

## PROPRIEDADES TÉRMICAS DE CERÂMICAS OBTIDAS DA PIRÓLISE DE MISTURAS DE POLISSILOXANO E CARGAS

<sup>1</sup>Rocha, R.M., <sup>2</sup>Bressiani, J.C., <sup>2</sup> Bressiani A. H. A.

1-Centro Técnico Aeroespacial (CTA)-Instituto de Aeronáutica e Espaço  
Pça. Marecha- do-Ar Eduardo Gomes, 50-S. José dos Campos-SP, 12228-904  
rosarocha@iae.cta.br

2- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CCTM)  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242- S. Paulo-SP, 05508-000

### RESUMO

O processo de pirólise controlada de polímeros pré-cerâmicos e carga possibilita a obtenção de materiais cerâmicos multifásicos que são formados por meio de várias reações durante a pirólise. Este processo foi utilizado neste trabalho para se obter materiais cerâmicos com fases covalentes, conformados inicialmente pela técnica de "tape casting" para se obter amostras no formato de substratos, que foram submetidos a pirólise em atmosfera controlada de  $N_2$  e seguindo de caracterização das propriedades térmicas. Foram utilizados poli(silsesquioxanos) como precursores poliméricos, Si e Al como carga ativa e SiC e  $Al_2O_3$  como carga inerte. A carga de Si foi combinada com as demais cargas individualmente, formando sistemas de cargas Si:SiC, Si:  $Al_2O_3$  e Si:Al. O material resultante após pirólise a  $1400\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$  é composto basicamente por uma cerâmica multifásica no sistema Si-Al-O-N-C, fase amorfa de Si-O-C e porosidade aberta variando de 16 a 24%. A dependência da condutividade térmica com a temperatura destes materiais foi avaliada usando a técnica de medida de difusividade por flash de laser e o coeficiente de expansão térmica por dilatométrica. O comportamento da condutividade térmica destes substratos em função da temperatura é levemente crescente, o que pode ser explicado pela presença de fase amorfa. Os maiores valores de condutividade térmica são observados no material com carga inicial de Si:SiC, que apresenta K na faixa de 10 a 14 W/m.K. Os materiais com carga de Si:Al e Si:  $Al_2O_3$  apresentaram valores inferiores, na ordem de 3 a 6 W/m.K. Os substratos com carga de Si:Al apresentaram coeficiente de expansão térmica inferiores ao do substrato comercial de alumina. A baixa condutividade térmica e o baixo coeficiente de expansão térmica capacitam estes materiais a serem empregados como isolantes térmicos.

Palavras-chave: condutividade térmica; pirólise; precursor polimérico; cerâmica covalente; polissiloxano

## INTRODUÇÃO

A obtenção de materiais cerâmicos a partir de polímeros pré-cerâmicos de Si baseado nos poli(silanos), -(carbosilanos), -(silazanos), -(borosilazanos) e misturas destes tem ganhado um aumento de interesse devido a combinação única de vantagens que este processo oferece, como baixas temperaturas de processamento, versatilidade de conformação e ampla possibilidade de projetar as propriedades e microestrutura [1-3].

O processamento dos polímeros pré-cerâmicos em produtos cerâmicos envolve a conformação de um polímero de baixa viscosidade, subsequente reticulação ou cura e a pirólise em temperaturas acima de 800°C [4]. Em função da pronunciada diferença de densidade entre o polímero (1-1,2 g.cm<sup>-3</sup>) e a fase cerâmica (2-3 g.cm<sup>-3</sup>), pode ocorrer uma retração de até 70% que leva a formação de porosidade e trincas no material cerâmico pirolisado. No entanto, quando o polímero é carregado com cargas na forma de pó numa concentração entre 30 a 50% em massa, a obtenção de peças monolíticas com maiores volumes é facilitada [5].

Carga inerte como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e outros, assim como carga reativa de Ti, Cr, Mo, B, os quais podem reagir com os produtos sólidos e gasosos da decomposição dos precursores poliméricos para formar carbetos e óxidos, são utilizados com sucesso para reduzir a retração durante a conversão polímero- cerâmica e melhorar as propriedades mecânicas das cerâmicas derivadas de polímeros [6-8].

Este processo pode ser utilizado para a obtenção de cerâmicas e compósitos cerâmicos com fases covalentes, como SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> e SiAlONs. Estes materiais são de grande interesse tecnológico devido ao conjunto de propriedades que apresentam. Dentre elas estão a alta resistência mecânica, alta estabilidade térmica e química [9,10]. A rota dos precursores poliméricos tem se mostrado como uma alternativa ao processamento convencional destes materiais, que requer elevados custos tanto na obtenção do pó quanto nos processos de densificação [11].

Neste trabalho, com o objetivo de obter fases covalentes no sistema Si-Al-O-N-C pelo processo de pirólise controlada de polímeros e carga, foi utilizado como polímero pré-cerâmico o poli(silsesquioxano) e cargas de Si, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiC. A carga ativa de Si foi combinada com as demais cargas individualmente, formando sistemas com a carga inerte de SiC (Si:SiC), com a carga parcialmente inerte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Si: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e com a carga ativa de Al (Si:Al). Aproveitando-se da versatilidade de conformação que este processo oferece, as amostras foram conformadas no formato de substrato, empregando a técnica de *tape casting*, a qual requer elevado teor de fase orgânica [12].

A partir da pirólise de poli(silsesquioxano) ((R.SiO<sub>1,5</sub>)<sub>n</sub>), são obtidas cerâmicas amorfas de oxycarbeto de silício (Si-O-C), conhecido como vidro negro (*black glass*). Estes materiais contêm de 8-40 % em massa de carbono livre distribuído uniformemente na estrutura de Si-O-C [13,14]. Apesar desta fase de carbono livre, estes materiais permanecem estáveis em ambientes oxidantes até a temperatura de 1400°C [2]. As cargas ativas reagem durante a pirólise com os produtos de decomposição do polímero, gasosos (CH<sub>4</sub>, CO) e sólidos (fase amorfa de Si-O-C). Enquanto nitretos

e oxinitretos são formados em atmosferas de nitrogênio, carbetos e oxicarbets resultam da pirólise realizada em atmosfera de argônio [15].

