



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**



# O Carboneto de Silício e os Compósitos de Diamante-Cerâmica

U.C.: Materiais de Construção Mecânica II

André Duarte Ferreira

Carlos Xavier Gonçalves

Vasco Daniel Branco

Supervisor: Eng. Jorge Lino

Período de execução: 25/09/2012-29/10/2012

Grupo 11, Turma 3M12

## Índice

1.Sumário.....	4
1.1.Abstract.....	4
2.Introdução.....	5
3.Análise dos diferentes constituintes do Compósito.....	7
3.1.Silício.....	7
3.1.1.Composição química, tipo de ligações e estrutura.....	7
3.1.2.Propriedades.....	7
3.1.3.Produção.....	7
3.1.4.Aplicações.....	8
3.2.Diamante.....	8
3.2.1.Composição química, tipo de ligações e estrutura.....	8
3.2.2.Propriedades.....	8
3.2.3.Produção.....	9
3.2.4.Aplicações.....	9
3.3.Carboneto de Silício.....	10
3.3.1.Origem.....	10
3.3.2.Composição química, tipo de ligações e estrutura.....	11
3.3.3.Propriedades.....	13
3.3.4.Produção.....	18
3.3.5.Aplicações.....	22
4.Compósitos Cerâmica-Diamante e materiais super-duros.....	25
5.Interpretação da experiência realizada no artigo proposto.....	27
5.1.Contextualização.....	27
5.2.Preparação das amostras para a experiência.....	29
5.3.Resultados obtidos.....	29
5.4.Propriedades do material desenvolvido.....	31
6.Perspetivas Futuras.....	32
7.Conclusões.....	35
8.Bibliografia.....	36
9.Glossário de termos técnicos.....	39
10.Anexos.....	40

## Lista de figuras

Fig. 1 - Diferentes aplicações contendo cerâmicos técnicos. ....	5
Fig. 2 - Estrutura cristalina do silício. ....	7
Fig. 3 - Silício em bruto.....	7
Fig. 5 - Diamante em bruto.....	8
Fig. 4 - Estrutura cristalina do diamante.....	8
Fig. 6 - Pó de diamante vizualizado num microscópio eletrônico.....	9
Fig. 7 - Edward Goodrich (1856-1931).....	10
Fig. 8 - Vista aérea do local onde foi encontrada a primeira ocorrência natural de SiC por Moissan. ....	10
Fig. 9 - Patente do forno de Acheson, registada pelo próprio ..... 10	10
Fig. 10 - Estrutura cristalina dos 3 politipos de SiC mais comuns ..... 11	11
Fig. 12 - Estrutura da blenda do SiC 3C..... 12	12
Fig. 11 - Estrutura wurtzite do SiC 4H e 6H. .... 12	12
Fig. 13 - Comparação geral da dureza de alguns materiais com o SiC. .... 14	14
Fig. 14 - Comparação do SiC com os materiais no topo da escala de dureza e a influência dos processos de fabrico..... 14	14
Fig. 15 - Ênfase da excelente relação dureza / preço do SiC. Não existem materiais mais acima (mais duros) e ao mesmo tempo mais à esquerda (mais baratos)..... 15	15
Fig. 16 - SiC como sendo um dos melhores materiais em termos da relação custo/dureza/refrateriedade ..... 16	16
Fig. 17 - Propriedades elétricas do SiC ..... 17	17
Fig. 18 - Esquema representativo do processo de Acheson..... 19	19
Fig. 20 - Capacidade produtiva de algumas fábricas..... 19	19
Fig. 19 - Bloco de SiC antes de ir para a moagem ..... 19	19
Fig. 22 - SiC depois de diferentes tempos sob moagem..... 20	20
Fig. 21 - Processo típico de produção de SiC em bruto..... 20	20
Fig. 23 - Esquema representativo do processo CVD..... 21	21
Fig. 24 - Travão de disco de alta performance de carbono reforçada com fibras de SiC .... 23	23
Fig. 25 - Elemento circular (aquecedor) e um chip de SiC vermelho brilhantes da temperatura. A testar o funcionamento do chip a temperaturas de 650°C. .... 24	24
Fig. 26 - Diagrama de fases unário do carbono. .... 26	26
Fig. 27 - Representação da infiltração e reação do silício com o diamante ..... 28	28
Fig. 28 - Microestrutura da amostra preparada..... 30	30
Fig. 29 - Relação entre a resistência à fratura de um compósito de diamante-SiC e o tamanho de grão de SiC na matriz ..... 32	32
Fig. 30 - Esquema representativo de possíveis mecanismos de proteção contra fissuras ... 34	34
Fig. 31 - Distribuição eletrónica 1..... 39	39
Fig. 32 - Distribuição eletrónica 2..... 39	39

## **1.Sumário**

À realização deste trabalho estão subjacentes dois objetivos principais. Um é a análise de um artigo, (Herrmann, 2012), que nos foi fornecido no âmbito do estudo dos materiais cerâmicos da unidade curricular de Materiais de Construção Mecânica II. Outro é, o aprofundar do conhecimento dos membros do grupo que realizaram este trabalho sobre os materiais cerâmicos, mais especificamente sobre o carboneto de silício (SiC). Assim, com o intuito de cumpri-los, decidimos realizar uma análise partindo do geral para o específico: Cerâmicos – Carboneto de Silício – Compósitos de Diamante-Cerâmica – Compósitos de Diamante-SiC, procedendo a uma análise do artigo na parte final e sua discussão.

### **1.1.Abstract**

With the completion of this work, two main objectives are implicit. Firstly, the analysis of an article (Herrmann, 2012) that was given to us for that purpose by the teachers of the discipline of Materials of Mechanical Construction II. Secondly, to deepen our knowledge of the area of ceramics, more specifically of silicon carbide (SiC). Therefore, in order to fulfill them both, we decided to make our analysis starting on the general aspects of the subject and ending on the more specific: Ceramics – Silicon Carbide – Diamond-Ceramic Composites – Diamond-SiC Composites, and finishing with the analysis and discussion of the article at the end.



Hoje em dia, cerca de 90% dos cerâmicos técnicos são usados para aplicações electrónicas, tendo a designação de electrocerâmicos, os restantes 10% constituem os cerâmicos estruturais nos quais as propriedades mecânicas como o módulo do Young, resistência ao desgaste, dureza, resistência mecânica são de interesse primário. Também a indústria das próteses dentárias e da biomecânica, devido à biocompatibilidade dos cerâmicos, utiliza estes materiais na sua indústria.

Apesar de apenas representar 10 % da utilização dos cerâmicos técnicos, como referido anteriormente, é esperado que esta percentagem venha a subir, especialmente quando os estudos que estão a ser desenvolvidos para aplicação deste tipo de cerâmicos em motores estiverem concluídos. Devido a propriedades como: elevadíssima dureza, elevado módulo de Young, baixa densidade, resistência a altas temperaturas e resistência a ambientes corrosivos, existe um grande interesse em usar os cerâmicos em aplicações estruturais exigentes como turbinas, motores de calor, componentes automóveis onde a sua utilização conduz a uma redução de peso, aumento da temperatura de trabalho, e maior durabilidade.

Apesar de todas as vantagens atrás referidas face aos metais, os cerâmicos são utilizados ainda em pequena escala devido à sua fragilidade no comportamento à factura.

O nitreto de silício, carboneto de silício e alumina endurecida com zircónia são actualmente três dos mais utilizados cerâmicos estruturais. A sua aplicação vai desde os componentes para rolamentos, pratos de desgaste, injectores, vedantes para bombas de ácido, filtros de metal líquidos, câmaras de pré-combustão etc.

O carboneto de silício (SiC) como passaremos a designá-lo é o cerâmico a tratar neste trabalho por entrar na composição do compósito cerâmico-diamante em questão, tem sido amplamente utilizado para aplicações estruturais. Características tais como a expansão térmica relativamente baixa, o alto rácio resistência-peso, a condutividade térmica, elevada dureza, resistência à abrasão e resistência à corrosão, e mais importante, a manutenção da resistência à deformação a temperaturas até 1650 ° C, conduziram a uma vasta gama de utilizações. Além disso, é possível produzir grandes quantidades de pó de SiC puro e formas requeridas do componente.

### 3. Análise dos diferentes constituintes do Compósito

Sendo o material um compósito, não é possível proceder à sua caracterização como se de um material homogêneo se tratasse. Assim sendo, a análise que se segue centra-se nos três principais constituintes do material silício, diamante e SiC.

#### 3.1 Silício

##### 3.1.1 Composição química, tipo de ligações e estrutura

O silício (Si) cristaliza no sistema octaédrico estabelecendo cada átomo quatro ligações covalentes com os que o rodeiam. Esta estrutura é em tudo semelhante à do diamante o que irá facilitar a junção de ambos os materiais como se verifica mais à frente



Fig. 3 - Silício em bruto

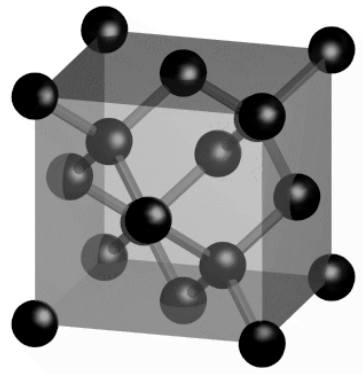


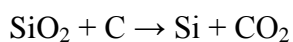
Fig. 2 - Estrutura cristalina do silício.

##### 3.1.2. Propriedades

É um semimetal de coloração azul e brilho metálico. Na forma cristalina é muito duro e pouco solúvel. É inerte e resistente à ação da maioria dos ácidos. Possui piezoelectricidade isto é, consegue transformar energia mecânica directamente em energia eléctrica.

##### 3.1.3. Produção

Apesar de ser dos elementos mais abundantes na terra não se encontra no estado puro mas sim sob a forma de silicatos na argila, feldspato, granito, quartzo e areia. Assim, o silício puro é obtido extraído por exploração mineira a sílica e depois decopondo-a a temperaturas superiores a 1900 °C:



### 3.1.4. Aplicações

É utilizado no fabrico de vidro, cimento, cerâmica, e materiais isolantes. Também em componentes semicondutores como transistores, diodos, células fotovoltaicas, agulhas para gira discos, altifalantes piezeletricos e lezers. É ainda usado como elemento de liga em findição e entra na composição do silicone.

## 3.2. Diamante

### 3.2.1. Composição química, tipo de ligações e estrutura

O diamante é uma forma alotrópica do carbono (C) em que os átomos se encontram agrupados segundo uma variação da estrutura cristalina cubica de faces centradas. Nesta estrutura, cada átomo de carbono encontra-se ligado a outros 4 por ligações covalentes e hibridizado em  $sp^3$ , formando uma estrutura tridimensional octaédrica.



Fig. 4 - Diamante em bruto

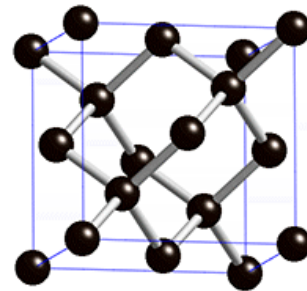


Fig. 5 - Estrutura cristalina do diamante

### 3.2.2. Propriedades

É o material com maior dureza e condutividade térmica disponível na Natureza. Tem boa resistencia ao desgaste devido à elevada dureza e ao baixo coeficiente de atrito. Contudo, é muito frágil devido à clivagem octaédrica perfeita segundo  $\{111\}$ . Possui também afinidade electrónica negativa pelo que é fácil remover electrões da sua superficie no vácuo.

