

## Resumo

Neste trabalho estudou-se a produção de whiskers de carboneto de silício a partir de misturas sólidas de sílica e carbono, para utilização como reforço de materiais compósitos. O objectivo pretendido foi, através da definição do mecanismo reaccional responsável pela formação dos whiskers e da compreensão dos seus mecanismos de crescimento, estabelecer as condições de produção necessárias para a obtenção de material com as características adequadas às suas aplicações.

O trabalho foi dividido em duas partes: a primeira consistiu no estudo morfológico e cinético da deposição de whiskers de SiC em substratos carbonados, usando misturas de negro de carbono e aerogel de sílica como fornecedores de carbono e silício. A instalação experimental usada permitiu a determinação das velocidades de deposição utilizando técnicas termogravimétricas e o material produzido foi observado em microscopia electrónica de varrimento (SEM/EDS).

A segunda parte do trabalho, de carácter mais orientado para a aplicação prática do material, foi a produção de whiskers de SiC directamente nas misturas de sílica e carbono, utilizando uma outra montagem que permite produzir maiores quantidades de material. Foram testados vários aditivos nas misturas, com o objectivo de controlar as características morfológicas do material, que foi também analisado por SEM/EDS. A sua composição foi determinada recorrendo à análise elementar, o que permitiu calcular os rendimentos da reacção.

Mostrou-se que em ambos os casos a formação de whiskers de SiC a temperaturas entre 1600 e 1770 K depende da presença de catalisadores (ferro, cobalto e níquel) e da existência de hidrogénio na atmosfera. Os whiskers crescem por um mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS) e a influência das condições operatórias sobre as suas características morfológicas foi explicada à luz deste mecanismo. Os filamentos são cilíndricos e as suas dimensões dependem das condições de produção, mas oscilam entre 0,2 e 2  $\mu\text{m}$  para o diâmetro e 5 a 100  $\mu\text{m}$  para o comprimento.

O estudo cinético efectuado permitiu estabelecer o mecanismo reaccional da formação do SiC, em que intermediários gasosos ( $\text{CH}_4$ , SiO e CO) são produzidos a partir das misturas sólidas e reagem depois ao nível das partículas de catalisador (no estado líquido) para formar os cristais de SiC. Foram calculadas energias de activação para o processo global de deposição usando os vários catalisadores, que foram comparadas com valores determinados para algumas das etapas intermédias do processo, com o objectivo de definir qual o passo limitante do mecanismo. Neste âmbito, a reacção entre sílica e carbono foi estudada com mais detalhe, tendo-se verificado que é controlada cineticamente pela libertação de SiO gasoso, para pequenas quantidades de amostra. Em relação ao passo controlante global, concluiu-se que depende do tipo de catalisador usado e que se deve localizar ao nível das reacções de dissolução do silício na gotícula catalítica ou da precipitação do SiC sólido.

A produção de whiskers de carboneto de silício directamente nas misturas de sílica e carbono é acompanhada pela formação de filamentos de nítreto de silício, também por um processo VLS, sendo

as percentagens relativas de cada um dos compostos controladas pela introdução de hidrogénio na atmosfera.

O efeito de aditivos como os metais alcalinos e alcalino-terrosos e as terras raras sobre a morfologia do material foi também estudado, tendo-se concluído que a introdução de carbonato de sódio, óxido de ítrio ou carbonato de lítio melhora as características dos whiskers, aumentando o seu diâmetro e permitindo o crescimento de filamentos mais lineares.

## **Abstract**

In this work, the production of silicon carbide whiskers from solid mixtures of silica and carbon, to be used as reinforcement in ceramic and metallic matrix composites was studied. The purpose was to establish the production conditions needed to obtain a material with the right characteristics for its application, through the definition of the reaction mechanism and the understanding of the growth mechanism of the whiskers.

The work was divided in two parts: first, the kinetic and morphological study of the SiC whisker deposition on carbon substrates was performed, using carbon black and silica aerogel mixtures to supply carbon and silicon. The experimental set-up used allowed the determination of the deposition rates by thermogravimetric techniques. The material produced was observed by scanning electron microscopy (SEM/EDS).

The second part of the work, more related to the practical application of the material, was the production of SiC whiskers directly in the silica and carbon solid mixtures, using another experimental set-up, which allowed the production of larger amounts of material. Several additives were tested in the mixtures, with the purpose of controlling the morphological characteristics of the product, studied by SEM/EDS. Its composition was determined by elemental analysis, and the reaction yields were calculated.

It was shown that in both cases the formation of SiC whiskers, at temperatures between 1600 and 1770 K, depends on the presence of a catalyst (iron, cobalt or nickel) and on the existence of hydrogen in the atmosphere. The whiskers grow by a Vapor-Liquid-Solid (VLS) mechanism and the influence of the operating conditions on their morphological characteristics was explained in view of this mechanism. The filaments are cylindrical, with their dimensions depending on the production conditions, but the diameters obtained are between 0,2 and 2  $\mu\text{m}$  and the lengths between 5 and 100  $\mu\text{m}$ .

The kinetic study performed allowed to establish the reaction mechanism of SiC formation, in which gaseous intermediates ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiO}$  and  $\text{CO}$ ) are produced in the solid mixtures and react at the catalytic particles (in the liquid state), forming the SiC crystals. The activation energies for the global process of deposition using the different catalysts were obtained, and compared to the values determined for some of the intermediate steps of the process. The purpose was to define which is the rate limiting

step of the mechanism. For this, the reaction between solid silica and carbon was studied in detail, and it was seen that it is kinetically controlled by the formation of gaseous silicon monoxide, for small samples. Concerning the global rate limiting step, it was concluded that it depends on the catalyst used and that it must be related either with the dissolution of silicon in the catalytic droplets or with the precipitation of solid SiC.

The production of SiC whiskers directly in the silica and carbon mixtures is accompanied by the formation of silicon nitride filaments, also by a VLS process. The relative amounts of both compounds may be controlled by the introduction of hydrogen in the atmosphere.

The effect of additives like alkaline and earth-alkaline metals and rare earths on the morphology of the material was also studied. It was shown that the introduction of sodium carbonate, yttrium oxide or lithium carbonate improves the whisker characteristics, allowing the growth of more linear filaments and with larger diameters.