Produção de compósitos de carbeto de silício reforçados com óxido de grafeno

Philipe Cardoso Matias*, Wagner Anacleto Pinheiro, Géssica Seara Feria, Gisele Teixeira, Eduardo de Sousa Lima
Instituto Militar de Engenharia
Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270,
**camilacristinelopes@gmail.com*

RESUMO: *O objetivo do trabalho foi produzir compósitos formados por uma matriz de carbeto de silício (SiC), com adição de óxido de grafeno (GO). Para a síntese do GO foi utilizado o método de Hummers modificado. As amostras de SiC e SiC/GO foram processadas pelo processo de Sinterização por Plasma (SPS - Spark Plasma Sintering).*
Além disso, outras amostras de SiC e SiC/GO foram sinterizadas na presença de fase líquida, na presença dos aditivos alumina (Al_2O_3) e Ítria (Y_2O_3). A dispersão de GO foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. Os compósitos finais foram avaliados em termos de densidade, dureza e análise de superfície de fratura.
Foi observado que a densificação aumentou com a presença de aditivos e permaneceu aproximadamente constante com a adição de GO, enquanto a dureza diminuiu com a adição de GO, o que é um indicativo de aumento da tenacidade.

PALAVRAS-CHAVE: *Óxido de grafeno. Carbeto de silício. Compósitos cerâmicos.*

ABSTRACT: *The objective of this work was the production of the silicon carbide (SiC)/graphene oxide (GO) composite. A modified Hummers method was carried out to synthesize GO. SiC and SiC/GO samples were sintered by Spark Plasma Sintering (SPS). Besides, other SiC and SiC/GO samples were sintered in presence of liquid phase by adding alumina (Al_2O_3) and yttria (Y_2O_3).*
GO was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Final composite samples were evaluated in terms of density, hardness and fracture surface analysis.
It was observed that the densification increased with the presence of additives and remained approximately constant by the addition of GO, whereas the hardness decreased with the addition of GO, which is indicative of toughness increasing.

KEYWORDS: *Graphene oxide. Silicon carbide. Ceramic composites.*

1. Introdução

Na esfera de materiais compósitos, o grafeno está em evidência em função de suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas, podendo ser inclusive incorporado em diferentes materiais, como metais [1], polímeros [2] ou cerâmicos [3], com a finalidade de melhorar suas propriedades.

Existem inúmeras rotas para a produção do grafeno, porém, para a sua obtenção em larga escala aliada a uma elevada pureza, muitas dificuldades ainda são enfrentadas. Neste trabalho o procedimento empregado foi baseado na utilização de uma dispersão aquosa de óxido de grafeno (GO), que possibilita a mistura e homogeneização com o SiC [4,5,6]. O GO é um importantíssimo derivado do grafeno com uma estrutura de carbono organizada em domínios sp^2 e sp^3, e possui diferentes grupos funcionais como carboxilas, hidroxilas, carbonilas e epóxidos.

Outro material de grande importância e um dos cerâmicos mais estudados é o carbeto de silício. Os primeiros registros de sua observação foram em 1824 por Berzelius, e sua síntese foi inicialmente proposta por Acheson em 1892, dando origem a um método utilizado industrialmente na atualidade [7, 8]. De acordo com Serviço Geológico dos EUA [9], o Brasil é quinto maior produtor de SiC, atrás da China, Noruega, Japão e México.

