



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS NO
SISTEMA Si-Al-O-N-C EMPREGANDO PIRÓLISE DE
MISTURAS DE POLISSILOXANO E CARGAS

ROSA MARIA DA ROCHA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

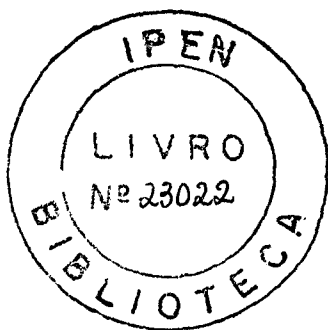
São Paulo
2004



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS NO
SISTEMA Si-Al-O-N-C EMPREGANDO PIRÓLISE DE
MISTURAS DE POLISSILOXANO E CARGAS**

ROSA MARIA DA ROCHA



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais**

**Orientador:
Dr^a. Ana Helena de Almeida Bressiani**

**SÃO PAULO
2004**

EXEMPLAR REVISADO PELO AUTOR

*Dedico com carinho este trabalho aos meus
pais, José e Arminda, e às minhas
irmãs, Tereza, Célia, Fátima e Aninha*

AGRADECIMENTOS

Sou extremamente grata a Dr^a. Ana Helena A. Bressiani por ter sido minha orientadora, pelo seu profissionalismo, competência e dedicação, sem os quais este trabalho não seria o mesmo. Agradeço pela amizade e pelo exemplo.

Expresso minha gratidão ao Dr. José Carlos Bressiani pelas inúmeras oportunidades concedidas nestes anos em que trabalhei no IPEN o que tornaram possível a realização deste trabalho.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, pela oportunidade de desenvolver este estudo.

Agradeço ao Centro Técnico Aeroespacial, CTA, que deu apoio e incentivo para o desenvolvimento e finalização deste trabalho neste último ano.

-Ao PRONEX pelo apoio financeiro.

-Ao projeto PROBRAL pelo intercâmbio com pesquisadores alemães e estágio na Universidade de Erlangen (Alemanha).

-Ao laboratórios do “Centro de Ciência de Tecnologia Materiais-CCTM-IPEN”.

-Ao “Centro de Tecnologia das Radiações -CTR-IPEN” - em especial a MSc. Esperidiana A. B. Moura, ao Manoel Mori M. Nunes, ao Carlos Gaia da Silva e a Elizabeth S. R. Somessari.

-Ao departamento de materiais AMR do CTA-IAE.

-Ao Laboratório LABMAT do CTMSP- Marinha-ARAMAR; em especial ao MSc. Ricardo Gomide, MSc. Thomaz e Eng. Evelyn Dias da Silva pelas medidas de difusividade e capacidade térmica.

- Ao Prof. Peter Greil e ao Dr. Michael Scheffler que foram meus orientadores na primeira etapa deste trabalho na Universidade de Erlangen.

-A todos os pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de caracterização das amostras realizadas no IPEN: Nildemar A. M. Messias (MEV e MET); Celso V. Morais e René Oliveira (MEV); Glauson A. Machado (MO); Djalma Batista Dias e Dra. Luci Machado (TG); MSc. Marilene, Dr. Reginaldo Muccilo (DRX); Dra. Ivana C. Cosentino (porosimetria de mercúrio); Eng. Sandra Cunha (Infra Vermelho); MSc. Sergio C. Moura (LECO).

-A todos os pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de caracterização das amostras realizadas no CTA: Claudemir Patuci (MO e microdureza); Andreza de Moura (TG); Alexandre, Rogério Duque e Elizabeth Salgado (MEV); Ronaldo R. Cunha e Miriam H. Kasumi (DRX).

Agradeço a Esperidiana A. B. Moura por ser minha parceira na etapa dos trabalhos realizados no CTR; ao Valter Ussui pelo apoio, incentivo e a grande amizade neste último ano de execução deste trabalho; ao René Ramos de Oliveira pela atenção e disposição em ajudar na parte experimental; ao Nildemar Messias pela orientação e participação nas observações em MET.

Agradeço a todos amigos do laboratório de cerâmica do IPEN destes anos todos, técnicos, bolsistas e pesquisadores, pelos anos de amizade e companheirismo, sempre prontos em colaborar: Luís Genova, Vanderlei, Yone, Juliana, Christiane, Ana Carolina, Frank, Daniel Moraes, Eliana, Reginaldo, Ana Lucia, Martinelli e tantos outros que passaram por esta divisão.

Sou extremamente grata pelo apoio e estímulos constantes de todos os amigos do IPEN e a todos os novos companheiros de trabalho do CTA, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

*“ Ainda que eu falasse todas as línguas, a dos homens e dos anjos...
...e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, mas não tivesse amor,
eu nada seria ”*

(I Cor. 13-1,2)

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS NO SISTEMA Si-Al-O-N-C EMPREGANDO PIRÓLISE DE MISTURAS DE POLISSILOXANO E CARGAS

Rosa Maria da Rocha

RESUMO

A formação de materiais cerâmicos covalentes a partir da pirólise de precursores poliméricos tem atraído grande interesse em vista das vantagens que esta rota oferece, como baixas temperaturas de processamento e a possibilidade de emprego de diversas técnicas de conformação plástica. O processo de pirólise controlada de polímeros pré-cerâmicos e carga ativa, conhecido como AFCOP-*active filler controlled polymer pyrolysis*, combina a pirólise de precursores poliméricos com a adição de cargas, que reagem entre si durante a pirólise, resultando em compósitos cerâmicos. Este processo foi utilizado neste trabalho para obtenção de cerâmicas multifásicas no sistema Si-Al-O-N-C, que são de grande interesse tecnológico, devido as excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas que estes materiais apresentam. Foram utilizados polissilsesquioxanos (poli(metilsilsesquioxano) e poli(fenilmetilvinilhidrogêniosilsesquioxano)), como precursores poliméricos e diferentes cargas (Si, Al, Al₂O₃ 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 Al₂O₃ (Si: Al₂O₃) e com a carga ativa de Al (Si:Al). Com a mistura dos polissiloxanos e cargas foram processadas amostras no formato de pastilhas (prensagem), substratos (*tape casting*) e espumas (expansão sob irradiação com feixe de elétrons). As amostras foram pirolisadas em temperaturas entre 1000°C e 1600°C em atmosfera de nitrogênio e argônio, para a conversão da mistura inicial em material cerâmico. Após pirólise as amostras mantiveram o formato original e foram caracterizadas quanto à massa específica aparente, porosidade, variação de massa e dimensões. Foi analisado o processo de pirólise e a evolução da formação das fases e da microestrutura, sendo relacionadas com possíveis reações que ocorrem durante a pirólise. As fases cristalinas que resultaram das várias reações entre o polissiloxano, cargas e atmosfera de nitrogênio durante a pirólise foram: β-SiC, β-SiAlON, O'SiAlON, politipóide-SiAlON, X-SiAlON, Si₂ON₂, AlN, Al₂O₃ e mulita. Assim, cerâmicas multifásicas no sistema Si-Al-O-N-C foram obtidas, empregando-se o processo AFCOP para três técnicas de conformação, resultando em peças cerâmicas no formato de pastilhas, substratos e espumas, comprovando a versatilidade do processo e possibilitando a aplicação destes materiais em diferentes situações.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CERAMICS IN THE Si-Al-N-O-C SYSTEM APPLYING POLIMER-FILLER PYROLYSIS

Rosa Maria da Rocha

ABSTRACT

Polymer derived covalent ceramics have attained increasing interest owing to the highly attractive advantages such as low fabrication temperatures and the applicability of polymer-forming techniques. Active filler controlled polymer pyrolysis (AFCOP) is a process for obtaining near-net shape ceramic bodies from a mixture of preceramic polymer and reactive filler. The mixture reacts upon pyrolysis resulting in a multiphase ceramic compound. In this work AFCOP was applied to obtain multiphase ceramics in the Si-Al-O-N-C system, which have great technological interest because of their excellent mechanical, thermal and chemical properties. Polysilsesquioxanes (poly(methylsilsesquioxane)-PMS and poly(phenylmethylvinylhidrogensilsesquioxane)-PPS) were used as the preceramic precursor and different types of filler (Si, Al, Al₂O₃ and SiC) to form the phases in the desired system. The Si filler were combined individually with the SiC inert filler (Si/SiC) with the Al₂O₃ partially inert filler (Si/ Al₂O₃) and with the Al active filler (Si/Al). Samples were prepared in pellet (pressing), substrate (tape casting) and foam (expansion under electron beam irradiation) format. Pyrolysis was carried out at temperatures ranging from 1000°C up to 1600°C in nitrogen and argon atmosphere for ceramic conversion. Samples keep their shape after pyrolysis and density, porosity and mass and dimension variation were measured. Pyrolysis process and phase formation were analyzed and associated to the possible reactions occurred during pyrolysis. The main crystalline phases formed from reactions upon pyrolysis between polysiloxane, filler and N₂ were: β-SiC, β-SiAlON, O'SiAlON, X-SiAlON, SiAlON-polytypoid, Si₂ON₂, AlN, Al₂O₃ and mullite. Therefore, multiphase ceramics in the Si-Al-O-N-C system were obtained by AFCOP applying three shaping techniques getting samples in the pellet, substrate and foam format. This fact confirmed the AFCOP process versatility making possible application of this multiphase ceramic material in different situations.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxiii
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- OBJETIVO.....	5
3- REVISÃO DA LITERATURA.....	6
3.1 Polímeros inorgânicos.....	6
3.2 Polímeros pré-cerâmicos.....	13
3.3 Pirólise controlada de polímero e carga ativa (AFCOP).....	18
3.4 Processamentos com polímeros pré-cerâmicos.....	20
3.5 Cerâmicas Covalentes.....	23

3.5.1 SiC.....	24
3.5.2 Nitretos e Oxinitretos.....	25
4- MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Materiais.....	33
4.2 Procedimento para obtenção das amostras	34
4.2.1 Amostras conformadas por prensagem.....	34
4.2.2 Amostras conformadas por <i>tape casting</i>	37
4.2.2.1 Substratos em camadas.....	40
4.2.3 Irradiação por feixe de elétrons.....	41
4.2.3.1 Efeito da radiação ionizante: etapa inicial.....	41
4.2.3.2 Obtenção das espumas.....	43
4.3 Técnicas de análise e caracterização utilizadas.....	44
4.3.1 Análise do processo de pirólise.....	44
4.3.2 Análise das fases formadas e caracterização microestrutural.....	46
4.3.3 Caracterização geral após pirólise.....	48
4.3.4 Propriedades mecânicas.....	48
4.3.5 Propriedades térmicas.....	49
4.3.6 Análise do efeito da radiação ionizante.....	52
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 Caracterização das matérias-primas.....	53
5.2 Análise do processo de pirólise.....	60
5.3 Análise das fases formadas.....	72
5.3.1 Amostras de polissiloxano sem adição de carga.....	72
5.3.2 Amostras de polissiloxano e adição de carga de Si/SiC.....	75
5.3.3 Amostras de polissiloxano e adição de carga de Si/Al ₂ O ₃	80

5.3.4 Amostras de polissiloxano e adição de carga de Si/Al.....	94
5.4 Caracterização das amostras obtidas por prensagem.....	114
5.4.1 Pastilhas com carga de Si /Al ₂ O ₃	114
5.4.2 Pastilhas com carga de Si/Al.....	116
5.4.3 Considerações quanto às amostras obtidas por prensagem.....	123
5.5 Caracterização dos substratos.....	125
5.5.1 Substratos com carga de Si/SiC.....	125
5.5.2 Substratos com carga de Si/Al ₂ O ₃	126
5.5.3 Substratos com carga de Si/Al.....	129
5.5.4 Propriedades térmicas dos substratos.....	131
5.5.5 Considerações quanto às amostras obtidas por <i>tape casting</i>	137
5.6 Irradiação por feixe de elétrons.....	139
5.6.1 Etapa inicial: efeito da radiação ionizante.....	139
5.6.1.1 Amostras com catalisador: pastilhas e substratos.....	139
5.6.1.2 Amostras sem catalisador: espumas.....	143
5.6.2 Obtenção de espumas.....	148
5.6.2.1 Determinação da dose otimizada de radiação.....	148
5.6.2.2 Caracterização das espumas irradiadas com dose de 5MGy.....	152
5.6.3 Considerações quanto à obtenção das espumas.....	157
6- CONCLUSÕES.....	160
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	162
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163

LISTA DE TABELAS

TABELA	Página
TABELA 3.1- Nomenclatura de Ramsdell e fórmula química das fases politipóide SiAlON.....	31
TABELA 4.1- Cargas empregadas em cada formato de amostra.....	34
TABELA 4.2- Composição das amostras na forma de pastilhas.....	36
TABELA 4.3- Composição dos substratos processadas por <i>tape casting</i> , tendo 18% vol. de MTES e 1% vol. de catalisadores.....	38
TABELA 4.4- Código das amostras irradiadas em diferentes doses.....	43
TABELA 4.5- Composições e códigos das espumas obtidas das amostras irradiadas.....	44
TABELA 4.6- Técnicas de caracterização utilizadas em cada tipo de amostra e a finalidade da sua utilização.....	45
TABELA 5.1- Valores de diâmetro médio equivalente dos pós utilizados como carga ativa, carga inerte e do PMS, obtidos das curvas de distribuições de tamanho de partículas.....	55
TABELA 5.2- Números de onda característicos de absorções do espectro de FTIR de polissiloxanos em geral [199-203].....	59
TABELA 5.3- Variação de massa dos substratos com carga de Si/SiC pirolisados a 1400°C/2h em atmosfera de N ₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).	61
TABELA 5.4- Resultados de variação de massa dos substratos com carga de Si e Al ₂ O ₃ pirolisados a 1400°C/2h em atmosfera de N ₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).....	63
TABELA 5.5- Resultados de variação de massa das pastilhas e substratos pirolisadas a 1500°C/2h em N ₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).....	66
TABELA 5.6- Variação de massa após pirólise a 1400 e 1500°C/1h.....	69
TABELA 5.7- Porcentagem de carbono determinado pela detecção da radiação infravermelho (Leco) das espumas 10M e as do grupo 8M após pirólise a 1500°C/1h, em atmosfera de N ₂	70

