

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

PHILIPPE CARDOSO MATIAS

**PRODUÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO REFORÇADO POR ÓXIDO DE
GRAFENO**

Rio de Janeiro

2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

PHILIPPE CARDOSO MATIAS

**PRODUÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO REFORÇADO POR ÓXIDO DE
GRAFENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Cel Eduardo de Sousa Lima – D.Sc. do IME
Maj Wagner Anacleto Pinheiro – D.Sc. do IME

Rio de Janeiro

2016

c2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.11 Matias, Philipe Cardoso

M433p Produção de carbeto de silício reforçado por óxido de grafeno / Philipe Cardoso Matias; orientado por Eduardo de Sousa Lima e Wagner Anacleto Pinheiro – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016.

090p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Carbeto de silício. 3. Óxido de grafeno. I. Lima, Eduardo de Sousa. II. Pinheiro, Wagner Anacleto. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

PHILIPPE CARDOSO MATIAS

**PRODUÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO REFORÇADO POR ÓXIDO DE
GRAFENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Cel Eduardo de Sousa Lima – D.Sc. do IME

Maj Wagner Anacleto Pinheiro – D.Sc. do IME

Aprovada em 25 de abril de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:

Cel Eduardo de Sousa Lima. – D.Sc. do IME – Presidente

Prof. José Brant de Campos – D.Sc. da UERJ

Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.Sc. do IME

Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – D.Sc. do IME

Prof^a. Stefania Nardecchia – D.Sc. da PUC/RJ

Rio de Janeiro

2016

A DEUS: “Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém.”

ROMANOS 11:36

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos com quem convivi, sem exceções, pois reconheço que ainda me motivo com aquele incentivo infantil: “Eu duvido”. Até porque “Vitória sem luta é triunfo sem glória”. Em especial aos meus orientadores Cel Sousa Lima, por ter confiado no meu potencial e ao Maj Wagner Anacleto que, da Inglaterra, sempre se manteve presente com e-mails e atendimentos nos horários e dias mais variados, qual apoio foi indispensável para a conclusão deste trabalho. E aos demais membros da banca, os professores José Brant e Stefania Nardecchia, por se disponibilizarem a avaliar este trabalho.

Agradeço também a todos os professores, técnicos, ao pessoal da cantina, da limpeza, enfim, todos que fizeram parte da minha rotina no Instituto Militar de Engenharia (IME), pelos ensinamentos passados e momentos vividos. Não posso deixar de citar os professores Marcelo Prado, Sérgio Neves e a Leila Cruz.

Aos amigos feitos na pós-graduação e também aos da Graduação, ao Michel Picanço que me ajudou da admissão até a parte experimental. A Hadassa Matos por ter ficado até de noite no laboratório comigo, ao Gabriel Riso pela ajuda na tradução do resumo, ao Clã de maneira geral. Não poderia deixar de agradecer a Sâmela Nunes pelo apoio e também por ter revisado o texto.

A Bureau de Projetos, em especial ao meu coordenador, Pedro Jordão e ao diretor André Yassuda que, além de apoiadores, me permitiram conciliar esta pesquisa com o meu emprego.

Aos meus pais, Perene e Sylvania Matias, obrigado por terem confiado, sonhado e também por terem noites mal dormidas juntos comigo, agradeço as orações e por sempre terem abençoado a minha vida. Sei que sem o apoio de vocês era impossível. Também sou grato a vocês pela vida dos meus irmãos, pois vocês tiveram filhos ótimos, mas a perfeição foi só no último. Um beijo Perene e Bárbara, amo vocês.

Por último e mais importante, obrigado DEUS.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	9	
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	13	
LISTA DE SIGLAS.....	15	
1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Generalidades	19
2.2	Estrutura e propriedades do SiC.....	20
2.3	Rotas de produção do pó de SiC.....	24
2.3.1	Redução carbotérmica.....	24
2.3.2	Técnica de combustão autossustentada a alta temperatura	25
2.3.3	Síntese por fase gasosa	26
2.4	Processos de fabricação do SiC.....	27
2.4.1	Deposição química a vapor para o SiC	27
2.4.2	Conversão polimérica	28
2.4.3	Reação por sinterização	29
2.4.4	Sinterização	30
2.4.4.1	Sinterização por fase sólida	32
2.4.4.2	Sinterização por fase líquida	33
2.4.4.3	Prensagem a quente e isostática a quente	34
2.4.4.4	Sinterização em forno resistivo	35
2.4.4.5	Sinterização por plasma pulsado	35
2.5	Estrutura e propriedades do grafeno	36
2.6	Processos de fabricação do grafeno e óxido de grafeno.....	39
2.6.1	Esfoliação em fase líquida.....	39
2.6.2	Esfoliação mecânica.....	41
2.6.3	Deposição química a vapor para o grafeno	41
2.7	Produção do compósito SiC /GO.....	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	Materiais utilizados	44
3.1.1	Carbeto de silício	44

3.1.2	Alumina.....	44
3.1.3	Ítria.....	44
3.1.4	Grafite.....	45
3.1.5	Reagentes para a produção do GO.....	45
3.2	Morfologia dos pós de SiC, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ e grafite	45
3.3	Processamento e caracterização do GO	47
3.3.1	Sintetização do GO pelo método de hummers modificado	47
3.3.2	Morfologia do GO	50
3.3.3	Espectroscopia raman do GO	51
3.3.4	Espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios x.....	51
3.3.5	Espectroscopia no infravermelho.....	52
3.4	Processamento do SiC e do compósito.....	53
3.4.1	Prensagem para curvas de compactação do SiC.....	53
3.4.2	Prensagem dos corpos verdes do SiC	54
3.4.3	Determinação da densidade a verde do SiC	55
3.4.4	Sinterização em forno resistivo do SiC	55
3.4.5	Sinterização por plasma pulsado do SiC e do compósito.....	56
3.5	Determinação das propriedades físicas e mecânicas do SiC e do compósito	58
3.5.1	Densidade	58
3.5.2	Dureza vickers.....	59
3.5.3	Tenacidade à fratura.....	60
3.5.4	Análise da superfície de fratura	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1	Aspectos gerais	63
4.2	Resultados.....	63
4.2.1	Morfologia dos pós de SiC, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ e grafite	63
4.2.2	Morfologia do GO	65
4.2.3	Espectroscopia raman do GO	66
4.2.4	Espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios x.....	67
4.2.5	Espectroscopia infravermelho	68
4.2.6	Curvas de compactação do SiC	69
4.2.7	Densidade a verde do SiC.....	70
4.2.8	Sinterização por forno resistivo do SiC.....	70
4.2.9	Sinterização por plasma pulsado (SPS) do SiC e do compósito	71
4.2.10	Densidade do SiC e do compósito.....	71

4.2.11	Dureza vickers	72
4.2.12	Tenacidade à fratura.....	72
4.2.13	Análise da superfície de fratura	73
5	CONCLUSÕES	76
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
8	APÊNDICES.....	85
8.1	APÊNDICE 1: TABELA COM A QUANTIDADE DE PÓ UTILIZADA NA AMOSTRA DO MEV.....	86
8.2	APÊNDICE 2: TABELA COM OS DADOS DA PRENSAGEM DO CORPO VERDE PARA DEFINIR A MELHOR TAXA DE COMPACTAÇÃO DOS CORPOS VERDES.	87
8.3	APÊNDICE 3: TABELA COM OS DADOS DA DENSIDADE A VERDE..	88
8.4	APÊNDICE 4: TABELA COM OS DADOS DA DENSIDADE, CALCULADO PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES.....	89
8.5	APÊNDICE 5: TABELA COM OS DADOS DE DUREZA.....	90

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Estrutura atômica do SiC tetraedro (MATOVIC e YANO, 2013).....	20
FIG. 2.2	Duplas camadas (a) paralelas e (b) antiparalelas (LIMA, 2006).....	21
FIG. 2.3	Estrutura cristalina do β -SiC (3C-SiC) ((MATOVIC e YANO, 2013).	22
FIG. 2.4	Estruturas cristalinas do α -SiC (a) 4H-SiC e (b) 6H-SiC (MATOVIC e YANO, 2013).	23
FIG. 2.5	Representação esquemática do método Acheson (GUPTA, et al., 2001).	25
FIG. 2.6	Representação esquemática de um aparato para a produção de SiC por SHS (NIYOMWAS, 2009).....	26
FIG. 2.7	Representação esquemática do forno de CVD (PEDERSEN, 2008).....	28
FIG. 2.8	Principais precursores do SiC via conversão polimérica (BELTRÃO, 2011).	28
FIG. 2.9	Esquema do processamento de SiC via reação por sinterização (SILVA, 2011).	29
FIG. 2.10	Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 (CABRAL et al., 2012).	31
FIG. 2.11	Porção rica em Al_2O_3 (LIMA, 2006).....	31
FIG. 2.12	Representação esquemática da sinterização por fase sólida: (a) contato tangencial entre as partículas; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; (d) estágio final (BARSOU, 1997).....	32
FIG. 2.13	Representação esquemática da sinterização por fase líquida (GERMAN et al., 2009).....	33
FIG. 2.14	Prensagem a quente (SANTOS et al., 2003).....	34
FIG. 2.15	Configuração de um SPS (AALUND, 2008).	36
FIG. 2.16	Estrutura cristalina do grafeno (GEIM e MACDONALD, 2007).....	37
FIG. 2.17	Grafeno: unidade 2D de construção do fulereno (0D), nanotubo de carbono (1D) e grafite (3D) (GEIM e NOVOSELOV, 2007).....	38
FIG. 2.18	Estrutura Cristalina do GO (CONTRERAS e BRIONES, 2015).....	39
FIG. 2.19	Esquema geral da transformação do grafite em óxido de grafite e, após esfoliação, em óxido de grafeno (GARG et al., 2014).	40
FIG. 2.20	Representação da esfoliação mecânica (SINGH et al., 2011).....	41

FIG. 2.21	Representação esquemática do funcionamento de CVD para o grafeno em substrato de Cu (BHAVIRIPUDI et al., 2010).	42
FIG. 3.1	Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI, modelo Quanta 250 FEG.	45
FIG. 3.2	Balança eletrônica com precisão de 10^{-4} g.	46
FIG. 3.3	Agitador Magnético Quimib, modelo Q261-12.	46
FIG. 3.4	Evaporadora Balzers Union, modelo CED 030.	47
FIG. 3.5	Béquer envolvido com gelo e isolado do sistema.	48
FIG. 3.6	Solução após etapa de oxidação do grafite.	48
FIG. 3.7	Tubos tipo Falcon de 50 ml da centrífuga utilizada.	49
FIG. 3.8	Centrífuga do laboratório de ligantes do IME.	50
FIG. 3.9	Dispersão final de GO.	50
FIG. 3.10	Aparelho de Espectroscopia Raman.	51
FIG. 3.11	Aparelho de Espectroscopia XPS.	52
FIG. 3.12	Aparelho de Espectroscopia Infravermelho.	53
FIG. 3.13	Fases da prensagem do corpo verde (http://global.kyocera.com/fcworld/first/process04.html).	54
FIG. 3.14	Moinho de bolas Marconi, modelo MA 500.	55
FIG. 3.15	Agitador magnético marca GF, modelo TWB.	56
FIG. 3.16	Gráfico com as condições de sinterização adotadas na técnica SPS.	57
FIG. 3.17	Equipamento de SPS modelo SPS 211 LX.	57
FIG. 3.18	Balança de Jolly.	58
FIG. 3.19	Amostras embutidas com baquelite para ensaio de dureza.	59
FIG. 3.20	Microdurômetro MICROMET 2003 BUEHLER.	60
FIG. 3.21	Ilustração das trincas após a indentação.	61
FIG. 3.22	Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo 5800LV.	62
FIG. 4.1	SiC com aumento de 120 000 vezes no MEV.	63
FIG. 4.2	Alumina com aumento de 60 000 vezes no MEV.	64
FIG. 4.3	Ítria com aumento de 120 000 vezes no MEV.	64
FIG. 4.4	Flocos de grafite com aumento de 100 vezes no MEV.	65
FIG. 4.5	(a) GO produzido neste trabalho, com aumento de 1.000 vezes; (b) GO produzido por Gomes et al., com aumento de 10.000 vezes (GOMES et al., 2015).	65

FIG. 4.6	Espectro Raman do GO.	66
FIG. 4.7	Espectro XPS da folha de grafite e do GO.	67
FIG. 4.8	Espectro Infravermelho do GO.	68
FIG. 4.9	Espectro Infravermelho do GO e do RGO-Au (ZHANG et al., 2014).	68
FIG. 4.10	Gráfico densidade vs. carga.	69
FIG. 4.11	Gráfico altura vs. carga.	69
FIG. 4.12	Pastilhas após a sinterização em forno resistivo.	70
FIG. 4.13	Pastilhas após a sinterização por SPS.	71
FIG. 4.14	Imagens MEV de impressões de dureza Vickers realizadas nas amostras A, A1, B e B1. As setas identificam os locais onde aparecem as principais falhas em torno das impressões nas amostras sem a presença de GO..	73
FIG. 4.15	(a) e (b) Mistura A com aumento de 1.000 e 5.000 vezes; (c) e (d) Mistura A1 com aumento de 1.000 e 5.000 vezes; (e) e (f) Mistura B com aumento de 1.000 e 5.000 vezes; (g) e (h) Mistura B1 com aumento de 1.000 e 5.000 vezes.	74

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Principais politipos do SiC.	22
TAB. 4.1 Densidades médias dos corpos verdes.	70
TAB. 4.2 Média das densidades das amostras A, B, A1 e B1.	71
TAB. 4.3 Média das durezas das amostras A, B, A1 e B1.	72
TAB. 4.4 Análise semi-quantitativa a partir de EDS.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

C	–	Cúbica
CNTP	–	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CVD	–	Deposição química por vapor
DRX	--	Difração de raios X
EDS	–	Espectrometria de dispersão de energia
H	–	Hexagonal
HIP	–	Prensagem isostática a quente
HP	–	Prensagem a quente
K	–	Módulo Volumétrico
MET	–	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
GO	–	Óxido de grafeno ou grafeno oxidado
R	–	Romboédrica
RS	–	Reação por Sinterização
RT	–	Temperatura ambiente
SHS	–	Síntese por Combustão Autossustentada a Alta Temperatura

SÍMBOLOS

Å	–	angström
°C	–	graus Celsius
µm	–	micrometro
nm	–	nanometro
cm	–	centímetro
rpm	–	rotações por minuto
g	–	grama
GPa		giga Pascal
kg	–	quilograma

K	–	Kelvin
J	–	Joule
m	–	metro
mm	–	milímetros
MPa	–	mega Pascal
N	–	Newton
p/p		em peso
s	–	segundo
v/v		em volume
β -SiC	–	carbeto de silício cúbico
α -SiC	–	carbeto de silício hexagonal e romboédrico

LISTA DE SIGLAS

CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
IME	Instituto Militar de Engenharia
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
MME	Ministério de Minas e Energia
PUC	Pontifícia Universidade Católica
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USP	Universidade de São Paulo

RESUMO

Esta dissertação teve o objetivo de produzir um compósito de carbeto de silício (SiC) reforçado por óxido de grafeno (GO). Portanto, os principais objetivos da dissertação foram sintetizar o GO (pelo método de Hummers modificado) e sinterizar o carbeto de silício nacional puro e em presença de fase líquida com alumina e ítria e depois incorporar o GO, a fim de comparar as seguintes propriedades: densidade, dureza e tenacidade à fratura.

O GO foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopias Raman, XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) e Infravermelho. Os resultados são compatíveis com os encontrados na literatura e comprovam a produção de GO.

Após esta etapa, foram preparadas quatro misturas. A mistura A foi produzida com 100 % de SiC. A mistura B, com 95% em peso (p/p) de SiC e 5% (p/p) de aditivos. As misturas A1 e B1 foram obtidas pela adição de 4% em volume (v/v) de óxido de grafeno às misturas iniciais A e B, respectivamente. Os aditivos foram utilizados na razão de 36,35% (p/p) de Y_2O_3 e 63,65% (p/p) de Al_2O_3 . Os corpos de prova de cada mistura foram sinterizados por plasma pulsado (SPS "Spark Plasma Sintering") e calcularam-se a densidade, a dureza e a tenacidade à fratura.

Dos resultados obtidos, observou-se que, com a incorporação do GO, a densificação aumentou com a presença de aditivos e ficou aproximadamente constante com a adição de óxido de grafeno, ao passo que a dureza do material final diminuiu com a adição de óxido de grafeno, o que é um indicativo de aumento de tenacidade. Estes resultados são compatíveis com os esperados para compósitos cerâmicos com GO, conforme indicado na revisão bibliográfica.

ABSTRACT

The objective of this work was the production of silicon carbide (SiC) reinforced with graphene oxide (GO). So, the purposes of this proposal is synthesize graphene oxide (by the modified Hummers method) and sinter the national pure silicon carbide and make the same in liquid phase adding alumina and yttria to then incorporate the GO, that was made to compare the following properties: density, hardness and toughness until it breaks.

The GO was characterized by a scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy, X-ray Photoelectric also known as XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and Infrared dispositive. The outcomes are compatible with the information found in the literature and they prove the GO production.

After that stage, were made four mixtures. The first one, mixture A was obtained with 100 % of SiC. The mixture B with 95 % (of weight) of SiC and 5% of additives. Both mixtures A1 and B1 were obtained with the addition of 4 % (in volume) of graphene oxide to the initial mixtures A and B, respectively. The additions were used in a ratio of 36,35% of Y_2O_3 and 63,65% of Al_2O_3 . Specimens of each mixture were sintered by SPS (Spark Plasma Sintering) and the properties (density, hardness and toughness until break) were calculated.

From the results, it was observed that with the incorporation of GO, the densification increased with the presence of additives and remained approximately constant by the addition of GO, whereas the hardness of the final material decreased with the addition of GO, which is indicative of increased toughness. These results are compatible with the ceramics composites as indicated in the literature revision.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente vive-se em uma época de avanços tecnológicos crescentes. Novos materiais estão fazendo parte do estudo de muitos pesquisadores e centros de pesquisas, em busca de produtos com melhor eficiência, maior rentabilidade e sustentabilidade. Muitas das tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas por um único material, especialmente para os materiais em aplicações aeroespaciais, blindagem, subaquáticas e de transporte (BRITO et al., 2010).

Em virtude disso, os materiais compósitos, que são formados por dois ou mais materiais, vêm se destacando e atraindo o interesse de pesquisadores cada vez mais. Isto porque eles conseguem agregar características de seus grupos em um único produto, com estruturas e propriedades distintas. Existem materiais deste tipo naturais, como a madeira, e outros muito conhecidos, como o concreto armado, no qual o objetivo do emprego dos vergalhões de aço é aumentar a resistência à tração e o da argamassa, a resistência à compressão. A expansão no desenvolvimento e no uso de materiais compósitos se iniciou na década de 70 (PADILHA, 1997).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir um compósito de carbeto de silício reforçado por óxido de grafeno (GO) com a finalidade de aumentar a tenacidade à fatura, visto que é um material de alta dureza. Foram adicionados pós de alumina (Al_2O_3) e de ítria (Y_2O_3) ao carbeto de silício (SiC), para reduzir a temperatura de sinterização, aumentar a sua densificação e, conseqüentemente, o seu desempenho. Ao SiC puro e na presença dos aditivos foi adicionado GO para verificar a influência deste material nas propriedades do cerâmico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GENERALIDADES

Dentro do campo dos materiais conjugados, o grafeno está em evidência porque é um material cerâmico condutor, que pode ser agregado a metais (KUMAR e XAVIOR, 2014), a polímeros (KUILLA et al., 2010) ou a materiais cerâmicos (PORWAL et al., 2013).

O grafeno é uma monocamada de carbono com hibridização sp^2 e um dos mais promissores materiais do mundo, devido a suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, óticas e físicas. Existem diversos grupos atuantes em instituições de ensino e pesquisa, mas ainda há muitas dificuldades na produção do grafeno em larga escala e com alto grau de pureza. Sendo assim, optou-se pela utilização do óxido de grafeno, que possui uma maior taxa de produção e o seu produto final é uma dispersão, o que viabiliza a mistura e a homogeneização com o SiC (SOLDANO et al., 2010; EIGLER et al., 2013; ROURKE et al., 2011).

Outro material muito importante, e um dos cerâmicos mais estudados, é o carbetto de silício. Os primeiros registros de sua observação datam de 1824 por Jöns Berzelius, e a sua síntese foi proposta por Edward G. Acheson em 1892, sendo um método utilizado industrialmente até os dias atuais (KORDINA e SADDOW, 2004; MATOVIC e YANO, 2013). Segundo o U.S. Geological Survey (2015), o Brasil é o quinto maior produtor mundial de SiC, atrás da China, Noruega, Japão e México.

Sabe-se que os materiais cerâmicos são bem conhecidos e estudados devido a suas excelentes propriedades mecânicas, químicas e térmicas e que o carbetto de silício é um material cerâmico estrutural muito utilizado e com aplicações no campo da engenharia avançada e indústria, porque possui alta resistência ao desgaste em temperaturas elevadas. Portanto, aplicações avançadas têm sido vistas como um fator chave na tecnologia dos materiais cerâmicos. Em contrapartida, o alto ponto de fusão do SiC está diretamente relacionado com a sua alta temperatura de sinterização, o que onera e dificulta a síntese de materiais a partir do SiC (VERUCCHI et al., 2012).

Em sequência, as estruturas cristalinas e propriedades básicas do SiC e grafeno são brevemente discutidas, juntamente com os processos de sinterização do carvão e de fabricação de ambos e do compósito SiC/GO.

2.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO SiC

No que diz respeito ao carvão de silício, é conhecido que os seus componentes carbono e silício possuem quatro elétrons na última camada e são distribuídos na mesma quantidade de níveis de energia, na forma de um tetraedro. O SiC possui baixo caráter iônico de ligação, devido à pequena diferença de eletronegatividade entre Si e C, sendo assim formado predominantemente por ligações covalentes (88%) entre os seus respectivos átomos.

O tetraedro pode ser do tipo SiC_4 ou CSi_4 . Este elemento básico de formação do carvão de silício, representado na FIG. 2.1 (MATOVIC e YANO, 2013), possui uma distância específica de 1,89 Å entre os átomos de carbono e silício e entre os próprios átomos de carbono é de 3,08 Å. É de conhecimento comum que a força e a direcionalidade intrínseca ao tipo de ligação são as responsáveis pelas propriedades de resistência em alta temperatura e dureza (YAO et al., 2003).