O diamante não reage com ácidos comuns mesmo em temperaturas elevadas. Apesar de ser menos estável do que a grafite, a sua transformação nesta fase mais estável à temperatura ambiente é improvável. A transformação é mais evidente a temperaturas superiores a  $1500^{\circ}\text{C}$ . A estabilidade térmica do diamante sintético ao ar é menor do que a do natural, oxida ou grafitiza a  $850^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.3. Produção

O diamante natural é obtido por exploração mineira em jazidas vulcânicas mas a sua pouca abundância implica que em média sejam necessárias 250 toneladas de minério para extrair 1 quilate. A produção de diamante artificial pode fazer-se por HPHT onde grafite é comprimida numa prensa hidráulica a 1000MPa e aquecida a mais de 2000°C na presença de um catalisador o que produz monocristais mais pequenos e menos puros que os naturais.

Outro processo é por deposição química a partir da fase de vapor CVD. Esta técnica, analisada com mais pormenor numa secção posterior, fundamenta-se na transformação de moléculas gasosas contendo carbono em materiais sólidos na forma de filmes finos sobre um substrato.

Os cristais produzidos por HPHT podem ser fixados em ferramentas abrasivas, já os produzidos por CVD destinam-se ao revestimento de superfícies de materiais.

### 3.2.4. Aplicações

Os diamantes não são somente utilizados como artigos de luxo em peças de joalharia. Os cristais produzidos por HPHT podem ser fixados em ferramentas abrasivas, os produzidos por CVD destinam-se ao revestimento de superfícies de materiais sujeitos a muito desgaste que requerem elevada dureza superficial. Assim podemos encontrar filmes de diamante como revestimento em perfuratrizes, mancais, engrenagens, cabeças de disco de gravação ópticas e até mesmo em lentes e micrômetros de alta precisão.

O diamante possui características excepcionais como dureza e resistência ao desgaste, mas porque é muito raro, o seu preço é elevado, o que dificulta o seu uso em aplicações industriais. Porém, o preço de diamantes de pequenas dimensões ou até mesmo pós resultante de operações de polimento de diamantes maiores é bastante mais reduzido. Tentando aproveitar as propriedades destes pós de diamante surgiram compostos obtidos por sinterização como o de diamante-SiC onde o SiC é usado como elemento ligante e que estão a ser usados industrialmente. O artigo em análise é um exemplo de estudos sobre este tipo de materiais.

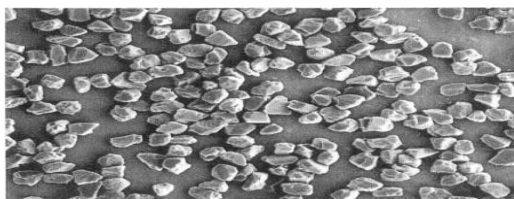


Fig. 6 - Pó de diamante visualizado num microscópio eletrónico

### 3.3. Carboneto de Silício

#### 3.3.1. Origem

O carboneto de silício é o único composto estável no sistema de equilíbrio Si-C à pressão atmosférica (Raback, 1999). A única ocorrência de SiC na natureza é em meteoritos, pelo que não pode ser minado e precisa de ser manufaturado artificialmente. É um composto constituído por carbono e silício maioritariamente ligados covalentemente.



Fig. 8 - Vista aérea do local onde foi encontrada a primeira ocorrência natural de SiC por Moissan. (Abel, 2009)

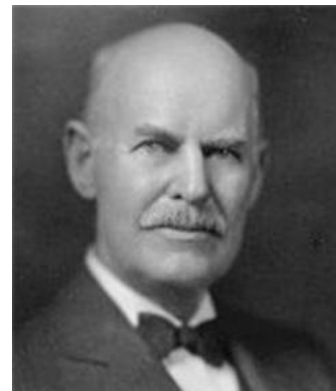


Fig. 7 - Edward Goodrich (1856-1931)

Por diferentes processos de fabrico pode ser transformado num cerâmico cujas propriedades variam com os ditos processos pelo qual é obtido. O uso dos cerâmicos de SiC prendem-se com as suas principais vantagens que são a dureza elevada, inércia química especialmente a altas temperaturas e resistência à abrasão. Assim, são usados principalmente como material abrasivo, refratário, de grande resistência ao desgaste e como aditivo metalúrgico.

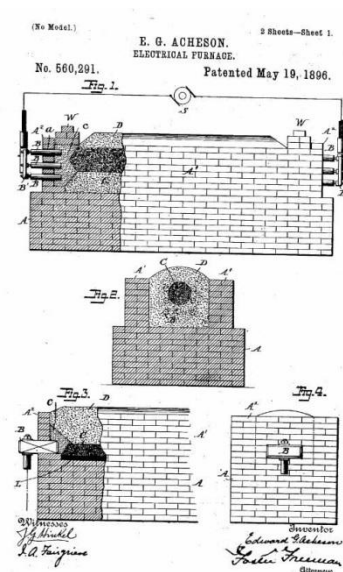


Fig. 9 - Patente do forno de Acheson, registada pelo próprio

Moissanite é o nome do carboneto de silício encontrado no seu estado natural, como homenagem ao seu descobridor, o químico nobel Ferdinand Moissan, que o descobriu em 1893, em fragmentos de um meteorito encontrados na cratera originada pelo seu impacto no estado de Arizona, EUA (Moissan, 1904). Visto não existirem meteoritos facilmente mináveis tem de ser, por

Tal aconteceu pela primeira vez, em 1891, quando o químico Edward Goodrich tentava criar diamante passando uma corrente elétrica por barro usando uma cana de carbono. Só conseguiu, no entanto, criar cristais de um material na altura desconhecido, dando-lhe o nome de “carborundum.” Este material já tinha sido relatado, com muitas incertezas sobre a sua síntese por Despretz (1849), Marsden (1880) e por Colson (1882). Há relatos que parecem indicar que já teria sido descoberto antes mas, de qualquer modo, Goodrich foi o que reconheceu a possível utilidade deste material tão duro e de tão elevada refratariedade. Após a invenção do forno elétrico de fusão por E.H. & A.H. Cowles, pode criou uma versão sua do mesmo ao qual deu o seu último nome, “Acheson”, cujo princípio de funcionamento é ainda hoje usado, e a empresa “Carborundum” de produção de carboneto de silício como abrasivo. Posteriormente o seu uso abriu-se a aparelhos elétricos tais como o LED, o qual foi criado em 1907 utilizando-se o carbeto de silício, e o rádio. O leque de aplicações foi então abrindo para o que existe hoje. O que se manteve relativamente constante foi, no entanto, o seu método de obtenção.

### 3.3.2. Composição química, tipo de ligações e estrutura

O carboneto de silício é um composto constituído por átomos de carbono ligados covalentemente a átomos de silício, na proporção de 1 para 1. Existe em diferentes estruturas cristalinas, chamadas politipos, que consistem em camadas idênticas de SiC em diferentes sequências de empacotamento.

Existem mais de 250 politipos (Cheung, 2006) sendo que os mais comuns e mais importantes são o cúbico ( $\beta$ )3C-SiC, e os hexagonais 4H-SiC e ( $\alpha$ )6H-SiC. Estes politipos distinguem-se facilmente pela sequência de empacotamento das camadas biatómicas da estrutura SiC.

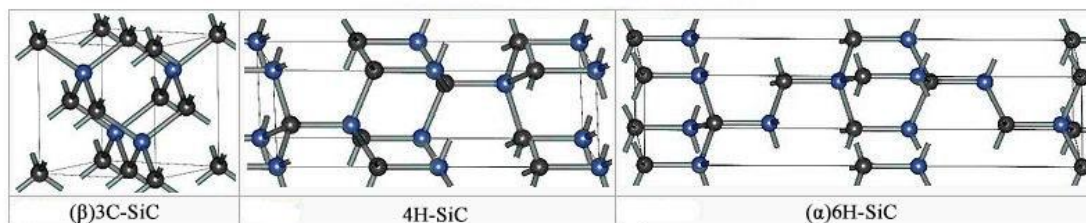


Fig. 10 - Estrutura cristalina dos 3 politipos de SiC mais comuns

Esta representação dos politipos é de acordo com a notação de Ramsdell a qual tem um significado que de seguida se elucida – a letra grega refere-se à fase, o número representa a periodicidade das camadas de empacotamento e a letra romana refere-se ao tipo de estrutura cristalina.

Assim, a notação  $(\beta)3C\text{-SiC}$  representa um politipo com a fase beta, com uma periodicidade de camadas 3 (ABCABC) e com uma estrutura cristalina cúbica. O  $4H\text{-SiC}$  tem 4 de periodicidade e estrutura cristalina hexagonal. Para uma explicação mais detalhada ver anexo 2.

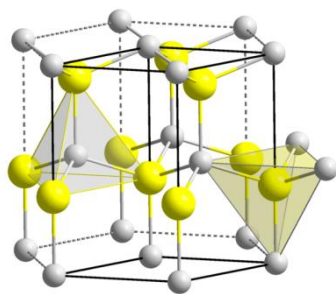


Fig. 12 - Estrutura wurtzite do SiC 4H e 6H.

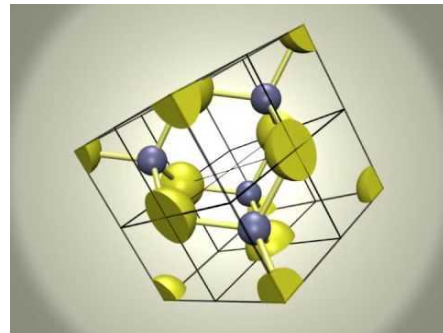


Fig. 11 - Estrutura da blenda do SiC 3C.

O politipo  $3C\text{-SiC}$ , também conhecido por  $\beta\text{-SiC}$  é o único com estrutura cúbica a qual é, mais especificamente, estrutura da blenda. Este tipo de estrutura tem a característica de que cada um dos dois elementos por si só formam a estrutura cúbica de faces centradas, que se interpenetram uma na outra formando a estrutura da blenda (fig. 12). Isto é, se se removesse apenas um dos elementos, ou o carbono ou o silício, ficaria-se com o outro com uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas.

Outra característica da estrutura da blenda, relacionada com a anterior, é ter uma coordenação tetraédrica. Quer isto dizer que cada átomo está rodeado de quatro átomos do outro elemento. No caso do SiC, cada átomo de carbono está rodeado de quatro de silício e vice-versa, posicionados como os quatro vértices de um tetraedro.

O  $\beta\text{-SiC}$  trata-se de uma modificação do  $\alpha\text{-SiC}$  que ocorre a temperaturas inferiores a  $1700^{\circ}\text{C}$ .

A estrutura dos politipos  $4H$  e  $6H\text{-SiC}$  são ambas do tipo wurtzite. Na wurtzite o empacotamento de camadas AB tem a sua forma mais simples no politipo  $2H\text{-SiC}$  com periodicidade 2, a qual dobra e tripla no  $4H$  e no  $6H$ . Mais informação sobre o politipismo do SiC pode ser consultada em Loan, 1967, e Nowak, 2000.

