulla et al., 2006).

### **Métodos instrumentais para caracterização de SiC**

Pavón et al. (2005) testaram diferentes métodos instrumentais para a determinação de carbeto de silício em materiais biomórficos, quais sejam: análise termogravimétrica (TGA), espectrometria da ruptura induzida por laser (LIBS), espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS) e espectroscopia no infra-vermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Entre os métodos estudados, os mais eficazes na determinação de carbeto de silício em compostos biomórficos foram o XPS e o FT-IR, sendo este último o mais adequado para a análise de SiC total, entre as concentrações de 0,01% até 100%. O método XPS permite determinar concentrações de Si, SiC e  $SiO_2$  maiores que 0,5% e pode ser usado para inspecionar a qualidade das amostras obtidas durante o processo de síntese dos materiais.

Esse trabalho teve como objetivo apresentar o estado da arte dos métodos utilizados para caracterização de SiC em materiais cerâmicos. Esse estudo possibilitará a implementação de um método adequado para ser utilizado nos laboratórios do CETEM.

### **Referências Bibliográficas**

BALAT, M.; BERJOAN, R. Oxidation of sintered silicon carbide under microwave-induced  $CO_2$  plasma at high temperature: active-passive transition. **Applied Surface Science**, v. 161, p. 434–442, 2000.

BÖGERSHAUSEN, W.; CICCARELLI, R.; GERCKEN, B.; KÖNIG, E.; KRIVAN, V.; MULLER-KÄFER, R.; PAVEL, J.; SELTNER, H.; SCHELCHER, J. Pure graphite as a reference material for the determination of trace elements - an interlaboratory collaborative study. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 357, p. 266-273, 1997.

BROEKAERT, J. A. C.; GRAULE, T.; JENETT, H.; TOLG, G.; TSCHÖPEL, P. Analysis of advanced ceramics and their basic products. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v.332, p.825-838, 1989.

DOCEKAL, B.; BROEKAERT, J. A. C.; GRAULE, T.; TSCHÖPEL, P.; TOLG, G. Determination of impurities in silicon carbide powders. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v.342, p.113-117, 1992.

FONER, H. A. Comparison of methods for the determination of sodium in alumina. **Analyst**, v.109, p.1469-1474, 1984.

FRANEK, M.; KRIVAN, V. Multielement characterization of silicon carbide powders by instrumental neutron activation analysis and ICP-atomic emission spectrometry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v.342, p.118-124, 1992.

GAZULLA, M.F.; GOMEZ, M.P.; ORDUÑA, M.; BARBA, A. Physico-chemical characterization of silicon carbide refractories. **Journal of the European Ceramic society**, v.26, p. 3451-3458, 2006.

GRAULE, T.; VAN BOHLEN, A.; BROEKAERT, J. A. C.; GRALLATH, E.; KLOCKENKAMPER, R.; TSCHOPEL, P.; TOLG, G. Atomic emission and atomic absorption spectrometric analysis of high-purity powders for the production of ceramics. **Fresenius' Journal Analytical Chemistry**, v.335, p.637-642, 1989.

ISHIZUKA, T.; UWAMINO, Y.; TSUGE, A.; KAMIYANAGI, T. Determination of trace impurities high-purity aluminum oxide by inductively-coupled plasma atomic emission-spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.161, p.285-291, 1984.

LARREA, M. T.; GOMEZ-PINILLA, I.; FARIÑAS, J. C. Microwave-assisted Acid Dissolution of Sintered Advanced Ceramics for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Vol. 12, p.1323-1332, 1997.

MARIN, S. R.; CORNEJO, S. G.; ARRIAGADA, L. Spectral line selection for determination of zirconium, cerium, thorium and titanium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in zirconia-based ceramic materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p.93-98, 1994.

SCHÄFFER, U.; KRIVAN, V. A Graphite Furnace Electrothermal Vaporization System for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry **Analytical Chemistry**, v.70, p.482-490, 1998.

SCHÄFFER, U.; KRIVAN, V. Multielement Analysis of Graphite and Silicon Carbide by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Solid Sampling and Electrothermal Vaporization **Analytical Chemistry**, v.71, p.849-854, 1999.

SCHWETZ, K. A.; HASSLER, J. A wet chemical method for the determination of free carbon in boron carbide, silicon carbide and mixtures thereof. **Journal of the Less Common Metals**, Vol. 117, p. 7-15, 1986.