Considerando a aplicação das cerâmicas covalentes como materiais a serem utilizados em dispositivos submetidos a elevadas temperaturas, e neste trabalho qualificando os materiais obtidos da pirólise controlada de polímeros e carga, a avaliação das propriedades térmicas torna-se crucial para este propósito. Dessa maneira, é dada ênfase neste trabalho à investigação das propriedades térmicas dos materiais cerâmicos no sistema Si-Al-O-N-C, obtido pelo processo de pirólise controlada de poli(silsesquioxano) e cargas. As propriedades térmicas de grande interesse para as cerâmicas avançadas são: coeficiente de expansão térmica, capacidade térmica e condutividade térmica e correlacionada à condutividade térmica está a difusividade térmica. As amostras na forma de substratos foram avaliadas quanto a estas propriedades.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram conformadas no formato de substratos, utilizando a técnica de *tape casting*, que consiste basicamente em espalhar uma suspensão concentrada, com consistência de creme, sobre um filme plástico em uma superfície plana móvel, utilizando uma lâmina para monitorar a espessura do filme [12]. Para preparação das suspensões foram utilizados os polímeros pré-cerâmicos e as diferentes cargas.

Os precursores poliméricos utilizados foram dois tipos de poli(silsesquioxano) comerciais: (i) Poli(metilsilsesquioxano)-**PMS** (MK, Wacker Chemie, Alemanha), fórmula geral  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ ,  $n=130-150$ ; resina na forma de pó a temperatura ambiente com temperatura de amolecimento de  $42^\circ\text{C}$ ; reticula por policondensação; concentração de carbono de  $\approx 17,9\%$  em massa; (ii) Poli(fenilmetilvinilhidrogeniosilsesquioxano)-**PPS** (H62C, Wacker Chemie, Alemanha), composição molecular aproximada de  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$  onde R é  $\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}_3:\text{CH}_2=\text{CH}:\text{H}$  com razão de 2,8:1,5:1:1; polímero líquido de baixa viscosidade a temperatura ambiente; reticula por poliadição; concentração de carbono de  $\approx 41\%$  em massa;

Foi utilizado como solvente e agente de cura, o metil-trietoxi-silano-  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (MTES-Wacker Chemie, Alemanha).

As cargas utilizadas são: ativa- Si (ABCR, Karlsruhe, Alemanha); ativa Al (101 Alcoa); inerte- SiC (H.C. Starck); inerte-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina tabular Gilox -Alcoa). A distribuição do tamanho de partículas destes materiais, obtida por espalhamento de laser (equipamento-Cilas), está apresentada no item resultados e discussão.

A concentração de carga foi fixada em 40% em vol., os polissiloxanos (PMS e PPS), em 41%, o MTES, em 18% em vol. e os catalisadores, em 1% (ácido oléico e acetil-acetonato de zircônio). Foram preparadas suspensões com diferentes concentrações de polissiloxanos e de carga ativa e inerte (TAB.I).

TABELA 1- Composição dos substratos processados por *tape casting*, contendo 18% vol. de MTES e 1% vol. de catalisadores.

Carga utilizada		Código Substratos	Polissiloxano (%vol)		Carga ativa (%vol)		Carga inerte (%vol)	
			PMS	PPS	Si	Al	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si/SiC	1:1	4M (Si/ SiC)	41,0	--	10	--	30	--
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1	4M (Si/AIO)	41,0	--	20	--	--	20
		M-2P (Si/AIO)	13,7	27,3	20	--	--	20
Si/Al	1:3	4M (Si/3Al)	41,0	--	10	30	--	--
	1:1	4M (Si/Al)	41,0	--	20	20	--	--

As pirólises foram realizadas em forno elétrico tubular com resistência de super kantal (Lindberg-Blue). Os substratos foram aquecidos em fluxo contínuo de nitrogênio (N<sub>2</sub>- 99,999%) até as temperaturas de 1400°C e 1500° C (substratos com carga de Si e Al), permanecendo no patamar por 2 horas. A taxa de aquecimento foi de 3° C/min e a de resfriamento, de 3 a 10° C/min.

Após pirólise os materiais foram caracterizados quanto às fases cristalinas presentes por difratometria de raios X (DRX- Phillips PW 18/30, radiação Cu K $\alpha$ ) e determinação da massa específica aparente e porosidade, pelo método de imersão. Foram determinadas as propriedades térmicas dos materiais pirolisados. Os métodos utilizados para a difusividade térmica, capacidade térmica e coeficiente de expansão térmica estão descritos detalhadamente a seguir:

#### Difusividade térmica

A difusividade térmica é a propriedade que diz quão rápido um material pode transmitir calor e está diretamente relacionada com a condutividade térmica, e inversamente proporcional a massa específica e a capacidade térmica, conforme equação. (1):

$$k = \frac{K}{\rho \cdot c_p} \quad (1)$$

onde: **k** = difusividade térmica (cm<sup>2</sup>/s); **K**= condutividade térmica (W/m K);  $\rho$  = massa específica aparente (g/cm<sup>3</sup>); **C<sub>p</sub>** = capacidade térmica (J/gK).

Nos materiais cerâmicos a condução de calor se dá basicamente por dois mecanismos:

- Condução por fônons: predominante em materiais dielétricos;
- Condução por fótons: importante nos sólidos dielétricos e materiais amorfos ou com fases amorfas à medida que a temperatura aumenta [16];

A determinação da difusividade térmica foi feita pelo método de flash de laser. A amostra é montada em sistema suporte localizado em um forno. Após a amostra atingir a temperatura pré-

determinada, uma explosão de energia irradia uniformemente um lado da amostra, usando pulsos de feixe de laser isolados. O aumento da temperatura do outro lado da amostra é medido em função do tempo, usando um detector de infravermelho. Os dados de tempo/aumento relativo de temperatura registrados na análise são computados por um *software* para cálculos da difusividade térmica.

Em condições adiabáticas a difusividade térmica é calculada pela equação (2):

$$k = \frac{0,1388.L^2}{t_{0,5}} \quad (2)$$

onde:  $k$  = difusividade térmica;  $L$  = espessura da amostra;  $t_{0,5}$  = tempo de aumento da temperatura em 50%.

Foi utilizado difusímetro da marca “Holometrix Thermaflash 2200, método Cowan” com aquecimento em vácuo, nas temperaturas: 25, 200, 400, 600, 800 e 1000°C. Os substratos foram cortados, nas especificações exigidas pelo equipamento, com diâmetro de 12,7 mm, utilizando cortadeira abrasiva (South Bay-360).