### 3.3.3. Propriedades

Na altura da seleção de materiais para um determinado fim, as propriedades dos mesmos são tidas em conta de maneira que são selecionados os materiais com as propriedades que melhor se adequem àquilo que se pretende. Há também que ter em conta que essas mesmas propriedades podem variar dentro de um material consoante processos de fabrico a que é submetido, tal como comumente se pode verificar com os aços. Assim, devido a um variado número de processos de fabrico e a uma gama de propriedades bastante úteis, o carboneto de silício tem também um vasto leque de aplicações. As principais características que lhe permitem essa versatilidade são:

- Baixa densidade (3100-3200 kg/m<sup>3</sup>)
- Custo não proibitivo (10-15 €/kg)
- Baixo coeficiente de expansão térmica
- Elevada dureza
- Alto módulo de elasticidade
- Excelente resistência ao choque térmico
- Inércia química superior

#### Propriedades mecânicas

Como se pode ver pelas figuras, as melhores qualidades mecânicas do carboneto de silício prendem-se com a sua relação dureza / resistência altas temperaturas / custo. O aspeto menos vantajoso do carboneto de silício é uma característica comum dos cerâmicos que é a sua baixa resistência à fratura, isto é, a sua fragilidade.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do SiC.

Módulo de elasticidade	400 – 460 GPa
Tensão de limite elástico	400 – 610 MPa
Tensão de rotura	400 – 610 MPa
Resistência à compressão	1000 – 5250 MPa
Deformação	0%
Dureza – Vickers	2300 – 2600 HV
Limite de fadiga a 10 <sup>7</sup> ciclos	120 – 378 MPa
Resistência à fratura	3 – 5.6 MPa·m <sup>0.5</sup>

## Carboneto de Silício e Compósitos de Diamante-Cerâmica Materiais de Construção Mecânica II

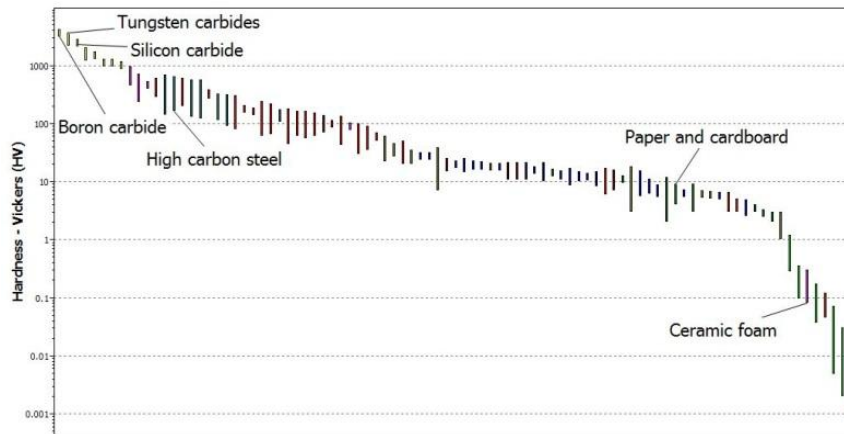


Fig. 13 - Comparação geral da dureza de alguns materiais com o SiC. (CES Edupack 2012)

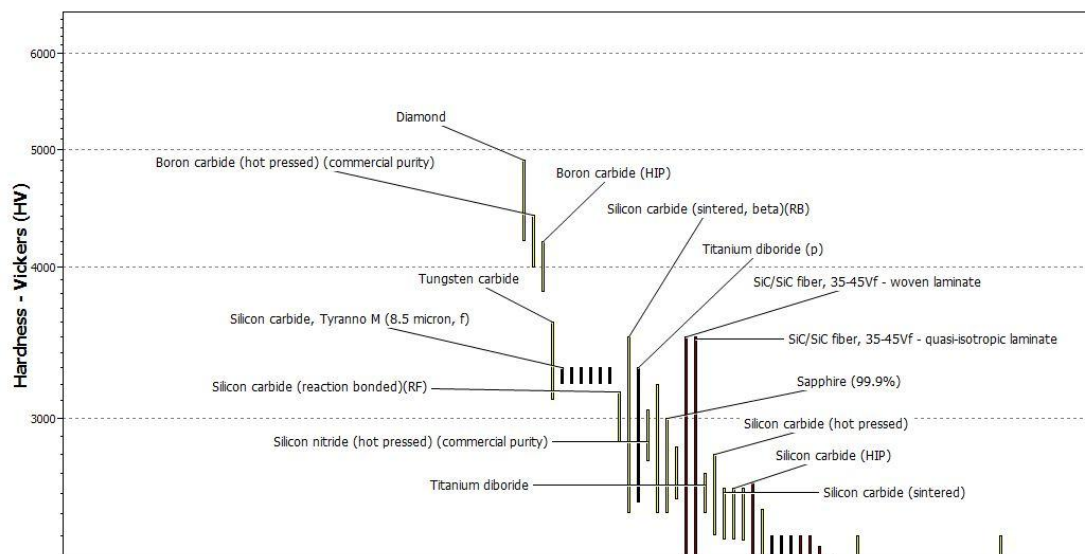


Fig. 14 - Comparação do SiC com os materiais no topo da escala de dureza e a influência dos processos de fabrico. (CES Edupack 2012)

Aliás, em termos de relação preço / dureza o carboneto de silício encontra-se no topo, como se pode observar na fig 14, não existe nenhum material mais acima e ao mesmo tempo mais à esquerda do que o carboneto de silício beta sinterizado. Assim, para materiais ligeiramente mais duros, que o SiC o preço aumenta drasticamente. Deste modo o carboneto de silício é uma escolha favorita no que toca a aplicações que necessitem de elevadíssima dureza a custos o mais baixo possíveis. Esta dureza relaciona-se diretamente com a resistência à abrasão que é uma das principais propriedades pela qual o SiC é usado.

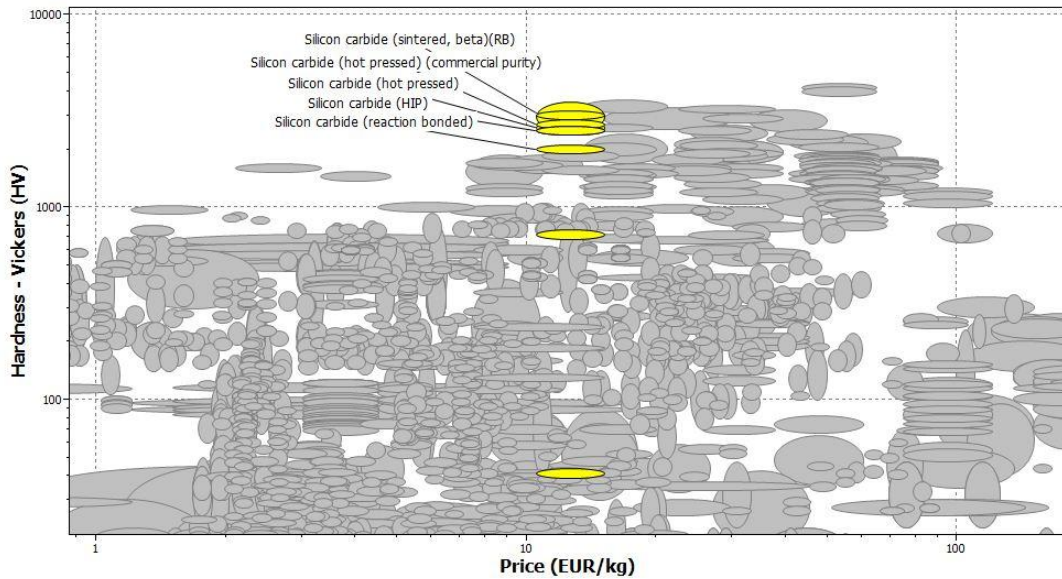


Fig. 15 - Enfatização da excelente relação dureza / preço do SiC. Não existem materiais mais acima (mais duros) e ao mesmo tempo mais à esquerda (mais baratos). (CES Edupack 2012)

O motivo desta excepcional dureza está relacionada com as ligações atômicas do SiC mencionadas anteriormente, especialmente o facto de serem covalentes e o facto de cada átomo estar ligado a quatro outros do outro elemento. Esta ligação atômica torna o SiC extremamente duro sendo esta dureza apenas excedida pelo diamante, pelo carboneto de boro e pelo carboneto de tungstênio. As ligações atômicas trazem para o SiC também algumas propriedades térmicas e químicas interessantes.

### Propriedades químicas

Devido às fortes ligações químicas o SiC é bastante inerte e não é atacado à temperatura ambiente por ácidos bases ou solventes. É o carboneto que tem a maior resistência à oxidação.

### Propriedades térmicas

Tabela 2 - Propriedades térmicas do SiC.

Ponto de fusão	2150 – 2500 °C
Temperatura máxima de serviço	1400 – 1700 °C
Temperatura mínima de serviço	-272 °C
Condutividade térmica	80 – 130 W/(mK)
Calor específico	663 – 800 J/(kgK)
Coefficiente de expansão térmica	4 – 4.8 $\mu\epsilon/^\circ\text{C}$

As ligações dos átomos mencionadas anteriormente também torna o material bastante refratário, isto é, resiste à ação de ambientes quentes. Tal resistência verifica-se de diversas maneiras: não funde à pressão atmosférica e só sublima a temperaturas acima de 2400°C; Possui um baixo coeficiente de expansão térmica, ou seja, o seu volume pouco se altera com o aumento de temperatura. Os valores são mais baixos que os óxidos refratários e que a grande maioria dos metais e são praticamente lineares durante uma alta gama de temperaturas; Além disso tem um alto coeficiente de condutividade térmica, ponto de fusão e temperatura de serviço máxima, pelo que não é de admirar que o SiC encontre uso em aplicações em que sejam necessários materiais bastante refratários.

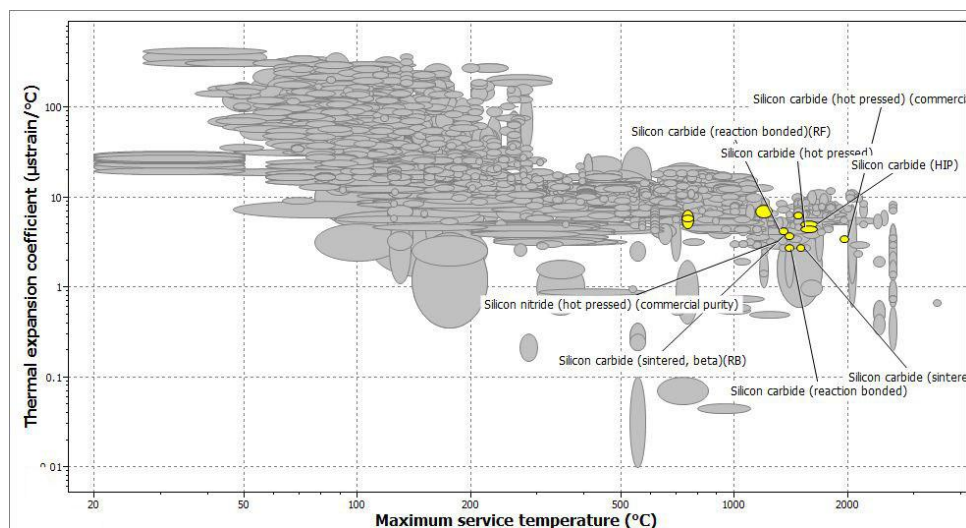


Fig. 16 - SiC como sendo um dos melhores materiais em termos da relação custo/dureza/refrateriedade (CES Edupack 2012)

Limitando os materiais a uma dureza mínima de 2000 HV, um preço de 15€/kg e relacionando um coeficiente de expansão térmica e temperatura de serviço máxima, vemos que o carboneto de silício é a escolha acertada para, por exemplo, tuberias de foguetões ou travões de disco de alta performance.