TABELA 5.8- Resultados de massa específica aparente, porosidade aparente, variação de massa e variação dimensional linear das pastilhas 6M(Si/AlO) pirolisadas em diferentes temperaturas (valor médio e desvio padrão de 4 pastilhas).	115
TABELA 5.9- Resultados de massa específica aparente das pastilhas após prensagem e valores calculados pela regra das misturas (valor médio e desvio padrão de 5 pastilhas).....	116
TABELA 5.10- Resultados de massa específica aparente, porosidade aberta e variação dimensional linear das pastilhas pirolisadas a 1500°C/2h em N ₂ (valor médio e desvio padrão de 3 pastilhas).....	117
TABELA 5.11- Resultados de massa específica aparente, porosidade aberta, variação de massa e variação linear das pastilhas com razão Si:Al de 1:1, pirolisadas em diferentes tratamentos térmicos.	120
TABELA 5.12- Massa específica aparente, porcentagem de porosidade e variação dimensional dos substratos com carga de Si/SiC pirolisados a 1400°C/2h em N ₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).....	125
TABELA 5.13- Massa específica aparente e porosidade dos substratos com carga de Si/SiC pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de Ar e N ₂ (valor médio de 4 substratos).....	125
TABELA 5.14- Resultados de massa específica aparente, porosidade aparente e variação dimensional linear para os substratos com carga de Si e Al ₂ O ₃ pirolisados a 1400°C/2h em atmosfera de N ₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).	126
TABELA 5.15- Resultados de massa específica aparente e porcentagem de porosidade para substratos com carga de Si e Al ₂ O ₃ pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de N ₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).....	127
TABELA 5.16- Resultados de massa específica aparente (método hidrostático e geométrico) e porosidade para os substratos em três camadas (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).....	128
TABELA 5.17- Resultados de massa específica aparente e porcentagem de porosidade aparente dos substratos com carga de Si/Al pirolisados a 1500°C/2h em N ₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).....	130
TABELA 5.18 - Massa específica aparente e porosidade dos substratos pirolisados a 1400 °C/2h em N ₂ , utilizados para medida de difusividade térmica...	132
TABELA 5.19- Resultados de coeficiente de expansão térmica dos substratos pirolisados a 1500°C/2h, determinados pelo gráfico de expansão linear em função da temperatura.....	136

TABELA 5.20- Massa específica aparente, porosidade aberta, variação de massa e dimensional linear das pastilhas com carga e catalisador sem irradiar e irradiadas com dose de 1 e 7 MGy, pirolisadas a 1500°C/30 min em N ₂	142
TABELA 5.21- Massa específica aparente, porosidade aberta, variação de massa após irradiação a dose de 14 MGy, após pré-pirólise a 500°C/4h e após pirólise a 1500°C/2h.....	142
TABELA 5.22- Dados da estrutura das espumas obtidos por porosimetria de intrusão de mercúrio das espumas 10M e 7M(Si/Al) pirolisadas a 1500°C/2h em Ar.....	147
TABELA 5.23- Porcentagem de reticulação das espumas irradiadas em diferentes doses, determinada por extrator Soxhlet utilizando tolueno como solvente.....	149
TABELA 5.24 - Custo de irradiação calculada em função do tempo de irradiação (taxa de dose = 2,8 kG/s). Informações fornecidas pelo Centro de Tecnologia das Radiações (CTR-IPEN) em janeiro/2003.....	151
TABELA 5.25- Variação de massa (negativa) após irradiação com dose de 5MGy.....	152
TABELA 5.26 Massa específica aparente das amostras prensadas, expandidas sob feixe de elétrons e pirolisadas a 1400 e 1500°C/1h.....	153
TABELA 5.27- Massa específica aparente e resistência mecânica a compressão das espumas 10M.....	157

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Página
FIGURA 1.1 Esquema das transições moleculares e microestruturais que ocorrem durante a preparação dos materiais cerâmicos pela rota dos precursores poliméricos [18].....	2
FIGURA 1.2 Modificação microestrutural durante a conversão polímero-cerâmica: (A) pirólise do polímero sem carga (elevada porosidade e retração); (B) pirólise controlada do polímero com carga ativa com manutenção das dimensões originais (near- net- shape) [29].....	3
FIGURA 3.1 – Estrutura do polímero inorgânico poli(dimetilsilano).....	6
FIGURA 3.2 - (a) cadeia linear de átomos de silício e oxigênio alternados; (b) exemplos de grupos orgânicos anexados na cadeia principal das siliconas.....	8
FIGURA 3.3 – Estruturas de uma cetona de silício e de carbono.....	8
FIGURA 3.4—movimento da cadeia principal das siliconas, conferindo flexibilidade ao material.....	9
FIGURA 3.5-Classe dos polímeros pré-cerâmicos no sistema Si-O-C-N-B [18]...	14
FIGURA 3.6- Esquema de preparação e caracterização de cerâmicas por pirólise de compostos pré-cerâmicos[11].....	15
FIGURA 3.7 - Principais gases formados e produtos resultantes em cada etapa da decomposição térmica do polycarbossilano [64].....	16
FIGURA 3.8- Esquema das transformações estruturais e perda de massa durante decomposição térmica do polycarbossilano [29].....	16
FIGURA 3.9- Diagrama de composições no qual as cerâmicas derivadas de polissiloxano (Si-O-C) podem ser sintetizados [14].....	17
FIGURA 3.10- Princípios da manufatura de alta precisão dimensional usando: carga inerte (I) e carga ativa (II); gráfico esquemático da variação dimensional linear em função da temperatura [109].....	19

FIGURA 3.11- Diagrama do triângulo do produto o qual demonstra o papel importante das técnicas de fabricação no desenvolvimento de produtos de alta tecnologia [116].....	20
FIGURA 3.12- Obtenção de diferentes materiais cerâmicos a partir do processamento de precursores poliméricos[11].....	21
FIGURA 3.13- Seqüência de empilhamento dos politipos mais importantes de carbeto de silício[166].....	25
FIGURA 3.14- (a) seqüência de dois tetraedros ao longo do eixo c na fase α Si_3N_4 e (b) seqüência de um tetraedro ao longo do eixo x na fase β Si_3N_4 [166]....	28
FIGURA 3.15- Sistema quaternário Si-Al-N-O [176]:	
(a) O sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 -AlN é plotado em porcentagem atômica. O diagrama do sistema é um trapézio; nenhum dos lados é paralelo.	
(b) O sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 -AlN é plotado em equivalente por cento. O diagrama do sistema é um quadrado.....	29
FIGURA 3.16- Diagramas de fase do sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 -AlN nas temperaturas: (a)1400 °C[183] e (b)1700 °C[161].....	31
FIGURA 3.17- Ilustração do poliedro da fase politipóide de SiAlON 12H e 15R vista ao longo da direção [110]. Está indicada a seqüência de empilhamento dos átomos metálicos e a composição de cada camada por célula unitária[196].	32
FIGURA 4.1 – Fluxograma de processamento das amostras na forma de pastilhas.....	35
FIGURA 4.2- Esquema do sistema montado para pirólise com atmosfera controlada.....	37
FIGURA 4. 3– Fluxograma de processamento das amostras por <i>tape casting</i>	39
FIGURA 4.4- Seqüência dos arranjos adotados para pirólise dos substratos: (a) disposição inicial antes da pirólise; (b) substratos empenados após pirólise; (c) placa de SiC exercendo pressão; (d) substratos empilhados face a face e placa de SiC acima.....	40
FIGURA 4.5 - Esquema da ordem e composição das camadas aplicadas no substrato em camadas.....	41
FIGURA 4.6- Fluxograma da metodologia adotada na etapa inicial do estudo do efeito da radiação ionizante nas misturas de PMS e carga ativa de Si e Al.....	41
FIGURA 4.7- Acelerador de elétrons industrial utilizado para irradiar as amostras.....	42
FIGURA 5.1- 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 pastilha e espuma: Al; Si; Al_2O_3 ; SiC e PMS.....	54

FIGURA 5.2- 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 ₂ O ₃ -tabular; SiC.....	54
FIGURA 5.3- Micrografias de MEV dos pós utilizados na preparação das pastilhas e espumas: (a) pó de Al; (b) pó de Si; (c) pó da mistura de PMS e carga de Si e Al.....	55
FIGURA 5.4- Curvas de TG do PMS e PPS em atmosfera de ar sintético (taxa de aquec.- 10°C/min e Temp. Máxima de 1000 °C).....	56
FIGURA 5.5- Curvas de TG e curva derivada correspondente dos polissiloxanos, PMS e PPS (taxa de aquec.- 10°C/min): (a) atmosfera dinâmica de ar sintético; (b) atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	57
FIGURA 5.6- Espectros de FTIR dos polissiloxanos: (a) PPS e (b) PMS.....	59
FIGURA 5.7-Curva de TG e curva derivada das amostras prensadas de polissiloxano: (a) 10M e (b) M-P (atmosfera de ar sintético; taxa de aquec.- 10°C/min, e Tmax=1000°C).....	60
FIGURA 5.8-Curva de análise termogravimétrica e curva de derivada do substrato 4M(Si/SiC) (atmosfera de N ₂ -taxa de aquec. 10°C/min).....	61
FIGURA 5.9-Curva de TG e curva derivada dos substratos: (a) 4M(Si/AlO); (b) M-P(Si/AlO) (atmosfera de N ₂ - taxa de aquec. 10°C/min).....	62
FIGURA 5.10- Curva de TG e curva derivada da pastilha 6M(Si/AlO) (atmosfera de N ₂ taxa de aquec.- 10°C/min, Tmax=1000°C).....	63
FIGURA 5.11- Curva de TG da amostra com carga de Si/Al em três formatos diferentes: pastilha, substrato e espuma (fluxo dinâmico de N ₂ -taxa de aquecimento 10°C/min -T Max.=1000°C).....	64
FIGURA 5.12- Curva de TG e curva derivada das pastilhas: (a) 6M(Si/Al); (b) M-P(Si/Al) (atmosfera dinâmica de N ₂ -taxa de aquec.- 10°C/min, Tmax=1000°C).....	65
FIGURA 5.13- Curva de TG e curva derivada das amostras com carga de Si e Al: (a) substrato 4M(Si/Al); (b) espuma 6M(Si/Al), (atmosfera de N ₂ -taxa de aquec.- 10°C/min, Tmax=1000 °C).....	65
FIGURA 5.14- Curvas de TG das espumas: 10M, 6M(Si/Al), 6M(Si/3Al) irradiadas com dose de 7MGy (atmosfera de ar sintético; taxa de aquecimento: 10°C/min).....	66
FIGURA 5.15- Curvas de TG das espumas: 10M, 8M(3Si/Al), 8M(Si/3Al) irradiadas com dose de 5MGy (atmosfera de N ₂ ; taxa de aquecimento: 10°C/min).....	67

FIGURA 5.16- Gráficos com curvas de TG, curvas de derivada e curvas de DTA das espumas irradiadas a 5MGy: (a) 8M(3Si/Al); (b) 8M (Si/3Al); (atm. N ₂ - taxa de aquec. 10°C/min).....	68
FIGURA 5.17- Gráfico da variação de massa de espumas contendo 20% de carga ativa em função da composição da carga para duas temperaturas de pirólise.....	70
FIGURA 5.18- Espectros de FTIR das pastilhas 10M e M-P, pirolisadas a 1500°C/2h em N ₂	72
FIGURA 5.19- Difratomogramas de raios X das amostras prensadas 10M e M-P pirolisadas a 1500 °C/2h em atmosfera de Nitrogênio.....	73
FIGURA 5.20 - Difratomogramas de raios X da espuma 10M: (a) após pirólise a 1400 °C/1h em atmosfera de N ₂ e (b) após irradiação a 5 MGy.	74
FIGURA 5.21 - Micrografia obtida em MET de região amorfa da espuma de composição 10M, pirolisada a 1500°C/1h em N ₂	74
FIGURA 5.22 - Micrografias obtidas em MET da espuma pirolisada a 1500°C/1h de composição 10M: (a) fase amorfa com agregados cristalinos sem orientação preferencial; (b) fase amorfa com grão cristalino.....	75
FIGURA 5.23- Difrátograma de raios X do substrato 4M-SiC pirolisado a 1400°C/2h em atmosfera de N ₂	76
FIGURA 5.24- Difrátograma de raios X do substrato 4M-Si pirolisado a 1400°C/2h em atmosfera de N ₂	76
FIGURA 5.25- DRX e micrografias de MEV dos substratos 4M(Si/SiC) e 4M(Si/3SiC) pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de N ₂ .	78
FIGURA 5.26- DRX e micrografias de MEV dos substratos 4M(Si/SiC) e 4M(Si/3SiC) pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de argônio.....	79
FIGURA 5.27- DRX e micrografias de MO da pastilha 6M(Si/AlO) pirolisada a: (a)1450°C/2h; (b) 1500°C/2h; (c) 1600°C/1h.....	81
FIGURA 5.28- Micrografia de MEV utilizando elétrons retroespalhados e espectros de EDS micro-regiões (1, 2 e 3) da amostra 6M(Si/AlO), pirolisada a 1450 °C/2h em N ₂	82
FIGURA 5.29 - Micrografia de MEV utilizando elétrons retroespalhados e espectros de EDS de diferentes micro-regiões (4, 5 e 6) da amostra 6M(Si/AlO) pirolisada a 1600°C/1h.....	82
FIGURA 5.30 -Difrátograma de raios X do substrato 4M-AlO pirolisado a 1400°C/2h. Parte superior com a escala reduzida para observação da banda amorfa.....	83