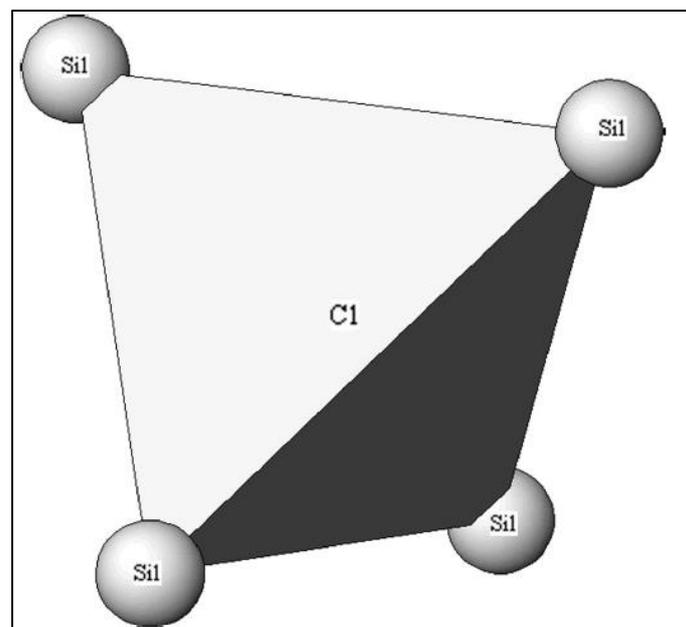


FIG. 2.1 Estrutura atômica do SiC tetraedro (MATOVIC e YANO, 2013).

De maneira geral, pode-se dividir o carbeto de silício em beta (β -SiC), que é a forma cúbica, e as formas não cúbicas (hexagonais ou romboédricas), que são denominadas de carbeto de silício alfa (α -SiC). Este politipismo é uma característica marcante no seu arranjo cristalino que permite inúmeras modificações estruturais, sem variação estequiométrica; este fenômeno ocorre devido às diferentes sequências de empilhamento das duplas camadas de Si-C.

Cada bicamada de Si-C pode ser interpretada como um plano de átomos de silício unido a um plano de átomos de carbono; este plano é considerado o plano basal, enquanto o eixo da direção cristalográfica é a direção de empilhamento. As disposições paralelas ou antiparalelas destas bicamadas definem a estrutura do SiC, conforme mostrado na FIG 2.2 (LIMA, 2006).

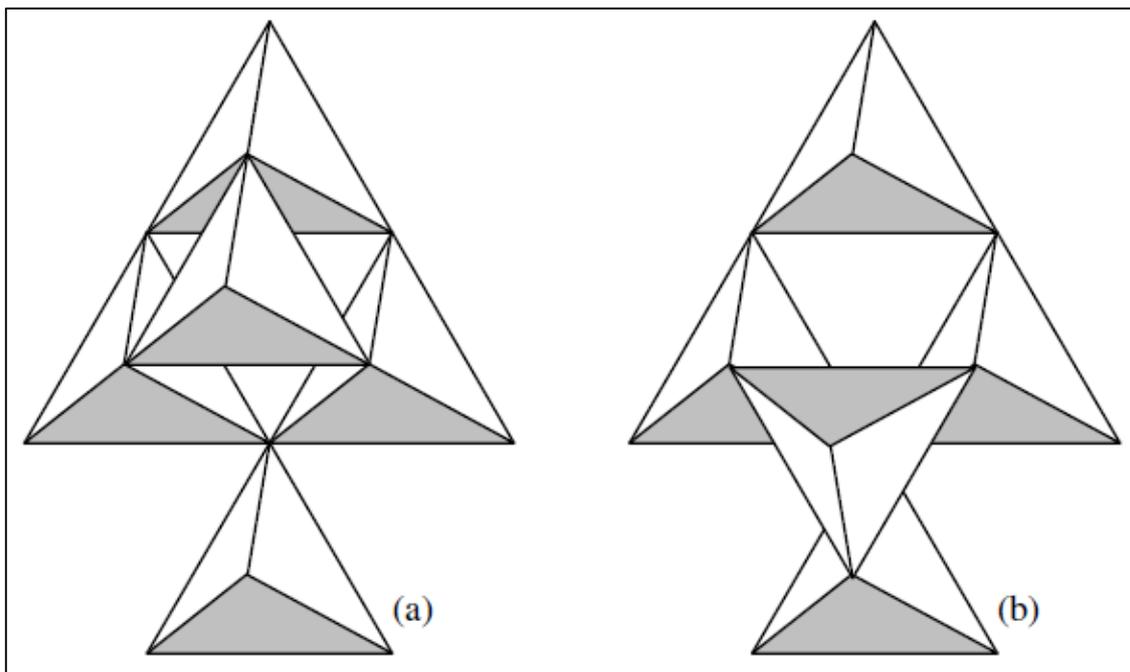


FIG. 2.2 Duplas camadas (a) paralelas e (b) antiparalelas (LIMA, 2006).

As nomenclaturas dos principais politipos estão detalhadas na TAB. 2.1. Estes são designados por números e letras, onde o número representa a quantidade de bicamadas e as letras representam a estrutura cristalina do politipo (C: cúbica, H: hexagonal e R: romboédrica). A terceira coluna da TAB. 2.1 representa a periodicidade do empilhamento das bicamadas (A, B e C).

TAB. 2.1 Principais politipos do SiC.

Tipo	Nomenclatura	
β -SiC	3C	ABC
α -SiC	4H	ABCB
	6H	ABCACB
	15R	ABCBACABACBCACB

O carbeto de silício β (beta), 3C-SiC, possui a estrutura da blenda de zinco, FIG. 2.3 (MATOVIC e YANO, 2013), é formado em temperaturas abaixo de 2100°C e cristaliza no sistema cúbico. Os elementos de silício por si só formam redes de Bravais cúbicas de faces centradas, com átomos de silício nos pontos normais de rede. Os átomos de carbono ocupam metade dos interstícios tetraedrais da célula unitária. Este politipo é formado pelo empilhamento sucessivo de bicamadas paralelas (mínimo de três camadas para periodicidade).

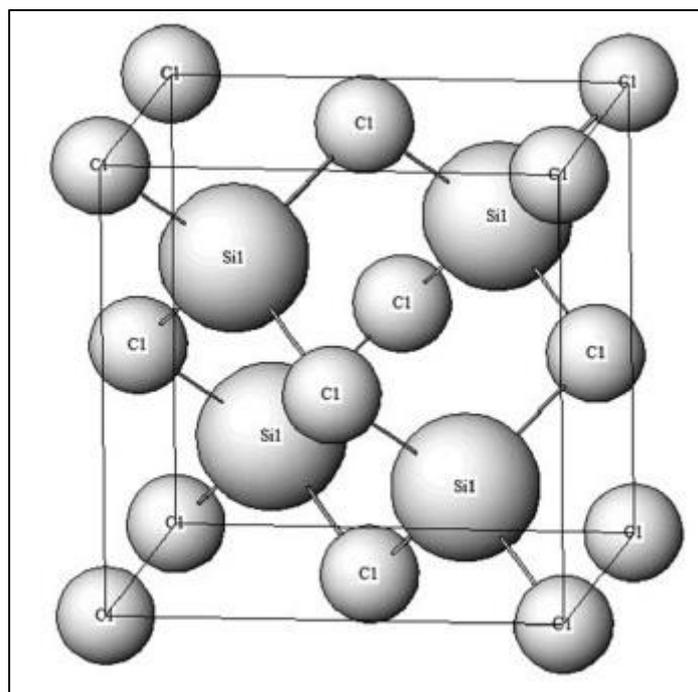


FIG. 2.3 Estrutura cristalina do β -SiC (3C-SiC) ((MATOVIC e YANO, 2013).

Os politipos não cúbicos, conhecidos como carbeto de silício α (alfa), são formados a altas temperaturas. Sua estrutura é uma mistura das estruturas da blenda

de zinco e da wurtzita, exceto pelo politipo 2H e romboédrico, configurando uma estrutura hexagonal (IZHEVSKYI et al., 2000).

Os politipos 4H-SiC e o 6H-SiC são dois dos mais comuns cristais possíveis com a estrutura hexagonal. Para a estrutura romboédrica o politipo 15R-SiC é o mais comum. A FIG. 2.4 (MATOVIC e YANO, 2013) mostra a estrutura cristalina dos politipos 4H e 6H, respectivamente.

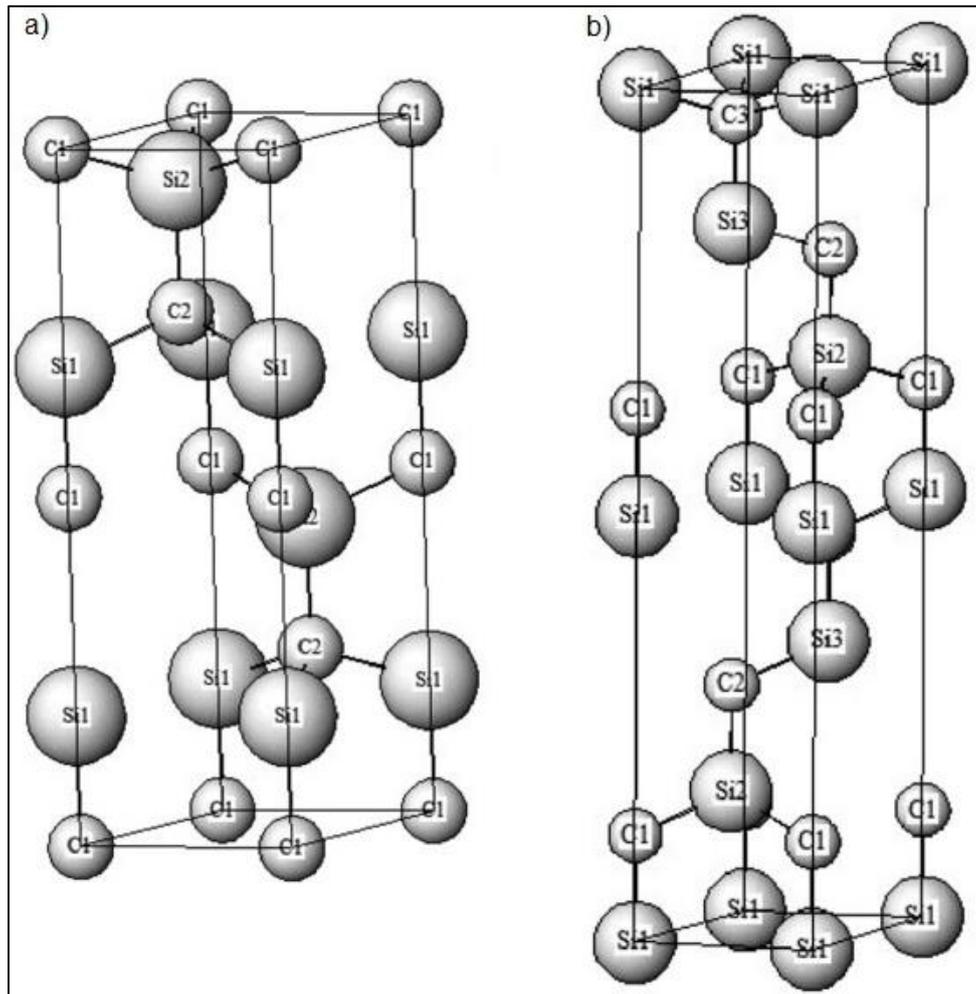


FIG. 2.4 Estruturas cristalinas do α -SiC (a) 4H-SiC e (b) 6H-SiC (MATOVIC e YANO, 2013).

O SiC apresenta uma variação de densidade em função da temperatura, de 2,90 a 3,15 g/cm³, módulo de Young de 310 a 450 GPa, condutividade térmica aproximada de 100 W/mK e a dureza da ordem de 20 GPa. Essas variações de propriedades dependem da temperatura de formação do cristal, de seu politipo, dopagem, tipo e condições de sinterização (LIMA, 2006).

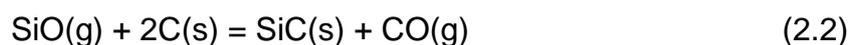
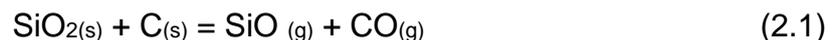
2.3 ROTAS DE PRODUÇÃO DO PÓ DE SiC

Existem várias rotas para a produção dos pós, com diferentes níveis de pureza, forma e distribuição de partículas, tais como: redução carbotérmica, combustão autossustentada a alta temperatura e síntese por fase gasosa.

A redução carbotérmica é a mais utilizada, porque neste método permite-se usar como reagentes sílica e carbono de baixa pureza, que são facilmente obtidos. E ainda é possível produzir a fase alfa do carbeto de silício em temperaturas superiores a 2600°C (LIMA, 2006) ou a fase beta em menores temperaturas, entre 1450°C e 1800°C (KRSTIC, 1992)

2.3.1 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

A redução carbotérmica, conhecida como método Acheson, envolve uma mistura de sílica e carbono a altas temperaturas. Uma corrente elétrica é transmitida entre grandes eletrodos, posicionados em extremidades opostas em um forno, tal como representado na FIG. 2.5 (GUPTA, et al., 2001). Este processo produz SiC de granulometria muito grosseira e altamente cristalino. A reação pode ser dividida em duas etapas, que estão nas EQs. 2.1 e 2.2 (KRSTIC, 1992):



A EQ. 2.3 equivale à reação global de formação do carbeto de silício, que é uma redução carbotérmica, resultante da soma das reações entre os compostos, cuja mudança da energia livre padrão (ΔG° , kJ/mol) é expressa pela EQ. 2.4.



$$\Delta G^\circ = 609,023 - 0,3517T \text{ (kJ/mol)} \quad (2.4)$$

onde T é a temperatura em kelvins.

A reação dada pela EQ. 2.3 é altamente endotérmica até a temperatura de 1500°C, a menos que o gás produzido seja removido. Para atingir uma alta taxa de produção são ainda necessárias temperaturas elevadas (superiores a 2000°C).

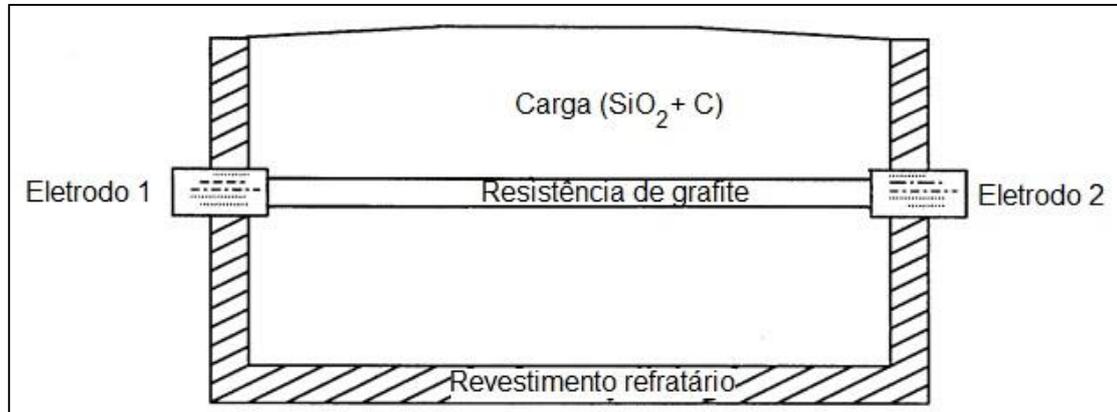


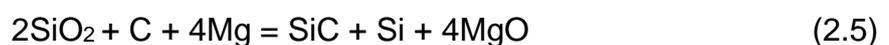
FIG. 2.5 Representação esquemática do método Acheson (GUPTA, et al., 2001).

2.3.2 TÉCNICA DE COMBUSTÃO AUTOSSUSTENTADA A ALTA TEMPERATURA

A técnica de combustão autossustentada a alta temperatura (*Self-Propagating High-Temperature Synthesis* – SHS) pode ser utilizada na produção de pós cerâmicos, ligas duras e materiais fundidos. Basicamente, uma mistura reativa de pós sólidos é inflamada por uma onda de combustão que propaga-se pela mistura, quando esta reação exotérmica torna-se autossustentada, os reagentes se convertem no produto final (MERZHANOV, 2004).

Esta metodologia é atrativa porque é energeticamente eficiente, ou seja, possui um baixo consumo de energia. Em contrapartida, favorece o aparecimento de variadas morfologias e alta porosidade, causada pela saída dos gases, volatilização das impurezas, reagentes ou produtos da reação (LOURO et al., 1999).

Além de produzir pós de SiC isoladamente, o SHS permite também obter pós compósitos de carbetos de silício (NIYOWAS, 2009; YERMOKOVA et al., 2010). Pós de SiC e silício foram obtidos usando casca de arroz como fonte de sílica, como expresso pela EQ. 2.5. O aparato experimental está mostrado na FIG 2.6 (NIYOWAS, 2009).



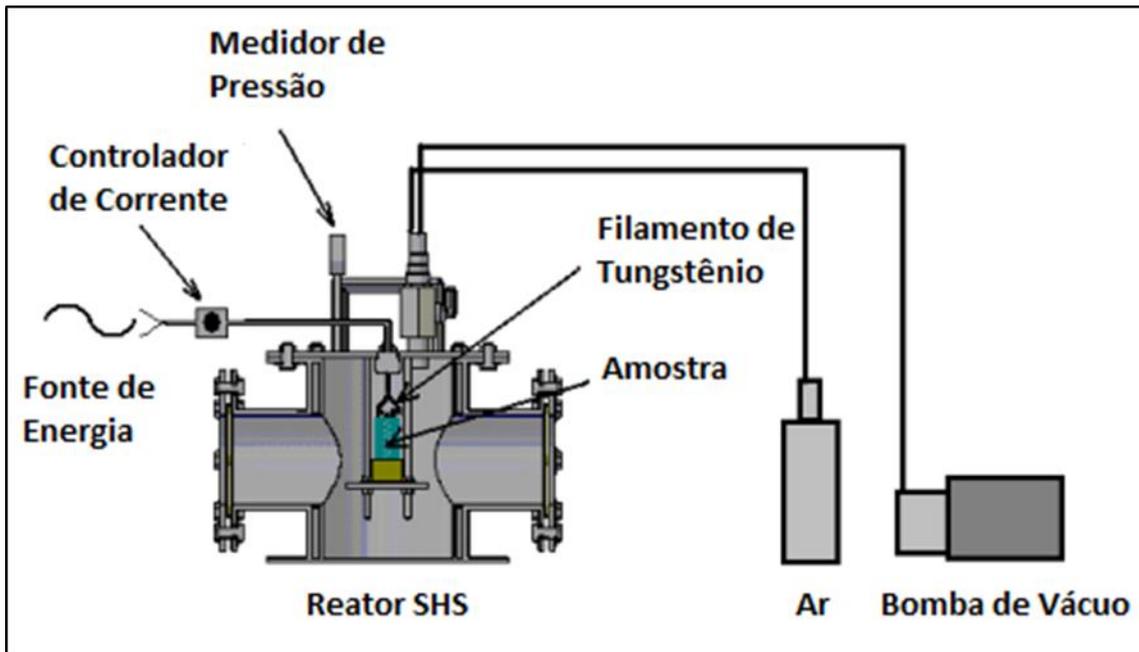


FIG. 2.6 Representação esquemática de um aparato para a produção de SiC por SHS (NIYOMWAS, 2009).

2.3.3 SÍNTESE POR FASE GASOSA

A síntese por fase gasosa pode ser realizada pela reação do tetracloreto de silício (SiCl_4) com hidrocarbonetos, como o metano (CH_4), e é possível obter pós-finos de β -SiC. A decomposição de organossilanos CH_3SiCl_3 e $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ levam à obtenção de β -SiC de alta pureza. Entretanto, é necessária uma fonte de energia apropriada, normalmente laser ou plasma, o que dificulta e encarece o uso deste método. O seu tempo de síntese é da ordem de milissegundos a segundos. As reações para a produção de carbeto a partir da síntese por fase gasosa estão descritas nas EQs. 2.6 a 2.8 (MATOVIC e YANO, 2013).



2.4 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO SiC

Existe uma série de processos de produção de materiais cerâmicos, em especial o SiC, tais como deposição química a vapor, conversão polimérica, reação por sinterização, sinterização (em presença de fase líquida e sólida) e por plasma pulsado.

2.4.1 DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR PARA O SiC

A deposição química a vapor (CVD) é basicamente a formação de uma película não volátil sólida sobre um substrato por meio de produtos químicos na fase vapor. A sua produção envolve uma série de reações em fase vapor e reações de superfície.

A dinâmica dos fluídos inerente ao processo é bastante complexa porque sofre variações de temperatura e pressão até as reações de deposição ocorrerem efetivamente. Estas reações começam a acontecer ainda na fase vapor, com o precursor reagindo entre si, ocorrendo uma precipitação, pois é um processo dinâmico. Como resultado, a cinética da reação sofre efeito de muitos fatores: velocidade do gás de arraste, temperaturas do gás e da superfície do substrato, concentração do precursor na fase gasosa, cinética das reações de superfície, fenômenos de transporte de massa e a pressão do sistema (JONES e HITCHMAN, 2009).

No caso do SiC, o precursor mais utilizado é o CH_3SiCl_3 e resulta em um produto de alta pureza; portanto, normalmente é utilizado para a produção de filmes e coberturas, pois é conhecido que um cristal semiconductor deve possuir alta pureza, para ser preservado o desempenho necessário para tal função (PEDERSEN, 2008). Usualmente é utilizado também para fins acadêmicos, ou bem específicos, como espelhos para lasers de alta energia, telescópios astronômicos e satélites meteorológicos, pois resulta em um produto com um alto grau de acabamento superficial (LIMA, 2006). Na FIG. 2.7 (PEDERSEN, 2008) tem-se a representação esquemática do forno de CVD.