Alumina (Al_2O_3) e a ítria (Y_2O_3) são pós-aditivos sendo geralmente misturados ao SiC, para reduzir a temperatura de sinterização, aumentar sua densificação e, portanto, seu desempenho. Como o SiC é uma cerâmica de alta dureza, o propósito da adição de GO em uma matriz de SiC é aumentar a tenacidade do produto final. O GO foi adicionado ao SiC puro (com e sem aditivos) para verificar a influência deste material nas propriedades dos compósitos. Outros autores estudaram a incorporação de grafeno em materiais cerâmicos. Miranzo et al. [10] observaram que a incorporação de grafeno no SiC resultou em um aumento da condutividade elétrica do compósito. Walker et al. [11] analisaram a incorporação de grafeno em nitreto de silício e relataram aumento da tenacidade à fratura, diminuição da dureza e descobriram que as folhas de grafeno atuam como barreiras, impedindo a propagação de trincas.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O carbeto de silício usado neste trabalho foi β-SiC, comercialmente disponível na Sky Spring Nanomaterials, Inc., com distribuição de tamanho de partícula d50 de 40 nm, densidade de 3,21 g/cm³ e 99% de pureza. A alumina utilizada foi a CT 3000 LS SG calcinada da Almatis do Brasil Ltda., com d90 de 2,0 μm e d50 de 0,5 μm, densidade de 3,95 g/cm³ e 99,8% de pureza. A ítria utilizada foi a do tipo REO da Alfa Aesar, com granulometria de 50 a 70 nm, densidade de 5,01 g/cm³ e 99,995% de pureza. Os flocos de grafite foram de Sigma-Aldrich 332461, +100 mesh (≥75%) e densidade de 1,90 g/cm³. Os seguintes materiais foram utilizados como reagentes para produzir GO: ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4) da Vetec, com 95 a 99% de pureza; nitrato de potássio P. A. (KNO_3), da Vetec, com 98% de pureza; permanganato de potássio ($KMnO_4$) da J. Baker, com 97% de pureza.

2.2 Produção do GO

Para produzir GO foi utilizado o método de Hummers modificado [4, 5, 6], conforme as seguintes etapas:

1. Intercalação: consistiu na mistura e agitação magnética de 5 g de grafite, 4,5 g de KNO_3 e 169 ml de H_2SO_4, em um béquer, durante 10 minutos.

2. Oxidação: foi adicionado à mistura 5 partes de 4,5 g de $KMnO_4$ a cada 20 min, e a mistura foi mantida em um banho de gelo.

3. Término da oxidação: realizado com adição lenta de 15 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 volumes, com agitação por 2h.

4. Esfoliação: uma solução de 500 ml diluída, contendo 3% de H_2SO_4 e 0,5%, de H_2O_2 foi adicionada à mistura, e a agitação mantida durante 12 h.

5. Lavagem: o volume da mistura foi distribuído em tubos do tipo Falcon de 50 ml e, em seguida, utilizada uma centrífuga modelo Excelsa II 206-BL, com parâmetros de operação de 5000 rpm por 30 min; ao final da centrifugação os sobrenadantes foram descartados. A mesma solução diluída de H_2SO_4 e H_2O_2 utilizada na etapa anterior foi misturada à parte sedimentada dos tubos; os quais estes foram novamente centrifugados a 5000 rpm durante 30 min, seguido pelo descarte dos sobrenadantes. Este processo foi repetido mais 10 vezes. Por fim, as misturas foram lavadas mais 5 vezes, usando apenas água deionizada ao invés da solução.

A solução coloidal (ou dispersão) de GO obtida apresentou uma cor característica marrom clara. Após a secagem no forno Odontobras EL 1.1 por 12 h a 80ºC, o material foi caracterizado.

2.3 Caracterização do GO

O GO foi caracterizado em um Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) FEI, modelo Quanta 250 FEG, para avaliar sua morfologia.

A análise de espectroscopia Raman foi realizada usando um espectrômetro Raman modelo BWS415-785H - GemRam, BWTEK, laser vermelho (785 nm), faixa de varredura de 175-2600 cm-1, 20% de intensidade e tempo de radiação de 65 segundos.

2.4 Produção dos compósitos SiC/GO

Inicialmente, foram preparadas duas misturas diferentes, denominadas A e B. A mistura A foi produzida com 100% de SiC e a mistura B com 95% de SiC e 5% de aditivos (% em peso), conforme sugerido por Lima [12]. Os aditivos foram utilizados na relação de acordo com o ponto eutético (temperatura mais baixa de fusão de 1826ºC), que corresponde a 3,18% em peso de Al_2O_3 e 1,82% em peso de Y_2O_3 [13], em quantidades menores do que as utilizadas por outros autores [10].