FIGURA 5.31-Difratograma de raios X do substrato 4M(Si/AlO) pirolisado a 1400°C/2h. Parte superior com a escala reduzida para observação da banda amorfa.....	84
FIGURA 5.32- DRX e micrografias de MEV dos substratos pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de N ₂ : (a) 2M-P(Si/3AlO); (b) 4M(Si/3AlO).....	86
FIGURA 5.33- DRX e MEV dos substratos M-2P(Si/AlO), M-P(Si/AlO) e 4M(Si/AlO) pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de N ₂	87
FIGURA 5.34-DRX e micrografias de MEV obtidas com elétrons retroespalhados dos substratos pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de argônio: (a) 2M-P(Si/3AlO); (b) 4M(Si/3AlO).....	88
FIGURA 5.35- DRX e micrografias de MEV dos substratos M-2P(Si/AlO), M-P(Si/AlO) e 4M(Si/AlO) pirolisados a 1500°C/2h em argônio.....	89
FIGURA 5.36- Micrografias eletrônicas de transmissão do substrato 4M(Si/AlO) pirolisado a 1400°C/2h em N ₂ e padrões de difração eletrônico: (a) região amorfa; (b) região com agregados cristalinos.....	91
FIGURA 5.37- Micrografias eletrônicas de transmissão e padrões de difração eletrônico de grãos de silício observados no substrato 4M(Si/AlO) pirolisado a 1400°C/2h em N ₂ : (a) e (c) campo claro; (b) e (d) campo escuro.....	92
FIGURA 5.38- Micrografias de MET e padrões de difração eletrônico de grãos de Si ₂ ON ₂ observados no substrato 4M(Si/AlO) pirolisado a 1400 °C/2h em N ₂ : (a), (c) e (e) imagens de campo claro; (b), (d) e (f) imagens de campo escuro.....	93
FIGURA 5.39- Micrografias de MO e de MEV da superfície polida e difratogramas de raios X das pastilhas pirolisadas a 1000°C/1h em N ₂ : (a) 6M(Si/3Al); (b)M-P(Si/Al); (c)6M(Si/Al).....	95
FIGURA 5.40- Micrografias de MEV obtidas com elétrons retroespalhados: (a) amostra M(Si/Al); (b) amostra M-P(Si/Al).....	96
FIGURA 5.41- Micrografia de MEV utilizando elétrons retroespalhados e espectros de EDS de diferentes micro-regiões (1, 2 e 3) da amostra 6M(Si/3Al) pirolisada a 1000°C/1h.....	96
FIGURA 5.42- Micrografias de MO da superfície polida e difratogramas de raios X da amostra 6M(Si/Al) pirolisada a 1000, 1350, 1450 , 1500 e 1600°C.....	98
FIGURA 5.43- Micrografia de MEV utilizando elétrons retroespalhados e espectros de EDS de diferentes micro-regiões (A, B e C) da amostra 6M(Si/Al) pirolisada a 1450°C/2h.....	99
FIGURA 5.44 - Micrografias de MO e de MEV da superfície polida e difratogramas de raios X das pastilhas pirolisadas a 1500°C/2h em N ₂ : (a) 6M(Si/3Al); (b) M-P(Si/Al); (c) 6M(Si/Al).....	100

FIGURA 5.45- Difratoograma de raios X do substrato (2M-P)-Al pirolisado a 1500°C/2h: (a) diagrama com escala de intensidade reduzida; (b) diagrama indexado com fases cristalinas.....	101
FIGURA 5.46- Difratoogramas de raios X dos substratos com carga de Si e Al pirolisados a 1350°C/2h.....	102
FIGURA 5.47- Difratoogramas de raios X dos substratos com carga de Si e Al pirolisados a 1500°C/2h.....	102
FIGURA 5.48- Micrografia de MET de uma partícula cristalina de politipóide 12H (SiAl ₅ O ₂ N ₅) do substrato 4M(Si/Al) e o respectivo padrão de difração eletrônica com o diagrama indexado por DIFPAT.....	103
FIGURA 5.49- Micrografias de (MET) de uma partícula cristalina do substrato 4M(Si/Al) pirolisado a 1500°C/2h: (a) imagem de campo claro; (b) imagem de campo escuro; (c) indexação do padrão de difração eletrônico por DIFPAT.....	103
FIGURA 5.50- Micrografia de MET contendo grãos maclados dos substratos: (a) 2M-P(Si/Al); (b) 4M(Si/3Al).....	104
FIGURA 5.51- Micrografias de MET do politipóide 15R, nos substratos 2M-P(Si/Al) e 4M(Si/3Al): (a) e (b) imagens de campo claro; (b) e (e) imagens de campo escuro; (c) e (f) padrões indexados por DIFPAT.....	105
FIGURA 5.52- Micrografia de MET de grão com estrutura da fase politipóide-SiAlON 15R e padrão de difração eletrônico com eixo zonal $\mathbf{B}=[5\ -5\ 0\ 1]$ indexado por DIFPAT, substrato 2M-P(Si/Al).....	106
FIGURA 5.53- Micrografias de MET de partícula com estrutura da fase politipóide 12H (SiAl ₅ O ₂ N ₅), amostra 2M-P(Si/Al): (a) campo claro; (b) e campo escuro; (c) padrão indexado por DIFPAT.....	106
FIGURA 5.54- Micrografias de MET de campo claro e campo escuro de grãos com estrutura da fase politipóide-SiAlON com os respectivos padrões de difração eletrônico na direção $\mathbf{B}=[1\ 1\ -2\ 0]$, do substrato 2M-P(Si/Al).....	107
FIGURA 5.55- Micrografias de MET de grãos com estrutura da fase politipóide-SiAlON com os respectivos padrões de difração eletrônico na direção $\mathbf{B}=[1\ 1\ -2\ 0]$, substrato 4M(Si/3Al).	108
FIGURA 5.56- Micrografias de MET, campo claro e campo escuro das fases: (a) e (b) β -SiC, amostra 4M(Si/3Al); (c) e (d) AlN, amostra 2M-P(Si/Al).....	109
FIGURA 5.57- Micrografias de MET de campo claro e campo escuro de grãos adjacentes com estrutura da fase O'-SiAlON, amostra 2M-P(Si/Al).....	110
FIGURA 5.58- Micrografias de MET de campo claro e campo escuro de região com estrutura da fase X-SiAlON, amostra M(Si/3Al).....	110

FIGURA 5.59- Micrografias de MET de grão com estrutura da fase Al_4O_4C , amostra 2M-P(Si/Al): (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) padrão de difração indexado por DIFPAT.....	111
FIGURA 5.60 – Difrátogramas de raios X das espumas com concentração em volume de PMS variando de 100 a 60% vol. e razão de carga de Si:Al de 1:1, pirolisadas a 1400 °C/1h.....	111
FIGURA 5.61– Difrátogramas de raios X das espumas com concentração em volume de PMS variando de 100 a 60% vol. e razão de carga de Si:Al de 1:1, pirolisadas a 1500°C/1h.....	112
FIGURA 5.62– Difrátogramas de raios X da espumas com 80% em vol. de PMS variando a composição da carga de Si e Al pirolisadas a 1500°C/1h.....	112
FIGURA 5.63- Micrografias de MET da espuma 8M(Si/Al) pirolisada a 1500°C/1h e o padrão de difração eletrônico de cada região: (a) β -SiC; (b) politipóide 15R.....	113
FIGURA 5.64- Micrografias de MO da superfície polida da amostra 6M(Si/AlO) após prensagem.....	114
FIGURA 5.65- Micrografias de MEV de superfície de fratura da amostra 6M(Si/AlO) pirolisada a 1500°C/1h.....	115
FIGURA 5.66- Micrografias de MO da superfície polida da amostra 6M(Si/AlO) pirolisada a 1500°C/2h com detalhe da identificação Vickers.....	116
FIGURA 5.67- Micrografias de MO da superfície polida das amostras prensadas a verde: (a) amostra 6M(Si/3Al); (b) amostra 6M(Si/Al).....	117
FIGURA 5.68- Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras pirolisadas a 1500°C/2h: (a) 6M(Si/3Al); (b) M-P(Si/Al); (c) 6M(Si/Al); (d) 6M(Si/Al)-30SiC.....	119
FIGURA 5.69- Gráfico de porosidade e variação de massa em função da temperatura para as amostras com relação de carga de Si e Al de 1:1.....	121
FIGURA 5.70- Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras pirolisadas a 1600 °C/1h: (a) 6M(Si/Al); (b)M-P(Si/Al).....	122
FIGURA 5.71- Amostras cerâmicas no sistema Si-Al-O-N-C obtidas por prensagem à quente da mistura de polissiloxano e carga de Si e Al_2O_3 (composição 6M(Si/AlO)), cortadas, usinadas e perfuradas e convertidas em material cerâmico após pirólise a 1500°C/2h.....	123
FIGURA 5.72-Amostras na forma de pastilhas: (a) conformadas por prensagem à quente das misturas de polissiloxano e carga ativa de Si e Al, cortadas e perfuradas; (b) após pirólise a 1500°C/2h, já convertidas em material cerâmico.....	124

FIGURA 5.73 - Micrografias de MEV dos substratos em camadas pirolisados a 1500°C/2h em Ar e N ₂ ; camadas A e C: 2M-P(Si/3AlO) e camada B: 4M(Si/AlO); micrografias com detalhamento de cada camada do substrato pirolisado em N ₂	129
FIGURA 5.74- Volume Cumulativo de Poros em função do tamanho equivalente de poros.....	130
FIGURA 5.75- Micrografias (MEV) da superfície de fratura dos substratos: (a) 4M(Si/Al); (b) M-P(Si/Al); (c) 4M(Si/3Al).....	131
FIGURA 5.76- 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.....	133
FIGURA 5.77- 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.....	134
FIGURA 5.78- Gráficos das propriedades térmicas dos substratos com carga de Si e Al ₂ O ₃ , 4M(Si/AlO) e M-2P(Si/AlO) pirolisados a 1400°C/2h: (a) difusividade térmica e capacidade térmica; (b) condutividade térmica.....	135
FIGURA 5.79- Curvas de dL/Lo em função da temperatura de substratos de alumina, e sustratos com carga de Si/Al pirolisados a 1500°C/2h (taxa de aquecimento= 5 °C/min).....	136
FIGURA 5.80- Substratos pirolisados a 1500°C/2h com carga de Al ₂ O ₃ , mistura de Si e SiC e em multicamadas (composições apresentadas na TAB. 4.3).....	137
FIGURA 5.81- Substratos processados com carga de Si mais Al ₂ O ₃ e somente Al ₂ O ₃ (composições apresentadas na TAB. 4.3). Grupo de substratos da direita não estão pirolisados; grupo da esquerda foi pirolisado a 1500°C/2h.....	138
FIGURA 5.82- Substratos processados com carga de Si e Al (composições apresentadas na TAB. 4.3), antes da pirólise e pirolisados a 1500°C/2h em N ₂	138
FIGURA 5.83- Espectros de FTIR da pastilha sem carga (10M) prensada com catalisador, sem irradiar e após irradiação na dose de 14 MGy.....	140
FIGURA 5.84- Difratomogramas de DRX da pastilha com carga e catalisador, 6M(Si/Al), irradiada a doses de 1, 7 e 14 MGy e sem irradiar após pirólise em atmosfera de N ₂ a 1500°C/2h.....	141
FIGURA 5.85 - Micrografias de MEV da pastilha 6M(Si/Al): (a) sem irradiar; (b) irradiada com dose de 1MGy ; (c) irradiada com dose de 7 MGy; (d) irradiada com dose de 14 MGy.....	144
FIGURA 5.86- Micrografias de MEV da pastilha M-P (Si/Al): (a) irradiada com dose de 1MGy ; (b) irradiada com dose de 7 MGy.....	145

FIGURA 5.87 - Micrografias de MEV das espumas de SiOC derivadas de polissiloxano: (a) após irradiação a dose de 7 MGy; (b) pirolisada a 1500°C/2h em Ar; (c) pirolisada a 1500°C/2h em N ₂	146
FIGURA 5.88 - Micrografias de MEV da espuma 7M(Si/Al) irradiada a dose de 7MGy: (a) pirolisada a 1500°C/2h em Ar; (b) pirolisada a 1500°C/2h em N ₂	147
FIGURA 5.89 - Curvas de distribuição de diâmetro equivalente de poros das amostras 10M e M(Si/Al) pirolisadas a 1500°C/2h em atmosfera de Ar, obtidas por porosimetria de intrusão de mercúrio.....	147
FIGURA 5.90- Espectros de FTIR de amostras de poli(metilsilsesquioxano) submetidas a diferentes doses de radiação por feixe de elétrons.....	149
FIGURA 5.91- Curvas de análise termogravimétrica (TG) do PMS submetido a diferentes doses de radiação por feixe de elétrons (taxa de aquec.: 10 °C/min, ao ar, Tmax= 900°C).....	150
FIGURA 5.92- Micrografias de MEV das espumas após irradiação com dose de 5MGy: (a) 9M(Si/Al); (b) 8M(Si/Al); (c) 6M(Si/Al).....	154
FIGURA 5.93 - Micrografias de MEV da fratura das espumas com diferentes concentrações de PMS: (a) após pirólise a 1400°C/1h; (b) após pirólise a 1500°C/1h.....	156
FIGURA 5.94- (a) imagem das pastilhas de PMS e da mistura de PMS e carga ativa prensadas uniaxialmente; (b) pastilhas posicionadas no porta amostra para serem submetidas à irradiação ionizante sob feixe de elétrons.....	158
FIGURA 5.95- (a) imagem das espumas expandidas de PMS e da mistura de PMS e carga ativa irradiadas com dose de 5 MGy e espumas expandidas a partir de pastilhas posicionadas no porta amostra após serem irradiadas com dose de 5 MGy.....	159
FIGURA 5.96–Imagem das espumas de PMS já convertidas em material amorfo de SiOC e fases no sistema Si-Al-O-N-C após pirólise.....	159

LISTA DE ABREVIATURAS

- AFCOP- Pirólise controlada de polímeros e carga ativa;
- CDP- Cerâmicas derivadas de polímeros;
- DRX- Difração de raios X;
- DTA- Análise térmica diferencial;
- EDS- Espectroscopia de energia dispersiva;
- FTIR- Infravermelho com transformada de Fourier;
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura;
- MET - Microscopia eletrônica de transmissão;
- MTES-Metiltriétoxissilano;
- MO- Microscopia óptica;
- PCS-Policarbossilano;
- PMS- Poli(metilsilsesquioxano);
- PPS- Poli(fenilmetilvinilhidrogeniosilsesquioxano);
- SAD- Difração eletrônica de área selecionada;
- TGA- Análise termogravimétrica;

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas covalentes são de grande interesse tecnológico, especialmente as de alta performance estrutural como SiC, AlN, SiAlON e Si₃N₄. As propriedades que estes materiais apresentam os qualificam para aplicações, em que se faz necessária alta resistência mecânica, ao desgaste, à oxidação e alta estabilidade térmica e química [1-5].