### Capacidade térmica

A capacidade térmica,  $C_p$ , é a energia requerida para aumentar a temperatura de um material, ou mais especificamente, a quantidade de calor necessária para aumentar em um grau a temperatura de uma substância. As unidades são cal/ ° C ou cal/g.° C e J/g.° C.

Os equipamentos utilizados foram:

- Calorímetro SETARAM DSC com vaso criogênico- para medidas em temperatura ambiente;
- Calorímetro SETARAM Multi HTC, tipo Calvet- para medidas nas temperaturas de 200, 400, 600, 800 e 1000°C.

Foi medida a capacidade térmica dos substratos de mesma composição aos analisados em relação à difusividade térmica. As medidas de  $C_p$  foram efetuadas com referência, que requer três testes em condições experimentais idênticas. O primeiro teste com as células sem amostra, o segundo com uma amostra de referência, e o terceiro com a amostra do substrato triturado, na forma de pó. A amostra de referência é um material cujo  $C_p$  é conhecido e foi utilizada nestas medidas alumina tratada termicamente a 1500 °C. A fórmula para o cálculo do  $C_p$  está na equação (3):

$$C_p(T) = \frac{HF_{amostra} - HF_{branco}}{HF_{ref} - HF_{branco}} \cdot \frac{M_{ref}}{M_{amostra}} \cdot C_{p_{ref}}(T) \quad (3)$$

onde:  $HF$  = fluxo de calor nos três testes realizados e  $M$  = massa, referência e amostra.

### Condutividade térmica

Condutividade térmica,  $K$  é a razão da passagem de calor, ou energia térmica através de um material por unidade de dimensão e temperatura ( $W/m.K$ ), é diretamente proporcional a capacidade térmica,  $C_p$ , a quantidade e velocidade dos transportadores,  $v$ , e ao caminho livre médio,  $\lambda$ . A condutividade térmica pode ser calculada pelo produto dos valores de difusividade térmica, massa específica aparente e capacidade térmica do material, obtido experimentalmente. Uma vez obtidos estes dados pode-se determinar a condutividade térmica dos substratos (equação 1):

### Coefficiente de expansão térmica

Uma propriedade relevante é o coeficiente de expansão térmica linear, pois determina as alterações dimensionais do material em função da temperatura.

A definição para a expansão térmica linear, ou unidimensional é dada pela Equação (4):

$$\alpha_m = \frac{L_2 - L_1}{L_1(T_2 - T_1)} \quad (4)$$

onde:  $L_1$  e  $L_2$  são os comprimentos inicial e final da amostra;  $T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas inicial e final do ensaio.

O coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) foi determinado na faixa de temperatura de 200 a 1000° C, com taxa de aquecimento de 5° C/min utilizando equipamento da marca Netzch dilatometer 402". Foi utilizado sistema com porta amostra e vareta de alumina, em atmosfera inerte de argônio, para evitar oxidação dos substratos.

Foram analisados os substratos: 4M(Si/Al) e 4M(Si/3Al). Além destas duas amostras, foi medido o  $\alpha$  de um substrato comercial de alumina de espessura de 800  $\mu m$ . Devido à pequena espessura das amostras, houve uma preparação específica: para cada composição foram cortadas pequenas placas (15 x 5 mm); 5 placas foram coladas paralelamente e desbastadas para que todas tivessem as mesmas dimensões. Após o desbaste, a cola foi removida e as placas foram agrupadas com fio de platina. O ensaio do substrato de alumina serviu tanto para avaliação do modo de preparação das amostras, comparando com os dados da literatura, como para comparação do coeficiente dos substratos estudados.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os materiais utilizados como carga foram analisados quanto à distribuição do tamanho de partículas pelo método de espalhamento de laser (FIG. 1). O diâmetro médio obtido para cada pó foi o seguinte: 3,1  $\mu m$  para o Si; 39,0  $\mu m$  para o Al; 1,5  $\mu m$  para o SiC e 20,3  $\mu m$  para a  $Al_2O_3$ .

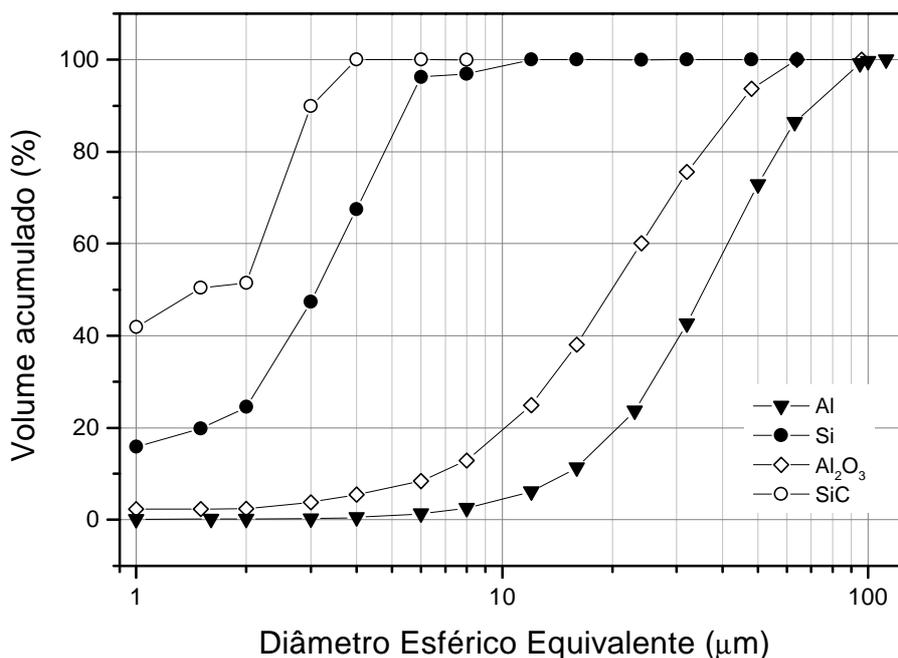


FIGURA 1- Curvas de distribuição de tamanho de partícula determinadas pela técnica de espalhamento de laser para os materiais utilizados na preparação das amostras na forma de substrato: Al; Si; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tabular; SiC.

As amostras foram analisadas quanto às fases cristalinas formadas durante a pirólise por difratometria de raios X. Os difratogramas estão apresentados na FIG. 2 para as composições 4M(Si/SiC), 4M(Si/AlO) e 4M(Si/Al).