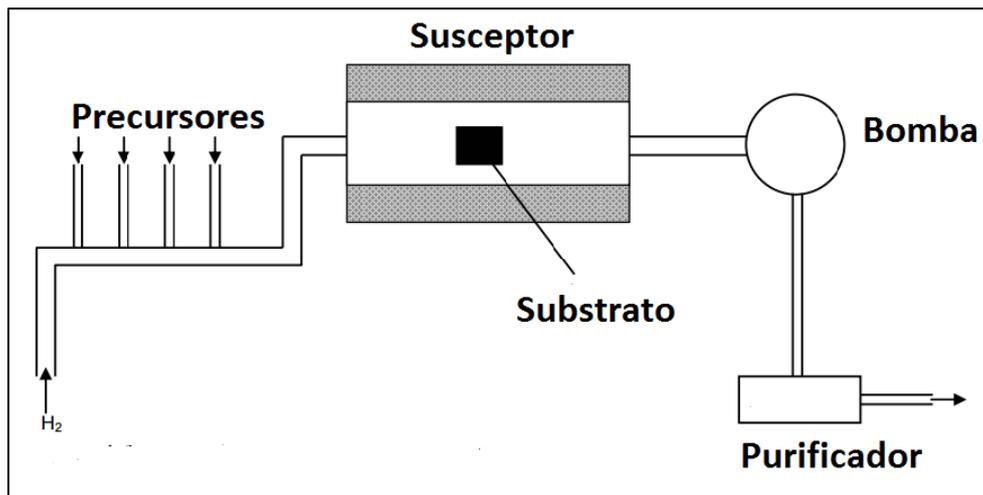


FIG. 2.7 Representação esquemática do forno de CVD (PEDERSEN, 2008).

2.4.2 CONVERSÃO POLIMÉRICA

O método de conversão polimérica é baseado em reações entre cadeias de polímeros. O desenvolvimento de produtos cerâmicos a partir de precursores poliméricos teve início nos anos 60, mas foi em 1975 que se conseguiu produzir fibras de SiC pela conversão química de polímeros organometálicos (policarbossilano e poliborosilano) (LIMA, 2006). Na FIG. 2.8 (BELTRÃO, 2011) estão ilustrados os principais precursores do SiC produzido por esta técnica e as suas respectivas composições químicas.

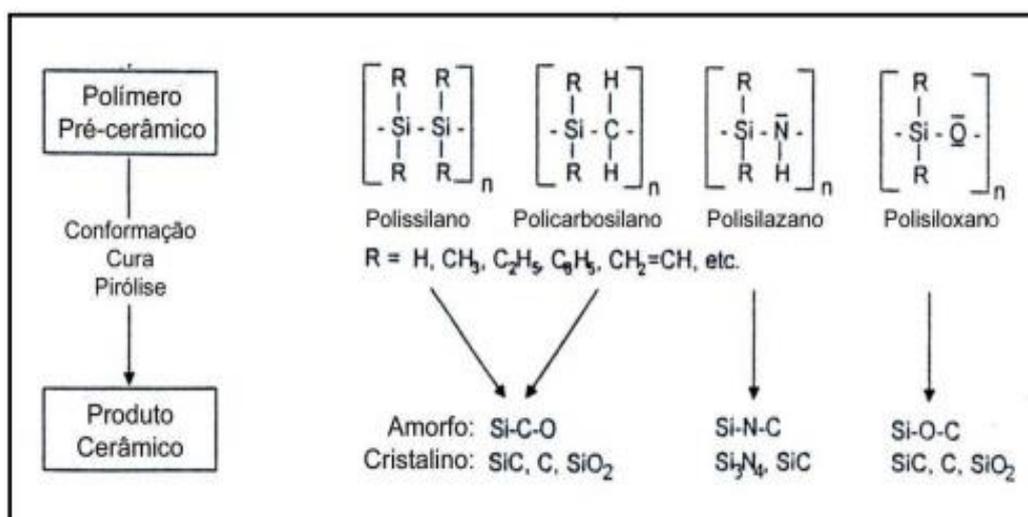


FIG. 2.8 Principais precursores do SiC via conversão polimérica (BELTRÃO, 2011).

Em relação a esta técnica, chama a atenção o fato de ser possível sintetizar materiais de diversas formas (possibilidade de obtenção de filmes e fibras) e associa-se a isto a utilização de baixas temperaturas, o que diminui o custo do processo (BELTRÃO, 2011).

2.4.3 REAÇÃO POR SINTERIZAÇÃO

Outro método para a produção de SiC é a reação por sinterização (RS), ou ligação por reação. Empregando RS é possível diminuir as temperaturas de processamento para a ordem de 1500°C. Isto porque o calor exotérmico liberado durante a reação por sinterização entre o silício e o carbono é utilizado para formar o SiC. O produto final possui uma estrutura densa, boa capacidade de forma, de baixo custo e de alta pureza.

O processo de RS é basicamente a infiltração de silício líquido para um pré-molde poroso que contém o carvão de silício e carbono. Uma reação *in situ* ocorre entre o silício e o carbono, que produz uma fase de SiC secundário, que, em seguida, é ligada às partículas de SiC originais. Em contrapartida, os poros residuais e os espaços não ocupados pelo carvão de silício são preenchidos com silicone líquido, que se tornam caminhos preferenciais para fratura. Além disso, as propriedades mecânicas (resistência, módulo de elasticidade, resistência à fratura) são menores que as dos carvões provenientes da sinterização, devido ao aumento da quantidade de fase residual de silício, especialmente a altas temperaturas (ASGHARZADEH e EHSANI, 2011). Na FIG. 2.9 (SILVA, 2011) está esquematizado o processamento por esta metodologia.

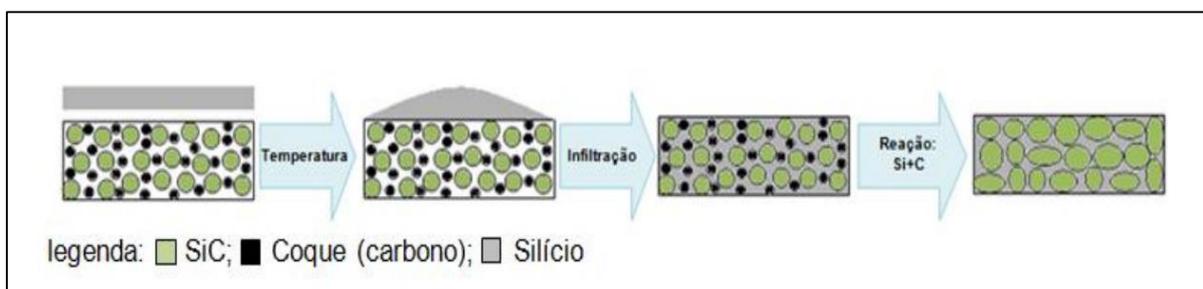


FIG. 2.9 Esquema do processamento de SiC via reação por sinterização (SILVA, 2011).

2.4.4 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é utilizada há milhares de anos para produção de peças cerâmicas, metálicas e compósitos metais-cerâmicos, e está consolidada como uma das principais técnicas para a fabricação de produtos a partir de pós (SILVA e ALVES JÚNIOR, 1998). De forma geral, pode ser definida como um processo natural ou não, físico e tratado termicamente, a fim de se formar um sólido único e coerente a partir de dois ou mais componentes. Neste processo, os parâmetros a serem controlados são: temperatura, tempo, atmosfera, pressão (no caso de prensagem a quente), porosidade, tamanho dos grãos, distribuição de fase, composição do compacto, distribuição e tamanho da partícula (GOMEZ et al., 2004).

Esses pós possuem elevada energia superficial livre e, por isso, são altamente reativos. Portanto, a força motriz deste processo é decorrente da diminuição desta energia superficial das partículas, junto com a diminuição da superfície total do sistema, que é responsável pela redução da porosidade do material, resultando em um corpo rígido e completamente ou parcialmente denso (SILVA e ALVES JÚNIOR, 1998; CHAIM et al., 2008).

A maneira pela qual o material é transportado para preencher os vazios durante o processo é o que determina o tipo de sinterização. Por conseguinte, a cinética de sinterização difere totalmente quando existe ou não um componente no estado líquido na estrutura. Por isso, divide-se grosseiramente o processo de sinterização em sinterização por fase sólida e por fase líquida e estas são discutidas nos itens 2.4.4.1 e 2.4.4.2.

Salienta-se que no processo de sinterização é procedida a utilização de aditivos, para facilitar a densificação do material e acelerar os mecanismos de sinterização. Para a produção de SiC os aditivos mais utilizados são os óxidos de manganês, alumínio e ítrio, em conjuntos ou separados; suas concentrações variam normalmente na faixa de 5 a 15% em peso (LIMA, 2006).

Os aditivos têm o objetivo de gerar um caminho de difusão atômica preferencial, pelo qual os átomos da maior concentração são mais facilmente transportados até a região de contato entre as partículas. Todavia, os aditivos podem reagir com o SiC, e até mesmo dificultar essa densificação (BRITO et al., 2007).

No caso do carbeta, o grande uso do composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ é justificado pelas formações de variadas estruturas químicas e três pontos eutéticos (1826°C , 1909°C e 1977°C). A FIG. 2.10 (CABRAL et al., 2012) mostra o diagrama de fases completo do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ e a FIG. 2.11 (LIMA, 2006) mostra a porção rica em Al_2O_3 , onde ocorre o eutético na menor temperatura (1826°C), que corresponde a 18,5% em mols ou 36,35% em peso de Y_2O_3 .

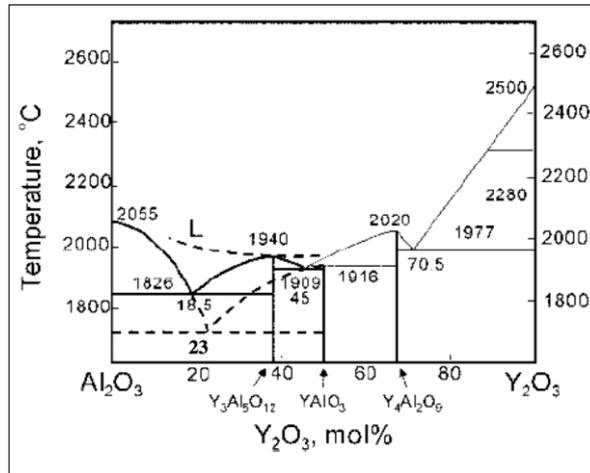


FIG. 2.10 Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (CABRAL et al., 2012).

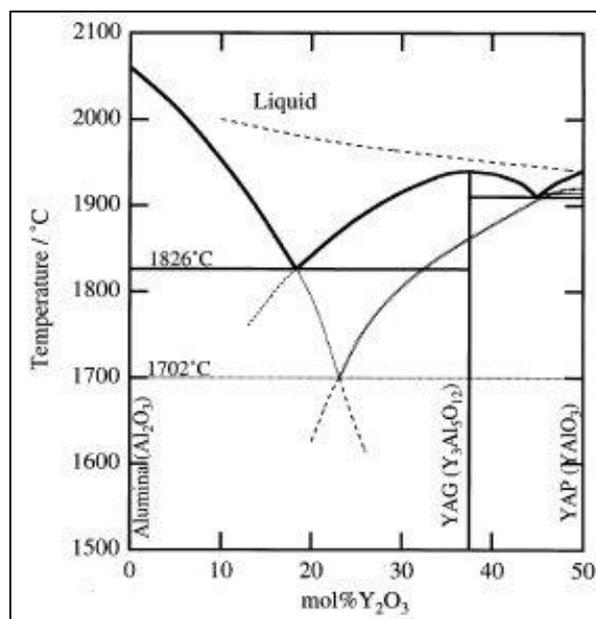


FIG. 2.11 Porção rica em Al_2O_3 (LIMA, 2006).

2.4.4.1 SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA

Na sinterização por fase sólida a densificação dos pós ocorre por meio da alteração da forma das partículas e está esquematizada na FIG. 2.12 (BARSOUM, 1997). O processo pode ser dividido em três estágios: no estágio inicial aumenta-se a aderência entre as partículas e promove-se o crescimento dos pescoços. O estágio intermediário é responsável pela maior diminuição da porosidade, pois os pescoços tornam-se grandes e os poros mudam de forma. No estágio final existem a migração dos contornos de grãos e a presença de poros isolados (BARSOUM, 1997).

Há outras maneiras de deslocamento, algumas até mais eficientes, porque envolvem transporte de partículas inteiras, como rotação de partículas e deslocamento, ou até mesmo o deslocamento de átomos individuais. Independentemente de quais são os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são obtidas basicamente pelo melhor empacotamento de matéria, que é facilitado pelo aumento da área superficial entre as partículas (BRITO et al., 2007). No SiC, sem o auxílio da pressão, a sinterização em estado sólido ocorre em temperaturas entre 2000 e 2200°C com tempos superiores a 60 min. (LIMA, 2006).

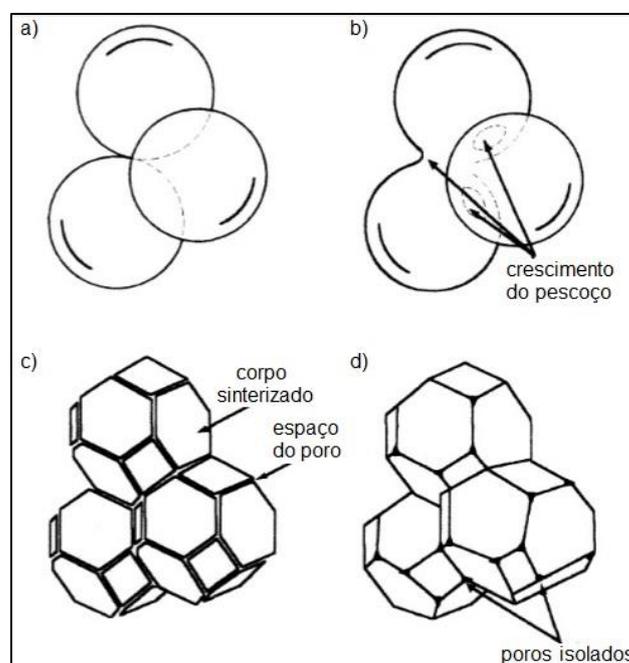


FIG. 2.12 Representação esquemática da sinterização por fase sólida: (a) contato tangencial entre as partículas; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; (d) estágio final (BARSOUM, 1997).

2.4.4.2 SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA

Na sinterização por fase líquida, o principal responsável pela sinterização é justamente a presença de um líquido, que pode ser causada pela fusão de um dos pós ou ser o resultado de uma reação entre dois ou mais componentes do sistema. A ocorrência deste líquido, é a principal diferença da sinterização por fase sólida, tendo papel fundamental na determinação dos mecanismos de sinterização. A FIG. 2.13 (GERMAN et al., 2009) ilustra a representação esquemática da sinterização por fase líquida

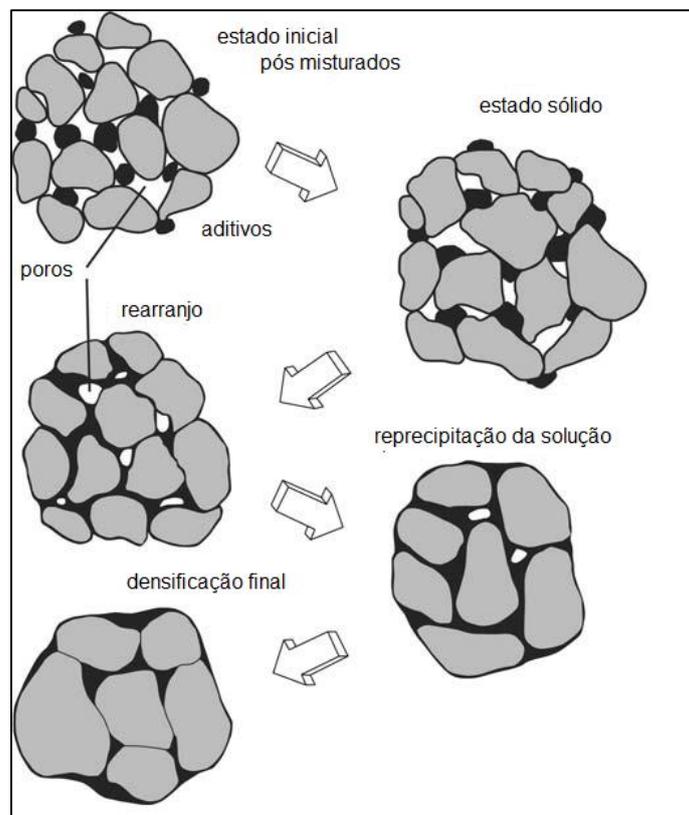


FIG. 2.13 Representação esquemática da sinterização por fase líquida (GERMAN et al., 2009).

Em relação à sinterização por fase sólida, pode-se dizer que esta metodologia é mais rápida, empacota melhor a estrutura e, além disso, permite utilizar temperaturas mais baixas, reduzindo custos. Sendo assim, é um modo extremamente interessante para consolidação de materiais com alto ponto de fusão e para a obtenção de materiais compósitos (BRITO et al., 2007). No caso do SiC, sem o auxílio da pressão,

com a presença de fase líquida a sinterização é realizada em temperaturas entre 1780 e 2000° C (LIMA, 2006).

2.4.4.3 PRENSAGEM A QUENTE E ISOSTÁTICA A QUENTE

Por meio da utilização de prensa a quente, dois fatores são responsáveis pela sinterização: temperatura e pressão. Enquanto a temperatura é responsável pelo aumento de transporte de material, a pressão atua como agente catalisador deste processo, por deformação plástica e deslizamento de partículas inteiras. Recomenda-se a utilização deste método quando se deseja sinterizar materiais com alto ponto de fusão, como as cerâmicas covalentes, ou ainda quando se quer melhorar a densificação do material, usualmente sinterizadas apenas por aquecimento. A sinterização sob pressão é também basicamente dividida em dois modos: a prensagem a quente (HP – *hot pressing*) e a prensagem isostática a quente (HIP - *hot isostatic pressing*) (BRITO et al., 2007).

Nesta técnica todo o sistema é exposto à temperatura e pressão, diferenciando-se em apenas quente quando a pressão é uniaxial, conforme ilustrada na FIG. 2.14 (SANTOS et al., 2003), e isostática quando a pressão é hidrostática. Possui como fator limitante a necessidade trabalhar em atmosfera inerte, que diminui a taxa de produção; às vezes é necessário fazer o processamento individual de cada amostra e as peças são limitadas na forma pela matriz (ALVES e SILVA, 1998).

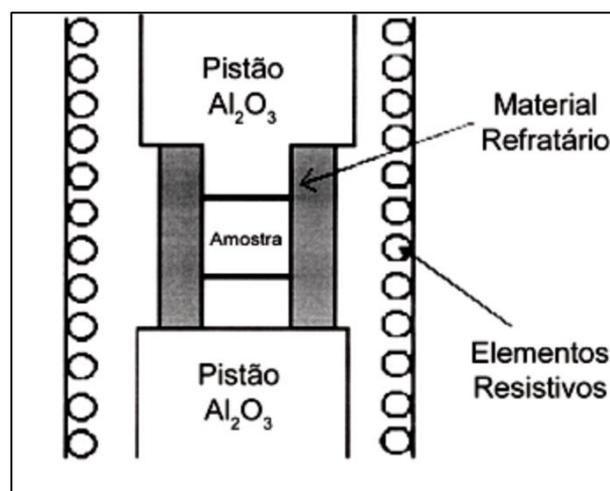


FIG. 2.14 Prensagem a quente (SANTOS et al., 2003).

2.4.4.4 SINTERIZAÇÃO EM FORNO RESISTIVO

A sinterização em forno resistivo tem como único responsável pela sinterização a temperatura. Normalmente, utilizam-se baixas taxas de aquecimento e resfriamento, devido à inércia térmica dos fornos. Em geral, é possível alterar a atmosfera de sinterização. Acresce o fato destes fornos permitirem o processamento de várias amostras de uma única vez, o que é muito interessante, pois garante uma homogeneização do processo (BRITO et al., 2007).

2.4.4.5 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO

A sinterização por plasma pulsado, também conhecido por SPS (“*Spark Plasma Sintering*”), é uma técnica relativamente nova para a sinterização de materiais cerâmicos. A configuração básica de um típico sistema SPS é demonstrada na FIG. 2.15 (AALUND, 2008).

Este processo permite a utilização de tempos menores de sinterização, o que é um ponto favorável na produção de compósitos cerâmicos com óxido de grafeno (devido à baixa estabilidade térmica do GO), além de produzir densificação com pequeno crescimento de grãos (GANGULY et al., 2011). Neste método, o pó é prensado e aquecido simultaneamente por pulsos elétricos alternados. Uma limitação desta técnica é que a forma do produto final é definida pelo molde de grafite onde o pó é depositado (ABREU e SKURY, 2015).

De forma geral, o processo é eficiente termicamente devido ao aquecimento direto do molde e do pó a ser sinterizado pela passagem de altas correntes. O processo de SPS oferece vantagens em relação aos demais processos de sinterização, tais como velocidade e reprodutibilidade (ABREU e SKURY, 2015). Para sinterizar o SIC por plasma pulsado são necessários alguns minutos, enquanto nos fornos resistivos a amostra deve permanecer por horas aquecendo e resfriando (MIRANZO, et al., 2013 e LIMA, 2006).