O processamento convencional das cerâmicas covalentes requer a fabricação de pós com características adequadas de pureza e morfologia. Em geral, pós são obtidos via reações inorgânicas no estado sólido envolvendo altas temperaturas, por exemplo: processo Acheson para formação de SiC, ou redução carbotérmica da sílica, seguida de nitretação para síntese de Si₃N₄ [6,7]. Para a densificação destes materiais são utilizadas técnicas usuais de processamento para materiais particulados, e a sinterização pode ocorrer no estado sólido ou via fase líquida. Para materiais altamente covalentes são necessárias altas temperaturas (1800-2200°C) e eventualmente sinterização sob pressão (prensagem a quente, isostática a quente ou sob pressão à gás) [8,9], levando o processamento a custos elevados.

Uma abordagem alternativa ao processamento convencional de obtenção de compósitos e cerâmicas covalentes é a formação de materiais a partir de precursores poliméricos. Estes precursores são convertidos em materiais cerâmicos covalentes amorfos em temperaturas inferiores a 1000°C [10-12]. Apesar da temperatura de transformação orgânica-inorgânica ser relativamente baixa (<1000°C), as cerâmicas derivadas de polímeros mostraram ser estáveis em temperaturas tão altas quanto 2000°C [13,14]. Outra vantagem destes materiais está relacionada à homogeneidade intrínseca e pureza, uma vez que o material cerâmico final é composto por elementos que estão ligados em escala molecular no precursor inicial [15]. A possibilidade de utilização das várias técnicas de conformação plástica para se obter dispositivos com formatos complexos é uma vantagem adicional [16,17].

O processamento dos materiais cerâmicos via precursores poliméricos envolve, em geral, a síntese do polímero a partir de monômeros ou oligômeros, moldagem e reticulação (*crosslinking*), geralmente entre 150-250°C. A reticulação modifica o material polimérico pela formação de ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero, resultando em um maior rendimento cerâmico e estabilidade física. A transformação do precursor reticulado em cerâmica covalente amorfa é realizada pela decomposição térmica. Para esta conversão o material é aquecido em atmosfera reativa ou inerte (pirólise), entre 500 e 1600°C, englobando a transição orgânica-inorgânica, 400 e 1000°C, e a etapa de cristalização entre 1300 e 1600°C.

As transições moleculares e microestruturais que ocorrem durante a preparação dos materiais cerâmicos via precursores poliméricos estão esquematizadas na FIG.1.1 [18].

As pesquisas na área de polímeros pré-cerâmicos vem permitindo o desenvolvimento de novas tecnologias de processamento desde o trabalho pioneiro de Yajima [16] nos anos 70, com a produção comercial de fibras de SiC (fibras Nicalon ou Tyranno). Estas tecnologias apresentam larga aplicação em produtos de pequenas dimensões como fibras, recobrimentos e filmes [19,20], infiltração de polímeros[21-23], sistemas mecânicos microeletrônicos (SMME) [24], espumas [25,26] e compactos porosos. Em aplicações como componentes maiores, densos, a tecnologia dos polímeros pré-cerâmicos ainda é deficiente.

Durante a pirólise há grande retração, perda de massa, formação de porosidade e fragmentação do material, que são obstáculos para a fabricação de peças cerâmicas monolíticas, obtidas a partir do polímero organometálico puro. A conversão polímero-cerâmica acarreta um aumento acentuado de massa específica, 2 a 3 vezes, a partir do precursor polimérico ($\rho \sim 1-1,5 \text{ g/cm}^3$) para o produto cerâmico (SiO_2 , $\rho \sim 2,2-2,6 \text{ g/cm}^3$; Si_3N_4 e SiC, $\rho \sim 3,2 \text{ g/cm}^3$). Este fato limita a obtenção de peças cerâmicas derivadas de polímeros (CDPs) para espessuras inferiores a 1mm em suas dimensões. Nesta condição as mudanças estruturais na fase polimérica podem ser relaxadas por fluxo viscoso ou por processo de difusão [10-12,18].

A redução da taxa de retração e a geração de poros durante a conversão do polímero à cerâmica são aspectos chave para o uso deste processo na fabricação de componentes monolíticos moldáveis. A variação dimensional do material pode ser alterada quando é adicionado pós cerâmicos (por exemplo: SiC, B_4C , Si_3N_4 , ou BN) à matriz polimérica, reduzindo a fração de fase polimérica de acordo com o volume de carga [27,28]. Os pós podem ser agregados pela matriz polimérica e são denominados de carga inerte, por não reagirem com os produtos de decomposição do polímero.

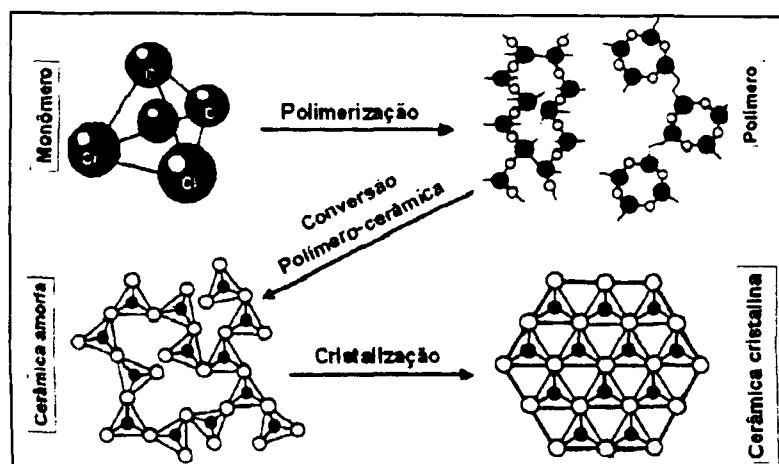


FIGURA 1.1 Esquema das transições moleculares e microestruturais que ocorrem durante a preparação dos materiais cerâmicos pela rota dos precursores poliméricos [18].

Greil et al. [29-31] propôs a utilização de cargas capazes de reagir com os subprodutos da degradação térmica dos polímeros ou mesmo com os gases utilizados no processo, gerando assim, novas fases cerâmicas, minimizando a retração e a porosidade. Este tipo de carga é denominada ativa. O processo de pirólise controlada de polímeros e carga ativa é conhecido como AFCOP (*active filler controlled polymer pyrolysis*). Na FIG.1.2 é apresentado um esquema dos dois casos de conversão polímero-cerâmica.

Quando são usadas partículas de carga ativa pode-se obter uma variação nula nas dimensões da peça, devido à compensação entre a retração do polímero e a expansão da carga, que reage com os produtos de decomposição da fase polimérica e com a atmosfera de pirólise. Tem-se demonstrado que, por exemplo, que dispersões de Ti, Cr, V, Mo, Si, B, CrSi₂, MoSi₂, entre outros, em poli(silsesquioxano) resultam em conversões precursor-cerâmica com formato invariante, em atmosfera de Ar ou N₂, tornando possível a fabricação de componentes com formatos complexos *near net shape* [31-34].

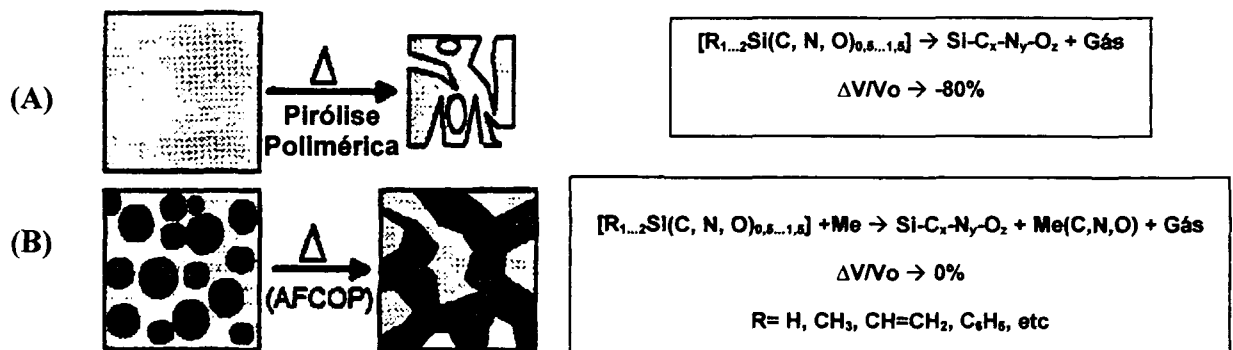


FIGURA 1.2 Modificação microestrutural durante a conversão polímero-cerâmica: (A) pirólise do polímero sem carga (elevada porosidade e retração); (B) pirólise controlada do polímero com carga ativa com manutenção das dimensões originais (*near net shape*)[29].

O foco principal desta tese é o estudo do material cerâmico multifásico no sistema Si-Al-O-N-C obtido da pirólise de polissiloxanos com adição de cargas metálicas de silício (Si) e alumínio (Al) e de alumina (Al₂O₃) e carbeto de silício (SiC). São analisadas as reações que ocorrem durante a pirólise, as fases cristalinas resultantes e as características dos compostos multifásicos formados. Para a conformação das amostras foram utilizadas três técnicas diferentes de processamento: prensagem, para obtenção das amostras na forma de pastilhas [35,36]; *tape casting*, para substratos [37]; irradiação por feixe de elétrons para espumas [38,39].

Foram empregados dois tipos de poli(silsesquioxano) de fórmula geral (RSiO_{1,5})_n, com diferentes concentrações de carbono. Foi escolhido este tipo de polímero em razão dos polissiloxanos ou siliconas, como são conhecidos comercialmente, apresentarem custos relativamente baixos, facilidade de manuseio, podendo ser trabalhados sob condições

ambientais normais e gerarem fases cerâmicas cristalinas como SiC, SiO₂ e C livre, após pirólise.

As cargas ativas de Al e Si foram combinadas para reagir, durante a pirólise em atmosfera de nitrogênio, com os produtos gasosos e sólidos da decomposição da fase polimérica, resultando em fases cerâmicas cristalinas do sistema Si-Al-O-N-C. As cargas de Al₂O₃ e SiC foram colocadas para manter a integridade do material e compor o sistema desejado.

A originalidade do trabalho está na obtenção de materiais cerâmicos multifásicos no sistema Si-Al-O-N-C pelo processo AFCOP e a comprovação da sua versatilidade, com o emprego de várias técnicas de conformação.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos principais:

- ✓ A obtenção e caracterização de materiais cerâmicos multifásicos no sistema Si-Al-O-N-C, partindo-se de misturas de polissiloxanos (polimetilssiloxano-PMS e polimetilfenilssiloxano-PPS) e cargas de Si, Al, Al₂O₃ e SiC, sendo o Si combinado com as demais cargas em misturas de Si:SiC, Si: Al₂O₃ e Si:Al.

- ✓ Utilização e avaliação de três técnicas de conformação das amostras, empregando os polissiloxanos e cargas, baseada no processo AFCOP: compactação a quente (pastilhas e peças); *tape casting* (substratos e estruturas planares em multicamadas); expansão de polímeros por feixe eletrônico (espumas).

3 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo aborda os seguintes assuntos:

- ✓ Breve revisão dos materiais poliméricos inorgânicos, em especial a silicona que é o polímero utilizado neste trabalho;
- ✓ Precursores poliméricos de materiais cerâmicos ou também chamados de polímeros pré-cerâmicos;
- ✓ Processo de pirólise controlada de polímeros com carga ativa (*active filler controlled polymer pyrolysis*- AFCOP) que consiste na pirólise de misturas de polímeros pré-cerâmicos com cargas metálicas ou óxidas;
- ✓ Técnicas de conformação plástica que podem ser aplicadas com polímeros pré-cerâmicos;
- ✓ Materiais cerâmicos covalentes no sistema Si-Al-N-O-C de importância tecnológica.

3.1 Polímeros inorgânicos

Polímeros inorgânicos diferem dos polímeros ditos orgânicos por serem constituídos em sua cadeia principal por elementos que não o carbono. Alguns exemplos são as siliconas [-O-Si-O-] e polissilanos [-Si-Si-] à base de silício; poligermanos [-Ge-Ge-] à base de germânio; poliestananos à base de estanho [-Sn-Sn-] e os polifosfazano[-N=P-] [40,41].