Após pirólise a 1400°C/2h as fases identificadas no substrato 4M(Si/SiC) consistem do SiC introduzido como carga inerte ( $\beta$ -SiC e  $\alpha$ -SiC), o Si metálico e as fases  $\beta$ -SiC e Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, que resultaram da reação do Si com a atmosfera de N<sub>2</sub> e com os produtos de decomposição polimérica. Também é observada uma banda alargada referente a matriz amorfa de SiOC. O substrato 4M(Si/AlO) também apresentou Si metálico e fases geradas durante a pirólise,  $\beta$ -SiC e Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, além de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e da banda amorfa. No substrato 4M(Si/Al) foram identificadas fases que resultaram da reação da carga ativa de Al, formando AlN e  $\beta$ -SiAlON.

Os resultados de massa específica aparente e porosidade dos substratos pirolisados a 1400° C/2h estão listadas na TAB.1. Observa-se uma considerável porosidade nos substratos, numa faixa de 13 a 24%, dependendo da composição da fase polimérica e da carga utilizada. Os resultados de massa específica aparente obtidos entram na equação (1) para determinação da condutividade térmica.

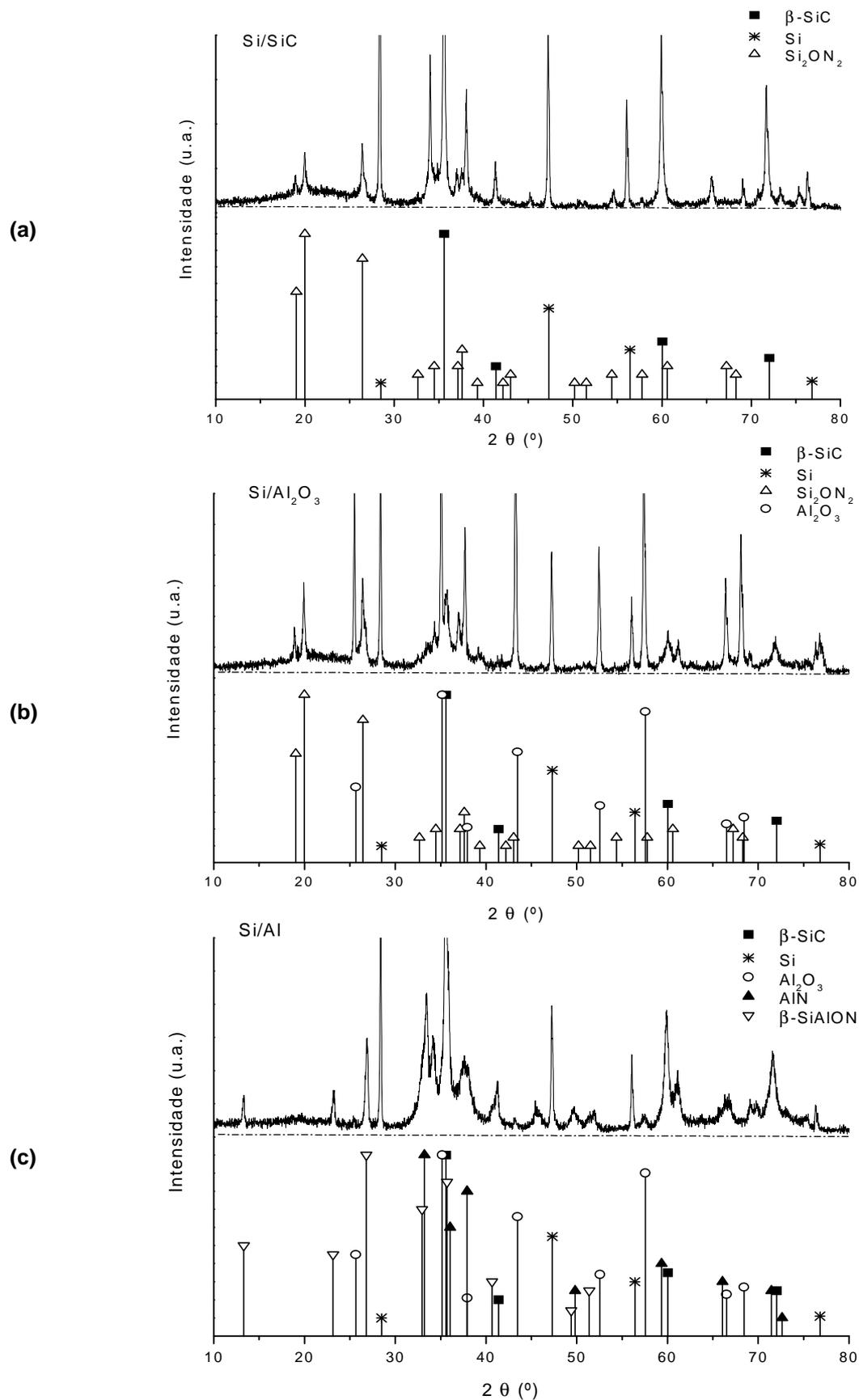


FIGURA 2- Difratomogramas de raios X dos substratos pirolizados a  $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$ : (a) 4M(Si/SiC); (b) 4M(Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); (c) 4M(Si/Al).

TABELA 2 - Massa específica aparente e porosidade dos substratos pirolisados a 1400 °C/2h em N<sub>2</sub>, utilizados para medida de difusividade térmica.

<b>Substrato</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sub>3</sub>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
<b>4M(Si/SiC)</b>	2,3	16
<b>4M(Si/AIO)</b>	2,6	17
<b>M-2P(Si/AIO)</b>	2,7	13
<b>4M(Si/Al)</b>	2,2	24
<b>4M(Si/3Al)</b>	2,4	20

Na FIG.3 são mostrados os gráficos com os resultados da determinação das propriedades térmicas dos substratos 4M(Si/SiC), 4M(Si/AIO) e 4M(Si/Al). Os resultados de difusividade térmica e capacidade térmica são mostrados na parte superior do gráfico e os valores calculados de condutividade térmica na parte inferior.

De uma maneira geral os valores de difusividade térmica ( $k$ ) em função da temperatura são bem baixos. A difusividade é influenciada pela porosidade, distribuição de fases, cristalinidade e presença de impurezas. Nestes substratos, pirolisados a 1400°C, pode haver forte efeito da porosidade, da presença da fase amorfa e de uma porcentagem de fase metálica, Si que está presente após pirólise nesta temperatura, de acordo com os difratogramas apresentados na FIG.2.