A homogeneização dos pós foi realizada em um agitador mecânico (Fisatom, modelo 713) adaptado com uma haste de vidro, usando éter etílico P.A., para as duas misturas iniciais (A e B) numa proporção de 1 g dos pós para 1 ml de éter.

Outras duas misturas foram preparadas, denominadas A1 e B1, obtidas pela adição de 4 vol.% de GO. As misturas foram secas num forno (Elka) a 80°C por um período de 4 dias. Após a secagem, os pós foram peneirados com o auxílio de um agitador de peneiras, da marca GF, modelo TWB, com agitação máxima (25 Hz) em uma peneira de 0,325 mm por um período de 15 min.

Após a preparação das misturas (A, B, A1 e B1), a consolidação das amostras foi realizada pelo processo de sinterização por plasma (SPS) no equipamento "DR. SINTER LAB Jr. ", modelo SPS 211 LX, a uma temperatura de 1850°C, produzindo três amostras de cada mistura.

2.5 Caracterização dos compósitos SiC/GO

A densidade dos materiais sinterizados foi determinada de acordo com o método de Arquimedes [14].

A análise de dureza Vickers foi realizada com o auxílio de um microdurômetro MICROMET Buehler, modelo 2003, que possui carga máxima de 1,00 kgf e tempo de aplicação de 30 s. A dureza foi calculada pelas medidas das diagonais formadas pelo indentador piramidal de base quadrada.

Amostras contendo GO não formaram indentações bem definidas, mesmo com a aplicação da carga máxima do indentador durante o ensaio de dureza, tornando impossível medir as diagonais para obtenção dos resultados. Dessa forma, as amostras contendo GO, foram submetidas a um impacto mecânico, levando à fratura, sendo assim possível analisar a superfície fraturada por microscopia. O equipamento utilizado foi o MEV FEI, modelo Quanta 250 FEG.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do GO

Na Fig. 1, observa-se o aspecto morfológico de GO, onde são notadas as dobras características deste material devido a interações entre seus grupos funcionais oxigenados; assim como o grande tamanho das folhas, com dimensões laterais da ordem de dezenas de micrômetros.

A Fig. 2 mostra o espectro Raman da amostra GO após a secagem. As bandas G (1586 cm^{-1}) e D (1309 cm^{-1}) foram identificadas, sendo respectivamente relacionadas à hibridação sp^2 e aos defeitos presentes na estrutura [15]. A razão de intensidade I_D/I_G (~ 1,34) é superior a 1, o que pode ser associado à redução do GO [16]. Este resultado pode ser explicado por uma possível redução térmica durante a análise Raman, em função da intensidade do laser aplicado e/ou tempo de exposição, ou mesmo durante a secagem realizada a 80°C por 12 h.

3.2 Caracterização dos compósitos SiC

A densidade média das amostras (A) SiC, (A1) SiC/GO, (B) SiC (com aditivos Al_2O_3 + Y_2O_3) e (B1) SiC/GO (com aditivos) é mostrada na Tab. 1.

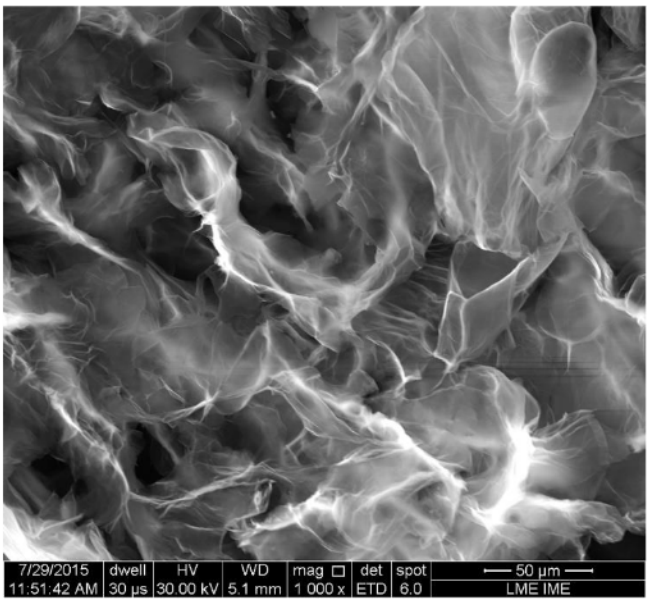


Fig. 1 - Imagem de MEV do GO, mostrando um floco grande e suas respectivas dobras.