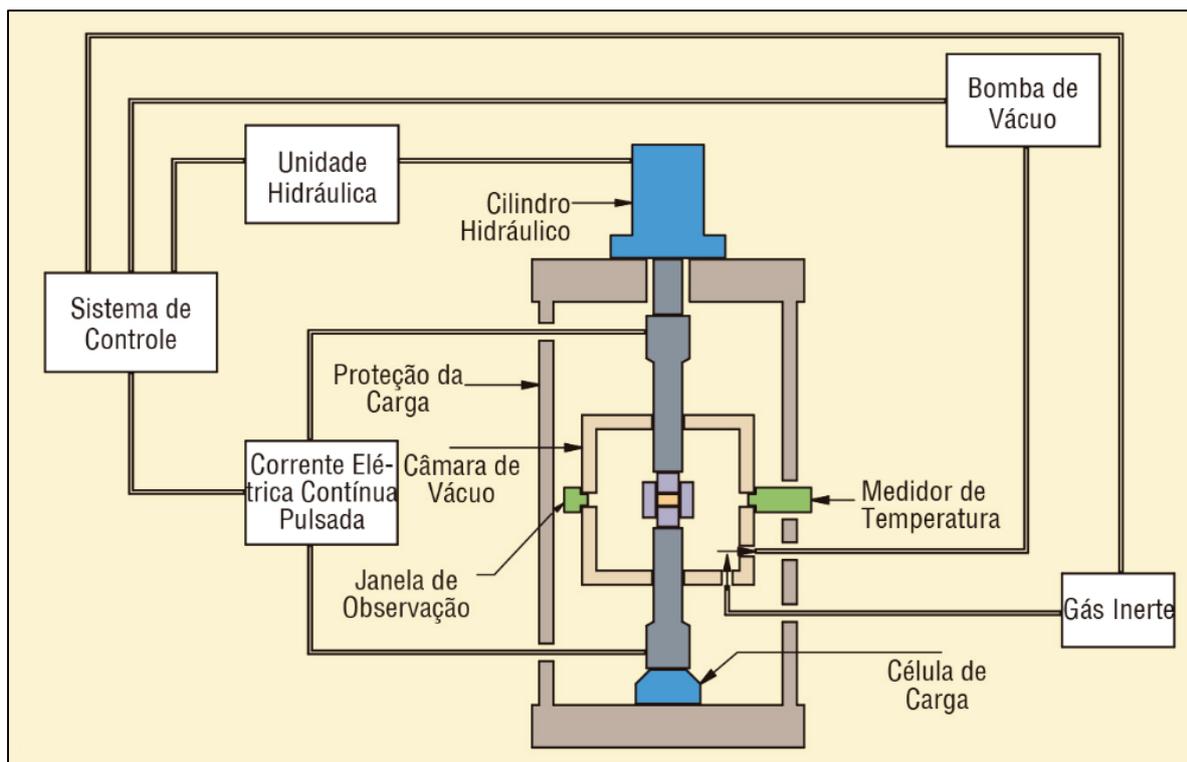


FIG. 2.15 Configuração de um SPS (AALUND, 2008).

2.5 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO GRAFENO

O grafeno é um alótropo do carbono e existem vários tipos de materiais formados apenas por carbono em todas as suas variedades cristalográficas, que sempre foram alvo de pesquisa básica e aplicada (VIJAYARAGHAVAN, 2013)

As variações alotrópicas tridimensionais – 3D (grafite e diamante) já são conhecidas e estudadas há muitos anos. Entretanto, nos anos 90 com a descoberta das variações zero-dimensionais – 0D (fulerenos) e unidimensionais – 1D (nanotubos), houve um crescimento considerável na pesquisa em materiais feitos apenas de carbono. Todavia, a variação bidimensional do carbono (grafeno) só foi isolada experimentalmente em 2004 pelos russos Novoselov e Geim, sendo publicada a descoberta do filme monocristalino de carbono (NOVOSELOV et al., 2004), que culminou com a premiação do Nobel de Física em 2010.

Sua estrutura possui uma forma planar em arranjo hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 e está representada na FIG. 2.16 (GEIM e MACDONALD, 2010). Neste alótropo o carbono estabelece três ligações, do tipo σ

com um ângulo de 120° , predominantemente covalentes, e uma do tipo π deslocalizada (GEIM e MACDONALD, 2007 e SOLDANO et al., 2010).

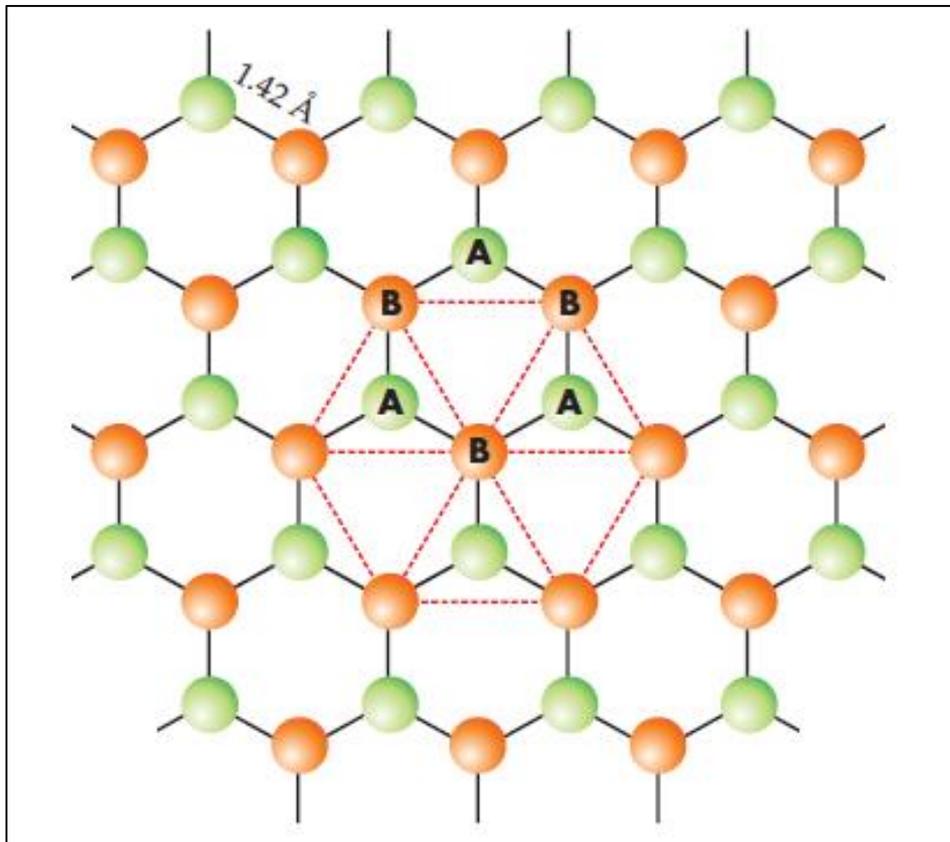


FIG. 2.16 Estrutura cristalina do grafeno (GEIM e MACDONALD, 2007).

O empilhamento de até dez camadas é considerado grafeno; contudo, suas características variam (BIANCO et al., 2013). A monocamada de grafeno tem módulo de elasticidade de aproximadamente 1000 GPa, condutividade elétrica de 10^4 S/cm (CARVALHO et al., 2010) e condutividade térmica da ordem de 5000 W/m/K (BALANDIN et al., 2008).

Estas excelentes propriedades do grafeno possibilitam seu uso em materiais compósitos, assim como em dispositivos eletrônicos, pelo fato de ser um filme estável e com espessura de ordem atômica. Todas essas propriedades possuem uma relação direta com a sua estrutura, que é base de alguns alótropos do carbono, conforme ilustrado na FIG. 2.17 (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

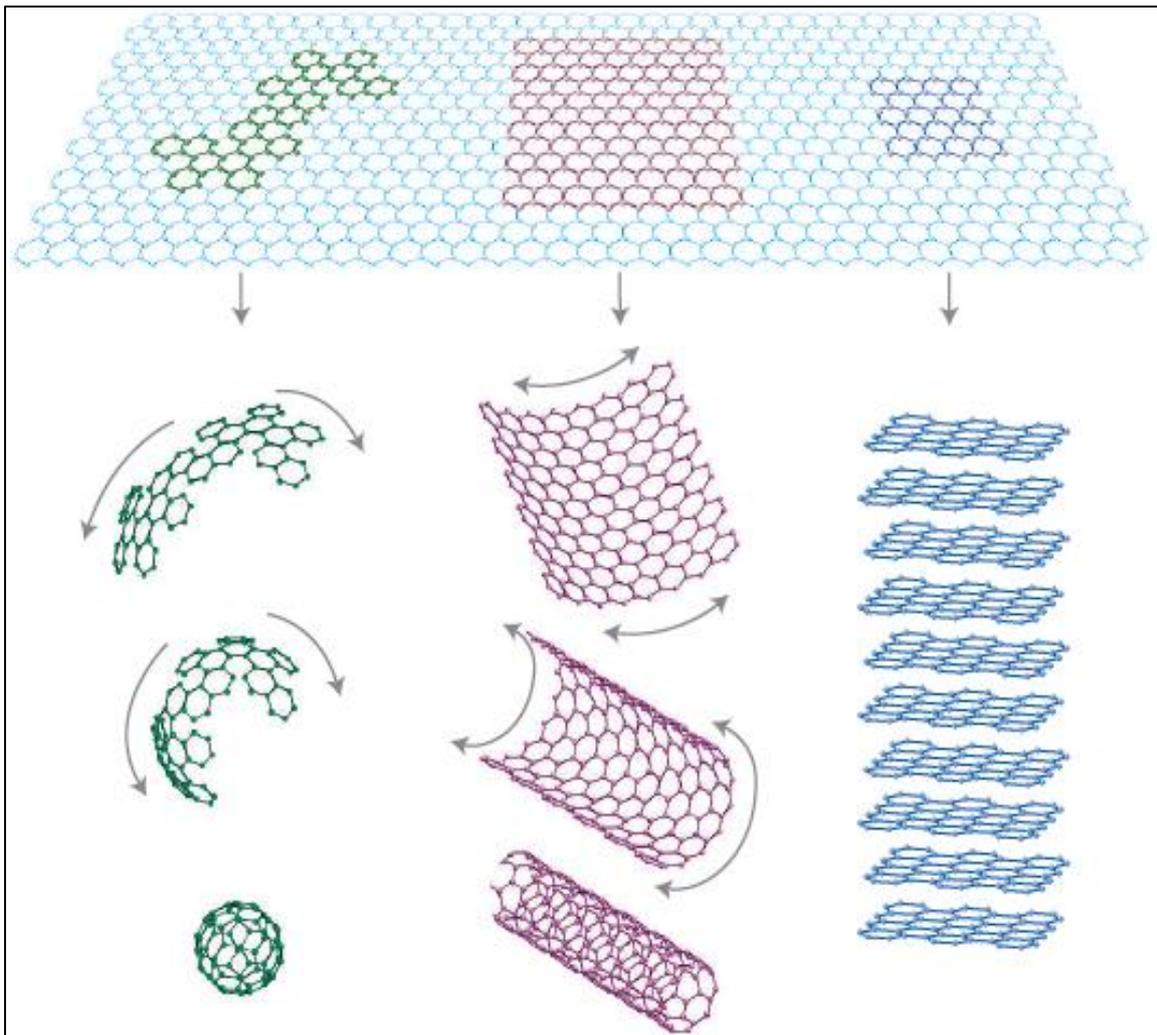


FIG. 2.17 Grafeno: unidade 2D de construção do fulereno (0D), nanotubo de carbono (1D) e grafite (3D) (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

A partir do grafeno é possível ter uma série de materiais derivados, como o óxido de grafeno, também conhecido como grafeno oxidado (*graphene oxide* – GO) e o óxido de grafeno reduzido (*reduced graphene oxide* – rGO), que são formas pseudo-bidimensionais do grafeno. A principal diferença do GO em relação ao grafeno puro é a presença de grupos epóxis e hidroxílicos acima, abaixo e nas arestas do plano. A estrutura do GO está representada na FIG. 2.18 (CONTRERAS e BRIONES, 2015). Nesta pesquisa optou-se pela incorporação de GO à matriz de material cerâmico SiC, pois sua produção em dispersão é realizada através de etapas químicas relativamente simples e com baixo custo (EIGLER et al., 2013 e ROURKE et al., 2011).

Em relação ao rGO há outras etapas de redução a partir do GO, que levam a uma diminuição da quantidade dos grupos funcionais (consequentemente O e H), mas que não alteram a disposição dos átomos de carbono no plano (PEI e CHENG, 2012).

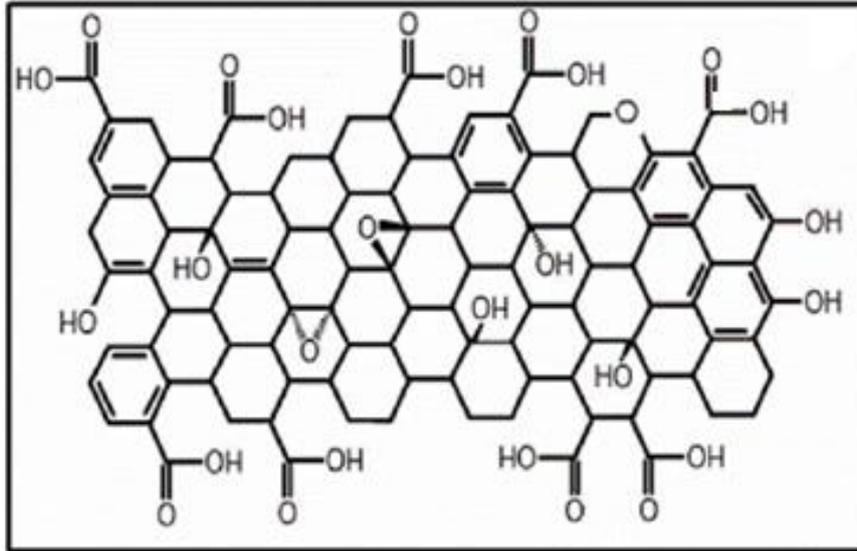


FIG. 2.18 Estrutura Cristalina do GO (CONTRERAS e BRIONES, 2015).

2.6 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO

Destacam-se na literatura (BONACCORSO et al., 2012) três metodologias para a obtenção de grafeno e óxido de grafeno: a esfoliação em fase líquida, que foi a adotada neste trabalho, pois é a que possui maior rendimento e o seu produto final é uma dispersão; a esfoliação mecânica, que possui um rendimento muito baixo; e a deposição química a vapor, que apresenta um maior custo comparado às outras técnicas.

2.6.1 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

A esfoliação em fase líquida produz o grafeno a partir de processo físico/químico que é subdividido em intercalação e expansão, com o objetivo de romper as forças de ligação de Van der Waals, a partir da inserção de compostos nos espaços entre as camadas. O material produzido possui muitos defeitos, devido a sua forma de grafeno

oxidado. Apesar disto, salienta-se neste método o alto rendimento, baixo custo, o fato de ser um processo químico relativamente simples e a facilidade de processar o produto final (KAMINSKA et al., 2012).

A literatura reporta a técnica de Hummers (HUMMERS e OFFEMAN, 1958) como um método confiável usado para gerar o óxido de grafite, por meio da adição de permanganato de potássio a uma solução de grafite, nitrato de sódio e ácido sulfúrico. Ele foi desenvolvido como um método mais seguro, rápido e eficaz de produzir óxido de grafite. Antes deste método, a produção desse material era lenta e perigosa, com risco de explosão, devido à utilização de ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico, que era chamado de método Staudenmeier (GAO, 2013).

Vários pesquisadores têm proposto modificações na rota original com o objetivo de produzir o GO a partir do óxido de grafite, sendo estas modificações denominadas, de forma geral, como métodos de Hummers modificados. Eigler et al. (2013) e Rourke et al. (2011) propuseram a utilização de etapas de lixiviação (lavagem), que promovem a esfoliação do óxido de grafite, que é responsável pela transformação esquematizada na FIG. 2.19 (GARG et al., 2014).

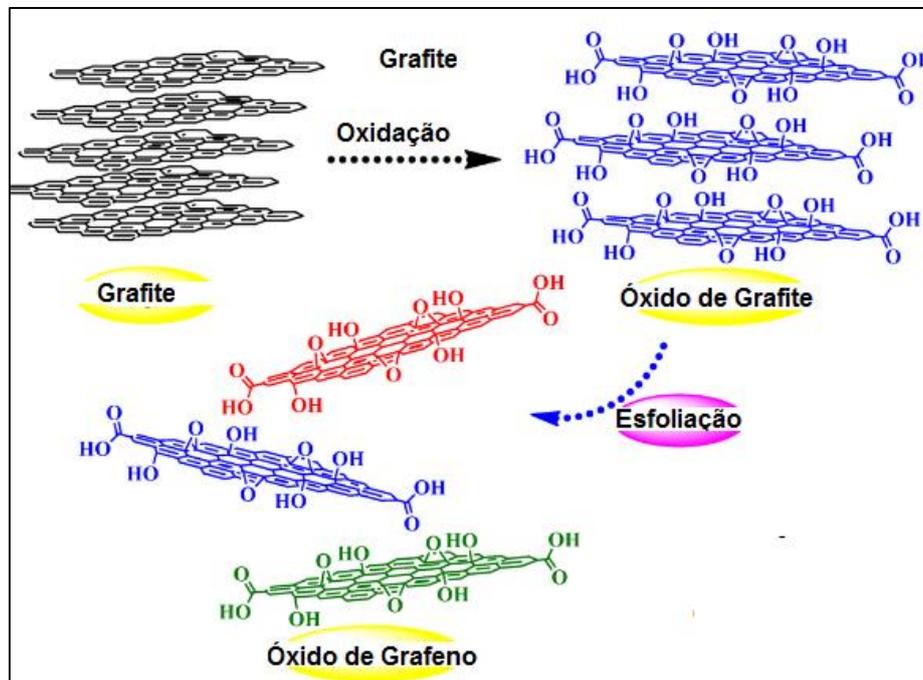


FIG. 2.19 Esquema geral da transformação do grafite em óxido de grafite e, após esfoliação, em óxido de grafeno (GARG et al., 2014).

2.6.2 ESFOLIAÇÃO MECÂNICA

A esfoliação mecânica é basicamente a retirada de camadas de um cristal de grafite e está representada FIG. 2.20 (SINGH et al., 2011). A energia de ligação entre as camadas de grafeno na estrutura grafítica é resultante das forças de Van der Waals, que são ligações secundárias consideradas fracas e que podem ser facilmente rompidas através de uma fita adesiva (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Nesta técnica o material pode ser depositado em qualquer substrato, após um processo de transferência, apesar do baixo rendimento, e possui como vantagem o fato do produto final possuir poucos defeitos, ser formado por monocamadas e apresentar baixo custo (ZHU et al., 2010).

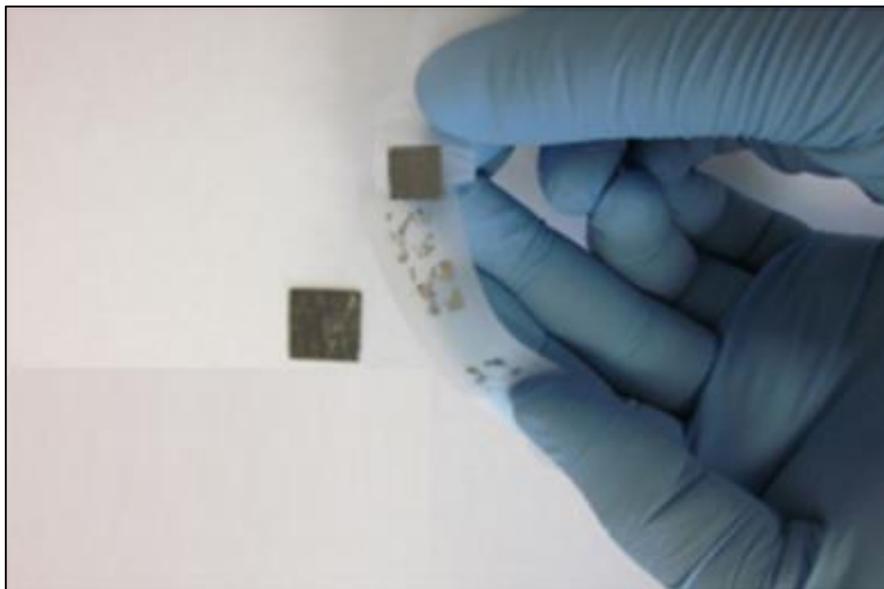


FIG. 2.20 Representação da esfoliação mecânica (SINGH et al., 2011).

2.6.3 DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR PARA O GRAFENO

A deposição química a vapor é conhecida desde os anos de 1970 e baseia-se na obtenção do grafeno diretamente sobre substratos sólidos, sendo usualmente utilizados substratos de cobre. Neste processo ocorre uma decomposição térmica do gás fonte de carbono (metano - CH_4) sobre o cobre e a deposição autolimitada de

grafeno, como representado esquematicamente na FIG 2.21 (BHAVIRIPUDI et al., 2010).

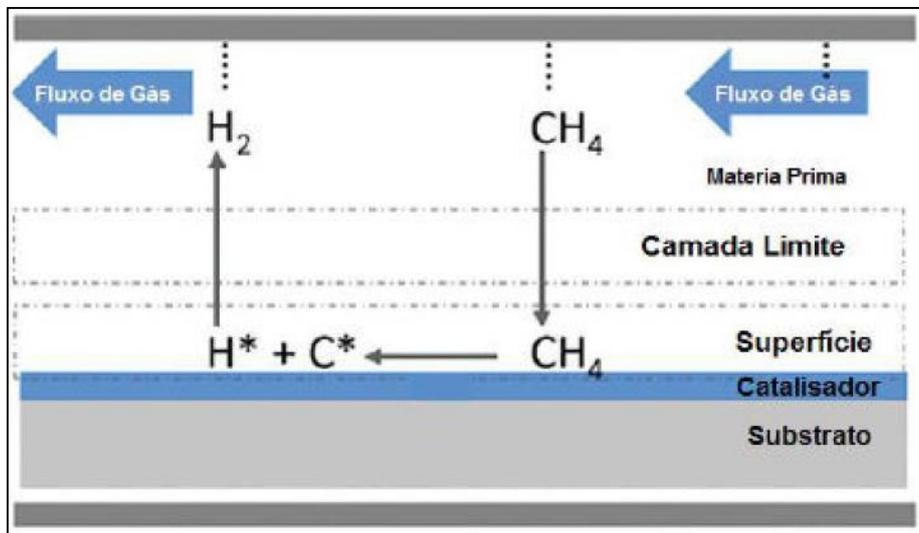


FIG. 2.21 Representação esquemática do funcionamento de CVD para o grafeno em substrato de Cu (BHAVIRIPUDI et al., 2010).

Através deste método é possível produzir grafeno de alta qualidade, isto é, com poucos defeitos estruturais. Todavia, não se consegue grande taxa de produção do material, e para aplicação é necessário isolá-lo, sendo necessária uma etapa de transferência do grafeno depositado sobre o substrato metálico para um substrato arbitrário; além disso, possui o maior custo de produção em relação às outras metodologias (BHAVIRIPUDI et al., 2010).