Pode-se observar pelos pontos de difusividade térmica, que ocorre uma diminuição da difusividade térmica em função do aumento da temperatura e que o substrato 4M(Si/SiC) apresenta os maiores resultados de difusividade térmica em todas temperaturas. Isto se deve à presença de SiC como carga inerte, que é um material com valores superiores de difusividade térmica [17]. Os dois outros substratos, 4M(Si/Al) e 4M(Si/AIO) apresentaram valores de difusividades bem próximos, independente das diferenças nas fases presentes e da porcentagem de porosidade.

A capacidade térmica ( $C_p$ ) aumenta levemente com o aumento da temperatura, mantendo o mesmo comportamento nos três substratos. O aumento da capacidade térmica em função da temperatura é progressivo e linear.

Para os três substratos ocorre um leve aumento da condutividade em função do aumento da temperatura. Em geral, é esperado que os valores de  $K$  diminuam em temperaturas elevadas para materiais cristalinos, devido ao transporte de calor por fônons ser dificultado quando os átomos da rede estão vibrando mais fortemente. No entanto, o transporte de calor por radiação, via fótons, pode aumentar com a temperatura e dominar o comportamento de transporte de calor em vidros e cerâmicas com alta concentração de fase amorfa. No material amorfo, o caminho livre médio dos fônons não varia muito com o aumento da temperatura e a capacidade térmica tem um efeito determinante nos valores de condutividade térmica [16].

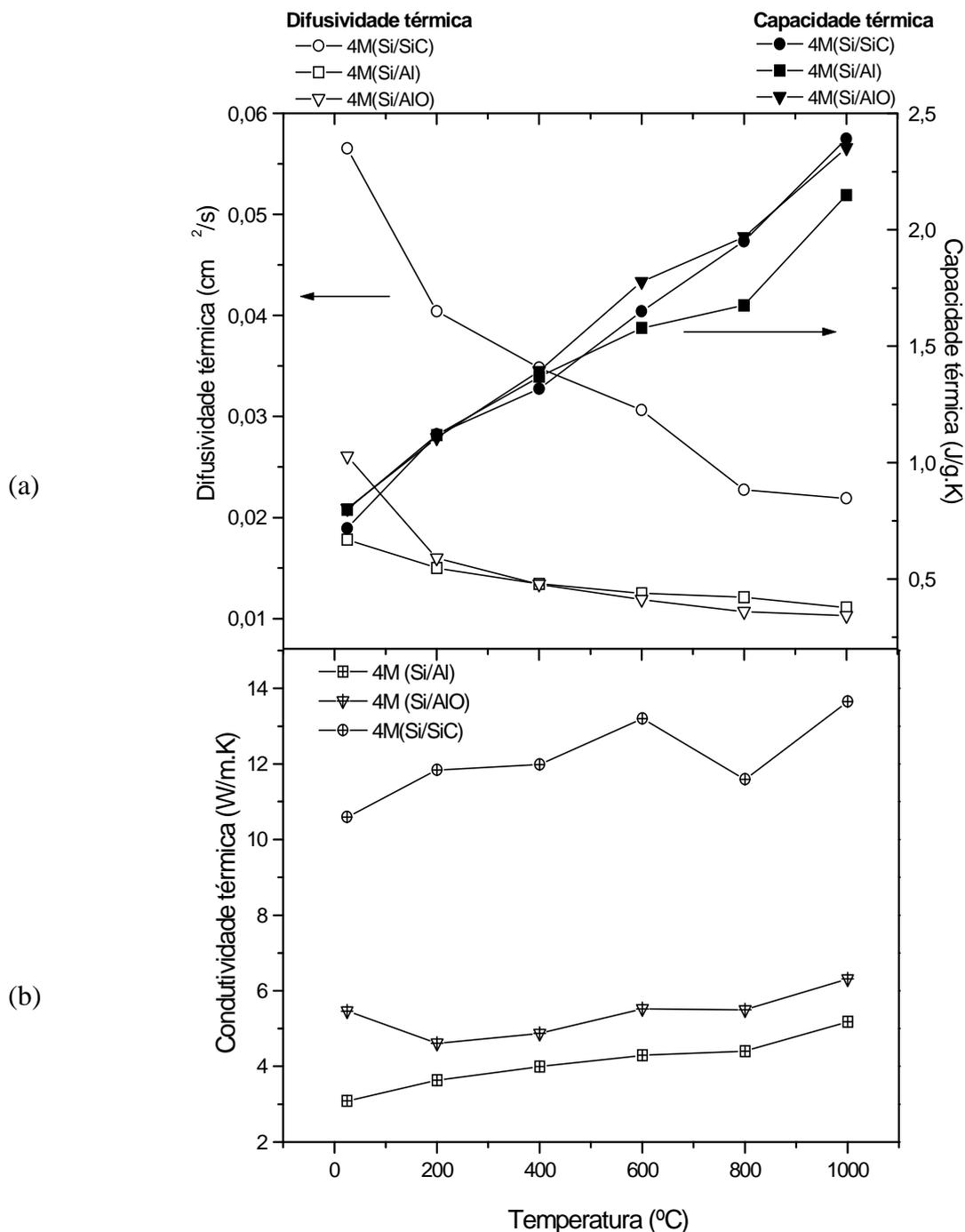


FIGURA 3- Gráficos das propriedades térmicas dos substratos 4M(Si/SiC), 4M(Si/AlO) e 4M(Si/Al) pirolisados a 1400°C/2h: (a) difusividade térmica e capacidade térmica; (b) condutividade térmica.

Os maiores valores de condutividade térmica ( $K$ ) são observados no substrato 4M(Si/SiC), que apresenta  $K$  na faixa de 10 a 14 W/m.K. Os substratos 4M(Si/Al) e 4M(Si/AlO) apresentam valores inferiores, na ordem de 3 a 6 W/m.K. Estes valores são relativamente baixos, bem inferiores àqueles encontrados para a  $Al_2O_3$ , 38 W/m.K, SiC ~ 110 W/m.K [16] e AlN (~ 200 W/m.K) à temperatura ambiente [18], que são materiais usualmente empregados como substratos para circuitos eletrônicos. No entanto, a baixa condutividade térmica apresenta estes materiais a serem empregados como isolantes térmicos.