O silício pertence na tabela periódica ao mesmo grupo do carbono, apresentando propriedades similares. Desta forma, se o carbono pode formar longas cadeias poliméricas, assim também o Si é capaz. Em 1949, C. A. Burkhard, trabalhando no departamento de pesquisa e desenvolvimento da General Electric (GE), processou um polissilano denominado poli(dimetilsilano), porém ao seu ver, este material não apresentava propriedades interessantes[42] (FIG. 3.1).

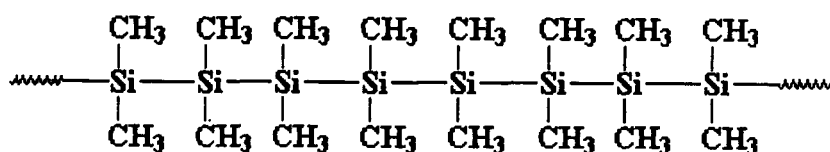


FIGURA 3.1 – Estrutura do polímero inorgânico poli(dimetilsilano).

Este material é altamente cristalino e de difícil dissolução. Não apresentava amolecimento e se decompunha em temperaturas acima de 250°C sem se fundir. Estas características fizeram do poli(dimetilsilano), aos olhos do seu descobridor, um material

dois grupos anexados a ele, podendo ser qualquer grupo orgânico ou hidrogênio, na FIG. 3.2b estão os grupos metílicos e fenílicos anexados.

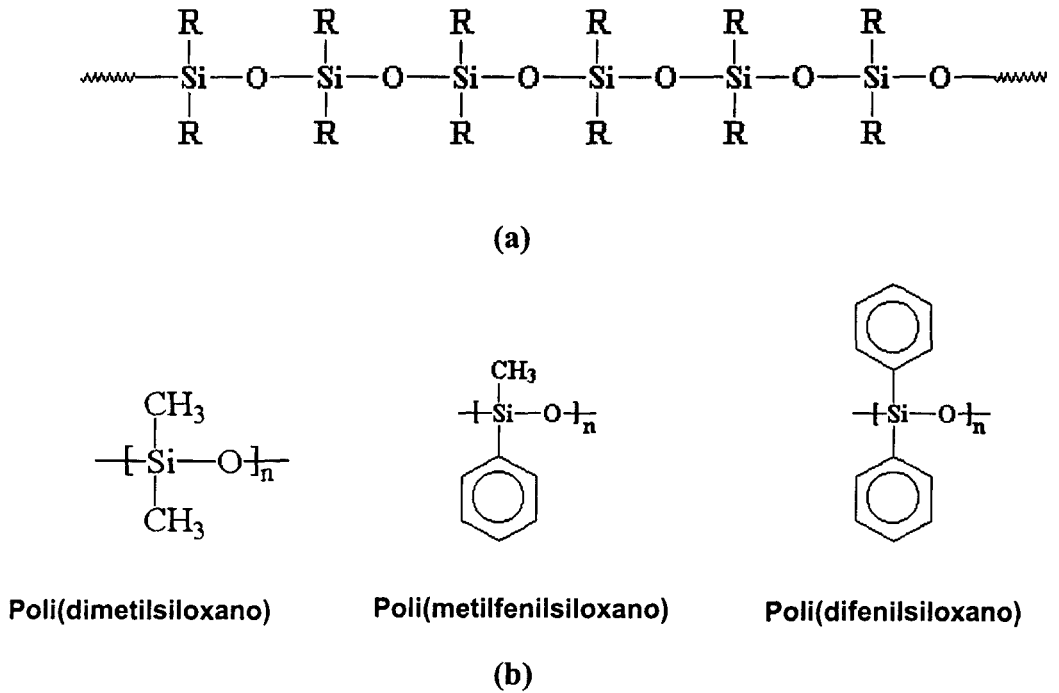


FIGURA 3.2 - (a) Cadeia linear de átomos de silício e oxigênio alternados; (b) Exemplos de grupos orgânicos anexados na cadeia principal das siliconas.

Este termo foi criado no início do século por Wohler e aplicado por Kipping e colaboradores, por acharem que as siliconas possuíam estruturas semelhantes às cetonas orgânicas, por isso “silicones” ou, simplificando-se, siliconas [44]. Quando a estrutura real foi descoberta o termo silicona já havia se fixado (FIG. 3.3). Dependendo do comprimento da cadeia e dos grupos orgânicos ligados a ela, podem ser fluídos, borrachas ou resinas sólidas.



FIGURA 3.3 – Estruturas de uma cetona de silício e de carbono.

Nas siliconas, a ligação entre o silício e o oxigênio é muito forte, porém bastante flexível, fazendo com que este material tenha uma alta resistência térmica sem se decompor e também seja um bom elastômero. O ângulo formado pelas ligações entre o Si e o O pode abrir e fechar como uma tesoura (FIG.3.4), o que deixa a cadeia principal com bastante flexibilidade [45,46].

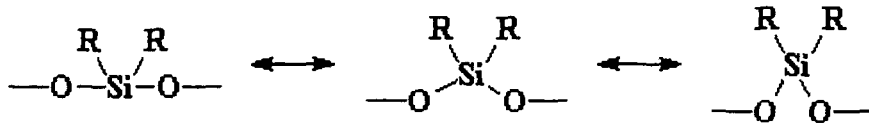
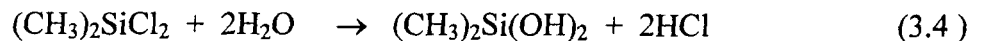


FIGURA 3.4—Movimento da cadeia principal das siliconas, conferindo flexibilidade ao material.

As siliconas são obtidas a partir de monômeros de silanos, que por sua vez são fabricados a partir da areia de sílica e do cloreto de metila, não derivando do petróleo.

Rochow, nos anos 30, descobriu o “processo direto” para a produção de clorosilanos, que conduziu à produção economicamente viável das siliconas [41,46]. Na produção do poli(dimetilsiloxano) (PDMS), o quartzo (SiO_2) de alta pureza é reduzido a silício (Si) em forno de arco elétrico. O Si é convertido a metilclorossilano por meio da reação com metanol e cloro na presença de cobre como catalisador.

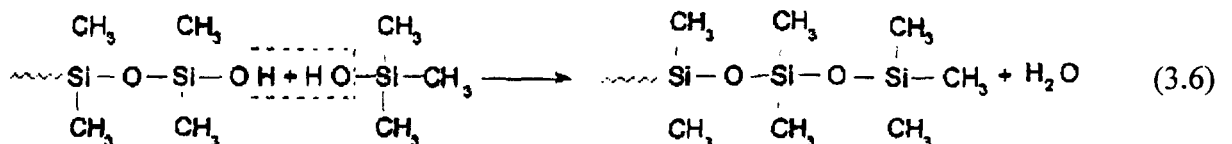
Os clorossilanos obtidos por este processo reagem com a água. O dimetilclorossilano é difuncional e reage com a água formando silanóis, como apresentado na reação (3.4):



Os silanóis reagem entre si formando oligômeros e polímeros de siloxanos, como apresentado na reação (3.5):



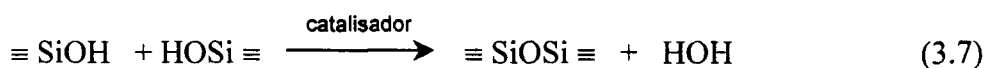
O trimetilclorossilano é monofuncional e é utilizado como unidade terminal de cadeia no controle da massa molar do polímero de silicona, apresentado na reação (3.6):



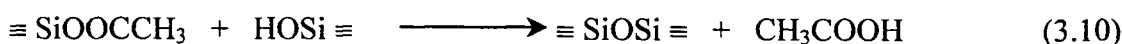
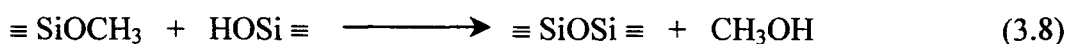
Os polímeros de silicona geralmente têm o dimetilsiloxano como unidade de repetição. São introduzidos alguns grupos vinila na sua estrutura, que melhoram as propriedades de reticulação pela diminuição do processo de reversão, provocado pela inversão da Eq. 3.5 [44-46]. A reticulação é necessária para que o material se torne um termorrígido e apresente propriedades adequadas para a sua utilização.

Os três processos de reticulação de importância comercial mais usados em polissiloxanos são: condensação, por radicais livres induzidas por peróxidos e cura por adição de silano-olefina [46]. A reticulação por luz ultravioleta tem recebido bastante atenção e alguns produtos comerciais já são reticulados por esta tecnologia. Tecnologias de reticulação por feixe de elétrons, raios gama e plasma também têm sido intensamente estudadas [47-49].

A reticulação por condensação gera subprodutos de reação. A simples condensação do silanol, por exemplo, resulta na formação de água, segundo a reação (3.7):

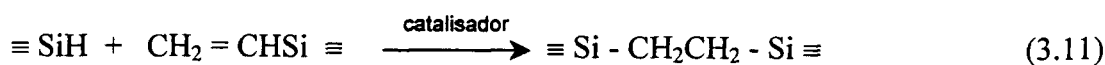


Outras reações comuns de condensação são:



Há uma variedade de catalisadores que iniciam e aceleram condensação e o requisito básico para a sua escolha, além da atividade catalisadora, é a solubilidade do catalisador na matriz polimérica da silicona [47].

A hidrossililação é uma reação de adição do Si-H a espécies insaturadas, como por exemplo, o vinilsilano e é usualmente catalisada por complexos de Rh ou Pt:



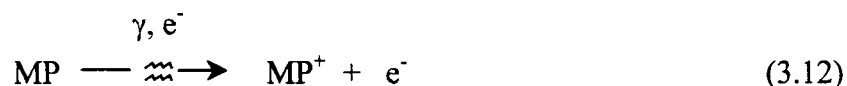
Esta reação pode ser empregada na reticulação de polímeros contendo múltiplas posições reativas, gerando estruturas reticuladas complexas em três dimensões. Em contraste com as reticulações por condensação e por peróxidos, a reticulação por adição não produz sub-produtos.

A radiação de alta energia também pode ser utilizada para reticular polissiloxanos lineares. A interação desta radiação com os materiais poliméricos pode conduzir à formação de redes estruturais tridimensionais, as quais melhoram as propriedades físicas ou químicas do material original, livres de resíduos e de catalisadores.

As radiações de interesse para a química de polímeros são os raios-X, radiação β , radiação γ e elétrons e nêutrons. Nos processos de interação da energia com a matéria, as radiações ionizantes perdem a sua energia principalmente pela interação com os elétrons dos orbitais das moléculas localizadas ao longo da sua trajetória, originando estados excitados ou ionizando-as, gerando íons ou radicais livres [50-52].

Uma molécula pode ser ionizada quando a quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é maior que a energia de ligação dos elétrons na molécula. Os principais mecanismos de interação da radiação ionizante com a matéria são o “efeito fotoelétrico”, o “efeito Compton” e a “produção de pares”. A predominância de um ou outro, depende da energia do fóton ou da partícula incidente e do número atômico dos elementos químicos que constituem as moléculas da matéria [50].

As reações primárias na radiólise das moléculas poliméricas (MP) são as de formação de íons e moléculas excitadas, reações (3.12) e (3.13):



As reações secundárias levam à formação de espécies superexcitadas (MP^{**}) por processos de captura de elétron e neutralização de carga, reação (3.14). Também os elétrons provenientes do efeito Compton ou da colisão inelástica podem reagir aumentando o efeito provocado pela radiação ionizante:



As moléculas superexcitadas perdem energia por conversão interna, passando ao estado excitado, rerepresentado pela reação (3.15):



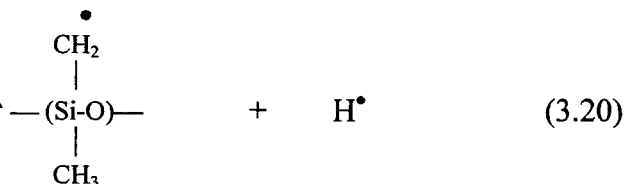
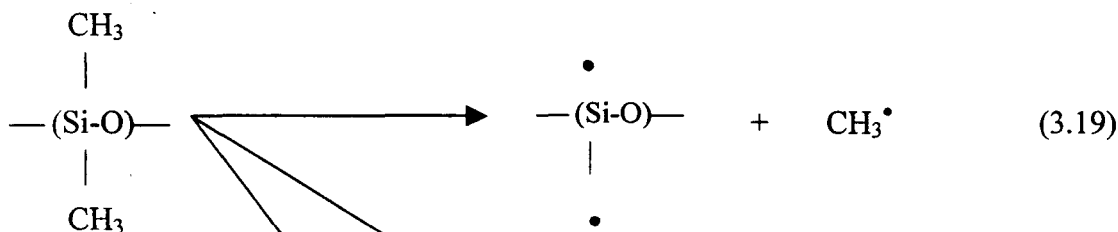
As moléculas excitadas sofrem cisão heterolítica e homolítica. A cisão heterolítica leva à formação de íons e a homolítica dá origem a radicais poliméricos, de acordo com as seguintes reações:



O radical $\text{H}\cdot$ altamente energético pode migrar e arrancar outro hidrogênio ligado à cadeia, reação (3.18), dando origem a outro radical polimérico. Estes radicais podem reagir formando reticulações entre as cadeias dando origem a uma rede tridimensional:



Nos polissiloxanos a interação da radiação com as cadeias levam a formação de radicais [47,53]:



Os efeitos da radiação sobre os polímeros incluem a cisão da cadeia polimérica principal (degradação), ligações químicas entre diferentes moléculas poliméricas (reticulação) e a formação de produtos gasosos. As maiores alterações nas propriedades dos polímeros são causadas pelos processos de degradação e de reticulação [54]. A predominância de um processo sobre o outro depende principalmente da estrutura química do polímero e das condições nas quais ele foi irradiado, tais como, temperatura, atmosfera, taxa de dose, dose, entre outros [55-58]. Nos polissiloxanos a reticulação supera a degradação, resultando na formação de ligações Si-Si, Si-CH₂ e Si-CH₂-CH₂-Si; os subprodutos da reticulação são gases H₂, H₂O, CH₄ e C₂H₆.