### Propriedades elétricas

As propriedades elétricas no carboneto de silício estão ainda por desenvolver. Apesar de possuir características de semicondutor, nesta área compete com melhores materiais, exceto numa zona: a altas temperaturas, tensões e elevados níveis de radiação. Nestas condições os semicondutores convencionais não conseguem ter manter a sua performance e há assim muito interesse em utilizar o SiC para tais casos.

O facto de ser um semicondutor de gap de energia largo superior a 2.3 eV, e baixa concentração intrínseca de portadores inferior a  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , comparada com a do silício, 1.1 eV e  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  respetivamente, permitem com que mantenha as propriedades de semicondutor a temperaturas muito mais elevadas que o silício, o que por seu turno permite que um aparelho baseado em semicondutores de SiC funcione a altas temperaturas enquanto que um de silício não (Neudeck, 2002). Isso deve-se ao facto de que no SiC os eletrões precisam de mais energia Isto aliado ao facto de o SiC possuir uma elevada condutividade térmica permite menores sistemas de dissipação de calor e o uso de sistemas elétricos a temperaturas que antes não era possível.

Property	Silicon	GaAs	4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC	2H-GaN
Bandgap (eV)	1.1	1.42	3.2	3.0	2.3	3.4
Relative dielectric constant	11.9	13.1	9.7	9.7	9.7	9.5
Breakdown field $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (MVcm <sup>-1</sup> )	0.6	0.6	//c-axis: 3.0 ⊥c-axis: 2.5	//c-axis: 3.2 ⊥c-axis: > 1	1.8	2-3
Thermal Conductivity (W/cm-K)	1.5	0.5	3-5	3-5	3-5	1.3
Intrinsic carrier concentration (cm <sup>-3</sup> )	$10^{10}$	$1.8 \times 10^6$	$10^{-7}$	$10^{-5}$	10	$10^{-10}$
Electron mobility at $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1200	6500	//c-axis: 800 ⊥c-axis: 800	//c-axis: 60 ⊥c-axis: 400	750	900
Hole mobility at $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	420	320	115	90	40	200
Saturated electron velocity (10 <sup>7</sup> cms <sup>-1</sup> )	1.0	1.2	2	2	2.5	2.5
Donor dopants and shallowest ionization energy (meV)	P: 45 As: 54	Si: 5.8	N: 45 P: 80	N: 85 P: 80	N: 50	Si: 20
Acceptor dopants and shallowest ionization energy (meV)	B: 45	Be, Mg, C: 28	Al: 200 B: 300	Al: 200 B: 300	Al: 270	Mg: 140
2005 Commercial wafer diameter (cm)	30	15	7.6	7.6	15	None

Fig. 17 - Propriedades elétricas do SiC

### **Propriedades ecológicas e reciclagem**

Devido às altas temperaturas, e pressões no caso de certos processos de sinterização, no fabrico e processamento do SiC, é um material que implica grandes gastos de energia. A favor é o facto de as suas matérias primas, carbono e sílica, e no processo de Acheson, coque de petróleo, existirem abundantemente na natureza, pelo que só entram gastos com a sua extração e transporte.

Até agora não existem informações de poder ser totalmente reciclável, pelo que só pode sofrer o processo de downcycling.

**Tabela 3 - Propriedades ecológicas do SiC**

<b>Energia usada na produção</b>	70.2 – 77.6 MJ/kg
<b>Pegada de dióxido de carbono</b>	6.24 – 6.9 kg/kg

#### **3.3.4. Produção**

O processo de fabrico utilizado para a obtenção de um dado material influencia as suas características principais como pureza, porosidade, cristalinidade, tamanho, forma e distribuição de partículas, e ainda o seu custo. Daí a importância de existir este capítulo.

Relativamente ao carboneto de silício, segundo Chen e Li, 1998, existem 4 principais métodos de obtenção do SiC. São eles a carbonização direta, deposição química por vaporização, método sol-gel e redução carbotérmica ou processo de Acheson. Os três primeiros métodos são usados quando se pretende obter partículas finas, nanométricas, de elevada pureza. Para tal são necessários os reagentes (Si e C) em alto grau de pureza, o que torna estes métodos muito caros, especialmente se comparados com o processo de Acheson que permite utilizar como reagentes sílica e carbono de baixa pureza, facilmente obtidos e a baixo custo. Daí os três primeiros métodos descritos serem apenas usados com fins particulares como estudos científicos, ou aplicações onde seja necessário SiC com características específicas. Tal é o caso do SiC no compósito do artigo em estudo, que foi obtido por carbonização direta, que não é mais do que um processo de carbonização direta. Estes métodos serão descritos mais à frente, com maior detalhe.

### Processo Acheson para grandes quantidades

O processo Acheson, que de seguida se descreve, é o método por defeito, utilizado para produzir desde poucas miligramas a toneladas de SiC.

O processo pouco se alterou desde que Acheson desenvolveu o seu primeiro forno e o patenteou. A chave, é a passagem de corrente elétrica entre dois elétrodos de carbono



Fig. 18 - Esquema representativo do processo de Acheson. (Grupta et al., 2001)

colocados em extremidades opostas para fazer reagir uma mistura de carbono com sílica (dióxido de silício) colocada no centro (fig 18). O carbono é geralmente proveniente de um coque de petróleo de baixo teor em enxofre ou carvão e a sílica de areia de elevada pureza (99.4%) ou de veias de quartzo. O calor é fornecido do centro para o exterior onde se alcançam temperaturas que vão depender dos coeficientes de condutibilidade térmica dos materiais, dos aditivos colocados, e dos gases gerados durante as reações que ocorrem. Essas temperaturas geralmente são na ordem dos 2000-2600°C

A reação entre o silício e o carbono começa quando a temperatura atinge os 1400°C. Esta pode ser dividida em duas etapas (Beltrão, 2005):

1.  $C (s) + SiO_2 (s) \rightarrow SiO (g) + CO (g)$
2.  $SiO (g) + 2C (s) \rightarrow SiC (s) + CO (g)$

As quais resultam na equação global

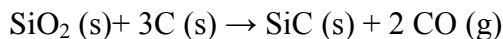


Table 2  
SiC manufacturing capacities (Americas, Europe, and Japan).

Manufacturer	Location	Capacity (10 <sup>3</sup> t)
Saint-Gobain (Norton)	Canada	40
Exolon-ESK	Hennepin, IL, USA	42
Sicvan	Venezuela	15
Saint-Gobain, Casil	Brazil	40
Alcoa	Brazil	12
Casale	Argentina	4
Saint-Gobain (Norton AS)	Lillesand, Norway	25
Saint-Gobain (Norton AS)	Arendal, Norway	42
ESK	The Netherlands	50
Lonza	Switzerland	8
Navaro	Spain	16
Orkla-Exolon	Norway	13
Pacific Rundum	Japan	7
Yakushima Denko	Japan	24
Saint-Gobain (Norton)	Venezuela	20

Fig. 19 - Capacidade produtiva de algumas fábricas



Fig. 20 - Bloco de SiC antes de ir para a moagem

Este processo dura até cerca de 40h, findas as quais a carga é arrefecida e separada o SiC, da grafite da matéria que não reagiu.

O carboneto de silício obtido encontra-se sob a forma de grandes blocos que necessitam de ser submetidos à esmagamento e moagem para ser obtido em forma de pó. O tipo e tempo de moagem virão a definir o tamanho de grão do pó resultante. Além disso costumam passar por processos de remoção de impurezas, os quais reduzem a qualidade do pó. Nestes casos, essa remoção ocorre com a lavagem em ácido fluorídrico em temperatura ambiente.

Hoje em dia a produção do SiC existe à escala industrial, sendo produzido em enormes quantidades como se pode ver na tabela abaixo.

O SiC apresenta-se no mercado, de modo geral, como granulado com tamanhos de várias partículas que variam de poucos microns até alguns milímetros, onde as fases presentes e a pureza dependem do tipo e eficiência dos meios para realizar o processo de Acheson e posterior tratamento dos blocos de SiC.

Além disso podemos ter  $\beta$ -SiC (1500-2000°C) ou  $\alpha$ -SiC (2000-2600°C) consoante as temperaturas atingidas no forno, sendo que a forma politrópica geralmente produzida no forno de Acheson é a segunda. De seguida passamos então a distinguir e a caracterizar as variedades de carboneto de silício formadas pelos processos já descritos.



Fig. 21 - SiC depois de diferentes tempos sob moagem.

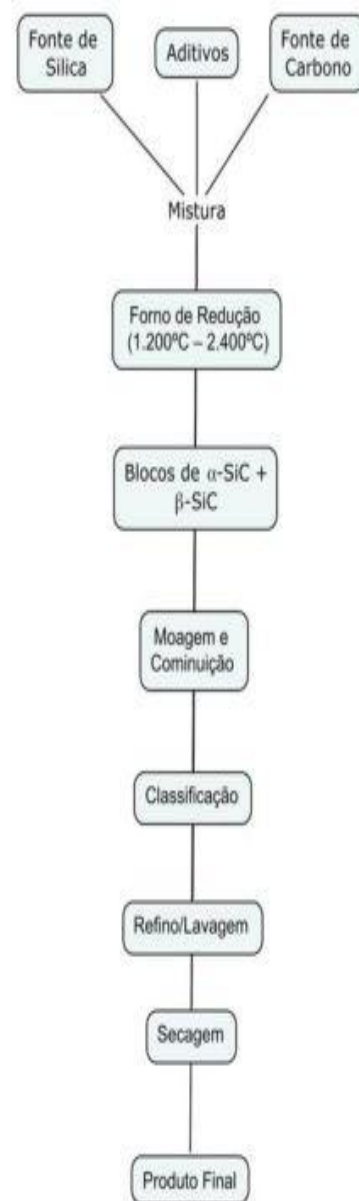


Fig. 22 - Processo típico de produção de SiC em bruto (Abel, 2009)

### Processos para pequenas quantidades

Cada um destes processos alternativos para produção de SiC conduz a uma microestrutura diferente e conseqüentemente a propriedades diferentes.

O processo de carbonização direta ocorre quando se promove a sinterização reativa e permite obter sinterizados de alta densidade partindo não do material na fase desejada, mas dos reagentes que a irão produzir. Assim, neste processo o SiC forma-se durante a sinterização do cerâmico enquanto que no anterior já está formado antes da sinterização. O processo começa com a compactação de uma matriz de reagentes com a forma da peça a produzir capazes de gerar carbonetos à temperatura de sinterização. Depois é feita a infiltração de silício líquido na matriz de carbono e o preparado é submetido à temperatura e pressão de sinterização promovendo a reacção de ambos e formando SiC. A temperatura de sinterização é conseguida também à custa da reacção exotermica da transformação. Neste método, se não forem usados reagentes puros, a densificação do material pode ser afectada. Por isso, normalmente, todo o processo é combinado simultaneamente com aplicação de pressão. Esta técnica foi a usada na preparação do material da experiência presente no artigo.