Na FIG.4 são mostrados os resultados de difusividade térmica, capacidade térmica e condutividade térmica para os substratos 4M(Si/Al) e 4M(Si/3Al), analisando-se a influência da concentração de carga nos resultados. Na FIG.5 são mostrados os resultados dos substratos 4M(Si/AlO) e M-2P(Si/AlO) para se analisar o efeito da modificação da concentração de polissiloxano no sistema com carga de Si e  $Al_2O_3$ .

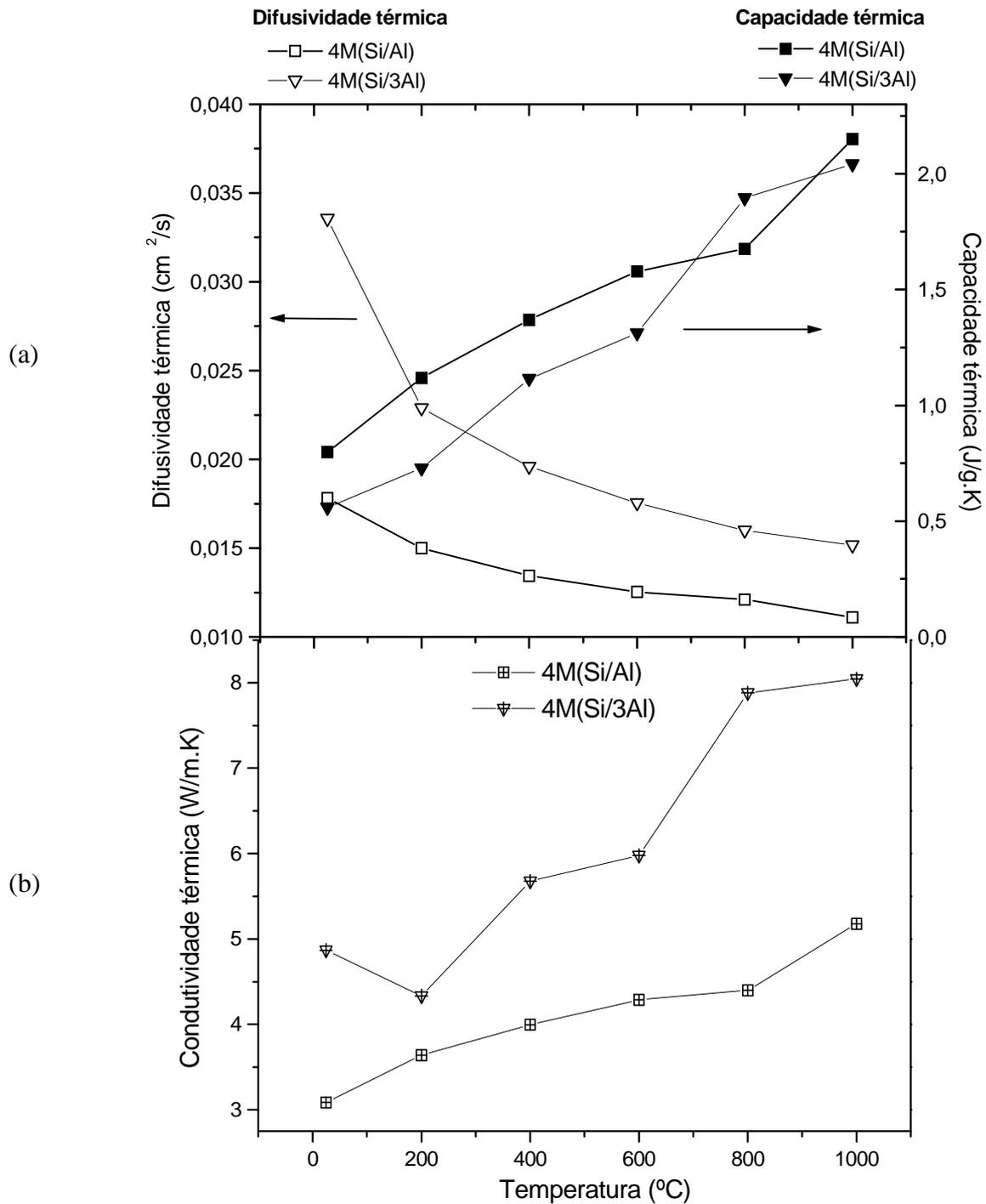


FIGURA 4- Gráficos das propriedades térmicas dos substratos com carga de Si e Al, 4M(Si/Al) e 4M(Si/3Al) pirolisados a 1400°C/2h: (a) difusividade térmica e capacidade térmica; (b) condutividade térmica.

As fases cristalinas dos dois substratos analisados com carga de Si e Al são praticamente as mesmas, com variações nas concentrações de cada uma. Este aspecto somado à menor porosidade apresentada pelo substrato 4M(Si/3Al) são possivelmente as características que contribuíram para os maiores valores de difusividade térmica e de condutividade térmica para este substrato (FIG.4).