Uma das aplicações da radiação ionizante em polímeros, e de grande interesse nos trabalhos de cerâmicas derivadas de polímeros (CDP), está na produção de fibras de carbeto de silício (SiC) a partir de precursores poliméricos [59-61]. Inicialmente as fibras são processadas a partir do polycarbossilano (PCS), com cadeia principal de -Si-C- pelo processo *melt-spun*. Estas fibras devem ser reticuladas para manter a integridade física durante o processo de pirólise. A reticulação forma uma estrutura molecular interconectada, fazendo com que as fibras não amoleçam durante a pirólise. A cura ou reticulação dessas fibras foi inicialmente realizada por oxidação térmica entre 180 a 200°C, abaixo da temperatura de amolecimento [16]. A fim de melhorar as propriedades térmicas das fibras, pela redução da concentração de oxigênio, começaram a investigar a cura do PCS por radiação ionizante [59], em especial a radiação por feixe de elétrons.

A radiação por feixe de elétrons é utilizada para tratar materiais com elétrons de alta energia produzidos por um acelerador, proporcionando efeitos específicos. Os elétrons penetram o material, que podem ser gases, líquidos ou sólidos e iniciam-se reações químicas que alteram as propriedades do material como um todo ou de apenas alguns componentes. A

penetração dos elétrons é função linear de sua energia, no intervalo entre $1,60 \times 10^{-13}$ a $1,60 \times 10^{-12}$ J (1 a 10MeV) [55].

Os aceleradores são equipamentos que utilizam energia elétrica para gerar elétrons livres, acelerando-os em altas velocidades em direção a materiais posicionados em esteiras móveis abaixo do feixe. Uma das vantagens de aplicação dos aceleradores de elétrons é a possibilidade de poder cessar a emissão dos elétrons de alta energia quando se desliga a máquina.

Os tipos de reações químicas produzidas durante a radiação por feixe eletrônico dependem da natureza do material que está sendo irradiado e pode variar desde a polimerização (plásticos e compósitos) até a degradação (materiais à base de celulose) e destruição biológica de contaminantes microbiais (tratamento de água, esterilização de produtos médicos). Nos últimos anos, aceleradores de elétrons têm sido utilizados industrialmente, com sucesso, para produzir a reticulação em polímeros para diversas aplicações, como isolamento de cabos elétricos, produção de tubos e filmes termoencolhível e embalagens de alimentos. Existe mundialmente mais de 1250 aceleradores em uso em aplicações industriais. Eles são fáceis de operar e seguros para operação pessoal e para o meio ambiente [62].

3.2 Polímeros pré-cerâmicos

Os polímeros pré-cerâmicos são polímeros organometálicos que podem ser convertidos em material cerâmico por tratamento térmico em atmosfera inerte em temperaturas da ordem de 1000 a 1400°C [10,11,14]. O princípio deste processamento está na composição das moléculas poliméricas precursoras, que já contêm unidades estruturais do resíduo inorgânico formado durante a pirólise [63,64]. Dessa maneira, a conversão do precursor polimérico-cerâmica oferece novos caminhos para controle da composição, arranjo atômico e microestrutura, resultando em modificações nas propriedades do material cerâmico.

Existem alguns requisitos para que o precursor seja considerado um precursor de material cerâmico. Estas condições estão apresentadas a seguir e são baseadas nas sugestões de Seyferth et al. [63, 65]:

1. Deve ser possível a preparação dos precursores a partir de materiais baratos utilizando rotas sintéticas simples;
2. O precursor precisa ser solúvel em solventes comuns;
3. O precursor tem de ser estável sob condições ambientais;
4. Quanto maior o rendimento cerâmico melhor será o precursor polimérico;
5. Os produtos de decomposição eliminados devem ser os menos tóxicos possíveis;
6. É desejável que o precursor apresente propriedades reológicas adequadas.

O conceito de termólise no estado sólido (pirólise) para a obtenção de cerâmicas covalentes foi sugerido inicialmente por Chantrell e Popper [66] na década de 60 que

prepararam corpos cerâmicos à base de nitreto de silício pela conformação de polissilazanos e subsequente pirólise. Entretanto, levou-se 20 anos até que fosse reconhecido o potencial dos precursores poliméricos pelos pesquisadores Winter et al., da Bayer na Alemanha [67] e Yajima e colaboradores, no Japão [16,68,69], que prepararam fibras cerâmicas de carbeto de silício e nitreto de silício.

Desde então, uma grande variedade de precursores de materiais cerâmicos nos sistemas Si-N, Si-C-N, Si-O-C e Si-B-O-N tem sido preparada [70-79]. Na FIG. 3.5 é mostrado um esquema com as principais classes de polímeros pré-cerâmicos no sistema Si-O-C-N-B[18]. Os polissilazanos e os policarbossilanos, por serem livres de oxigênio, são de particular interesse na produção de matrizes baseadas no sistema Si-C-N ou Si-C[80-82]. Estes precursores formam polímeros altamente reticulados e na sua maioria contém estruturas em anéis[14].

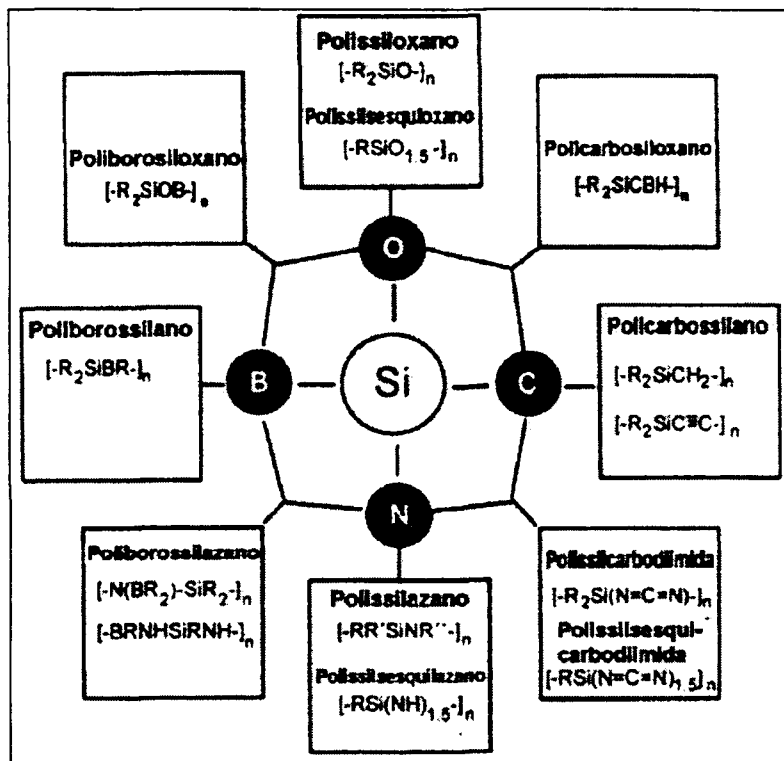


FIGURA 3.5-Classe dos polímeros pré-cerâmicos no sistema Si-O-C-N-B [18].

O diagrama da FIG. 3.6 descreve a preparação de cerâmicas a partir de precursores por meio de pirólise. O precursor polimérico é sintetizado a partir de monômeros, sendo então convertido pela pirólise, em material cerâmico amorfo e com a elevação da temperatura o material amorfo é transformado na cerâmica cristalina correspondente. As técnicas mais importantes para a caracterização destas três etapas, síntese, pirólise e cristalização, estão listadas na FIG. 3.6.

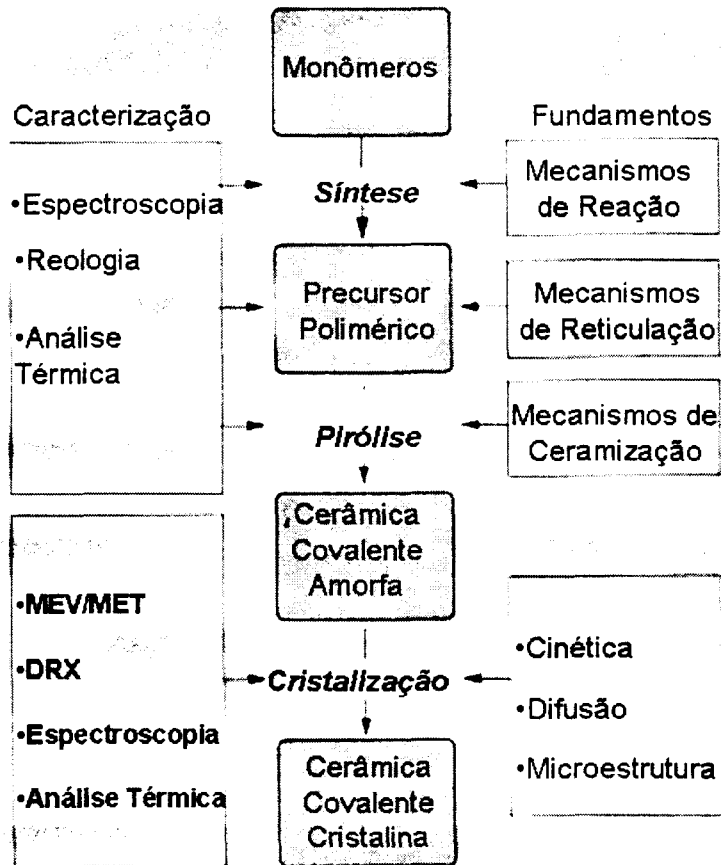


FIGURA 3.6- Esquema de preparação e caracterização de cerâmicas por pirólise de compostos pré-cerâmicos[11].

A fim de relacionar a estrutura e as propriedades da cerâmica amorfa ou cristalina com a estrutura molecular do precursor utilizados muitos estudos têm sido focados nos seguintes pontos[83-90]:

- mecanismos de reação que ocorrem durante a síntese dos precursores;
- mecanismos de reticulação dos precursores poliméricos;
- mecanismos de ceramização durante a etapa de pirólise;
- cinética de cristalização;
- mecanismos de difusão relacionados a transformação estado amorfo-cristalino;
- microestrutura resultante após pirólise;

A transição da estrutura molecular polimérica para a estrutura cristalina cerâmica é acompanhada pela liberação de hidrocarbonetos e retração. Na FIG. 3.7 é mostrado um esquema com os gases liberados e o tipo de produto resultante em cada etapa do processo de pirólise do policarbossilano [64].

Também para o policarbossilano, FIG.3.8, é mostrado outro esquema com a evolução das modificações que ocorrem na passagem polímero-cerâmica, envolvendo uma série complexa de transições microestruturais, podendo ser dividida em passos distintos [29,91]: (i) entre 100 e 400°C o principal processo é a evaporação de compostos de baixa massa molar; (ii) entre 550 e 800°C, ocorre transição organometálica- inorgânica, que leva a um sólido

amorfo hidrogenado; (iii) entre 1000 a 1400°C, ocorre nucleação de precipitados cristalinos, como SiC, Si₃N₄ e SiO₂ e uma fase de carbono livre; (iv) em temperaturas acima de 1400°C, ocorre crescimento de grão, que resulta do consumo da fase amorfa residual e redução da concentração de oxigênio devido à evaporação do SiO e do CO.

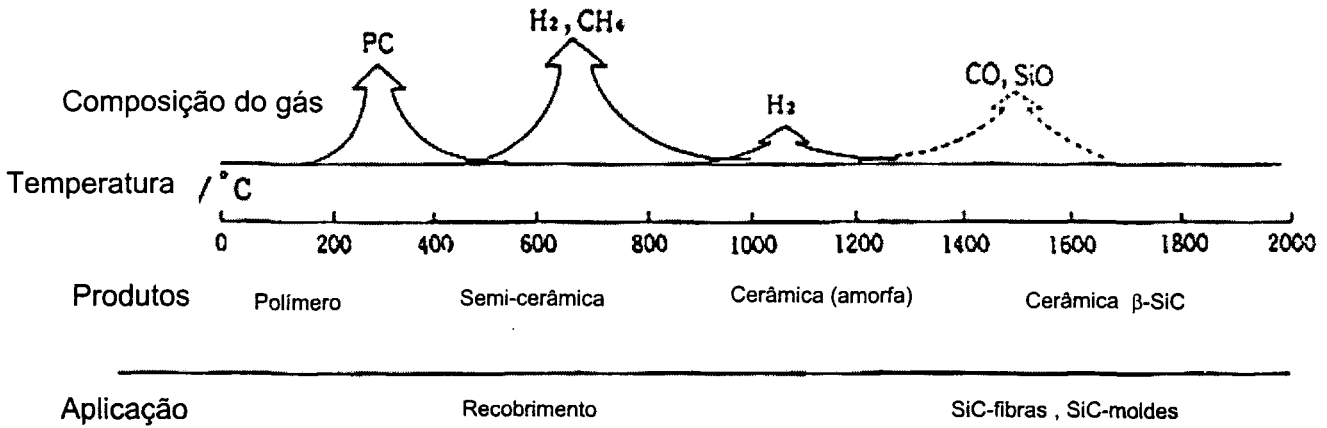


FIGURA 3.7 - Principais gases formados e produtos resultantes em cada etapa da decomposição térmica do policarbossilano [64].