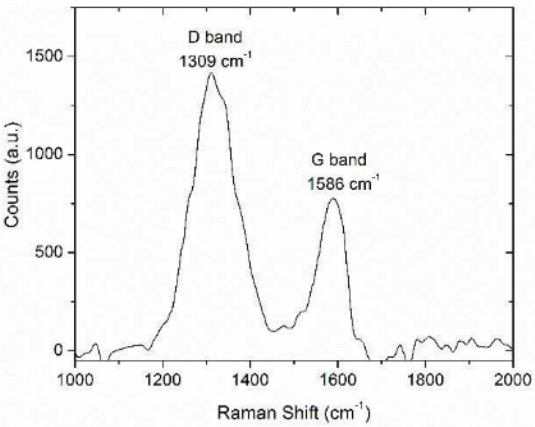


Fig. 2 – Espectro Raman do GO, mostrando as bandas D e G características do grafeno e seus derivados.

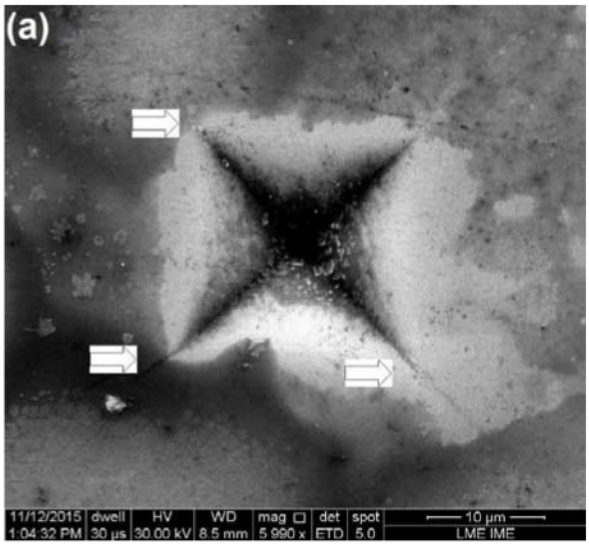
As amostras A1 (produzidas com SiC e GO sem a presença de aditivos) apresentaram os menores valores de densidade. A partir da comparação dos resultados exibidos na Tabela 1, é possível garantir que a densificação aumentou com a presença de aditivos e foi aproximadamente constante com a adição de GO.

Embora tenha sido aplicada a carga máxima e utilizado o tempo mais longo do microdurômetro, as extremidades das diagonais eram visíveis somente em amostras sem GO, conforme indicado pelas setas da Fig. 3 (a). Não sendo, então, possível observar a formação das diagonais nas amostras com GO, o que, por sua vez, indica o possível aumento da tenacidade à fratura das amostras com adição de óxido de grafeno.

Os resultados de dureza média das amostras estão relacionados na Tabela 2. Os valores encontrados para a dureza do SiC puro e SiC na presença de aditivos são compatíveis ao encontrados na literatura [12].

Tab 1. Densidade média das amostras A, A1, B e B1.

Mistura	Densidade média (g/cm³)
A	2,67 ± 0,13
A1	2,56 ± 0,05
B	3,01 ± 0,07
B1	2,91 ± 0,05