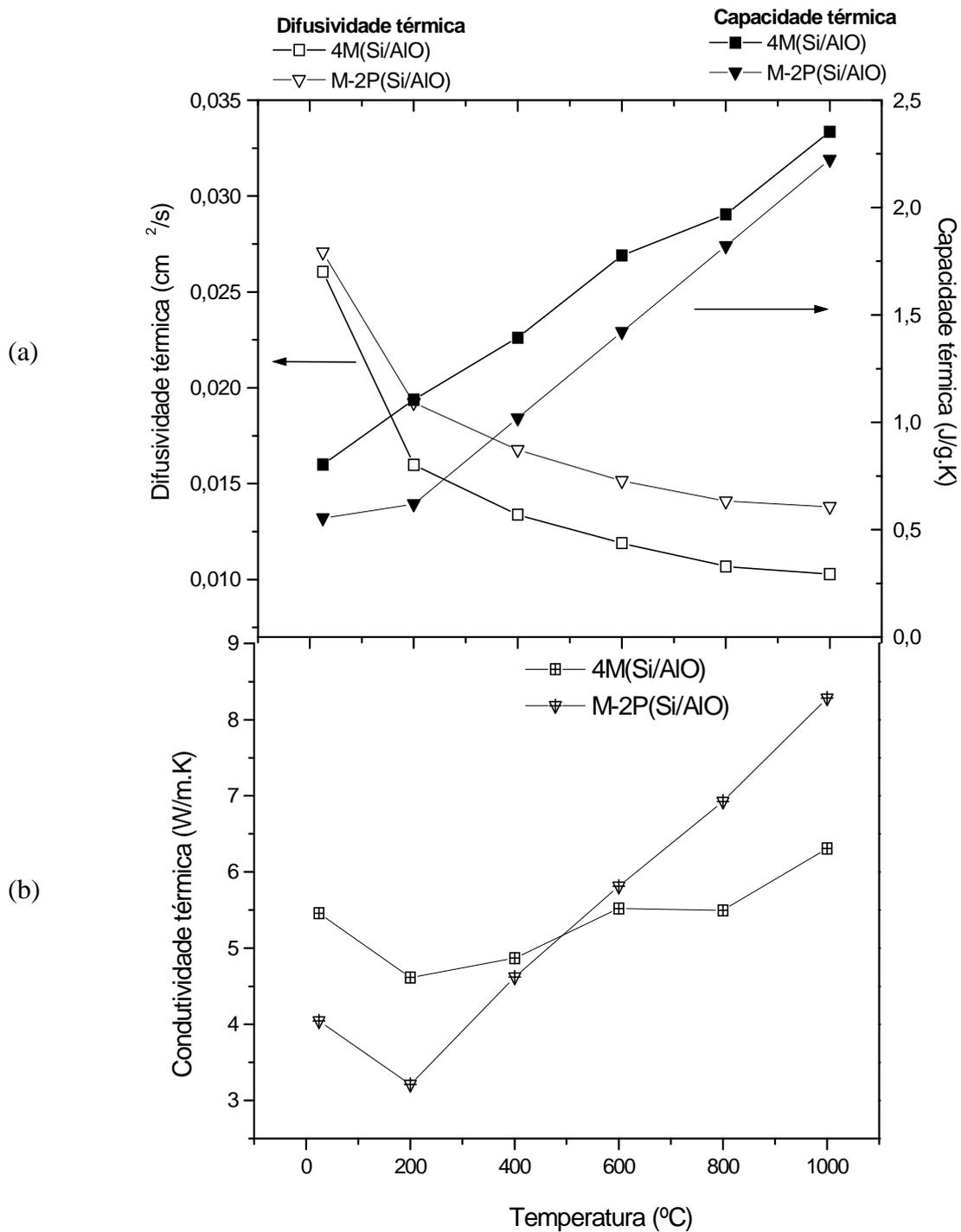


FIGURA 5- Gráficos das propriedades térmicas dos substratos com carga de Si e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4M(Si/AIO) e M-2P(Si/AIO) pirolisados a 1400°C/2h: (a) difusividade térmica e capacidade térmica; (b) condutividade térmica.

O comportamento das propriedades térmicas dos substratos 4M(Si/AIO) e M-2P(Si/AIO) não apresenta variações significativas em função da concentração de carbono nos substratos (FIG. 5). Os valores de difusividade térmica são levemente superiores para o substrato com maior concentração inicial de carbono e os valores de condutividade térmica são maiores em temperaturas acima de 500° C. Este fato pode estar relacionado, a uma maior concentração de fase amorfa, bem como à menor porosidade que o substrato M-2P(Si/AIO) apresenta.

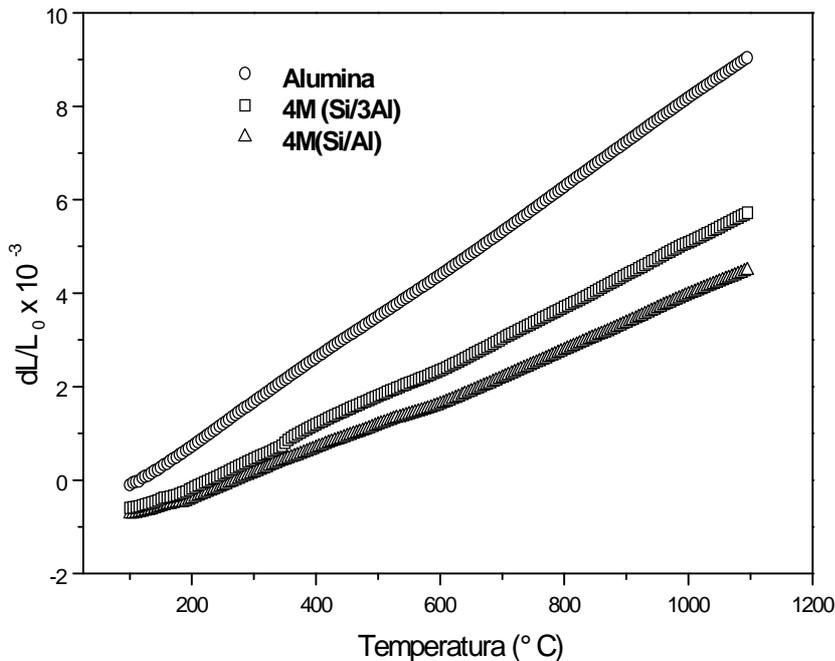


FIGURA 6 - Curvas de  $dL/L_0$  em função da temperatura de substratos de alumina, e substratos com carga de Si/Al pirolisados a 1500° C/2h ( taxa de aquecimento= 5 ° C/min).

Na FIG.6 são mostradas as curvas de  $dL/L_0$  em função da temperatura dos substratos com carga de Si:Al pirolisados a 1500° C/2h e do substrato comercial de alumina. Na TAB. 3 são apresentados os valores de coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) de cada substrato calculado a partir dos pontos das curvas. Observa-se que a curva do substrato de composição 4M(Si/Al) apresenta coeficiente de expansão térmica inferior ao do substrato 4M(Si/3Al), que por sua vez também apresenta um  $\alpha$  menor que o substrato de alumina.

TABELA 3 - Resultados de coeficiente de expansão térmica dos substratos pirolisados a 1500° C/2h, determinados pelo gráfico de expansão linear em função da temperatura.

<b>Substrato</b>	<b>CET (<math>\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}</math>)</b>
<b>Alumina comercial</b>	9,3
<b>4M (Si/3Al)</b>	6,5
<b>4M (Si/Al)</b>	5,3

Este resultado é de grande relevância numa possível aplicação destes materiais como substratos de circuitos elétricos, que devem apresentar baixo coeficiente de expansão térmica. Outra possível aplicação destes materiais é como revestimento de superfícies que sejam expostas a temperaturas elevadas [16]. Somam-se as propriedades de baixo coeficiente de expansão térmica que previne os danos por choque térmico e a baixa condutividade térmica que protege estruturas que são menos resistentes termicamente.