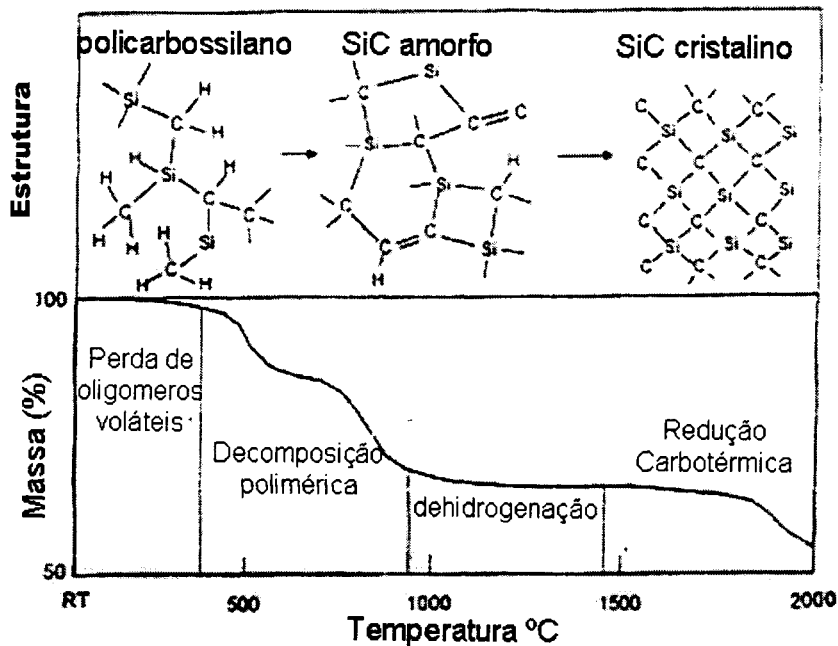


FIGURA 3.8- Esquema das transformações estruturais e perda de massa durante decomposição térmica do policarbossilano [29].

O polissiloxano oferece uma rota fácil e barata na formação de matrizes no sistema Si-O-C [14,25,86,91-95], e a faixa de composição na qual o oxycarbeto de silício pode ser sintetizado é apresentada no diagrama de composições, FIG. 3.9 [14]. A fase amorfa é

formada na faixa de composição rica em carbono. Isto implica que se todas as ligações forem distribuídas randomicamente, então todos os átomos de Si estarão ligados tanto a um átomo de C ou de O, e todos os átomos de O estarão ligados aos átomos de Si, porem alguns átomos de C estarão ligados a outros átomos de C. Por esta razão a estrutura do SiOC obtido por meio da pirólise de polímeros de silício é constituída de um arranjo aleatório de sítios tetracoordenados, cuja fórmula geral é usualmente dada como: $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ onde $0 \leq x \leq 4$, contendo uma fase dispersa de carbono livre. O produto $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ tem uma distribuição randômica de sítios SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 e SiC_4 [77, 94, 95]. A quantidade de carbono no resíduo pirolítico depende da estrutura do precursor, da natureza dos substituintes orgânicos e das condições de pirólise, como temperatura, tempo e atmosfera [96,97]. Devido a este excesso de carbono estes materiais adquirem uma coloração preta e são usualmente conhecidos como *black glasses*.

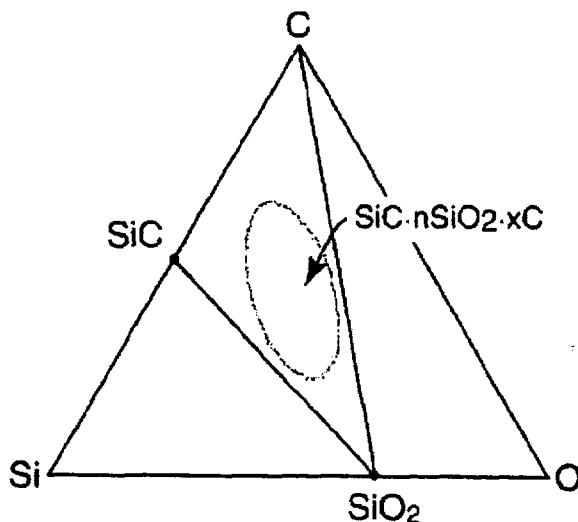


FIGURA 3.9- Diagrama de composições no qual as cerâmicas derivadas de polissiloxano (Si-O-C) podem ser sintetizados [14].

Nos vidros de oxycarbeto de silício, a expressão $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)} + \text{C}_{\text{livre}}$ também é utilizada por alguns autores [88,100] e pode ser reescrita como $x\text{SiC} + (1-x)\text{SiO}_2$, onde se considera o valor de x na fórmula do oxycarbeto de silício sendo uma medida direta das quantidades relativas de SiC e SiO_2 , que estariam presentes num arranjo análogo no equilíbrio. De fato, em temperaturas acima de 1200°C , vidros de oxycarbeto, passam por uma transformação, que eventualmente resulta no equilíbrio entre uma mistura multifásica formada por SiC, carbono (turbostrático) e SiO_2 (usualmente cristobalita) [88,93].

O polissiloxano tem atraído grande interesse na síntese de vidros de oxycarbeto de silício, em substituição aos vidros à base de sílica [93-100]. Estes vidros apresentam valores de dureza, módulo elástico, tenacidade à fratura e temperatura de transição vítrea, superiores àqueles à base de sílica, além da maior durabilidade química em soluções alcalinas e

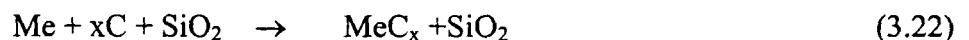
hidrofluoradas [100]. Dessa forma, os vidros de oxicarboneto de silício podem ser encarados como uma melhor alternativa aos vidros de sílica, sendo úteis em aplicações em altas temperaturas, onde o uso de SiO₂ é limitado devido a sua alta velocidade de devitrificação, baixa viscosidade, e conseqüentemente altas taxas de fluência [98].

3.3 Pirólise controlada de polímero e carga ativa (AFCOP)

A pirólise direta de corpos poliméricos com grande volume é muito difícil. A razão para isso é a liberação de produtos de reação com baixa massa molecular formados durante a decomposição térmica e que levam, em muitos casos, à ocorrência de trincas e formação de grande volume de porosidade aberta. O processo AFCOP, desenvolvido por Greil [29], reduz este problema, por envolver no processamento misturas de metais ativos (Ti, Nb, CrSi, etc) e precursores poliméricos [29-34, 101-103].

A redução de retração e formação de porosidade durante a conversão polímero-cerâmica são considerados aspectos cruciais no uso da tecnologia de pirólise polimérica na fabricação de peças com grande volume. Usualmente, uma variação significativa do volume e a formação massiva de porosidade são observadas em sistemas reais. No entanto, quando partículas de carga ativa reagem com os produtos de decomposição da fase polimérica ou com a atmosfera de pirólise, pode-se obter uma variação nula nas dimensões da peça, devido a compensação que ocorre entre a retração do polímero e o volume ocupado pelo produtos das reações [104, 105].

As reações da carga ativa com os produtos de decomposição do polímero ocorrem com os processos de carburetização, que são facilitados mesmo a baixas temperaturas, quando as espécies gasosas, contendo carbono, como hidrocarbonetos (CH₄, C₆H₆...) ou alquil-silanos ((CH₃)₃SiH, (CH₃)₂SiH₂...), são liberados em temperaturas em torno de 400°C. Acima de 1000°C, com a cristalização da fase vítrea de oxicarboneto de silício (SiOC) encontra-se o C, SiC e SiO₂ como os constituintes sólidos predominantes. Dessa forma, algumas possíveis reações da carga ativa metálica (Me) são:



Estas reações resultam na formação de carbetos, óxidos e silicetos de várias composições e a liberação de CO. Oxicarbetos ternários e carbossilicetos adicionais podem ser formados como fases estáveis ou camadas de reações metaestáveis na interface carga/matriz [106-108].

A obtenção de componentes com formatos complexos de alta precisão dimensional a partir de sistemas contendo polímero-carga tem sido possível com o balanço da expansão térmica das cargas e da retração da fase polimérica durante a pirólise. Na FIG. 3.10 são mostrados os princípios na manufatura de alta precisão usando carga inerte (caso I) e carga ativa (caso II). Também é mostrado o gráfico esquemático com curvas de dilatométrie para materiais pirolisados com carga inerte (curva I), carga ativa (curva II), e curva de dilatométrie de um material sinterizado pelo processo convencional. Na curva do material com carga ativa observa-se a variação dimensional nula ao término do processo de pirólise [109,110].

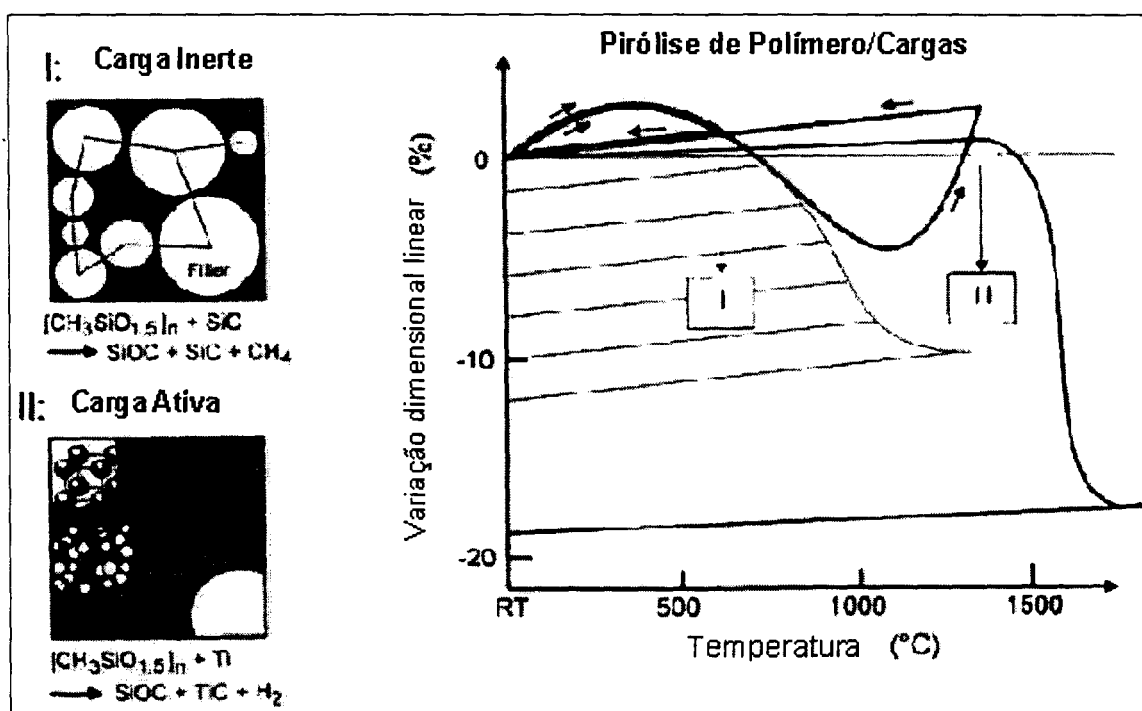


FIGURA 3.10- Princípios da manufatura de alta precisão dimensional usando: carga inerte (I) e carga ativa (II); gráfico esquemático da variação dimensional linear em função da temperatura [109].

Os pós utilizados como carga ativa podem ser parcialmente trocados por pós de carga inerte, tais como o SiC, Al_2O_3 e Si_3N_4 . As partículas de carga inerte são utilizadas para estabilizar uma distribuição homogênea da carga ativa, reduzindo os efeitos de sedimentação durante o processo e também para conferir propriedades específicas e que permanecem estáveis durante a pirólise [111,112].

Baseados no conceito de AFCOP, uma variedade de compósitos cerâmicos, tais como Si-O-C/TiC, Si-O-C-N/TiN, Si-O-C/SiC, Si-O-C-N/BN, Si-O-C/(Cr₃C₂ + Si₃N₄), têm sido empregados como: componentes monolíticos; matriz em compósitos reforçados com fibras; recobrimento de superfícies e substratos porosos [113-115].

3.4 Processamentos com polímeros pré-cerâmicos

As propriedades atrativas dos materiais cerâmicos correspondem a apenas um terço do que pode ser descrito como triângulo do produto, FIG. 3.11. Ou seja, para a adoção de um novo material as suas propriedades não compõem o único requisito a ser levado em consideração. Os outros vértices deste triângulo referem-se a disponibilidade de material e as técnicas de fabricação [116].

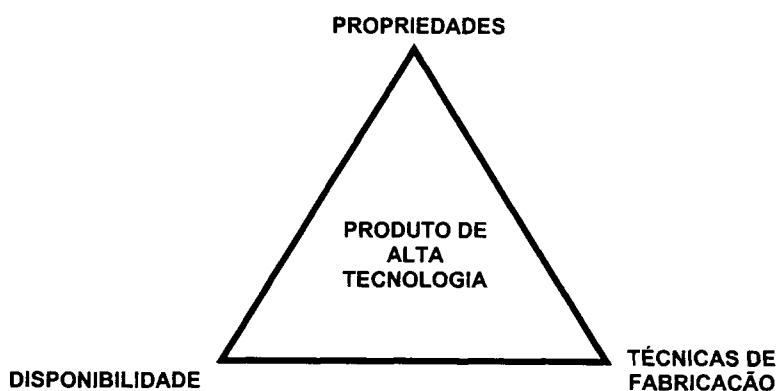


FIGURA 3.11- Diagrama do triângulo do produto o qual demonstra o papel importante das técnicas de fabricação no desenvolvimento de produtos de alta tecnologia [116].