2.7 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO SiC/GO

A maior parte das pesquisas de compósitos de grafeno está concentrada em matrizes de polímeros, sendo comprovada a melhoria das propriedades mecânicas e elétricas em estudos que indicam a substituição da utilização de nanotubos de carbono por grafeno (KUIILLA et al., 2010). Existem outros grupos estudando a conjugação de grafenos a materiais metálicos (KUMAR e XAVIOR, 2014), devido ao seu alto modo de elasticidade, e a cerâmicos, com o objetivo de verificar um aumento de tenacidade (PORWAL et al., 2013).

Até o momento, foi encontrada apenas uma publicação do compósito em estudo, SiC/GO, que demonstra a possibilidade da sua síntese (MIRANZO et al., 2013). Estes autores verificaram que a incorporação de GO gerou um aumento do desempenho elétrico do SiC e sugerem a aplicação em sistemas eletromecânicos, mas não foram avaliadas as propriedades mecânicas do compósito, que são o foco desta dissertação.

Fényi et al. (2008), Walker et al. (2011) e Kvetková et al. (2012) analisaram a incorporação de grafeno em nitreto de silício, e verificaram um aumento da tenacidade à fratura, uma diminuição da dureza e constataram que as folhas de grafeno funcionaram como barreiras, evitando a propagação de trincas.

Liu et al. (2013) e Centeno et al. (2013) estudaram a utilização de grafeno em alumina e concluíram que a incorporação resultou em aumento da resistência à flexão, da tenacidade e da condutividade elétrica.

Shin e Hong (2014) estudaram a conjugação de grafeno em matriz cerâmica de zircônia estabilizada com ítria e concluíram que a introdução de grafeno aumentou a condutividade elétrica e a tenacidade à fratura; entretanto, uma ligeira diminuição da dureza foi observada.

Os autores supracitados realizaram a sinterização do compósito por plasma pulsado e verificaram que a matriz cerâmica foi capaz de preservar a integridade das folhas de grafeno/GO, apesar da utilização de altas temperaturas na sinterização destas cerâmicas covalentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O objetivo principal do trabalho foi produzir um compósito de carbeto de silício reforçado por óxido de grafeno. Optou-se pela utilização de GO em virtude da sua melhor taxa de produção e pelo fato de seu produto final ser uma dispersão. Devido à dificuldade de sinterizar o carbeto de silício, os aditivos alumina e ítria foram utilizados com o objetivo de otimizar a densificação do material.

3.1.1 CARBETO DE SILÍCIO

O carbeto de silício utilizado foi o β -SiC, da SkySpring Nanomaterials, Inc., com distribuição de tamanho de partícula d_{50} de 40 nm, densidade de 3,21 g/cm³ e com 99 % de pureza.

3.1.2 ALUMINA

O óxido de alumínio, alumina (Al₂O₃), utilizado foi o do tipo Calcinada CT 3000 LS SG da Almatris do Brasil Ltda., com d_{90} de 2 μ m, d_{50} de 0,5 μ m, densidade de 3,95g/cm³ e com 99,8% de pureza.

3.1.3 ÍTRIA

O óxido de ítrio, ítria (Y₂O₃), empregado foi do tipo REO da Alfa Aesar, com granulometria de 50 a 70 nm. O pó possui densidade de 5,01 g/cm³ e apresenta 99,995% de pureza.

3.1.4 GRAFITE

Foram utilizados flocos de grafite da Sigma-Aldrich 332461, com o tamanho das partículas de grafite abaixo 0,149 mm e com densidade de 1,90 g/cm³.

3.1.5 REAGENTES PARA A PRODUÇÃO DO GO

Foram utilizados como reagentes para produção de GO os seguintes materiais:

Nitrato de potássio (KNO₃), da Vetec do Tipo P.A. com 98% de pureza;

Ácido sulfúrico (H₂SO₄) da Vetec do Tipo P.A. com 95 a 99% de pureza;

O permanganato de potássio (KMnO₄) da J. Baker com 97% de pureza.

3.2 MORFOLOGIA DOS PÓS DE SiC, Al₂O₃, Y₂O₃ E GRAFITE

Os pós de carbeto de silício, alumina, ítria e grafite foram analisados como recebidos e caracterizados quanto a suas morfologias no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 250 FEG (FIG. 3.1), do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME.



FIG. 3.1 Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI, modelo Quanta 250 FEG.

Para observação no MEV, as amostras relativas aos pós foram preparadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME. Primeiramente, os pós de SiC, Al₂O₃ e Y₂O₃ foram pesados em balança eletrônica com precisão de 10⁻⁴g da Gehaka, modelo AG 200 (FIG. 3.2). Com base nas densidades informadas pelos fabricantes, foi misturada a devida quantidade, conforme Apêndice 1, de cada um dos pós com 50 ml de água deionizada, de modo que as soluções aquosas tivessem 0,1% em volume de cada pó.

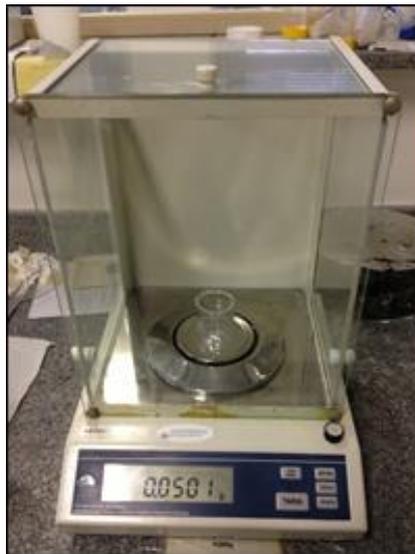


FIG. 3.2 Balança eletrônica com precisão de 10⁻⁴g.

Depois da diluição dos pós, cada uma dessas soluções foi colocada em agitador magnético Quimib, modelo Q261-12 (FIG. 3.3), por 10 minutos, com o objetivo de homogeneizar a mistura.



FIG. 3.3 Agitador Magnético Quimib, modelo Q261-12.

Uma gota de cada solução foi depositada com uma pipeta sobre os suportes de vidro, à temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram secas a 100°C para que a rápida evaporação da água minimizasse a aglomeração (REED, 1995). As amostras foram recobertas com um filme de platina durante 30 s, em evaporadora Balzers Union, modelo CED 030 Carbon Evaporator (FIG. 3.4).

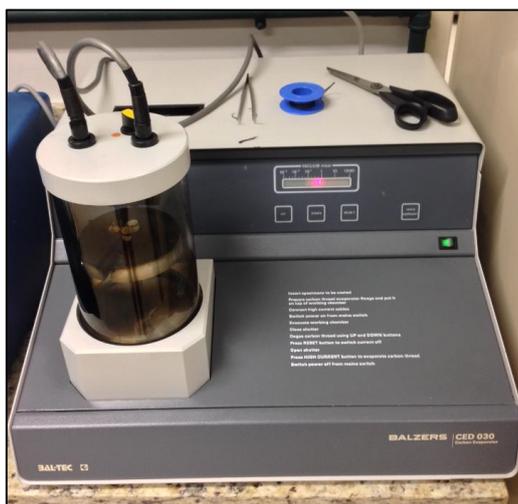


FIG. 3.4 Evaporadora Balzers Union, modelo CED 030.

O grafite foi observado como recebido, e, pelo fato de ser condutor, não foi necessária a preparação específica deste material.

3.3 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO GO

O GO foi sintetizado pelo método de Hummers modificado, sendo analisado no MEV e por espectrometrias Raman, de fotoelétrons excitados por raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS*) e infravermelho.

3.3.1 SINTETIZAÇÃO DO GO PELO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO

Na produção do GO foi utilizado como ponto de partida o trabalho de Rourke et al. (2011) para a definição das quantidades iniciais dos reagentes; os passos estão descritos nos itens 1 a 12 a seguir e foram feitas algumas pequenas modificações em relação ao trabalho supracitado.

1. Colocou-se o béquer de 2 L com agitador magnético dentro do balde com gelo (FIG. 3.5), não permitindo que caísse gelo dentro do béquer. O objetivo do gelo é manter uma baixa temperatura como medida de segurança, pois as reações são exotérmicas.
2. Colocaram-se dentro do béquer os seguintes materiais: 5 g de grafite, 4,5 g de nitrato de potássio (KNO_3) e 169 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.
3. A mistura foi mantida em agitação durante 10 minutos.
4. Foram adicionados 5 partes de 4,5 g de permanganato de potássio (KMnO_4) a cada 20 min.
5. Após a adição da última parte de KMnO_4 e mais 2 h de agitação a bacia com gelo foi retirada.



FIG. 3.5 Béquer envolvido com gelo e isolado do sistema.

6. A mistura foi agitada durante 24 h, até ficar tão espessa que tornou impossível a agitação magnética (FIG. 3.6).



FIG. 3.6 Solução após etapa de oxidação do grafite.

7. Posteriormente foram adicionados 550 mL de H_2SO_4 diluído a 5% lentamente por 1 h, utilizando o funil de separação, para diminuir a viscosidade e manter a agitação magnética, por mais 24h.
8. Foram adicionados 15 g de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30 vol. (30%) durante 2 h para parar a reação de oxidação do grafite (etapa de neutralização).
9. Posteriormente foram adicionados 250 mL de H_2SO_4 diluído a 3% e 250 mL de H_2O_2 diluído a 0,5%, mantendo a agitação por 12 h.
10. O volume da mistura foi colocado em tubos tipo Falcon de 50 mL (FIG. 3.7) e realizada a centrifugação a 5.000 rpm por 30 min; após isto, a parte sobrenadante foi descartada.



FIG. 3.7 Tubos tipo Falcon de 50 ml da centrífuga utilizada.

11. Foi adicionada à parte sedimentada uma solução composta de H_2SO_4 diluído a 3% e H_2O_2 a 0,5%, misturada com um bastão (baqueta) de vidro; em seguida foi realizada a centrifugação a 5.000 rpm por 30 min; após isto, a parte sobrenadante foi descartada. Este processo foi repetido 10 vezes.
12. A mistura foi lavada mais 5 vezes com água dionizada para neutralizar a mistura, ou seja, para o pH ficar em 7. Entre cada uma dessas lavagem foi realizada a centrifugação, o descarte do sobrenadante e a medição do pH com auxílio de uma fita de pH.

Foi utilizada a centrífuga Excelsa, modelo 206-BL, do Laboratório de Ligantes de Engenharia de Transporte do IME, conforme FIG. 3.8.



FIG. 3.8 Centrífuga do laboratório de ligantes do IME.

A solução coloidal (dispersão) final de GO é um gel viscoso de cor castanho-clara e pode ser observada na FIG. 3.9.



FIG. 3.9 Dispersão final de GO.

3.3.2 MORFOLOGIA DO GO

A solução coloidal final do GO foi seca em estufa por 12h a 80°C, a fim de evitar a degradação do material, para se calcular a concentração (mg/ml) de GO na dispersão. O material seco foi posteriormente analisado no MEV e por espectroscopias Raman, XPS e no infravermelho.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DO GO

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional, fotônica de alta resolução, que proporciona em segundos a informação química e estrutura de materiais ou compostos orgânicos e/ou inorgânicos. Uma das maiores vantagens desta técnica é ser não destrutiva e associa-se a isto, o fato de não ser necessário uma preparação da amostra ou alteração da superfície da mesma, apenas secagem da dispersão.

O equipamento utilizado foi o espectrômetro Raman do LAPEGE (Laboratório de Pesquisas Gemológicas) do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), modelo BWS415-785H – GemRam, fabricante BWTEK, ilustrado na FIG. 3.10, com o laser vermelho (785nm), faixa de varredura de 175 a 2600 cm^{-1} , 20% de intensidade e tempo de radiação de 65 segundos.



FIG. 3.10 Aparelho de Espectroscopia Raman.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA POR FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

A espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios X também é não destrutiva e a amostra precisa estar apenas seca. A técnica se baseia no efeito fotoelétrico, permite a detecção de quase todos os elementos químicos presentes numa superfície e oferece informações sobre as ligações químicas.

Esta técnica tem como desvantagem o fato de não identificar materiais com o número atômico igual ou menor que dois; portanto, o hidrogênio ($Z=1$) e o hélio ($Z=2$)

não são detectados por esta técnica, o que não tem implicação neste trabalho, tendo em vista que o objetivo é identificar as energias de ligação entre carbono-carbono e carbono-oxigênio, indicando a concentração de C carbono ($Z=6$) e oxigênio ($Z=8$).

O ensaio foi realizado no CBPF em um sistema SPECS 100 operando com dupla radiação $Al-K\alpha$ (energia fóton = 1486,6 eV) e detector 2-DLine na superfície (FIG. 3.11). O espectro XPS foi obtido em um ângulo de 55° de decolagem (ângulo entre a superfície da amostra normal e o eixo da lente analisador XPS). Os picos de alta resolução foram analisados pelos picos integradas por meio do software CASA-XPS.



FIG. 3.11 Aparelho de Espectroscopia XPS.

3.3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica não destrutiva e muito útil na caracterização de substâncias, por meio da medição do comprimento de onda e da intensidade da absorção de luz infravermelha das amostras, fornecendo dados sobre a identidade e constituição estrutural de um composto.

Foi utilizado o espectrômetro Perkin Emer 580B de duplo feixe (FIG. 3.12), do LAPEGE no CETEM à temperatura ambiente e a varredura foi realizada em modo de transmitância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

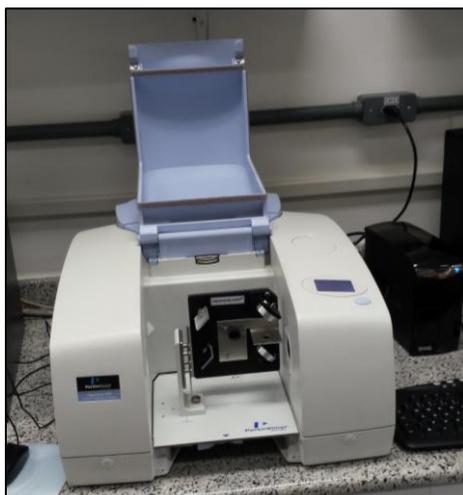


FIG. 3.12 Aparelho de Espectroscopia Infravermelho.

3.4 PROCESSAMENTO DO SiC E DO COMPÓSITO

As propriedades de um produto dependem das matérias primas utilizadas e no caso dos cerâmicos se inclui o método empregado no processamento do corpo a verde, do tipo e das condições de sinterização.

Como o carbeto de silício é altamente covalente, possui sinterabilidade inerentemente baixa, decorrente da alta energia da ligação atômica. Uma das maneiras mais eficientes de se aumentar a sinterabilidade é a utilização de partículas com pequeno tamanho, cujos efeitos têm forte influência sobre as demais etapas do processamento e nas propriedades finais do material.

Desta forma, foram utilizados pós nanométricos e a sinterização com presença de fase líquida, com o uso dos aditivos de alumina e ítria, que são os mais usados (LIMA, 2006), e foi estudada a sua interação com o GO.

3.4.1 PRENSAGEM PARA CURVAS DE COMPACTAÇÃO DO SiC

As prensagens para as curvas de compactação e dos corpos verdes foram realizadas no Laboratório de Preparação de Amostras do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisa Físicas). Foi utilizada uma prensa Shimadzu de 12 toneladas (t) e com precisão de 0,05 t.

Para a primeira tentativa de sinterização do SiC em forno resistivo, foi realizada uma série de prensagens utilizando uma matriz cilíndrica com 15,10 mm de diâmetro. Foram separadas nove amostras de pó de SiC puro (conforme as especificações do fabricante), cada uma com 1,30 g, pesadas em balança com precisão de 10^{-4} g da marca Sartorius, modelo CP 2245. Uma carga diferente foi aplicada a cada um dos pós durante 2 min, estas cargas variaram de 0,4 a 2 t, com intervalos de 0,2 t.

Os corpos foram retirados da matriz, e tiveram suas alturas e diâmetros medidos com paquímetro da marca Mitutoyo, com precisão de 0,05 mm. Suas massas foram medidas novamente e foram calculadas suas densidades utilizando as massas e volumes após a prensagem. Assim, pode-se construir uma tabela com os valores encontrados

Esta primeira prensagem teve como objetivo obter uma curva de compactação, para definir o valor de carga utilizado para produção dos corpos verdes cilíndricos.

3.4.2 PRENSAGEM DOS CORPOS VERDES DO SiC

Antes da sinterização em forno resistivo é feita a prensagem do corpo verde. Essa etapa consiste na compactação inicial do pó antes de sinterizá-lo. Ocorre em três fases, preenchimento da matriz, pré-compactação, e a compactação de fato, ilustrado na FIG. 3.13 (<http://global.kyocera.com/fcworld/first/process04.html>).

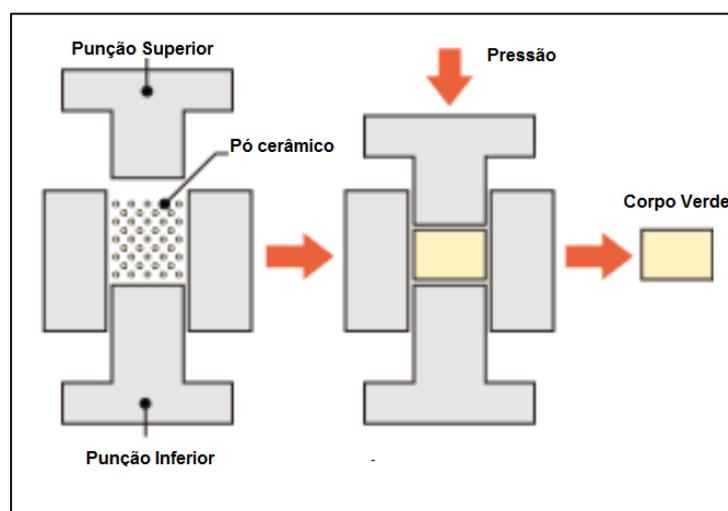


FIG. 3.13 Fases da prensagem do corpo verde
(<http://global.kyocera.com/fcworld/first/process04.html>).

Para esta etapa foram preparadas quatro amostras de duas misturas. A mistura A foi produzida com 100 % de SiC e a mistura B, com 95% (p/p) de SiC e 5% (p/p) de aditivos, conforme sugerido por Lima (2006) como sendo a melhor condição de concentração dos respectivos aditivos. Os mesmos foram usados na relação do eutético de menor temperatura (1826°C), como indicado na FIG. 2.11.

A mistura B foi preparada em um moinho Marconi, modelo MA 500 (FIG. 3.14), em jarra de alumina, sem corpos moedores e sem solvente por duas horas, com o objetivo de homogeneizar os pós.



FIG. 3.14 Moinho de bolas Marconi, modelo MA 500.

3.4.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE A VERDE DO SiC

A densidade a verde foi calculada por meio da densidade geométrica, pela razão massa/volume em função das quantidades e das densidades dos pós em cada amostra do SiC.

3.4.4 SINTERIZAÇÃO EM FORNO RESISTIVO DO SiC

A sinterização em forno resistivo é a mais utilizada em escala industrial e em pesquisas de laboratório, porque é a mais simples (o único fator responsável pela sinterização é a temperatura) e permite o processamento de várias amostras por vez.

Todavia, as amostras produzidas em forno resistivo sem o auxílio de pressão não sinterizaram, portanto, foi utilizada a rota de sinterização por plasma pulsado.

3.4.5 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO DO SiC E DO COMPÓSITO

Devido ao insucesso na sinterização sem o auxílio de pressão, foi buscado um novo método de sinterização, que permite que o pó de cerâmica seja densificado com o auxílio de pressão em tempos menores que os usuais.

Os pós foram preparados no Laboratório de Cerâmicos do IME. Inicialmente foi refeita a homogeneização dos pós em agitador mecânico (Fisaton), adaptado com um bastão de vidro, com o auxílio de éter etílico, tipo P.A., para as duas misturas iniciais (A e B), na razão de 1 g dos pós/ 1 ml de éter. Em seguida, foram preparadas mais duas misturas, denominadas de misturas A1 e B1. Estas foram obtidas pela adição de 4% em volume do óxido de grafeno e depois foram secas em estufa (Elka) a 80°C por 4 dias. Após a secagem, os pós foram peneirados em um agitador para lavar areias finas marca GF, modelo TWB (FIG. 3.15), no nível máximo de agitação (25 Hz) em uma peneira de 0,325 mm durante 15 min.



FIG. 3.15 Agitador para lavar areias marca GF, modelo TWB.

A concentração de GO e a temperatura de sinterização da SPS foram retiradas da literatura, conforme gráfico da FIG. 3.16 (MIRANZO et al., 2013).

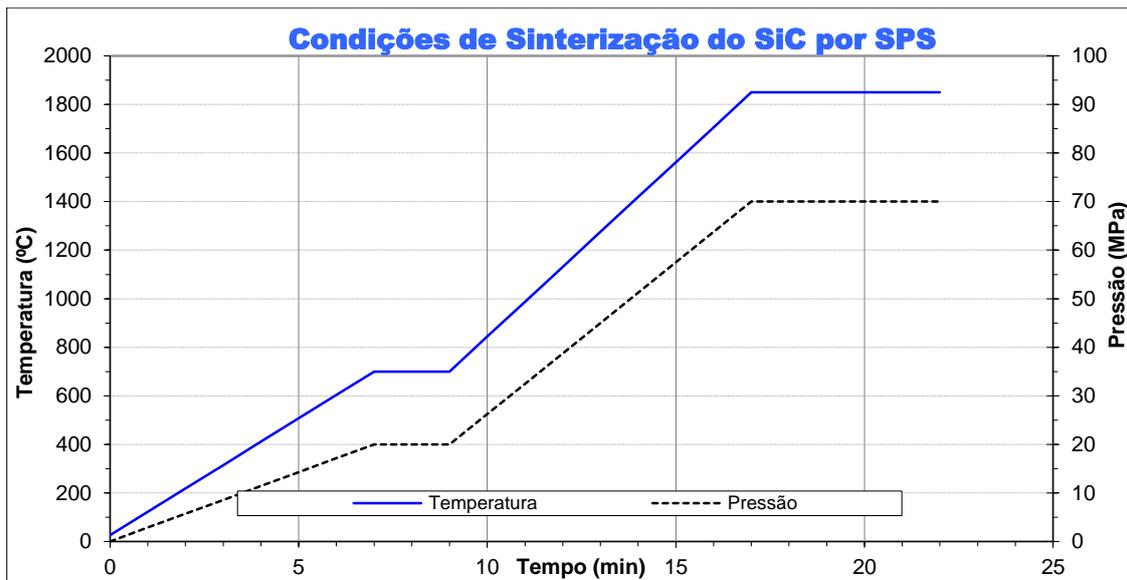


FIG. 3.16 Gráfico com as condições de sinterização adotadas na técnica SPS.

O equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado (SPS) utilizado foi o “DR. SINTER LAB Jr.”, modelo SPS 211 LX do LAMAV (Laboratório de Materiais Avançados) da UENF (Universidade Estadual do Norte Fluminense) conforme FIG. 3.17.



FIG. 3.17 Equipamento de SPS modelo SPS 211 LX.

3.5 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO SiC E DO COMPÓSITO

3.5.1 DENSIDADE

A determinação das densidades foi realizada nos materiais sinterizados, no Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM) pelo método de Arquimedes, que consta na NBR 6220, da ABNT (1990). Antes de iniciar o processo, as 12 amostras (sendo 3 de cada mistura) foram fervidas por aproximadamente 1 h e depois foram medidos os pesos imerso, úmido e seco.

A densidade aparente é obtida pela EQ. 3.1:

$$D = Ps/(Pu-PI) \quad (3.1)$$

onde:

D = Densidade

Ps = peso seco

Pu = peso úmido

Pi = peso imerso

Foi utilizado a balança de Jolly para o cálculo da densidade (FIG. 3.18).



FIG. 3.18 Balança de Jolly.

3.5.2 DUREZA VICKERS

Para a realização do ensaio de dureza as amostras foram preparadas no LAMAV da UENF, tendo como base a norma ASTM C 1327-03, que disponibiliza o método para a obtenção de dureza vickers de cerâmicas avançadas. A preparação ceramográfica é alvo de estudos e normalmente envolve uso de técnicas de lixamento, polimento e ataques químicos (SILVA et al., 2006). Nesta pesquisa foi utilizada a metodologia desenvolvida no LAMAV com uso de politriz da Arotec, Aropol 2V.

Inicialmente duas amostras sinterizadas, de cada uma das misturas (A, B, A1 e B1), foram embutidas a quente em baquelite (200° C), no equipamento da Termopress 2, da Panambra, durante sete minutos. Em seguida, foram lixadas por uma hora com prato diamantado de 40 μm (Arotec), e depois as amostras foram polidas com lixas KP10 da Allied com 15, 9, 6, 3 e 1 μm , respectivamente, durante sete minutos. Entre cada polimento as amostras foram colocadas em ultrassom (Elmasonic) por sete minutos para a remoção de qualquer impureza da própria pasta diamantada. As amostras embutidas, lixadas e polidas estão na FIG. 3.19.



FIG. 3.19 Amostras embutidas com baquelite para ensaio de dureza.

O ensaio de dureza foi realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos do IME. O microdurômetro utilizado foi o modelo MICROMET 2003 BUEHLER (FIG. 3.20), com carga de indentação máxima de 1,00 kgf e com tempo de aplicação de 30 s. As durezas foram medidas por meio das diagonais formadas pelo indentador piramidal

de base quadrada. Foram realizadas de duas a três medidas em duas amostras de cada mistura.



FIG. 3.20 Microdurômetro MICROMET 2003 BUEHLER.

3.5.3 TENACIDADE À FRATURA

A tenacidade à fratura pode ser definida como a capacidade que um determinado material possui de absorver energia em sua deformação, seja ela elástica e/ ou plástica, antes de atingir o estado limite último de deformação (ruptura).

O método proposto para o cálculo da tenacidade a fratura (K_{Ic}) foi a equação de Evans e Charles (EQs. 3.2 e 3.3), pelo fato desta abordagem já ter sido utilizada em outros compósitos de grafeno em matrizes cerâmicas (WALKER et al., 2011).

O método IF (*“indentation fracture”* – fratura por indentação) necessita apenas uma pequena área polida, a partir da qual várias medidas podem ser realizadas, em contrapartida outras metodologias, como: SENB (*“single edge notched beam”* – viga entalhada em um único lado), CNB (*“chevron notched beam”* – viga entalhada Chevron) e SEVNB (*“single edge v-notched beam”* – viga entalhada em V em um único lado) que necessitam de um procedimento experimental difícil e de pelo menos dez amostras (LIMA, 2006).

$$K_{Ic} = 0,16 * (c/a)^{-1,5} * H * a^{0,5} \quad (3.2)$$

$$H = 1,8 * P/a^2 \quad (3.3)$$

onde:

K_{Ic} = tenacidade a fratura ($MPa.m^{0,5}$);

H = dureza Vickers (MPa);

P = carga utilizada no teste de dureza Vickers (MPa);

a = metade da diagonal média obtida pelo indentedor (FIG. 3.21);

c = a + média aritmética das trincas (FIG. 3.21).

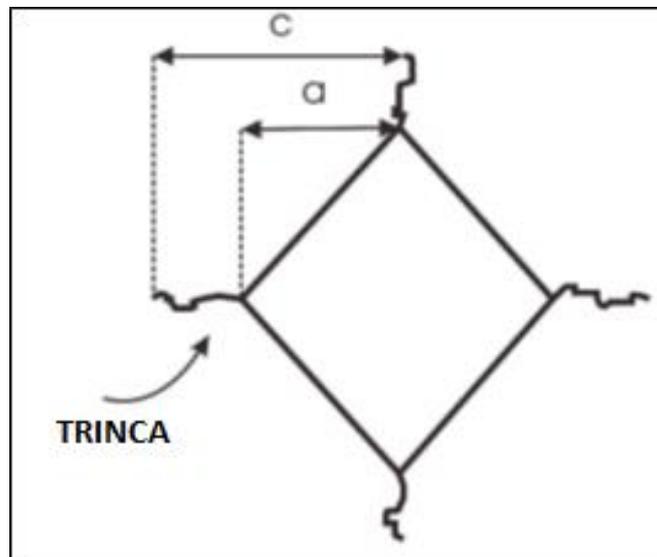


FIG. 3.21 Ilustração das trincas após a indentação.

3.5.4 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

Nas amostras que continham GO não se formaram trincas com a carga máxima de indentação (1,0 kg), impossibilitando o cálculo da tenacidade. Portanto, foram realizadas clivagem por esforço mecânico nos materiais sinterizados. Foram analisadas as superfícies de uma amostra de cada mistura. O equipamento utilizado foi o MEV JEOL, modelo 5800LV, com acessórios para espectroscopia de energia dispersiva (EDS) 688A-1SSS, da NORAN, disponível no Laboratório de Microscopia

Eletrônica do IME (FIG. 3.22). A análise EDS permite a determinação semi-quantitativa de composição dos elementos químicos presentes na amostra.



FIG. 3.22 Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo 5800LV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ASPECTOS GERAIS

Este capítulo possui a mesma ordem dos métodos experimentais descritos no capítulo 3.

4.2 RESULTADOS

4.2.1 MORFOLOGIA DOS PÓS DE SiC, Al₂O₃, Y₂O₃ E GRAFITE

As FIGs. 4.1 a 4.4 mostram as micrografias obtidas em MEV dos pós de SiC Al₂O₃, Y₂O₃ e grafite, respectivamente.

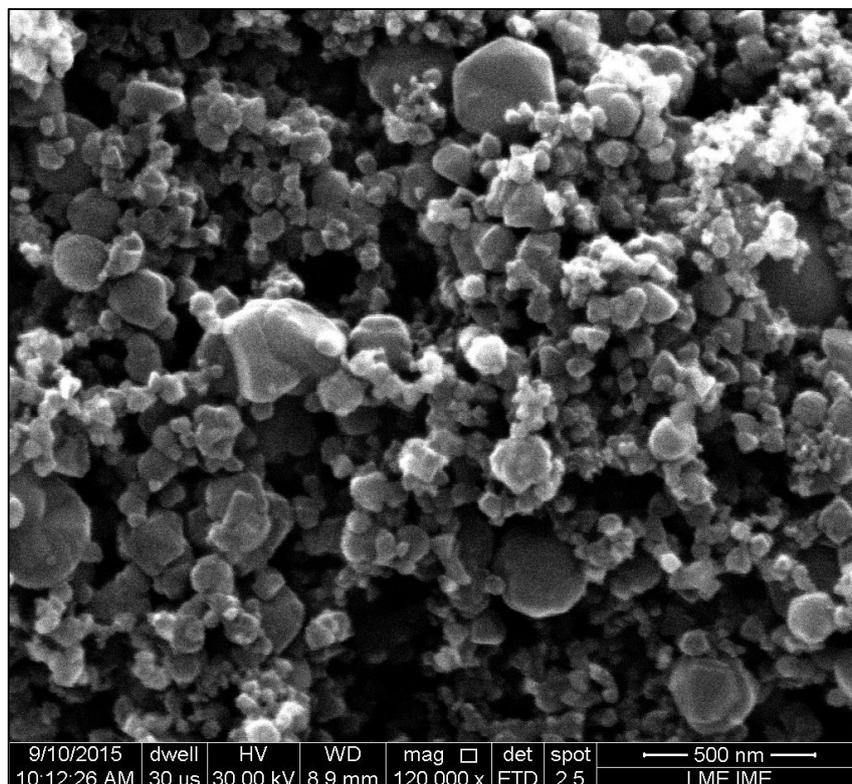


FIG. 4.1 SiC com aumento de 120 000 vezes no MEV.

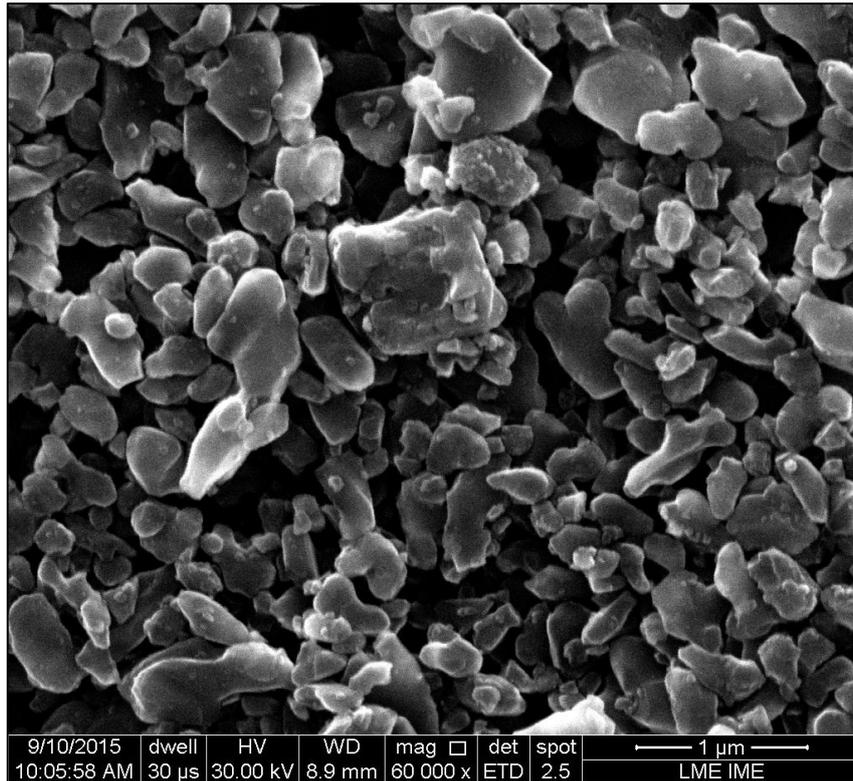


FIG. 4.2 Alumina com aumento de 60 000 vezes no MEV.

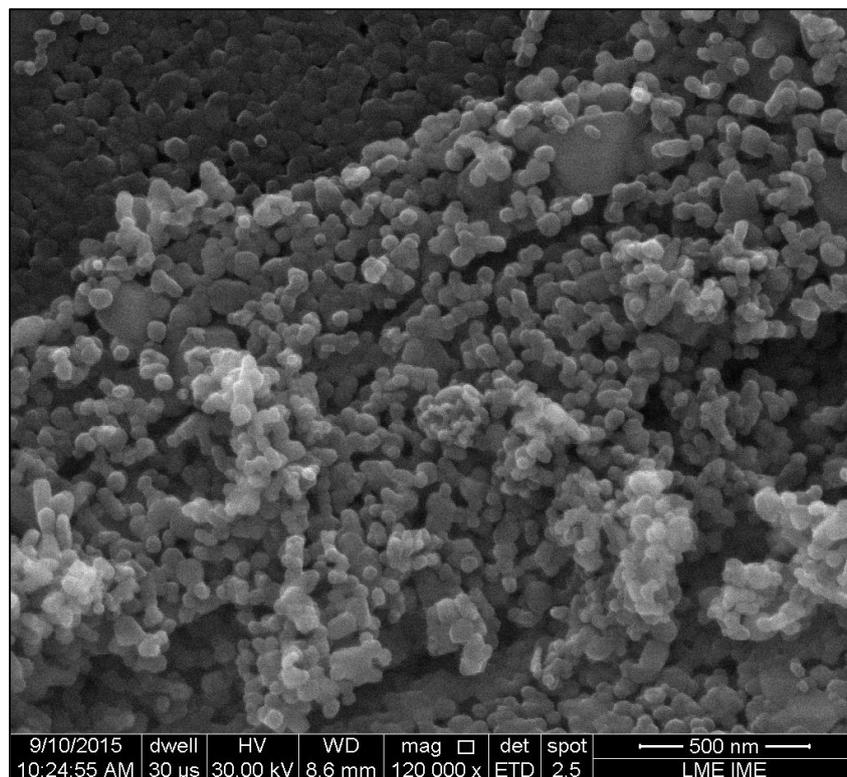


FIG. 4.3 Ítria com aumento de 120 000 vezes no MEV.

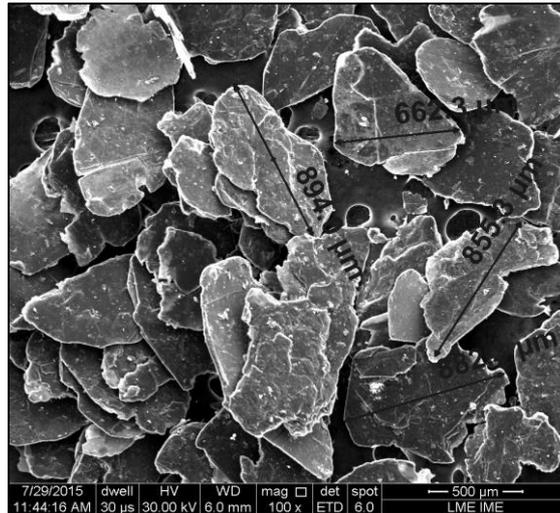


FIG. 4.4 Flocos de grafite com aumento de 100 vezes no MEV.

O objetivo das micrografias dos pós é visualizar a forma das partículas. Entretanto, observa-se que a dispersão realizada não foi eficaz para a sua análise individualmente, somente de aglomerados.

4.2.2 MORFOLOGIA DO GO

Na FIG. 4.5 (a) pode ser observada a amostra de GO produzido nesta pesquisa. Na FIG. 4.5 (b) (GOMES et al., 2015) é apresentada a amostra de GO sintetizada por Gomes e colaboradores.

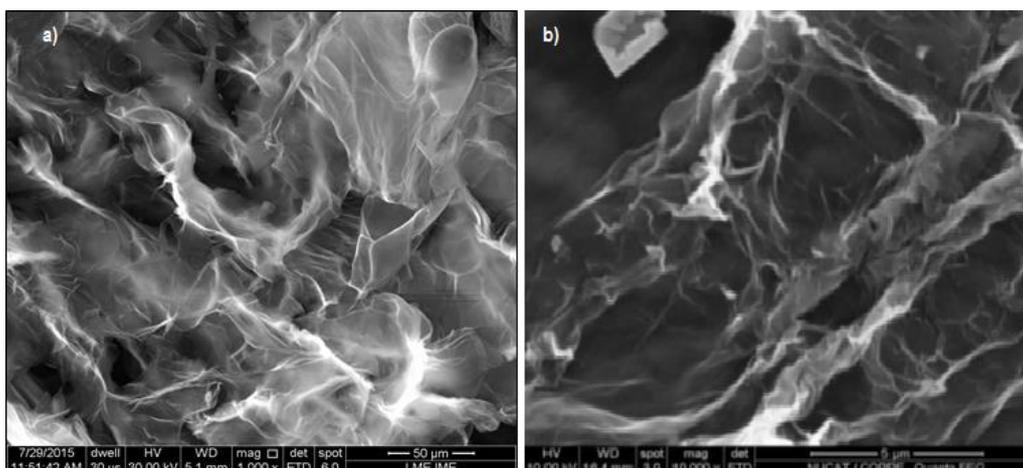


FIG. 4.5 (a) GO produzido neste trabalho, com aumento de 1.000 vezes; (b) GO produzido por Gomes et al., com aumento de 10.000 vezes (GOMES et al., 2015).

Segundo GOMES et al. (2015) os aspectos semelhantes aos de folhas de papel amassados com rugas e dobras na superfície que se observam nas FIGs. 4.5 ocorrem devido às interações entre grupos funcionais oxigenados.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DO GO

Na FIG. 4.6 é mostrado o espectro Raman da amostra de GO, após a secagem. Foram identificadas as bandas G (1586 cm^{-1}) e D (1309 cm^{-1}), sendo respectivamente relacionadas à hibridização sp^2 e aos tamanhos dos domínios sp^2 . A banda D está ligada a defeitos da estrutura devido à inserção de oxigênio, o que comprova a oxidação das folhas de grafeno. A banda G está associada a todos os materiais carbonosos (FERRARI e BASKO, 2013).

Conforme pode ser observado na FIG 4.6 a razão de intensidades I_D/I_G é maior que 1 ($\sim 1,34$), o que está relacionado à redução do GO, conforme Pei e Cheng (2011). Este resultado pode ser explicado pela intensidade aplicada do laser e do tempo de exposição em que a amostra ficou durante a análise, bem como por uma possível redução provocada pelo fato de a etapa de secagem ter sido realizada a 80°C por 12h, conforme item 3.3.2.

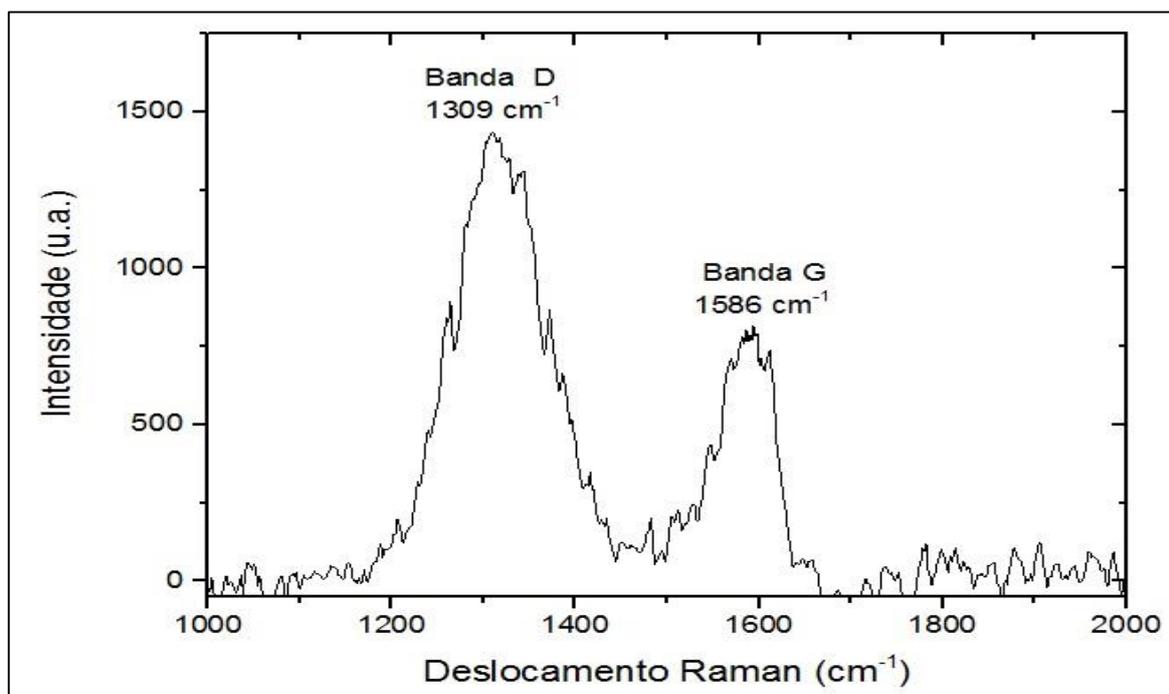


FIG. 4.6 Espectro Raman do GO.

4.2.4 ESPECTROSCOPIA POR FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

O objetivo da realização do XPS é identificar as energias de ligação entre carbono-carbono e carbono-oxigênio, indicando as concentrações de carbono e oxigênio. Então, para efeito de comparação foi realizada a análise no pó de grafite inicial e no óxido de grafeno sintetizado e seco. Os valores encontrados para as energias de ligação de carbono C1s (284,55 eV e 286,85 eV) do GO sintetizado são intermediários entre os valores observados na literatura (PEI e CHENG, 2012 e TAO et al., 2012) para o GO e o rGO, o que indica que o óxido de grafeno foi sintetizado; entretanto, sofreu uma ligeira redução, o que pode ser explicado pela secagem ter sido realizada a 80°C por 12h, conforme item 3.3.2.

O primeiro pico (284,55 eV) da FIG. 4.7 está associado à ligação entre carbonos (C-C), e é comum ao espectro do grafite e do GO. Na curva referente ao GO, pode ser observado um segundo pico com energia de ligação de 286,85 eV, que está associado à ligação entre carbono e oxigênio (C-O), o que indica a oxidação do grafeno (PEI e CHENG, 2012). A maior intensidade do segundo pico, na curva relativa ao GO indica a presença de muitos grupos oxigenados, ou seja, defeitos estruturais no GO produzido, conforme detalhado no item 2.5.