Outro importante processo de produção de SiC é a deposição química por vaporização CVD. Neste processo, um gas rico em Silício (SiH) entra em reacção com um gas rico em carbono (CH) a 1100°C e vai depositando camadas de SiC na superfície de um substrato. A reacção é desencadeada por uma fonte de ativação energética que dissocia as moléculas e todo o processo é feito numa câmara em vacuo. Este método permite fazer deposição de metais e não metais e ainda de uma grande quantidade de compostos como carbonetos, nitretos, óxidos, compostos intermetálico, entre outros. Como visto anteriormente é usado na produção de diamantes sintéticos.

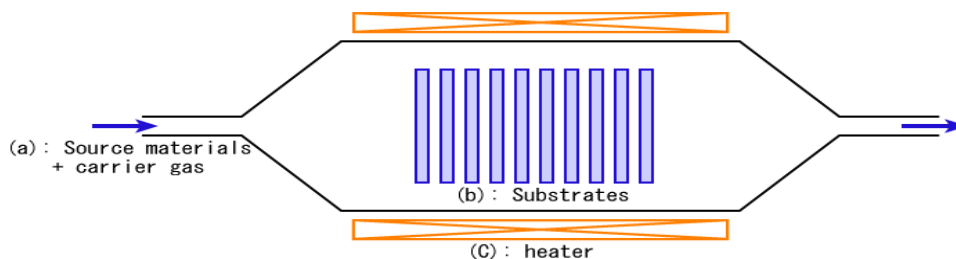


Fig. 23 - Esquema representativo do processo CVD

### 3.3.5. Aplicações

Tendo em conta todas as propriedades apresentadas o leitor poderá já ter formado uma ideia das aplicações onde este material está presente:

– usado **como abrasivo e para processos corte** devido à sua elevada dureza e a grãos afiados. É usado em corte, moagem e polimento de materiais não metálicos e não ferrosos nomeadamente de pedra, de granito e mármore, quartzo e materiais semicondutores. É também usado como enchimento para produtos de elevada resistência.

– **como refratário** devido à suas excelentes propriedades térmicas a altas temperaturas. Encontra aplicações em forros, tubagem e pás para fornos, forros de incineradoras. Usado para formar as estruturas internas de suportes de cargas em fornos tais como vigas e chapas. É também usado em tubagens de permutadores de calor e linhas de fluxo de gases quentes tais como nas bocas das tubeiras dos foguetões (Smith) e ainda em espelhos de telescópios carregados por satélites onde é vital um material possuir elevada dureza, condutibilidade térmica e baixo coeficiente de expansão térmico. (Suyama, 2010)

– **usos metalúrgicos** – é um importante aditivo na produção de aço (competindo com o FeSi); Para o ferro fundido é usado como aditivo para melhorar a sua estrutura.

– **em equipamento elétrico de alta tensão e temperatura** apesar de ainda em pequena escala, revela-se muito superior à atual tecnologia de semicondutores baseada em silício, os quais não conseguem trabalhar devidamente nas condições mencionadas. É também usado no processo de fabrico de wafers de silício de elevada qualidade.

– **em armaduras** devido principalmente a sua elevada dureza, resistência à compressão e módulo de elasticidade, que lhe dá uma capacidade balística superior quando confrontado com projéteis de alta velocidade. Além disso a baixa densidade específica torna possível o seu uso em aplicações onde o fator peso é importante, como por exemplo fatos de kevlar.

– **em válvulas** de equipamentos industriais de manuseio de **substâncias reativas** (ácidos e bases) devido à sua grande inércia química, possui uma grande longevidade mesmo nestes ambientes altamente corrosivos.

Juntando a este conjunto de usos, o SiC é ainda usado em aplicações que retiram o melhor partido de todas as suas melhores propriedades, como sendo

- Componentes móveis e estáticos para turbinas
- Rolamentos
- Equipamento de semicondutores
- Discos de travões
- Êmbolos hidráulicos
- Pistões, armadura e corpo de aviões. (Buschow, 2001), Granta Edupack 2012.



Fig. 24 - Travão de disco de alta performance de carbono reforçada com fibras de SiC (Akira, 2008)

### Aplicações futuras

Correntemente, o futuro do SiC parece estar intimamente ligado com a combinação das suas propriedades elétricas e térmicas, visto que existe um grande interesse em utilizá-lo em aplicações elétricas em condições de altas temperaturas, tensões e radiações, onde os semicondutores convencionais têm dificuldades em se manter em funcionamento.

Mais especificamente estaremos a falar de melhorados interruptores para alta tensão na rede de distribuição de eletricidade pública, sensores e controlos para aviões a jato mais eficientes, e motores de automóveis (Neudeck 2006).

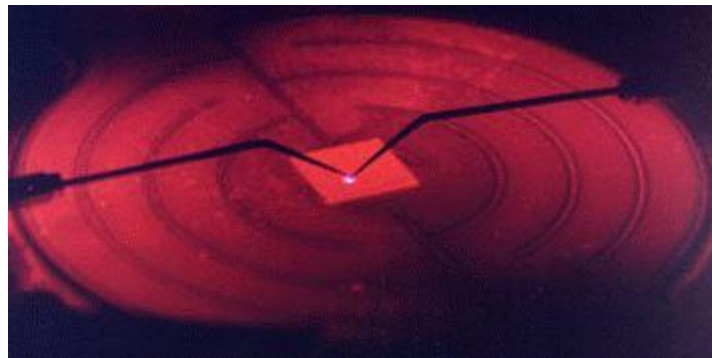
Nestes casos, uma melhorada telemetria e controlo dos motores nas regiões mais quentes é necessário para melhor se controlar a combustão e com isso ajudar a melhorar a sua eficiência e reduzir as emissões poluentes.

Além disso todas as desvantagens causadas pela necessidade de arrefecimento, e sistemas de proteção contra calor poderiam ser minimizadas com o uso do SiC como semicondutor.

## Carboneto de Silício e Compósitos de Diamante-Cerâmica Materiais de Construção Mecânica II

No entanto, todas estas vantagens teóricas ainda estão à espera de se tornarem comercialmente viáveis devido principalmente ao facto de o crescimento de grão do SiC e a tecnologia de fabrico ainda não está suficientemente desenvolvida e estudada para poder ser introduzida com confiança nos aparelhos elétricos mencionados.

A NASA Glenn Sensors está presentemente a investigar esses impasses, e é possível que no futuro próximo possamos ver o SiC usado como semiconductor nas situações mencionadas



**Fig. 25 - Elemento circular (aquecedor) e um chip de SiC vermelho brilhantes da temperatura. A testar o funcionamento do chip a temperaturas de 650°C. Retirado de <http://www.grc.nasa.gov/WWW/SiC/>**

## 4. Compósitos Cerâmica-Diamante e materiais super-duros

O diamante é o material mais duro conhecido. Por esse motivo, no que toca a aplicações onde a máxima dureza é necessária, compostos de diamante são os materiais preferencialmente escolhidos. No entanto, devido aos seus custos, e ao facto de ter de péssima maquinabilidade, causado pela sua dureza superior a qualquer outro material, torna-se vantajoso usar materiais compósitos de diamante ou com durezas muito próximas das do diamante.

Existem assim dois processos que o permitem: o primeiro consiste em originar diamante policristalino (PCD) que tem por base sinterização de grãos de diamante em fase líquida, e onde geralmente se adiciona uma segunda fase para aumentar a resistência à fratura; o segundo em que os grãos de diamante são ligados e mantidos juntos por um ligante, como é o caso vários compósitos de diamante, entre os quais diamante-SiC (Herrmann et al., 2008).

Tradicionalmente, os materiais superduros sinterizados têm consistido primariamente em PCD e nitreto de boro cúbico policristalino (PCBN) (Belnap, 2010).

O mercado de materiais superduros baseados em PCD e PCBN juntos estão estimados em 1 milhar de milhão de dólares no mundo inteiro, e têm estado comercialmente disponíveis desde meados dos anos 70. As suas principais aplicações prendem-se com aplicações que necessitem de elevada resistência ao desgaste, tais como a perfuração de rocha em poços de petróleo / gás bem como ferramentas de corte de materiais duros. São geralmente sinterizados com o uso de elevadas temperaturas e pressões, utilizando fornos especificamente criados para o efeito.

Uma nova classe de material superduro que surgiu nos últimos anos é a dos compósitos de diamante-carboneto de silício que neste capítulo se trata com mais detalhe.

Com efeito, o SiC é uma fase ligante excelente para o diamante, visto serem estruturalmente semelhantes e por esse motivo se formarem fortes ligações entre eles (Quian et al. 2002). Não reagem entre eles até temperaturas de 1000°C e portanto podem ser usados até esses valores de temperatura.

A síntese deste compósito envolve colocar cristais de diamante, carbono amorfo ou grafite numa cápsula de alta pressão a altas temperaturas na presença de uma fonte de silício (Tomlinson et al., 1985). O silício pode ser posto em contacto com o diamante tanto sob a forma de líquido ou por reação de sinterização de pós de silício com pós de diamante. O silício reage com o diamante de acordo com a reação química  $\text{Si} + \text{C}$  originando SiC. Geralmente são utilizadas pressões altas para manter a estabilidade física do diamante (fig 26) e para fomentar a reação de sinterização. No entanto, o uso de elevadas pressões não só acarreta um aumento de custos, como a limitação das formas a serem obtidas. Relativamente à infiltração por silício líquido, só se tem tido sucesso em partículas de diamante de grandes dimensões (até  $63\mu\text{m}$ ) as quais têm um custo mais elevado que as de grão mais fino.

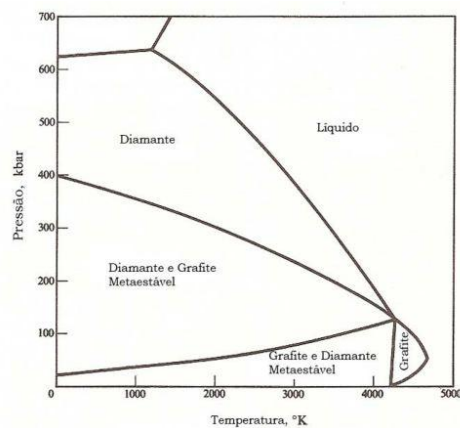


Fig. 26 - Diagrama de fases unário do carbono.

A elevada estabilidade térmica do compósito diamante-SiC relativo ao comum PCD é uma vantagem em certas aplicações. Este material continua a ser estudado de maneira a poderem ser utilizados grãos mais finos de diamante, que possui um preço mais baixo, e refinar a estrutura do SiC (Qian et al., 2002; Voronin et al., 2004. Compósitos nanométricos de diamante-SiC mostraram aumentos de dureza e resistência à fratura relativamente aos materiais convencionais de diamante-silício (Voronin et al., 2003).

É aqui que entra um desses estudos, realizado em Dezembro de 2011, a propósito de um novo método de obtenção de um material super-duro de compósito de diamante-SiC por infiltração de silício líquido, sem o uso de elevadas pressões e utilizando grãos finos de diamante.

## 5. Interpretação da experiência realizada no artigo proposto

“Compósitos de diamante-cerâmica - Novos materiais para um amplo leque de desafiantes novas aplicações.” (Herrmann et al., 2012)

### 5.1. Contextualização

Os materiais cerâmicos de elevada dureza e resistência ao desgaste têm sido procurados para diversas aplicações industriais. Contudo o seu processo de fabrico ainda não foi bem explorado. Os compósitos Diamante-SiC obtidos por sinterização reactiva à pressão atmosférica surgem como resposta a estes desafios e foram o objecto de estudo experiência.