## CONCLUSÕES

Cerâmicas multifásicas no sistema Si-Al-O-N-C foram obtidas pelo processo de pirólise controlada de poli(silsesquioxano) e carga ativas e inertes no formato de substratos. Estes materiais apresentaram fases cerâmicas covalentes como  $\beta$ -SiC,  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ ,  $\beta$ -SiAlON, além dos materiais introduzidos como carga de Si,  $\alpha$ -SiC e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Também foi verificada a presença de fase amorfa de Si-O-C pela banda alargada no difratograma de raios X. O comportamento da condutividade térmica destes substratos em função da temperatura é levemente crescente, o que pode ser explicado pela presença desta fase amorfa. Os maiores valores de condutividade térmica são observados no material com carga inicial de Si:SiC, que apresenta K na faixa de 10 a 14 W/m.K. Os materiais com carga de Si:Al e Si:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram valores inferiores, na ordem de 3 a 6 W/m.K. Os substratos com carga de Si:Al apresentaram coeficiente de expansão térmica inferiores ao do substrato comercial de alumina. A baixa condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica capacitam estes materiais a serem empregados como isolantes térmicos

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Capes (projeto Probral) e Fapesp pelo suporte financeiro; ao CTMSP-Marinha-ARAMAR pelas medidas de difusividade e capacidade térmica.

## REFERÊNCIAS

1. Rice, R.W. Ceramic from Polymer Pyrolysis, Opportunities and Needs- A Materials Perspective. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.62, p. 889-892, 1983.
2. Raj, R.; Riedel, R.; Soraru, G. D. Introduction to the Special Topical Issue on Ultrahigh-Temperature Polymer-Derived Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, n. 84, v. 10, p. 2518-59, 2001.
3. Greil, P. Polymer derived engineering ceramics. **Adv. Eng. Mat.**, v.2, p.339, 2000.
4. Riedel, R. Advanced Ceramics from Inorganic Polymers. In: Cahn,R.W.; Haasen, P.; Kramer, E. J. (Ed). **Materials Science and Technology, Processing of Ceramics** part II. New York, N.Y.: Wiley-VCH, 1996, v. 17B, p.4-50.

5. Greil, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.78, p. 835, 1995.
6. Dernovsek, O.; Bressiani, J.C.; Bressiani, A. H. A.; Acchar, W.; Greil, P. Reaction Bonded Niobium carbide Ceramics from polymer-filler mixtures. **J. Mater. Sci.**, 35, p. 2201-2207, 2000.
7. Michalet, T.; Parlier, M.; Addad, A.; Duclos, R. Formation at low temperature with low shrinkage of polymer/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derived mullite. **Cer. Intern.**, v.27, p. 315-319, 2001.
8. Rocha, R. M.; Greil, P.; Bressiani, J. C.; Bressiani, A. H. Development and Characterisation of Si-Al-O-N-C Ceramic Composites obtained from Polysiloxane-Filler Mixtures. **Mat. Sci. Forum**, v. 416-418, p. 505-510, 2003.
9. Riley, F. L. Silicon nitride and related materials. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, p. 245-265, 2000.
10. Jack, K. H.; Wilson, W.I. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems. **Nature Phys. Sci.**, v.238, p. 28-29, 1972.
11. Katz, R. N. Applications of silicon nitride based ceramics. **Industrial Ceramics**, v.17, p. 158-164, 1997.
12. Rossen, A. Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders. **Ceramic Transactions**, v. 1, p.675-692, Ceramic powder Science II ,part B, edited by G. L. Messing, E. R. Fuller, and H. Hauser. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
13. Renlund, G.M. Prochazka, S.; Doremus, R. Silicon oxycarbide glasses: Part I. Preparation and chemistry, **J. Mater. Res.**, v. 6, n. 12, p.2716-2722, 1991.
14. Renlund, G.M.; Prochazka, S.; Doremus, R. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties. **J. Mater. Res.**, v. 6, n. 12, p. 2723-2734, 1991.
15. Wei, Q.; Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Scheffler, M.; Greil, P. Interfacial SiC formation in polysiloxane-derived Si-O-C ceramics. **Mater. Chem. and Phys.**, v. 73, p. 281-289, 2002.
16. Richerson, d. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, processing and use in design.**, New York, N.; Y.: Marcel Dekker,1992, p. 123-161.
17. Telle, R. Boride and Carbide Ceramics. In: Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. (Ed) **Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. v. 11, Structure and Properties of ceramics.** Weinhein: VCH, 1994, p.175-265.
18. Mitsuo, K.; FumiO, U. Thermal conductivity improvement of YAG added AlN ceramics in the grain boundary elimination process. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 15, p. 435-443, 1995.

## THERMAL PROPERTIES OF CERAMICS DERIVED FROM POLYSILOXANE AND FILLER MIXTURES

### ABSTRACT

*The active filler controlled polymer pyrolysis process makes possible the formation of a multiphase ceramic materials through the various reactions during pyrolysis. This process was used in this work to get ceramic materials with covalent phases. Initially, the samples were prepared using tape-casting technique to obtain samples in the tape format, which were then pyrolysed in controlled N<sub>2</sub> atmosphere and thermal properties characterized. Polysilsesquioxanes were used as precursor polymer, Si and Al as active fillers and SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as inert fillers. The Si filler was combined individually with the other fillers to result in Si:SiC, Si: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si:Al systems. After pyrolysis at 1400°C/2h the material product is basically formed by a multiphase crystalline ceramic in the Si-Al-O-N-C system, Si-O-C amorphous phase and about 15 to 24 % open porosity. The temperature dependence of the thermal conductivity (K) of these materials was investigated using a laser-flash technique to measure the thermal diffusivity. The thermal expansion coefficient was measured by dilatometry technique. The thermal conductivity behaviour increases slightly with temperature, what can be explained by the amorphous presence. The highest thermal conductivity values were observed in the material with Si:SiC initial filler, which showed a K in the 10 to 14 W/m.K range. Materials with Si:Al and Si: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> initial filler showed lower values between 3 to 6 W/m.K. The tapes with Si:Al filler showed thermal expansion coefficient lower than that of a commercial alumina tape. The low thermal conductivity combined to the low expansion coefficient enables these materials to be applied as high-temperature thermal insulation.*

Key-words- thermal conductivity, pyrolysis, polymer precursor, polysiloxane, non-oxide ceramics