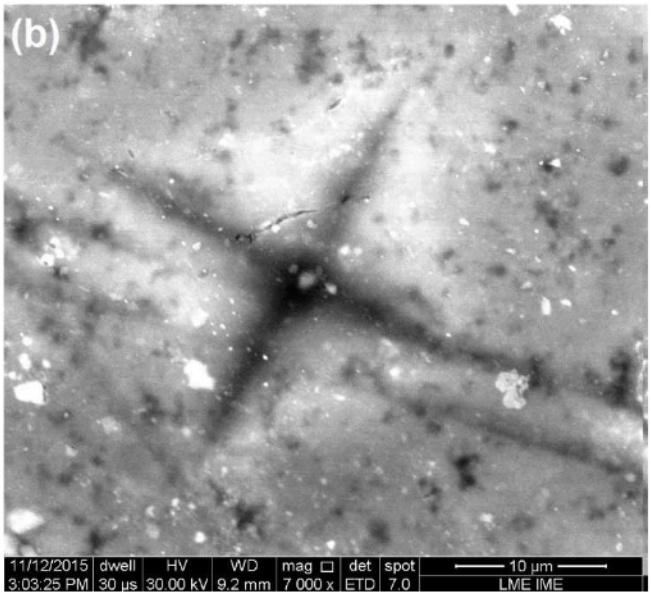


Fig. 3 – Imagens de MEV das amostras com indentações de ensaio de dureza (a) SiC+aditivos e (b) SiC/GO+aditivos. As setas indicam as pontas das diagonais das indentações somente nas amostras sem GO.

Comparando as amostras sem os aditivos (A e A1), há uma redução na dureza de cerca de 46% em relação às amostras contendo GO. Na presença de aditivos (B e B1), este decréscimo da dureza é de 24%. A diminuição da dureza nas amostras com GO é outro indicativo de que existe um aumento na tenacidade à fratura [3, 11]. Os valores de dureza dos compósitos (SiC/GO com ou sem aditivos) foram inferiores aos observados por outros autores (redução de 18,3 GPa [10] para 16,41 GPa e 10,23 GPa, respectivamente com ou sem aditivos, conforme observado na Tab. 2).

Tabela 2. Dureza média das amostras A, A1, B e B1.

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

3.3 Superfície de fratura

A Figura 4 mostra as imagens MEV das superfícies de fratura das amostras. Na Figura 4 (a) e (b), relacionadas à amostra A (apenas SiC), é possível verificar a homogeneidade devido coalescimento e crescimento dos grãos SiC. Nas Figuras 4 (c) e (d), amostra A1, observa-se que a superfície da fratura é lisa e coberta com folhas, indicando a presença de grafeno. Na Figura 4 (e) e (f), amostra B, mostra-se que a fratura ocorreu de maneira intergranular. Na Figura 4 (g) e (h), amostra B1, é possível verificar a presença de folhas GO muito finas, aparentemente retiradas da superfície.

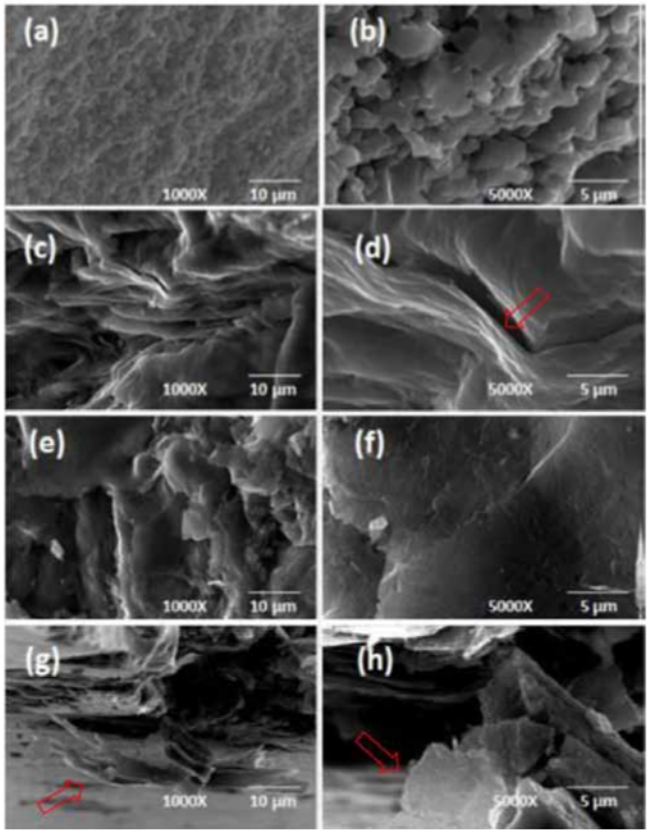


Fig. 4 – Imagens de MEV: (a, b) amostra A, (c, d) amostra A1, (e, f) amostra B, (g, h) amostra B1. As setas indicam as folhas de GO.