Na experiência são analisadas com tecnologias de microscopia electrónica, raios-X, (EBSD) e espectroscopia de Reman, as microestruturas e propriedades das várias amostras preparadas em condições diferentes. A ausência de grafite intergranular (fase frágil e indesejável nestes materiais) e a obtenção de durezas na ordem dos 47GPa fizeram da experiência um sucesso.

Os materiais resistentes ao desgaste tem uma maior longevidade e, regra geral, têm elevada dureza e tensão de rotura. Sendo o Diamante o elemento mais duro, é natural que a maioria destes materiais tenha uma estrutura baseada no Diamante. A grande desvantagem no uso destes materiais é o facto de para a sua produção serem necessárias elevadas pressões o que, muitas vezes, representa um obstáculo económico.

Essencialmente há duas formas de produzir compositos superduros:

Por coberturas (CVD), a qual consiste em cobrir uma forma cerâmica com uma camada de 5 a 20  $\mu\text{m}$  de espessura de Carboneto de Silício através de um processo que lembra o de cementação ou nitruração dos aços, que consiste em submeter a forma a uma atmosfera química de vapores de Carboneto de Silício que acabam por aderir à superfície da forma. O processo é usado no fabrico de ferramentas de corte de baixa fricção. Contudo, as peças produzidas através deste processo apresentam uma fragilidade. É que as ligações entre a camada depositada e a peça não são suficientemente fortes para aplicações que impliquem uma sobrecarga na peça ou muitas utilizações sucessivas, ocorrendo um escorregamento entre as faces que compromete a integridade da peça.

Por sinterização, processo que requer difusão e, para fases metastáveis como o diamante só ocorre a altas temperaturas quando acompanhadas de uma elevada pressão, a qual previne a transformação dessas fases metaestáveis em estáveis, menos duras (fig 26). No entanto, como mencionado anteriormente, trabalhar com elevadas pressões representa maiores custos de produção.

Uma forma de contornar este problema consiste em obter as fases metastáveis mais duras em solução e impedir a precipitação da fase estável menos dura. Porém, com este processo a fase dura tem de estar fortemente aderida à matriz e, assim, essas inclusões causam uma diminuição da atividade de sinterização por causa das elevadas tensões que geram na matriz. Este efeito pode ser minimizado se à temperatura de sinterização a matriz apresentar baixa viscosidade ou aplicando pressão exterior por (HIP ou HP). De qualquer forma, com este método o máximo volume da fase dura é de 30%.

A resposta a este problema surge com a sinterização reactiva, por infiltração de silício líquido. Neste caso a fonte de carbono provém do diamante.

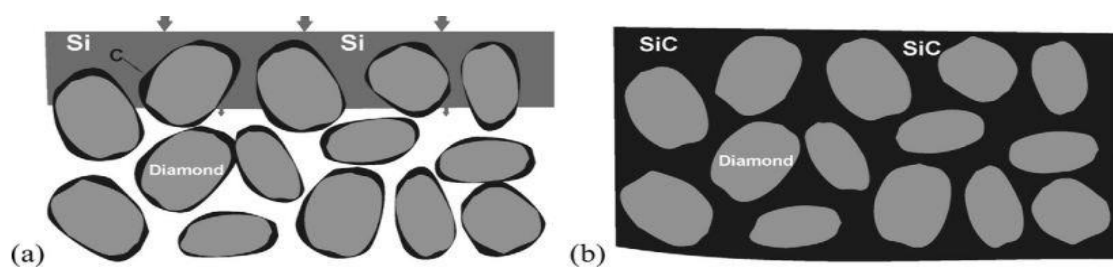


Fig. 27 – Representação da infiltração e reação do silício com o diamante (Herrmann et al., 2012)

Deste modo, é possível aumentar o volume em percentagem de fase dura para 50-70%. Acima de 1450°C é possível então fazer a reação ocorrer, permitindo a infiltração do silício à pressão atmosférica. Neste processo conseguem-se atingir durezas de 3400HV e tenacidades de 5MPam<sup>1/2</sup>.

A reacção do diamante com a infiltração de silício dá-se em média com um aumento de volume de 266% em relação ao volume inicial de diamante, sendo que as dimensões exteriores não são alteradas pois o SiC cresce dentro dos poros. Devido a este crescimento nos poros, a infiltração pode ser comprometida se o tamanho do grão de diamante for demasiado pequeno. Isto acontece porque o primeiro SiC a ser formado, produto da reacção à superfície de contacto entre os reagentes, acaba por se acumular entre o grão de diamante, impedindo a penetração do silício líquido na matriz de diamante, impossibilitando a infiltração de mais silício a mais de 2-3mm de profundidade.

Para este processo são então necessários tamanhos de grão superiores a 10-20  $\mu\text{m}$ . Usando-se tamanhos de grão inferiores, que é vantajoso devido aos reduzidos custos tanto de diamante como de acabamento do material final, só é possível camadas de penetração de silício de 1-3mm. Nestes casos, o material obtido é gradativo, isto é, por camadas de diamante-SiC. Esta experiência é inovadora, pois propõe e viabiliza a preparação de um material superduro por camadas de Diamante-SiC sem utilização de pressões elevadas.

### **5.2.Preparação das amostras para a experiência**

Amostra não graduada - Primeiro, Resina Fenólica sólida, rica em carbono, foi dissolvida em etanol. Depois foi feita uma solução misturando pós de diamante com grão de 10  $\mu\text{m}$  na resina. O preparado é seco num evaporador rotativo. Uma vez seco, o pó é compactado por prensagem a 40MPa, obtendo-se uma preforma da amostra (corpo verde). Seguidamente, o corpo verde é aquecido num forno a 180°C em ar para assegurar a ligação química.

Graduada - É feita a prensagem de silício e do diamante independentemente e depois é feita a prensagem de um sobre o outro.

Os amostras são pirolizadas em argon num forno a 900°C. A infiltração de silício no diamante é realizada envolvendo as amostras em pó de silício grosseiro e aquecendo-as num forno a 1550, 1600 e 1650°C .

Finalmente, para caracterização, as diferentes amostras são cortadas com raios laser e as secções polidas com arranque de material por incidência de feixes de iões.

O estudo da microestrutura, morfologia, relevo, composição e das orientações é feito usando microscopia electrónica de varrimento de raios X.

### **5.3.Resultados obtidos**

A microestrutura não apresenta porosidades o que indica que a infiltração de silício se deu com sucesso em todas as amostras. A quantidade de silício nas camadas de diamante-SiC é reduzida.

Verificou-se a formação de cristais de SiC de vários tamanhos e diferentes politipos, de acordo com uma análise de espectroscopia de Raman. Junto à superfície irregular do diamante, aparecem cristais mais pequenos, alguns de dimensões nanométricas. Nestas zonas surgem também cristais de silício da mesma ordem de grandeza.

Nas amostras sujeitas a uma infiltração a 1600 e 1650°C verificou-se o aparecimento de grafite nos limites de grão do diamante. Com o aumento da temperatura de infiltração há um aumento da quantidade de grafite o que implica uma redução da quantidade de diamante. O máximo volume de diamante conseguido foi de 50% do volume na amostra sujeita a 1550°C onde havia a completa ausência de grafite. A grafite é indesejável porque reduz significativamente a dureza do material. Contudo, na amostra sujeita à infiltração a menor temperatura, foi atingida uma dureza de 47GPa.

O silício encontrava-se sob compressão de 1.17GPa e o SiC à tracção.

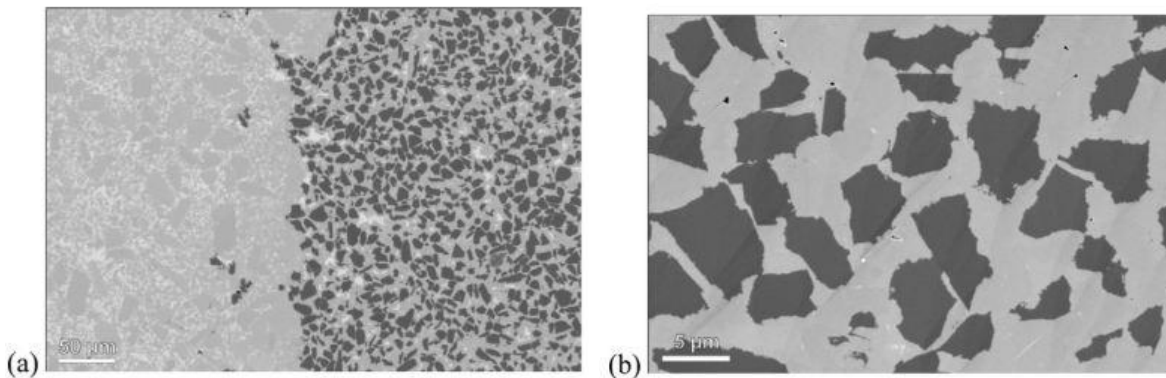


Fig. 28 – Microestrutura da amostra preparada (Herrmann et al, 2012)

O silício reagiu com o carbono presente na resina fenólica, pelo que o consumo de diamante foi menor que o esperado.

A análise à orientação dos cristais revelou que a nucleação é mais pronunciada na superfície rugosa do que na lisa do diamante. Na superfície lisa, este processo é lento o que explica os grandes cristais de carboneto de silício entre o diamante. Na superfície mais rugosa criada aquando do esmagamento dos diamantes, os cristais de SiC crescem mais rápido e têm menores dimensões, já que o processo ocorre a maior velocidade. Isto acontece porque a reacção imediata entre o silício e o carbono do diamante é exactamente na superfície de contacto entre ambos o que cria uma camada protectora de SiC que diminui a diusão de carbono.

Para as temperaturas de infiltração mais elevadas verificou-se o aparecimento de grafite. A grafite aparece quando o patamar de estabilidade do diamante é excedido o que se deve às altas temperaturas do forno e à energia libertada aquando da reacção. A grafite é encontrada entre a superfície de diamante e o carboneto de silício pelo que é bem provável que esta só se tenha formado depois da infiltração ter começado, caso contrário teria sido dissolvida no silício líquido.

#### **5.4. Propriedades do material desenvolvido**

Em materiais compósitos, os diferentes coeficientes de expansão dos constituintes induzem tensões residuais. Se uma inclusão tem maior coeficiente de expansão em relação à matriz, encontra-se sob uma tensão hidrostática. A matriz envolvente é então forçada a deformar-se e se atingir o seu limite de elasticidade, pode aliviar as tensões com microroturas estruturais. Se a inclusão tiver menor coeficiente de expansão ficará sob compressão da matriz. Considerando as inclusões esféricas sabendo as propriedades elásticas dos materiais é possível fazer um cálculo aproximado das tensões a que o material está sujeito. Estimou-se que a tensão entre o diamante e o carboneto de silício é de 340MPa podendo ser agravada por ação do silício. Com efeito, se este estiver agregado tridimensionalmente, acaba por ser empurrado para fora da fronteira entre o diamante e o SiC, mas se estiver isolado na matriz pode induzir ainda maiores tensões. Estima-se que a camada superficial esteja sujeita a uma tensão de 150-290MPa o que não compromete a integridade das camadas. Observa-se também que as tensões diminuem com o aumento da espessura da camada superficial em relação às camadas subsequentes.

Conseguindo-se uma composição de cerca de 50% de volume em Diamante, os compósitos de SiC com diamante produzidos na ausência de pressão representam uma alternativa de baixo custo aos cerâmicos de alta dureza.