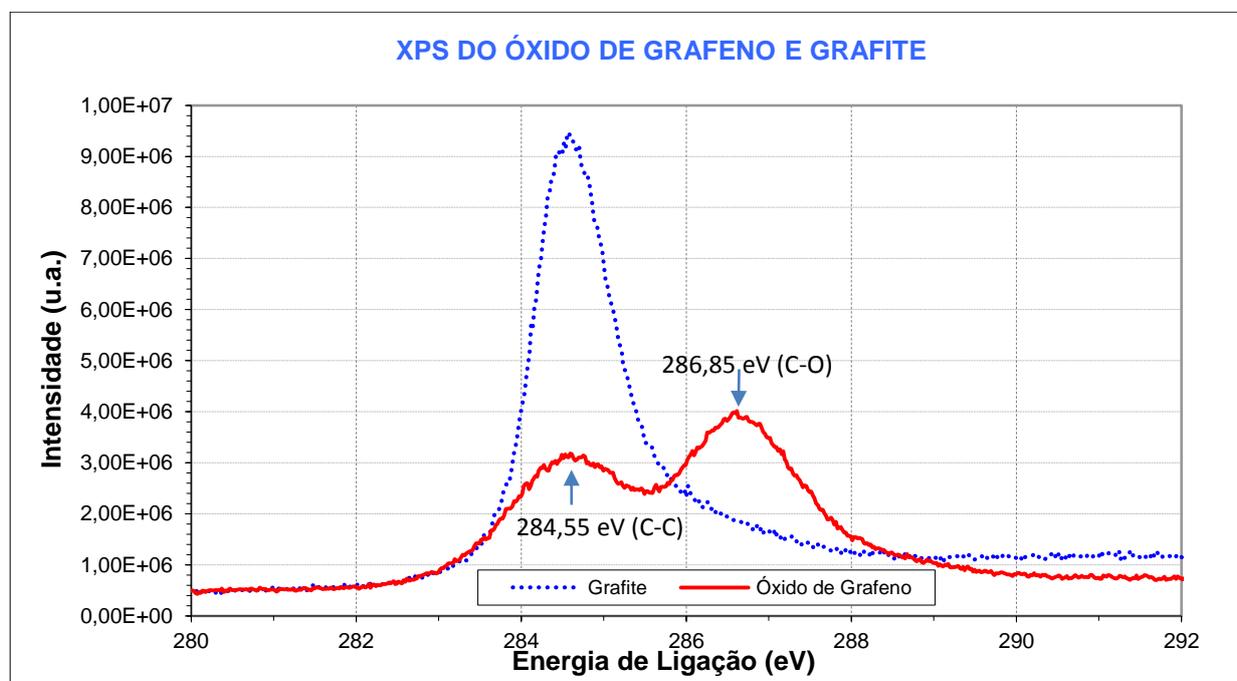


FIG. 4.7 Espectro XPS da folha de grafite e do GO.

4.2.5 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Assim como na espectroscopia Raman e o XPS, a espectroscopia no infravermelho foi realizada na amostra de GO seca. As bandas 1200 e 1070 cm^{-1} são atribuídas às ligações simples de carbono com oxigênio, a banda 1750 cm^{-1} é intrínseca à ligação dupla de carbono com oxigênio e o pico 1620 cm^{-1} está associado à ligação dupla de carbono com carbono e podem ser observadas na FIG. 4.8. Os resultados são compatíveis com os reportados na literatura e comprovam a sintetização do óxido de grafeno. A FIG. 4.9 (ZHANG et al., 2014) é mostrada para efeito de comparação.

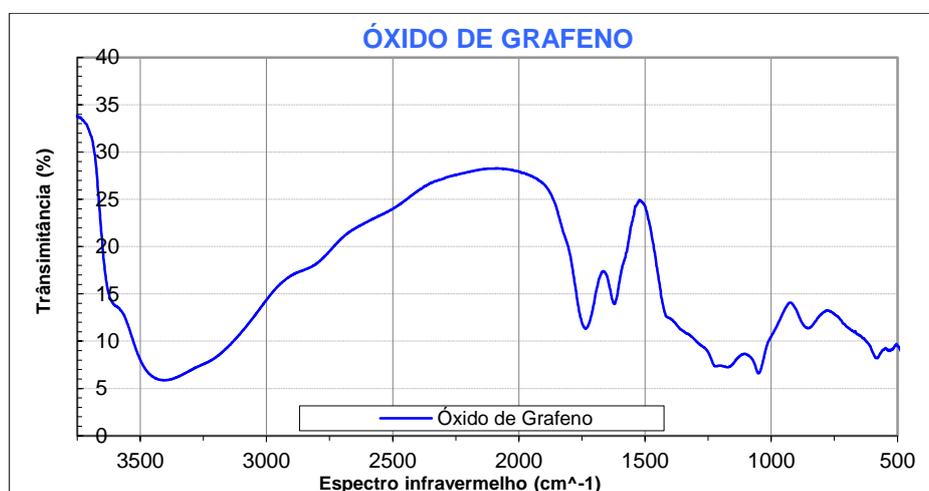


FIG. 4.8 Espectro Infravermelho do GO.

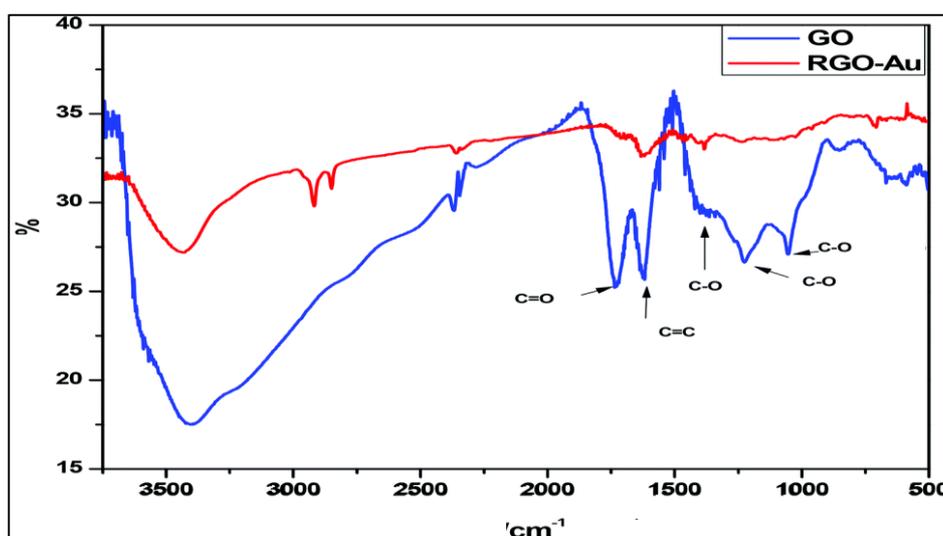


FIG. 4.9 Espectro Infravermelho do GO e do RGO-Au (ZHANG et al., 2014).

4.2.6 CURVAS DE COMPACTAÇÃO DO SiC

Foram construídas duas curvas de compactação do SiC para diferentes cargas. Com os dados do Apêndice 2 foram obtidos dois gráficos, apresentando as características dos corpos prensados em diferentes cargas. A FIG. 4.10 mostra o gráfico de densidade do corpo prensado por carga aplicada e a FIG. 4.11 traz a altura do corpo pela carga utilizada.

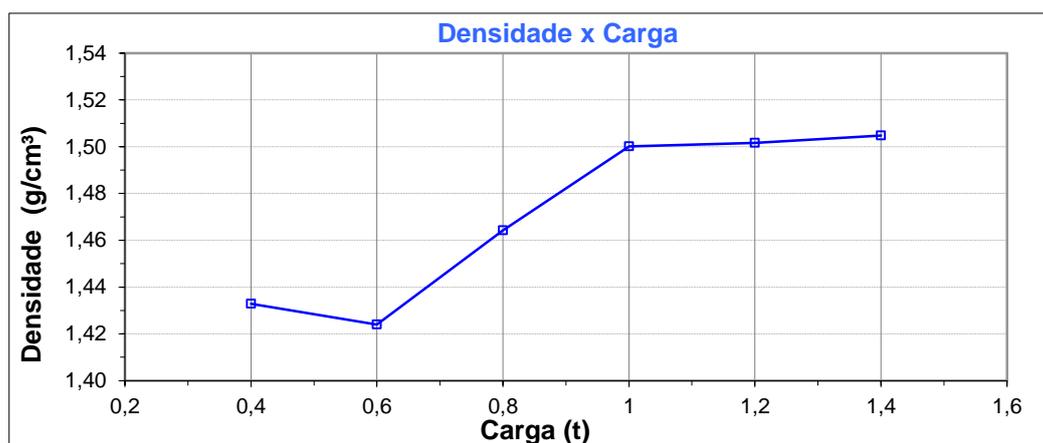


FIG. 4.10 Gráfico densidade vs. carga.

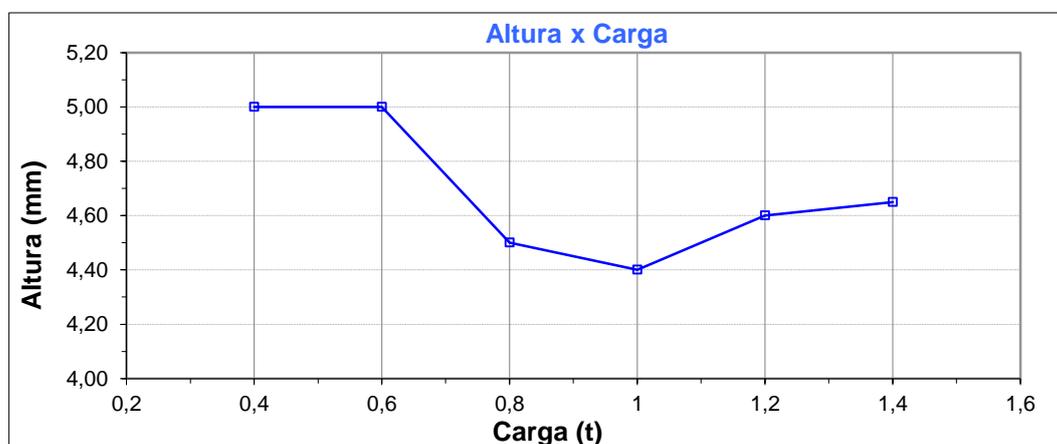


FIG. 4.11 Gráfico altura vs. carga.

Da análise dos gráficos, concluiu-se que houve aumento da densidade e diminuição da altura com a elevação da carga, até 1,0 t. A partir de 1,2 t de carga, tanto a densidade quanto a altura do corpo ficaram aproximadamente constantes, sendo que com 1,6 e 1,8 t as pastilhas laminaram. Portanto, a condição ótima para a

prensagem dos corpos verde foi de 1,0 t.

4.2.7 DENSIDADE A VERDE DO SiC

A densidade foi medida diretamente pelo tamanho das amostras e as médias obtidas estão na TAB 4.1. O objetivo desta etapa é para calcular a retração e perda de massa que ocorrem após a sinterização em forno resistivo. Foram processadas oito pastilhas, sendo quatro da mistura A e quatro da B, os dados completos estão no Apêndice 3.

TAB. 4.1 Densidades médias dos corpos verdes.

Mistura	Densidade média (g/cm ³)	Desvio padrão (g/cm ³)
A	1,60	0,01
B	1,67	0,05

4.2.8 SINTERIZAÇÃO POR FORNO RESISTIVO DO SiC

As amostras em forno resistivo sem o auxílio de pressão não sinterizaram, possivelmente pelo fato da alta compactação utilizada e a homogeneização dos pós ter sido realizada sem solvente. Na FIG. 4.12 pode ser verificado que o pó não sinterizou, devido à manutenção da mesma coloração dos corpos verdes. As quatro pastilhas fabricadas a partir da mistura B alteraram a tonalidade; entretanto, formaram superfícies rugosas e altamente porosas, impossibilitando as medidas de dureza e de tenacidade.



FIG. 4.12 Pastilhas após a sinterização em forno resistivo.

4.2.9 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO (SPS) DO SiC E DO COMPÓSITO

Neste procedimento, todas as misturas sinterizaram, inclusive a de SiC 100%. A sinterização foi possível graças ao fato do pó utilizado ser nanométrico, ou seja, possuir uma área superficial grande, o que o torna mais reativo. Associado a este fato a pressão de 70 MPa utilizada, na temperatura máxima, atuou como catalizadora do processo. Na FIG. 4.13 é apresentada uma amostra de cada mistura após o processo de SPS.



FIG. 4.13 Pastilhas após a sinterização por SPS.

4.2.10 DENSIDADE DO SiC E DO COMPÓSITO

As médias das densidades das doze amostras estão apresentadas na TAB 4.2. Os dados completos estão disponíveis no Apêndice 4.

TAB. 4.2 Média das densidades das amostras A, B, A1 e B1.

Mistura	Densidade (g/cm ³)	
	Média	Desvio padrão
A	2,67	0,13
B	3,01	0,07
A1	2,56	0,05
B1	2,91	0,05

A mistura A1 foi a que apresentou a menor densidade. Pode ser observado na FIG. 4.14 que esta amostra possui a maior quantidade de poros. A partir da comparação das médias pode-se afirmar que a densificação aumentou com a

presença de aditivos e ficou aproximadamente constante com a adição de óxido de grafeno.

4.2.11 DUREZA VICKERS

As médias das durezas das amostras estão apresentadas na TAB 4.3. Os dados completos estão disponíveis no Apêndice 5.

TAB. 4.3 Média das durezas das amostras A, B, A1 e B1.

Mistura	Dureza (GPa)	
	Média	Desvio Padrão
A	18,82	0,76
B	21,53	0,58
A1	10,23	0,37
B1	16,41	0,35

Os valores encontrados para a dureza do carbetto puro e na presença dos aditivos estão compatíveis com a literatura (LIMA, 2006). Comparando as amostras sem os aditivos (A e A1), observa-se uma redução de dureza da ordem de 46% quando incorporado o GO. Na presença dos aditivos (B e B1) esta redução proporcional caiu apenas 24%.

A redução de dureza era esperada e existem estudos em outros materiais cerâmicos conjugados com óxido de grafeno que a relatam, conforme revistos no item 2.7.

4.2.12 TENACIDADE À FRATURA

A indentação foi realizada com a carga máxima e com o maior tempo do microdurômetro e formou trincas nas amostras A e B, que estão indicadas com setas vermelhas na FIG. 4.14. Não foi possível observar a formação de trincas nas misturas A1 e B1, o que indica uma melhora qualitativa da tenacidade à fratura nas amostras com adição de óxido de grafeno (CAMERINI et al., 2013). A diminuição de dureza é outro indício de um provável aumento da tenacidade (WALKER et al., 2011).

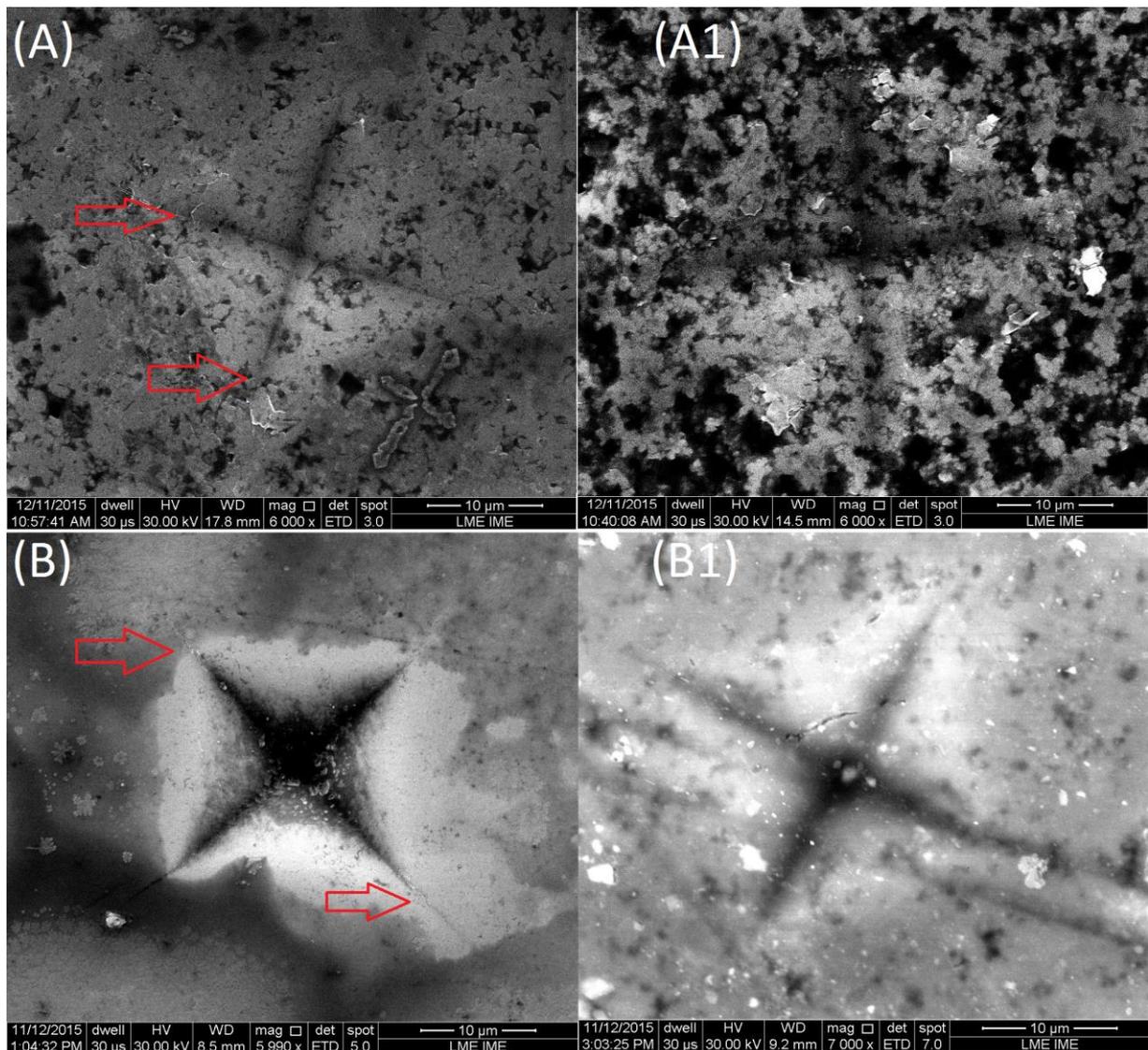


FIG. 4.14 Imagens MEV de impressões de dureza Vickers realizadas nas amostras A, A1, B e B1. As setas identificam os locais onde aparecem as principais falhas em torno das impressões nas amostras sem a presença de GO.

4.2.13 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

A FIG. 4.6 mostra as micrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova sinterizados das quatro misturas produzidas.

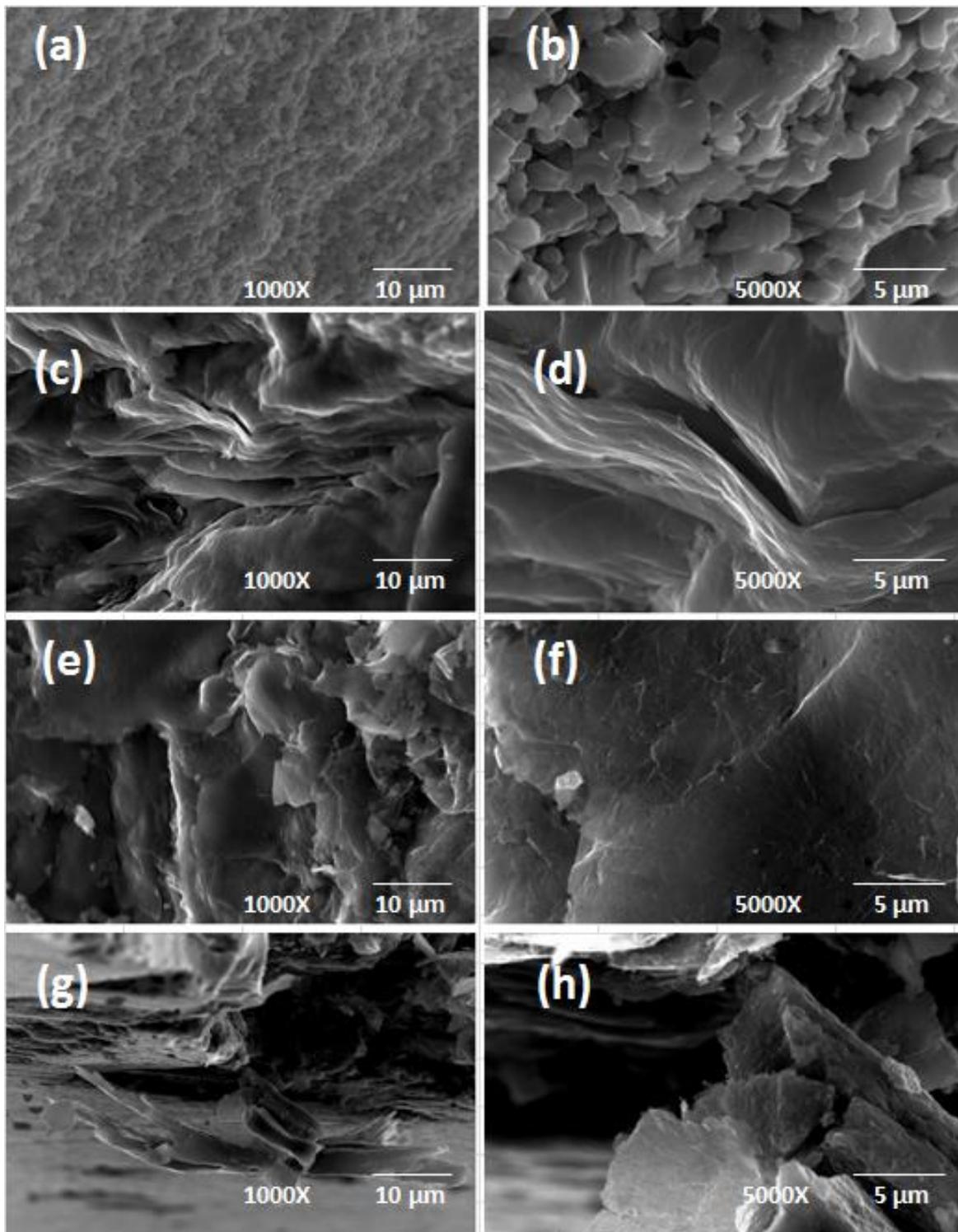


FIG. 4.15 (a) e (b) Mistura A com aumento de 1.000 e 5.000 vezes; (c) e (d) Mistura A1 com aumento de 1.000 e 5.000 vezes; (e) e (f) Mistura B com aumento de 1.000 e 5.000 vezes; (g) e (h) Mistura B1 com aumento de 1.000 e 5.000 vezes.