4. Conclusões

Este trabalho mostra a viabilidade da utilização do GO como reforço para o SiC sinterizado na presença de aditivos convencionais de sinterização.

A presença do GO não alterou significativamente a densidade do compósito, quando comparado ao SiC puro ou sinterizado na presença de aditivos.

Verificou-se que a incorporação de óxido de grafeno ao carbeto de silício provocou redução da dureza, o que indica um possível aumento da tenacidade à fratura.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro, ao CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) pela análise de espectroscopia Raman, ao LAMAV/UENF (Laboratório de Materiais Avançados/Universidade Estadual do Norte Fluminense) por viabilizar a sinterização por plasma e ao IPqM (Instituto de Pesquisas da Marinha) pelas análises de densidade.

Referências Bibliográficas

[1] Kumar PHG, Xavior MA. Graphene Reinforced Metal Matrix Composite (GRMMC): A Review. Procedia Engineering. 2014, 97: 1033-1040.

[2] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim NH, Bose S, Lee JH. Recent advances in graphene polymer composites. Progress in Polymer Science. 2010; 35 (11): 1350-1375.

[3] Porwal H, Grasso S, Reece MJ. Review of graphene-ceramic matrix composites, Advances in Applied Ceramics. 2013; 112(8): 443-454.

[4] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Production, properties and potential of graphene. Carbon, 2010, 48 (8): 2127-2150.

[5] Eigler S, Heim ME, Grimm S, Hofmann P, Hroener W, Geworski A, Dotzer C, Röckert M, Xiao J, Papp C, Lytken O, Steinrück HP, Müller P, Hirsch A. Wet Chemical Synthesis of Graphene. Advanced Materials. 2013, 25 (26): 3583-3587.

[6] Rourke JP, Pandey PA, Moore JJ, Bates M, Kinloch IA, Young RJ, Wilson NR. The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets. Angewandte Chemie, 2011, 50 (14): 3173-3177.

[7] Kordina O, Saddow SE. A Silicon Carbide Overview. In: SADDOW SE, AGARWAL A, eds. Advances in Silicon Carbide Processing and Applications. Norwood: Artech House, Inc.; 2004. p. 1-26.

[8] Matovic B, Yano T. Silicon Carbide and Other Carbides: From Stars to the Advanced Ceramics. In: SOMIYA S, ed. Handbook of Advanced Ceramics, Materials, Applications, Processing, and Properties. Oxford: Elsevier, Second Edition; 2013. p. 225-244.

[9] Olson DW. U.S. Abrasives (Manufactured) (Fused aluminum oxide and silicon carbide). In: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. Reston: U.S. Geological Survey; 2016. p. 20-21. Available from: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf

[10] Miranzo P, Ramírez C, Manso BR, Garzón L, Gutiérrez HR, Terrones M, Ocal C, Osendi MI, Belmonte M. In situ processing of electrically conducting graphene/SiC nanocomposites. Journal of the European Ceramic Society. 2013, 33 (10), 1665-1674.

[11] Walker LS, Marotto VR, Rafiee MA, Koratkar N, Corral EL. Toughening in Graphene Ceramic Composites. ACS Nano. 2011, 5 (4), 3182-3190.

[12] Lima ES. Sinterização do SiC com adição do compósito Al2O3--YAG. [Ph.D. Dissertation] Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia; 2006.

[13] Cabral RF, Prado da Silva MH, Louro LHL, Campos JB, Costa CRC, Lima ES. Processamento e caracterização morfológica do compósito Al2O3-YAG aditivado com nióbia. Cerâmica. 2010, 56 (338), 129-134.

[14] NBR 6220. Material refratário denso - Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção e massa específica aparente da parte sólida. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro; 1990.

[15] Ferrari AC, Basko DM. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. Nature Nanotechnology. 2013, 8, 235-246.

[16] Pei S, Cheng HM. The reduction of graphene oxide. Carbon. 2012, 50, 3210 – 3228.