## 6. Perspetivas Futuras

Os resultados obtidos neste estudo são realmente animadores, porque a possibilidade de obtenção de compósitos de diamante-SiC sem o uso de altas pressões e com a qualidade obtida na experiência, permitiria a entrada no mercado de uma opção bastante económica de um material super-duro.

Temos, no entanto, que ter em conta que, apesar das várias excelentes propriedades, estes compósitos continuam com a principal desvantagem dos cerâmicos da fraca resistência à fratura. Isto é uma desvantagem não só em aplicações para materiais super-duros, mas também na área da eletrónica e ótica onde o SiC é grandemente usado. Regra geral, parece existir uma relação inversa entre dureza e resistência à fratura. Tanto o diamante como o SiC aparentemente parecem não fugir a essa regra com resistências à fratura na ordem dos  $3\text{-}5\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Um material com as propriedades do diamante-SiC com elevada resistência à fratura seria interessante, e abriria um grande leque de possibilidades e aplicações que se tornariam possível devido à sua existência.

Com essa mesma ideia, um grupo de investigadores Zhao et al. (2003) tentaram, com sucesso, melhorar a resistência à fratura de um compósito de tamanho de grão limitados inferiormente a 20 nm de diamante-SiC, se bem que com o uso de altas pressões. Com efeito, os compósitos por eles sintetizados, aumentaram de 8.2 para 12  $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , o que para um material desta ordem de durezas é algo extraordinário.

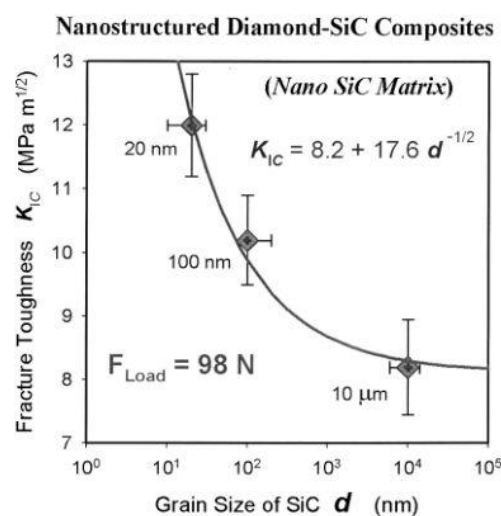


Fig. 29 – Relação entre a resistência à fratura de um compósito de diamante-SiC e o tamanho de grão de SiC na matriz. (Zhao et al., 2003)

Comparativamente, o carboneto de tungstênio, outro dos materiais superduros mais utilizado, nomeadamente em aplicações onde devido à baixa resistência à fratura, diamante ou seus compósitos não funcionariam, tem  $8.9 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Tendo em conta o facto de que na infiltração líquida de silício no diamante, quanto menor o tamanho de grão, menor a camada superficial em que se forma SiC, devido à diminuição do tamanho dos poros e ao seu entupimento pelo SiC, isto dará a entender que terá de ser encontrado um compromisso entre tamanho da camada a formar diamante-SiC e aumento da resistência à fratura nessa camada. Por outro lado poderão ser formadas diversas camadas alternadas de diamante-SiC, diamante, ou diamante-SiC, SiC, o que teria de ser estudado para avaliar a sua viabilidade.

Ainda assim, há estudos conflituosos da mecânica da fratura que apontam para que mais do que o tamanho de grão, a morfologia e distribuição dos grãos policristalinos condicionam o processo de deflexão de fraturas (Faber, 1983).

Além disso, segundo Ekimov et al. (2000), o efeito acima mencionado da diminuição da camada infiltrada por silício em poros de diamante, não é linear, reduzindo-se a camada exponencialmente com a redução do tamanho das partículas do diamante. Seguindo esta linha de raciocínio, Voronin et al. (2003) sugeriram misturar partículas nanométricas de diamante e silício antes da execução do tratamento a alta temperatura e pressão de maneira que o material final seja um compósito SiC-diamante de propriedades uniformes.

Outra hipótese de solução do problema, e provavelmente até aquele que se analisa primeiro é a seguinte. Sabe-se que  $K_{IC} = \sigma_f \sqrt{\pi a}$  em que  $K_{IC}$  é a tenacidade à fratura e  $a$  metade do tamanho da maior fissura interna. Assim, outro ângulo de ataque ao problema poderá por passar pela análise da fratura e do impedimento à sua propagação. Alguns dos métodos usados encontram-se na (fig.30). Existe uma vasta literatura sobre o assunto, mas seria interessante a análise do caso particular do compósito de diamante-SiC, com o método de sinterização por infiltração de silício líquido a pressões normais.

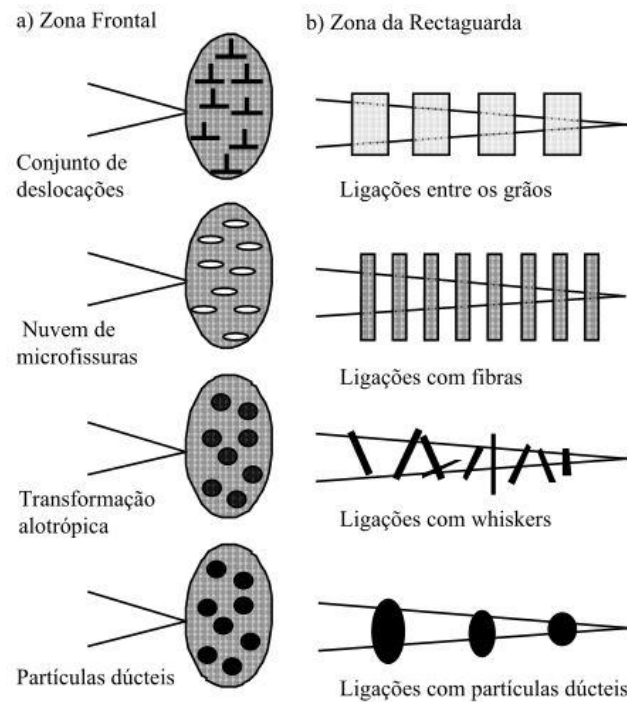


Fig. 30 - Esquema representativo de possíveis mecanismos de proteção contra fissuras. (Lino, 2006)

Recentemente tem também havido interesse crescente em sintetizar este compósito por sinterização reativa in-situ por plasma, o qual pode melhorar as ligações entre a matriz e os reforços tal como visto por Yunchao et al. (2011).

Um recente (2008) compósito também baseado em diamante-SiC é o chamado diamante cementado por silício (ScD) que é obtido por sinterização reativa para formar SiC como agente ligante entre as partículas de diamante. Este compósito tem já sido utilizado pela empresa especialista em materiais baseados em diamante e outros materiais super-duros “Element 6”.

Para além de estudar o compromisso entre tamanho de partículas de diamante e resistência à fratura, as influências da morfologia e orientação cristalina na mesma resistência, a sua influência ou não na alteração da dureza do material, visto parecer existir uma relação, poderia ser ainda interessante estudar este tipo de compósitos com outros materiais semelhantes (também superduros mas mais resistentes à fratura como o carboneto de tungsténio) ou mesmo diferentes com propriedades complementares, adicionados seja em fibras, whiskers, solução, partículas finas, etc. que permitam a obtenção materiais com combinações de propriedades interessantes e ainda inexistentes.

## 7. Conclusões

O carboneto de silício é um cerâmico técnico que encontra grande uso na área da engenharia, e em franca expansão especialmente na área da eletrotécnica, devido principalmente à sua excelente resistência à abrasão, elevada dureza, custos modestos, refratariedade, e por ser semicondutor.

É devido precisamente às três primeiras características que tem sido usados em materiais super duros de compósito de diamante-SiC que encontram aplicações em condições de trabalho severas ou para grandes tempos de serviço útil.

Uma desvantagem é que na sua produção são necessárias altas pressões, o que se traduz em custos elevados. Assim têm-se realizado estudos no intuito de o conseguir a pressões normais. O estudo analisado neste relatório, à partida, tê-lo-á conseguido, se bem que para já apenas para camadas muito finas de SiC.

Têm-se também realizado estudos com o intuito de melhorar a sua resistência à fratura mas que para já ainda são pouco conclusivos.

## 8. Bibliografia

- Abel, J. L. (2009) “Obtenção do carboneto de silício pela redução carbotérmica da sílica.” [Dissertação]. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo
- Akira, Okada (2008) “*Ceramic technologies for automotive industry: Current status and perspectives*” Materials Science and Engineering: B, Volume 161, Issues 1–3, 15:182-187, ISSN 0921-5107, 10.1016/j.mseb.2008.11.017. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510708005734>)
- Belnap, J. D. (2010) “*Sintering of ultrahard materials*”. Smith Megadiamond, USA:woodhead publishing.
- Beltrão, M. S. S. (2005) “*Sinterização em estado sólido do carbeto de silício em presença de carbeto de boro, carbono e zircônia*”. Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.
- Brazda, Pavel (2006) “*Hard choices: diamond or CBN ?*”. Gear Solutions, Fevereiro. Disponível online em: <http://www.gearsolutions.com/media/uploads/assets/PDF/Articles/cbn0206.pdf>.
- Burgemeister, E.A., W. von Muench, E. Pettenpaul (1979) “*Thermal conductivity and electrical properties of 6H silicon carbide*”. J. Appl. Phys. no.50 (9): 5790-5794.
- Buschow, K.H. Jürgen; Cahn, Robert W. et al. (2001). Encyclopedia of Materials - Science and Technology, Volumes 1-11. Elsevier.
- Chen, Sem-Hua, Lin, Chu-I (1998) “*Phase transformation in silicon-containing solid sample during synthesis of silicon carbide through carbothermal reduction of silicon dioxide*”. Journal of Materials Science Letters, v. 17:657-659.
- Cheung, Rebecca (2006) “*Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments*”. Imperial College Press. p. 3. ISBN 1-86094-624-0.
- Dreike, P.L., Fleetwood, D.M., King, D.B. et al. (1994) “*An Overview of High Temperature Electronic Device Technologies and Potential Applications*”. IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology 17(4): 594.
- Evans, A.G. (1990) J. American Ceramics Society, 73:187.
- Ekimov, E.A., Gavriluk, A.G., Palosz, B. et al. (2000) Appl. Phys. Lett. 77 954.
- Faber, K. T., Evans, A. G. (1983) Acta Metall. 31, p. 565.
- Fogaça, Jenifer. Brasil escola – Química, “*Hibridização do tipo sp<sup>3</sup>*”. Disponível em: <http://www.brasilestela.com/quimica/hibridizacao-tipo-sp3.htm> [acedido a 28/10/2012].
- Granta CES Edupack 2012, versão 11.9.9.

Gupta, G. S., Vasanth K. P.; Rudolph, et al. (2001) “*Heat transfer model for the Acheson process. Metallurgical and Materials Transactions*”. v. 32A:1301-1308.

Herrmann, Mathias, Björn Matthey, Sören Höhn et al. (2012) “*Diamond-ceramics composites –New materials for a wide range of challenging applications*”. Journal of the European Ceramic Society no. 32 (9): 1915-1923. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.005.

Icosahedra2010 (2010) *6H-Stacking Sequence* [video] disponível em <http://www.youtube.com/watch?v=ITjGCYtupLk&feature=relmfu>

Izhevskiy, V.A.; Genova L.A.; Bressian, J.C. (2000) “*Carboneto de Silício, Estrutura, Propriedades e Processamento Cerâmica*”. v. 46, no. 297, São Paulo.