Pelas FIGs. 4.15 (a) e (b) é possível verificar a homogeneidade da mistura, a forma de grãos coalescidos e o crescimento de grãos de SiC, quando comparado à micrografia do pó de SiC da FIG. 4.1.

Nas FIGs. 4.15 (c) e (d) é mostrada a superfície de fratura da mistura A1, com SiC e GO. Verifica-se que a superfície de fratura é lisa e com a aparência de folhas sobre sua superfície, o que provavelmente indica a presença de GO. O EDS nesta região apresenta um aumento da concentração de carbono na superfície da amostra A1 em relação à A, o que é mais uma evidência da presença de GO, conforme a TAB 4.4.

Realizou-se um mapeamento EDS na mistura B, que está representada pela FIG. 4.15 (e) e (f), sendo observadas as presenças de Al e Y, que mostram que a fratura ocorreu na zona onde estes elementos se fundiram intergranularmente.

Em relação às imagens 4.15 (g) e (h) é possível verificar a presença de folhas muito finas, que aparentemente foram arrancadas da superfície de fratura, mas não romperam. O EDS nestas folhas indicou a presença apenas de C e O. Na FIG. 4.15 (h) é possível verificar a transparência de uma das folhas, que é intrínseco ao GO e indica que a matriz cerâmica foi capaz de preservar as características deste material.

TAB. 4.4 Análise semi-quantitativa a partir de EDS.

Mistura	Concentrações dos elementos em peso (% p/p)				
	Si	C	O	Y	Al
A	60,31	39,29	-	-	-
A1	0,7	99,3	-	-	-
B	5,15	94,67	-	0,15	0,03
B1	0,24	78,42	10,17	9,39	1,78

5 CONCLUSÕES

Este trabalho mostra a viabilidade do uso de GO como reforço ao SiC sinterizado em presença de fase líquida com uso de aditivos de sinterização convencionais.

Verificou-se que a incorporação do óxido de grafeno ao carbetto de silício gerou uma diminuição da dureza e, provavelmente, uma tenacificação do material. A presença do GO não alterou consideravelmente a densidade do compósito, quando comparado ao SiC sinterizado puro ou na presença dos aditivos.

Até o ano de 2015, pela revisão da literatura, salvo melhor juízo, esta pesquisa foi a primeira do Brasil que trabalhou com a produção do compósito de carbetto de silício reforçado por óxido de grafeno.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alterar o tempo da etapa responsável pela redução do grafite, para formação de mais óxido de grafeno e sua otimização.

Acrescentar uma etapa de filtragem no método de produção do GO, para retirar os grafites não oxidados do material produzido.

Alterar a concentração de GO na melhor condição, SiC com 5% (p/p) do aditivo óxido de alumínio e ítria, e determinar a variação das propriedades em função da concentração de GO.

Análise por difração de raios X para quantificar as fases presentes nas misturas, após a sinterização.

Realização de indentações com maiores cargas no ensaio de dureza, para determinação da tenacidade à fratura das amostras.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AALUND, R., **Spark Plasma Sintering**, Ceramic Industry Magazine, May, 2008.
Disponível em: www.ceramicindustry.com/articles/88988-spark-plasma-sintering
[Capturado em: 20/04/2016].
- ABREU, G. S., SKURY, A. L. D., **Um recorte sobre a tecnologia de sinterização por plasma pulsado SPS**, Perspectivas Online: exatas & eng., v. 11, p. 48, 2015.
- ALVES, C., SILVA, A., **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização**, Cerâmica, v. 44, p. 290, 1998.
- ASGHARZADEH, H., EHSANI, N., **Densification and Microstructural Evolutions during Reaction Sintering of SiC-Si-C Powder Compacts**, ISRN Materials Science, 2011.
- ASTM C 1327-03, **Standard Test Methods for Vicker Hardness of Advanced Ceramics**, 2003.
- BALANDIN, A. A., GHOSH, S., CALIZO, I., TEWELDEBRHAN, D., MIAO, F., LAU, C. N., **Superior Thermal Conductivity of Single Layer Graphene**, Nano Letter, v. 3, p. 902, 2008.
- BARSOU, M. W., **Fundamentals of Ceramics**, The McGraw-Hill Companies Inc., 1997.
- BELTRÃO, M. S. S., **Avaliação dos Parâmetros Morfométricos de Cerâmicas Celulares Obtidas a Partir de Polímeros Organometálicos**, Tese de Doutorado, UFRJ, 2011.
- BHAVIRIPUDI, S.; JIA, X.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J. **Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst**. Nano Letters, v.10, n. 10, p. 4128-4133, 2010.
- BIANCO, A., CHENG, H.M., E, T., GOGOTSI, Y., HURT, R., KORATKAR, N., KYOTANI, T., MONTHIOUX, M., PAR, C. R., TASCAN, J. M.D., ZHANG, J., **All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials**, Carbon, v. 65, p. 6, 2013.
- BONACCORSO, C., LOMBARDO, A., HASAN, T., SUN, Z., COLOMBO, L., FERRARI, A. C., **Production and processing of graphene and 2d crystals**, MATERIALS TODAY, v. 15, p. 12, 2012.

- BRITO, A. C. F., PONTES, D. L., **A indústria na era dos nanomateriais**. 1 ed. Rio Grande do Norte, 2010.
- BRITO, F. I. G., MEDEIROS, K. F., LOURENÇO, J. M., **Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó**, *Holos*, v. 3, p.203, 2007.
- CABRAL, R. S., LOURO, L. H. L., SILVA, M. H. P., CAMPOS, J. B., LIMA, E. S., **Síntese e caracterização do compósito Al₂O₃-YAG e do Al₂O₃-YAG e Al₂O₃ aditivados com Nb₂O₅**, *Cerâmica*, v. 58, p. 14-19, 2012.
- CAMERINI, R. V., SOUZA, R. B., RODRIGUES, R. I., CAMERINI, C. S., BALZARETTI, N. M., PEREIRA, A. S., **Proteção Contra o Desgaste – Por Que Usar Materiais Cerâmicos?**, *Cerâmica Industrial*, v.18, p. 42, 2013.
- CARVALHO, M. G., ÁVILA, A. F., PETTEN, A. M. V., **Utilização de Nanofolhas de Grafeno para Melhoria do Desempenho Mecânico e da Estabilidade Térmica de Compósitos Fibrosos**, Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM), 2010.
- CENTENO, A., ROCHA, V.G., ALONSO, B., FERNÁNDEZ A., GUTIERREZ-GONZALEZ, C.F., TORRECILLAS, R., ZURUTUZA, A., **Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics**, *Journal of the European Ceramic Society*, v.33 , p. 3201, 2013.
- CHAIM, R., LEVIN, M, SHLAYER, A., ESTOURNES, C., **Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review**, *Advances in Applied Ceramics*, v. 107, p. 159, 2008.
- CONTRERAS, J. G., BRIONES, F. C., **Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method**, *Materials Chemistry and Physics*, v. 153, p. 209-220, 2015.
- EIGLER, S., HEIM, M. E., GRIMM, S., HOFMANN, P., HROENER, W., GEWORSKI, A., DOTZER, C., RÖCKERT, M., XIAO, J., PAPP, C., LYTKEN, O., STEINRÜCK, H. P., MÜLLER, P., HIRSCH, A., **Wet Chemical Synthesis of Graphene**, *ADV*, v. 25, p. 3583, 2013.
- FÉNYI, B., KOSZOR, O., BALÁZSI, C., **Ceramic-Based Nanocomposites for Functional Applications**, *World Scientific*, v. 3, p. 323, 2008.
- FERRARI, A. C., BASKO, D. M., **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene**, *Nature Nanotechnology*, v. 8, p. 235, 2013.

- GANGULY, A., SHARMA, S., PAPAKONSTANTINO, P., HAMILTON, J., **Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies**, J. Phys. Chem., v. 115, p. 17009, 2011.
- GAO, W., **Graphite Oxide**. In: **Handbook of Nanomaterials**, VAJTAI, R., Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013, ISBN: 978-3-642-20594-1.
- GARG, B., BISHT, T., LING Y.C., **Graphene-Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts: A Comprehensive Perspective**. Molecules, v, 19, p. 14582, 2014.
- GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., **The rise of graphene**, Nature Materials, v. 6, p. 183 – 191, 2007.
- GEIM, A. K., MACDONALD, A. H., **Graphene: Exploring carbon flatland**, Physics Today, v. 60, p. 35, 2007.
- GERMAN, R., SURI, P., PARK, S. J., **Review: liquid phase sintering**. J. Mater. Sci., v. 44, p. 1, 2008.
- GOMES, O., SENNA, L., CESAR, D., **Preparação do óxido de grafeno para produção de eletrodos**, I Enc. de Engenharia, CMEERJ, 2015.
- GOMEZ, E., ECHEBERRIA, J., ITURRIZA, I. et al., **Liquid phase sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂**, Journal of the European Ceramic Society, v. 24, p. 2895-2903, 2004.
- GUPTA, G. S., VASANTH K. P.; RUDOLPH, GUPTA, M., **Heat-transfer model for the Acheson process**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 32, p. 1301, 2001.
- HOME PAGE: Disponível em: <http://global.kyocera.com/fcworld/first/process04.html/> [capturado em 22/03/2016].
- HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., **Preparation of Graphitic Oxide**, Journal of the American Chemical Society, v. 80, p. 1339, 1958.
- IZHEVSKYI, V. A., GENOVA, L. A., BRESSIANI, J.C., BRESSIANI, A. H. A., **Review article: Silicon Carbide Structure, Properties and Processing**, Cerâmica, v. 46, n. 297, 2000.
- KAMINSKA, I., DAS, M. R., COFFINIER, Y., JONSSON, J. N., WOISEL, P., OPALLO, M., SZUNERITS, S., BOUKHERROUB, R., **Preparation of graphene/tetrathiafulvalene nanocomposite switchable surfaces**, Chemical Communications, v. 48, p. 1121-1223, 2012.

- JONES, A. C., HITCHMAN, M. L., **Chemical Vapour Deposition: Precursors, Process and Applications**, RSC Publishing: London, 2009.
- KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., ULHMANN, D. R., **Introduction to Ceramics**. 2nd. Ed. New York: John Wiley, p. 1032, 1976.
- KORDINA, O., SADDOW, S. E., **Silicon Carbide Overview**. In: **Advances in silicon carbide processing and applications**. Ed. SADDOW, S. E., AGARWAL, A., Artech House, Inc., 2004
- KRSTIC, V. D., **Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders**. Journal of the American Ceramic Society, v. 75, p. 170, 1992.
- KUILLA, T., BHADRA, S., YAO, D., KIM, N.H., BOSE, S., LEE, J.H., **Recent advances in graphene polymer composites**, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, v. 35, p. 1350-1375, 2010.
- KUMAR, P. H.G., XAVIOR, M. A., **Graphene Reinforced Metal Matrix Composite (GRMMC): A Review**, ScienceDirect, v. 97, p. 1033-1040, 2014.
- KVETKOVÁ, L., DUSZOVÁ, A., HVIZDOS, P., DUSZA, J., KUN, P., BALÁZSI, **Fracture toughness and toughening mechanisms in grapheme platelet reinforced Si₃N₄ composites**, Scripta Materialia, v. 66, p. 793–796, 2012.
- LIMA, E. S., **Sinterização do SiC com adição do compósito Al₂O₃-YAG**, Tese de Doutorado, IME, 2006.
- LIU, J., YAN, H., JIANG, K., **Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites**, Ceramics International, v. 39, p. 6215–6221, 2013.
- LOURO, L. H. L., JÚNIOR, A. D., COSTA, C. R. C., **Caracterização de Varistores Sintetizados por Reação de Combustão**, 43^o CBC, p. 35701-35711, 1999.
- MATOVIC, B., YANO, T., **Silicon Carbide and Other Carbides: From Start to the Advanced Ceramics**. In: **Handbook of Advanced Ceramics, Materials, Applications, Processing, and Properties**, SOMIYA, S., (Second Edition), A. P. Elsevier, Oxford, 2013, ISBN: 978-0-12385469-8.
- MERZHANOV, A. G., **The Chemistry of Self-Propagating High Temperature Synthesis**, Journal of Materials Chemistry, v. 14, p. 1779, 2004.
- MIRANZO, P., RAMÍREZ, C., MANSO, B. R., GARZÓN, L., GUTIÉRREZ, H. R., TERRONES, M., OCAL, C., OSENDI, M. I., BELMONTE, M., **In situ processing**

- of electrically conducting graphene/SiC nanocomposites.** Journal of the European Ceramic Society, v. 33, p. 1665-1674, 2013.
- NBR 6220, **Material refratário denso – Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção e massa específica aparente da parte sólida,** ABNT, 1990.
- NIYOMWAS, S., **Synthesis and Characterization of Silicon-Silicon Carbide Composites from Rice Husk Ash via Self-Propagating High Temperature Synthesis,** Journal of Metals, Materials and Minerals, v. 19, p. 21-25, 2009.
- NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., S., DUBONOS V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., **Electric field effect in atomically thin carbon films.** Science, v. 306, p. 666–669, 2004.
- PADILHA, A. F., **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades.** Hemus Editora Limitada, São Paulo, 1997.
- PEDERSEN, H., **Chloride-based Silicon Carbide CVD,** Dissertation of Materials Science Division, of Linköping University, 2008.
- PEI, S., and CHENG, H. **The reduction of graphene oxide,** Carbon, v. 50, p. 3210 - 3228, 2012.
- PORWAL, H., GRASSO, S., REECE, M. J., **Review of graphene-ceramic matrix composites,** Advances in Applied Ceramics , v. 112, p. 443, 2013.
- REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing,** John Wiley & Sons, 1995.
- ROURKE, J. P., PANDEY, P. A., MOORE, J. J., BATES, M., KINLOCH, I. A., YOUNG, R. J., WILSON, N. R., **The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets,** Angewandte Chemie, v. 50, p. 3173, 2011.
- SANTOS, I. A., ZANIN, A.L., LENTE, M. H., ASSIS, S. B., FAVARETTO, R., GARCIA, D., EIRAS, J. A., **Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT: processamento e propriedades,** Cerâmica, v. 49, p. 92, 2003.
- SHIN, J., HONG, S., **Fabrication and Properties of Reduced Graphene Oxide Reinforced Yttria-Stabilized Zirconia Composite Ceramics,** Journal of the European Ceramic Society, v. 34, p. 1297–1302, 2014.
- SINGH, V., JOUNG, D., ZHAI, L., DAS, S., KHONDAKER, S., SEAL, S., **Graphene based materials: Past, present and future.** PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE, v. 56, p.1178-1271, 2011.

- SILVA, A. G. P., ALVES JÚNIOR, C., **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização.** Cerâmica, v. 44, p. 225, 1998.
- SILVA, O. M. M., BÜRGER, D., MOTA, J. M., GONÇALVES, D. P., MELO, F. L., **Preparação do SiC para ensaios ceramográficos.** Em: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 17, 2006.
- SILVA, R. P., **Processamento, Caracterização Mecânica e Microestrutural de Carbetto de Silício produzido pelo método de infiltração com reação.** Dissertação UFRJ, 2011.
- SOLDANO, C., MAHMOOD, A., DUJARDIN, E., **Production, properties and potential of graphene,** Carbon, v. 48, p. 2127, 2010.
- TAO, C., WANG, J., QIN, S., LV, Y., LONG, Y., ZHU, H., JIANG, Z., **Fabrication of pH-Sensitive Oxide-Drug Supramolecular Hydrogels as Controlled Release System,** J. MATER. CHEM. v. 22, p. 24856 – 24861, 2012.
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015. **Abrasives (Manufactured).** Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/abrasives/mcs-2015-abras.pdf> [Capturado em: 20/04/2016].
- VERUCCHI, R., AVERSA, L., NARDI, M., TAIOLI, S., BECCARA, S., ALFÈ, D., NASI, L., ROSSI, F., SALVIATI, G., IANNOTTA, S., **Epitaxy of nanocrystalline silicon carbide at room temperature,** Journal of the American Chemical Society, v.134, p. 17400-3, 2012.
- VIJAYARAGHAVAN, A., **Graphene – Properties and Characterization.** In: **Handbook of Nanomaterials,** VAJTAI, R., Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013, ISBN: 978-3-642-20594-1.
- WALKER, L. S., MAROTTO, V. R., RAFIEE, M. A. KORATKAR, N., CORRAL, E. L., **Toughening in Graphene Ceramic Composites,** ACS Nano, v. 5, p. 3182-3190, 2011.
- YAO, Y., LEE, ST., LI, F.H. **Direct synthesis of 2H-SiC nanowhisker.** Chem Phys Lett v. 381: p. 628-633, 2003.
- YERMOKOVA, Z., MANSUROV, Z., MUKASYAN, A., **Influence of precursor morphology on the microstructure of silicon carbide nanopowder produced by combustion syntheses,** Ceramics International, v. 36, p 2297, 2010.

ZHANG, H., HINES, D., AKINS, D. L., **Synthesis of a nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles.** Dalton Transactions v. 43, p. 2679 – 2675, 2014.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. **Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications.** Adv. Mater., v. 22, p. 3906-3924, 2010.

8 APÊNDICES

8.1 APÊNDICE 1: TABELA COM A QUANTIDADE DE PÓ UTILIZADA NA AMOSTRA DO MEV.

Material	Quantidade (g)	Volume de água (ml)
SiC	0,0156	50
Al ₂ O ₃	0,0126	50
Y ₂ O ₃	0,0100	50

8.2 APÊNDICE 2: TABELA COM OS DADOS DA Prensagem DO CORPO VERDE PARA DEFINIR A MELHOR TAXA DE COMPACTAÇÃO DOS CORPOS VERDES.

Carga (t)	Altura (mm)	Densidade (g/cm ³)
0,4	5	1,433
0,6	5	1,424
0,8	4,5	1,464
1	4,4	1,500
1,2	4,6	1,502
1,4	4,65	1,505
1,6	-	-
1,8	-	-
2	4,6	1,451

8.3 APÊNDICE 3: TABELA COM OS DADOS DA DENSIDADE A VERDE.

Quantidade (SiC)	Amostra	Massa (g)	h (mm)	d (mm)	Densidade prática (g/cm³)
100%	1 ^a	1,484	5,20	15,05	1,60
100%	2 ^a	1,499	5,25	15,10	1,59
100%	3 ^a	1,509	5,30	15,10	1,58
100%	4 ^a	1,488	5,20	15,10	1,59
MÉDIA		1,495	5,24	15,09	1,60
DESVIO PADRÃO		0,011	0,05	0,02	0,01
95%	1 ^a	1,522	5,00	15,05	1,71
95%	2 ^a	1,511	5,15	15,10	1,63
95%	3 ^a	1,501	5,15	15,10	1,62
95%	4 ^a	1,472	5,20	15,10	1,58
MÉDIA		1,5015	5,13	15,09	1,64
DESVIO PADRÃO		0,021	0,09	0,02	0,05

8.4 APÊNDICE 4: TABELA COM OS DADOS DA DENSIDADE, CALCULADO PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES.

Amostra A						
Nº Amostra	Pi (g)	Pu (g)	P s (g)	Aa(%)	Pa(%)	d (g/cm ³)
1	0,4925	0,7646	0,7295	4,8115	12,8997	2,68
2	0,5030	0,7786	0,7723	0,8157	2,2859	2,80
3	0,2944	0,4625	0,4263	8,4917	21,5348	2,54
MÉDIA	0,4300	0,6686	0,6427	4,7063	12,2401	2,67
DESVIO PADRÃO	0,1175	0,1786	0,1886	3,8390	9,6414	0,13
Amostra B						
Nº Amostra	Pi (g)	Pu (g)	P s (g)	Aa(%)	Pa(%)	d (g/cm ³)
1	0,5164	0,7618	0,7581	0,4881	1,5077	3,09
2	0,5056	0,7575	0,7517	0,7716	2,3025	2,98
3	0,3714	0,5569	0,5496	1,3282	3,9353	2,96
MÉDIA	0,4645	0,6921	0,6865	0,8626	2,5819	3,01
DESVIO PADRÃO	0,0808	0,1171	0,1186	0,4274	1,2377	0,07
Amostra A1						
Nº Amostra	Pi (g)	Pu (g)	P s (g)	Aa(%)	Pa(%)	d (g/cm ³)
1	0,3984	0,6303	0,5919	6,4876	16,5589	2,55
2	0,4973	0,7815	0,7425	5,2525	13,7227	2,61
3	0,4718	0,7504	0,7011	7,0318	17,6956	2,52
MÉDIA	0,4558	0,7207	0,6785	6,2573	15,9924	2,56
DESVIO PADRÃO	0,0209	0,0304	0,0325	0,8921	1,9932	0,05
Amostra B1						
Nº Amostra	Pi (g)	Pu (g)	P s (g)	Aa(%)	Pa(%)	d (g/cm ³)
1	0,5018	0,7516	0,7366	2,0364	6,0048	2,95
2	0,5049	0,7600	0,7435	2,2192	6,4681	2,91
3	0,5050	0,7660	0,7451	2,8050	8,0077	2,85
MÉDIA	0,5039	0,7592	0,7417	2,3535	6,8268	2,91
DESVIO PADRÃO	0,0018	0,0072	0,0045	0,4015	1,0485	0,05

8.5 APÊNDICE 5: TABELA COM OS DADOS DE DUREZA.

	Amostra A		Amostra A1	
Nº Amostra	Hv	GPa	Hv	GPa
1	1980,40	19,42	1000,00	9,81
2	1917,20	18,80	1041,30	10,21
3	1805,20	17,70	1058,70	10,38
4	1892,80	18,56	1097,70	10,77
5	1999,90	19,61	1017,00	9,97
MÉDIA	1919,10	18,82	1042,94	10,23
DESVIO PADRÃO	77,39	0,76	37,97	0,37
	Amostra B		Amostra B1	
Nº Amostra	Hv	GPa	Hv	GPa
1	2243,50	22,00	1718,40	16,85
2	2189,80	21,48	1692,50	16,60
3	2267,10	22,23	1647,40	16,16
4	2130,80	20,90	1628,00	15,97
5	2145,40	21,04	1677,70	16,45
MÉDIA	2195,32	21,53	1672,80	16,41
DESVIO PADRÃO	59,50	0,58	35,86	0,35