K. Mlungwane, M. Herrmann, I. Sigalas (2008) “*The low-pressure infiltration of diamond by silicon to form diamond–silicon carbide composites*”. Journal of the European Ceramic Society no. 28 (1):321-326. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.010.

Lino, Jorge F. (2006) “*CERÂMICOS: Materiais em que vale a pena pensar*” [Documento eletrônico]. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~falves/matceramicos.pdf>

Loan, Paul (1967) “*A Study of Polytypism in Silicon Carbide*”. The American Mineralogist, vol 52.

Moissan, Henri (1904) “*Nouvelles recherches sur la météorité de Cañon Diablo*”. Comptes rendus no. 139: 773–86. Disponível online em: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30930/f773.table> [acedido a 24/10/2012].

Morkoç, H. (1994) “*Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies*”. Journal of Applied Physics no.76:1363. doi:10.1063/1.358463.

Muranaka, T. et al. (2008). *Superconductivity in carrier-doped silicon carbide*. Sci. Technol. Adv. Mater. No. 9 (4). doi:10.1088/1468-6996/9/4/044204.

Neudeck, Philip G. (2006) The VLSI Handbook, cap. 5 NASA Glenn Research Center. Disponível online em: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/SiC/publications/CRCChapter2ndEd.pdf>

Neudeck, Philip G., Okojie, R.S., and Chen, L.-Y. (2002) *High-Temperature Electronics—A Role for WideBandgap Semiconductors*. Proceedings of the IEEE 90(6):1065.

Nowak, Stanislaw (2000) “*Crystal lattice dynamics of various silicon-carbide polytypes*” (artigo na pasta)

Obeloer, Thomas (2008) “*Diamond Materials for Thermal Applications*”. Abstract disponível em: [http://www.imaps.org/abstracts/system/new/abstract\\_preview.asp?abstract=08therm013](http://www.imaps.org/abstracts/system/new/abstract_preview.asp?abstract=08therm013)

Qian, J., Voronin, G. A., Zerda T. W. et al. (2002), “*High-pressure, high-temperature sintering of diamond–SiC composites by ball-milled diamond–Si mixtures*”. *J. Mater. Res.*, 17:2153–60.

Raback, P. (1999) “*Modelling of the Sublimation Growth of Silicon Carbide Crystals*”. Helsinki University of Technology, Helsinki, Finland.

Sasso, Marcelo (2008) “*Sinterização reativa no sistema Boro-Titânio a alta pressão*”. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Shoko Suyama et al. (2010) “*High Strength Reaction-Sintering Silicon Carbide for Large Scale Mirrors – Effect of surface oxide layer on bending strength*”. *Advances in Science and Technology*, 63:374-382. Available online at <http://www.scientific.net/AST.63.374>

Tomlinson, P. N., Pipkin N J, Lammer A, Burnand R (1985) “*High-performance drilling – Syndax3 shows versatility*”, *Ind. Dia. Rev.*, 6:229–305.

Voronin G. A., Zerda T. W., Qian J., Zhou, Y. et al.(2003), “*Diamond–SiC nanocomposites sintered from a mixture of diamond and silicon nanopowders*”, *Dia. Rel. Mat.*, 12: 1477–81.

Voronin, G. A., Zerda, T. W., Gubicza, J. et al. (2004) “*Properties of nanostructured diamond silicon carbide composites sintered by high pressure infiltration technique*”. *J. Mater. Res.*, 19: 2703–7.

Yunchao, Mu, Jifeng, Guo, Liang, Baoyan (2011) “*Rapid fabrication of the Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> bonded diamond composite by spark plasma sintering*”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 29 (2011) 397–400.

Zhao, Y., Qian , J., Daemen , L. L. et al. (2003) “*Enhancement of fracture toughness in nanostructured diamond–SiC composites*”. American Institute of Physics. available online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1650556>.

## 9. Glossário de termos técnicos

**Semicondutor:** é um material sintético que pode ser instigado a conduzir ou não corrente. Usando este comportamento, os semicondutores podem ser utilizados na criação de componentes que agem como interruptores, controlando a quantidade de corrente que por eles passam, caso dos transístores, presentes em todos os aparelhos informáticos.

**Gap de energia:** é a diferença de energia, em eletro-volts, entre a banda de valência e a banda de condução. Nos materiais condutores é muito pequena ou inexistente, nos isoladores é bastante grande (superior a 3-4 eV) e nos semidcondutores tem valores intermédios.

**Hibridização:** Para que um átomo forme uma ligação covalente é necessária a partilha dos electrões das orbitais incompletas. Assim, por cada orbital incompleta o átomo pode efectuar uma ligação. Sendo o número atómico do carbono igual a seis, a distribuição dos electrões pelas orbitais é a seguinte:

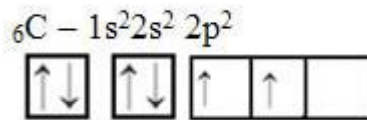


Fig. 31 - Distribuição eletrónica 2

Verifica-se que há duas orbitais incompletas sendo de esperar que um átomo de carbono apenas possa ligar-se quimicamente com outros dois átomos de carbono. No entanto, num diamante, cada átomo de carbono encontra-se ligado a outros 4 o que só é possível devido ao fenómeno de hibridização.

A hibridização ocorre quando duas orbitais incompletas se fundem originando novas orbitais. O que acontece é que o electrão da orbital 2s absorve energia ao ponto de passar para o orbital 2p que estava vazia. Assim, o carbono fica com quatro orbitais hibridizadas e disponíveis para realizar as ligações covalentes.

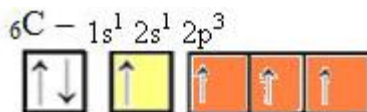


Fig. 32 - Distribuição eletrónica 2

## 10. Anexos

**Anexo 1** – Carta a Mathias Herrman requisitando mais informações sobre a experiência em análise no artigo em estudo.

Good afternoon Dr. Mathias Herrmann.

As students of Mechanical Engineering at (FEUP-Porto-Portugal) and during the Course of Mechanical Construction Materials – it has been proposed an investigation about new Ceramic composite materials.

From a list of scientific articles available on the Journal of the European Ceramic Society to develop our investigation, we found this very interesting (Diamond-ceramic composites – New materials for a wide range of challenging applications).

Knowing that you have been involved on the article, we decided to ask for some help. We would like to request some more information that you may find useful for us to better understand the experiment.

Along we send you the respective article.

We look forward to your response.

Yours sincerely,

-----

Good afternoon Dr. Mathias Herrmann.

First of all we would like to thank you for your response.

In the previous e-mail we were asking for additional information about this new pressureless reactive inflating process used in the experiment

We also couldn't clearly understand the preparation of both graded and nongraded materials. Could you describe it better step by step?

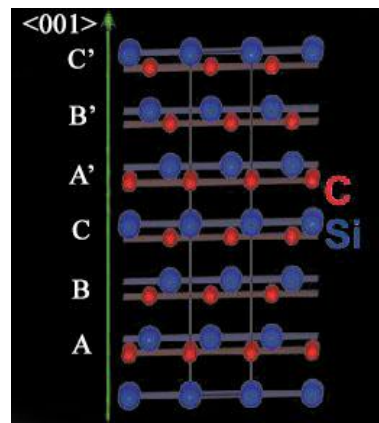
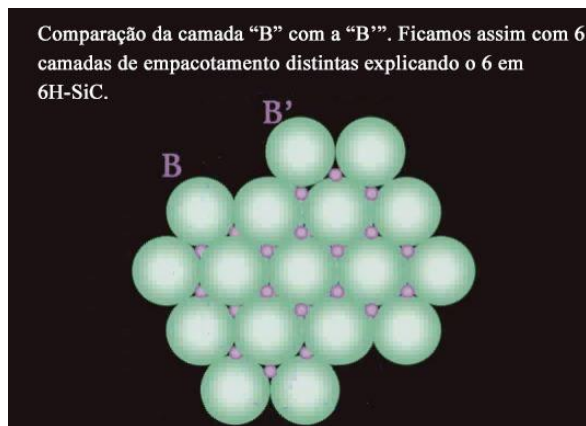
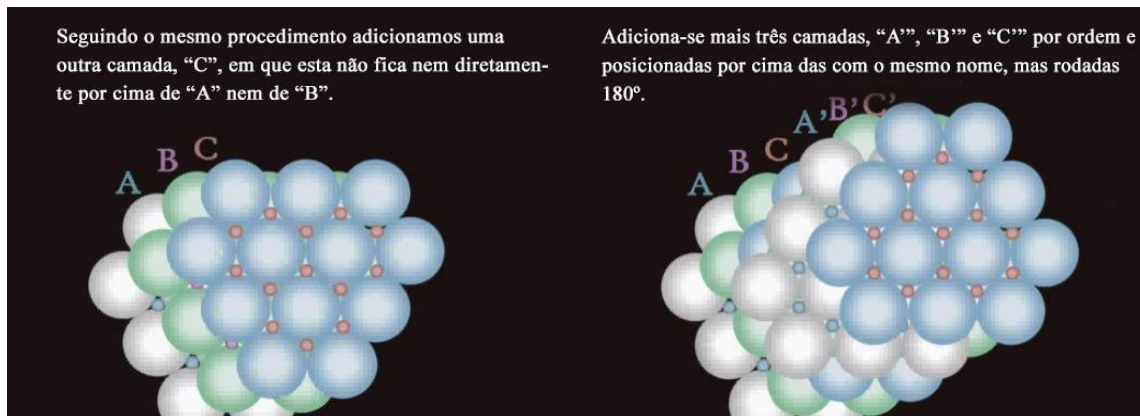
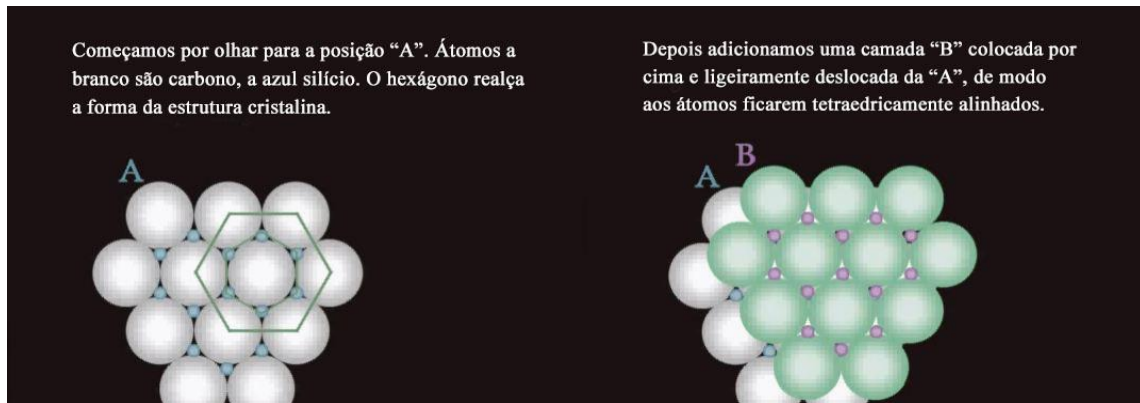
Do you have any picture of the samples and equipment used?

What about the industrial applications, is this material been already used?

Again, we look forward to your response.

Yours sincerely,

Anexo 2 – Explicação pormenorizada da sequência de empacotamento no SiC 6H.



Baseado em : Muranaka (2008) e Isocahedra2010 (2010).