Por muitos séculos a tecnologia de fabricação de materiais cerâmicos permaneceu relativamente simples nos estágios principais do processamento. A introdução de operações mais complexas nestes estágios principais foi necessária para o desenvolvimento de produtos mais avançados. Muito deste desenvolvimento na tecnologia e ciência de fabricação foi adquirido de outras áreas; ceramistas têm aprendido da metalurgia, da ciência dos polímeros, da física e não menos da química. A aplicação das técnicas de conformação plástica aos polímeros pré-cerâmicos abre um leque de novas possibilidades no processamento cerâmico[10,29].

Com o controle da síntese e da reticulação dos compostos pré-cerâmicos tem-se como variar extensivamente as propriedades específicas dos precursores, como composição, solubilidade, fusibilidade e viscosidade, possibilitando uma versatilidade de processamento e capacidade de conformação similar àquelas dos materiais poliméricos padrão (FIG. 3.12). Cerâmicas monolíticas e pós podem ser produzidos a partir de polímeros altamente reticulados e que não fundem. Polímeros solúveis e amolecidos com viscosidade adequada

são aplicados na preparação de recobrimentos cerâmicos e fibras, assim como na infiltração de materiais porosos [11,117,118]. Alguns exemplos de processamento são dados a seguir:

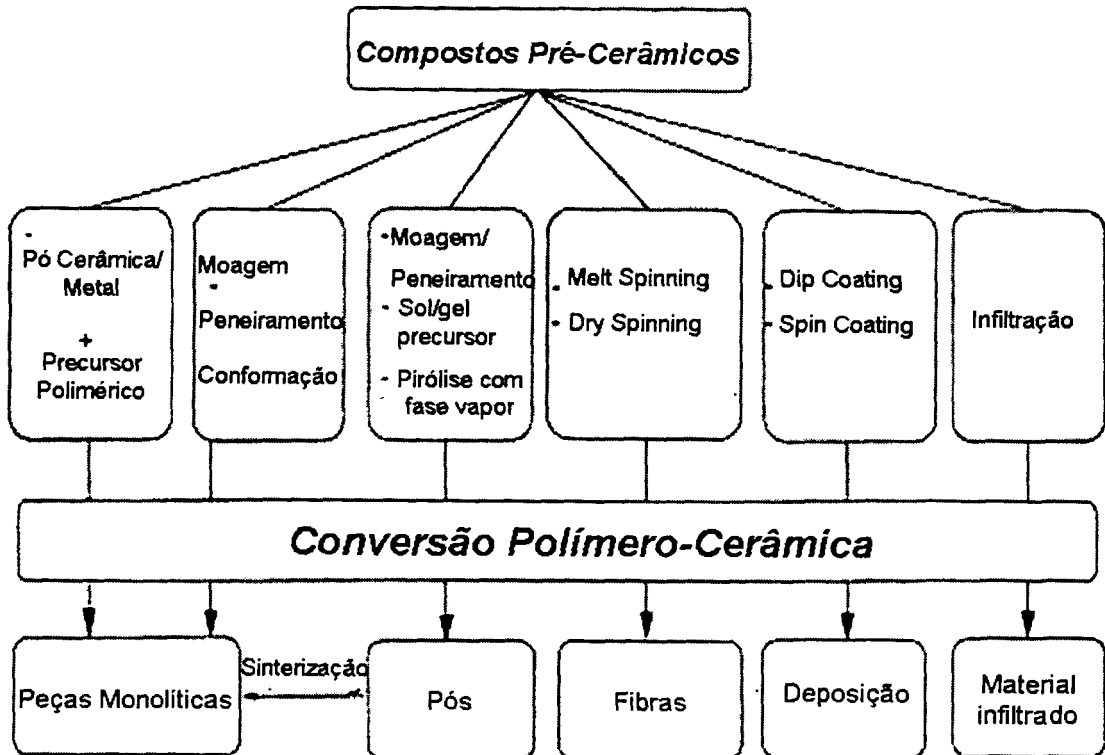


FIGURA 3.12- Obtenção de diferentes materiais cerâmicos a partir do processamento de precursores poliméricos[11].

Infiltração de polímeros e pirólise: Neste processo de obtenção de compósitos de matriz cerâmica, a matriz é preparada a partir de um líquido precursor e o reforço é uma preforma de fibra [21-23, 119,120].

Fabricação de fibras cerâmicas covalente: Desde o trabalho pioneiro de Yajima [16] nos anos 70, com a produção comercial de fibras cerâmicas de SiC (fibras Nicalon ou Tyranno), as pesquisas na área de fibras cerâmicas vem permitindo o desenvolvimento de novas composições como fibras de Si₃N₄ e fibras no sistema Si-N-B [121-123].

Tape Casting ou Doctor Blade: Este processo é hoje em dia largamente utilizado para produzir folhas finas de cerâmica (substratos) ou estruturas planares em multicamadas [124-128]. Alguns exemplos são substratos de Al₂O₃ e AlN, nos quais são impressos circuitos de filmes finos [129]; SiC e Si₃N₄ (RBSN-*reaction bonded silicon nitride*) para trocadores de calor [130]; componentes em multicamadas com eletrodos impressos sobre algumas ou várias camadas [131,132]; membranas cerâmicas de separação têm ganho importância, ocupando lugar das membranas poliméricas convencionais. Existem membranas de alumina, mulita, cordierita, titânia e fabricadas com materiais covalentes, tais como SiC e Si₃N₄ [133,134]. O

crescimento rápido da utilização das membranas cerâmicas está relacionado a sua estabilidade química, física, térmica e microbiológica, juntamente com um significativo avanço, na última década, nas técnicas de fabricação[135,136].

A técnica de *tape casting* consiste basicamente em se espalhar uma suspensão concentrada, com consistência de creme, sobre um filme plástico numa superfície plana móvel, utilizando uma lâmina para monitorar a espessura do filme (*doctor blade*) [125,137]. A suspensão constitui-se por uma fase inorgânica, uma fase líquida (solvente), que pode ser orgânica ou inorgânica, ligantes orgânicos e plastificantes [138,139]. A grande quantidade de ligantes e aditivos orgânicos que são necessários a conformação dos substratos devem ser eliminados completamente, antes do início da sinterização. Esta etapa de queima dos orgânicos (*binder burn-out*) deve ser cuidadosamente controlada para evitar danos irreparáveis ao substrato[140].

Neste trabalho a técnica de *tape casting* foi adaptada com a utilização de polímeros pré-cerâmicos e cargas ativa e inerte, para obtenção de substratos cerâmicos no sistema Si-Al-O-N-C pelo processo AFCOP. A sinergia do processo de AFCOP com a de *tape casting* é possível devido a grande quantidade de orgânicos que é necessária para a obtenção de placas planas delgadas. Utilizando polímeros organometálicos como ligantes na obtenção de substratos, por exemplo, não é necessária, a etapa de queima do ligante, sendo estes polímeros convertidos em fase amorfa de Si-O-C com reações dos produtos da decomposição com a carga presente, dependendo da temperatura de pirólise [37,141].

Espumas: O desenvolvimento de cerâmicas porosas é essencial em alguns setores industriais, apesar da porosidade ser a causa principal da redução das propriedades mecânicas nos sólidos frágeis. Cerâmicas com alta porosidade podem exibir propriedades interessantes como: baixa densidade, alta permeabilidade, alta superfície específica, estabilidade em altas temperaturas, alta refratariedade, alta resistência ao choque térmico e alta resistência química e possuir vida útil longa em ambientes agressivos[142-148]. A otimização destas propriedades tem permitido a utilização de materiais porosos em aplicações diversas como dispositivos onde são necessários materiais permeáveis e quimicamente inertes a alta temperatura. Podem ser citados os filtros para purificação de gases em alta temperatura e filtros para metal fundido, membranas para processos de separação ou peneiras moleculares para processos químicos, suportes para catalisadores, trocadores de calor, isoladores térmicos e na área de biomateriais para implantes porosos [149-152]. As propriedades necessárias para cada aplicação variam em termos da natureza, composição química, fases cerâmicas e da forma e tamanho dos poros [153].

Cerâmicas porosas de oxycarbeto de silício (SiOC), em particular as estruturas celulares e compactas, podem ser produzidas a partir de precursores poliméricos (polímeros ou géis) por meio do fornecimento de energia térmica para a conversão polímero- cerâmica (forno convencional, microondas ou pirólise a laser) [25,154]. Dados publicados mostram que vidros de SiOC possuem melhores propriedades (resistência a oxidação, resistência à

fluência, estabilidade microestrutural) em relação as várias cerâmicas convencionais a base de silicatos [155,156]. Desta forma, o desenvolvimento de espumas de SiOC é de grande utilidade em várias aplicações, incluindo aquelas em dispositivos que operam em temperaturas intermediárias (400 a 800°C) ou altas temperaturas (> 800°C): adsorvedores de gás regenerável (para CO₂ ou hidrocarbonetos); módulos limpadores de gás, com aplicação na indústria química; dispositivos capazes de liberar e armazenar seletivamente os constituintes de um ambiente agressivo ou soluções contaminadas.

As vantagens da utilização de polímeros pré-cerâmicos em comparação às tecnologias de fabricação mais tradicionais, como imersão de espuma de poliuretano de célula aberta em barbotina cerâmica, são: processo de uma única etapa, simples e econômico, que oferece uma grande versatilidade em termos das formas e materiais; pode-se utilizar diferentes precursores poliméricos que são convertidos durante pirólise em óxidos, carbetos e nitretos, além disso, a adição de fibras ou carga ativa ou inerte ao polímero pode ser feita para garantir propriedades específicas [157].

Dentre os métodos de preparação de espumas cerâmicas de oxycarbeto de silício (SiOC) utilizando precursores poliméricos estão: (i) expansão conjunta de resina de silicone com precursores de poliuretano usando como modelo estrutural um aditivo formador de espuma [158,159]; (ii) expansão de resina de silicone termofixa usando os produtos voláteis de condensação gerados durante a reticulação [160]; (iii) neste trabalho foi desenvolvido um novo método de obtenção de espumas de SiOC pela expansão do precursor polimérico de poli(metilsilsesquioxano) submetido à irradiação por feixe de elétrons [38,39].

3.5 Cerâmicas Covalentes

Os materiais cerâmicos apresentam propriedades que os tornam candidatos ideais para aplicações onde se exige elevada dureza, alta resistência mecânica, rigidez e estabilidade em temperaturas elevadas. Devido ao caráter refratário das cerâmicas, elas são frequentemente a única possibilidade de escolha em determinadas aplicações por satisfazer completamente a maioria dos requisitos exigidos. Além de apresentar alta temperatura de fusão e elevadas temperaturas de decomposição, muitas cerâmicas possuem outras características importantes como baixa densidade, alta resistência a fluência, alta resistência ao desgaste e estabilidade termoquímica, que causa ausência de reatividade com outros materiais e atmosferas.

Dentre os materiais cerâmicos destaca-se o grupo das cerâmicas covalentes. Cerâmicas covalentes é um termo geral para as cerâmicas que apresentam ligações predominantemente covalentes e são obtidas a partir de carbetos, nitretos, sulfetos, silicetos e boretos. Carbetos e nitretos são as cerâmicas covalentes mais amplamente utilizadas e o início das investigações desses materiais, em escala mundial, data de 1970 a 1972 [161,162].

3.5.1 SiC

Os carbetos pertencem a um grupo de compostos expressos pela fórmula geral Me_xC_y (Me:metal), os quais incluem materiais de extrema dureza e elevado ponto de fusão. Devido a estas características, eles são materiais importantíssimos em várias aplicações tecnológicas. No entanto, as aplicações da maioria dos carbetos são limitadas por causa da oxidação a altas temperaturas, gerando CO_2 e o óxido metálico. O SiC é uma exceção, possuindo uma excelente resistência à oxidação, além de alta resistência mecânica em temperaturas elevadas e alta resistência ao desgaste [163].

O carbetos de silício é o material cerâmico covalente mais extensamente utilizado com uma produção anual de aproximadamente 700.000 ton [162]. A alta dureza e refratariedade apresentadas habilitam-o a uma larga aplicação como abrasivo em rebolos e lixas. A sua alta condutividade térmica associada à alta temperatura de decomposição, inércia química e baixa molhabilidade por metais e escórias fundidas tornam-o em um material refratário muito útil. Aplicações importantes são como elementos de aquecimento, semicondutores a altas temperaturas em diodos e transistores, peças de bombas para líquidos corrosivos, tubulações na indústria química e dispositivos para a indústria automobilística.

O carbetos de silício (SiC) foi inicialmente observado em 1824 por Jons Berzeliuns, e a síntese desse material foi proposta por Eugene Acheson em torno de 1885, método utilizado industrialmente até os dias de hoje. Esse método (conhecido como processo Acheson) envolve uma mistura de sílica e carbono e sua reação, que ocorre a temperaturas acima de $2400^\circ C$, produz carbetos de silício de granulometria grosseira, altamente cristalino.

A maior parcela de SiC comercial é sintetizado pelo processo Acheson, apesar de novas técnicas estarem em desenvolvimento para a produção de fibras, plaquetas e “whiskers” de SiC de alta pureza, pós nanométricos e filmes finos. Pós nanométricos de carbetos de silício podem ser obtidos por alguns processos que envolvem tecnologias avançadas, como conversão a partir da palha de arroz, deposição química de vapor (processo CVD), processo sol-gel, processo de evaporação a laser e por pirólise de precursores poliméricos.

A sinterização de cerâmicas à base de SiC pode ocorrer no estado sólido ou via fase líquida. Devido às fortes ligações covalentes do SiC, para se atingir alta densificação durante a sinterização, deve-se utilizar aditivos e tratamentos térmicos adequados. Os aditivos para a densificação no estado sólido são à base de carbono, alumínio e boro, em temperaturas da ordem de $2000^\circ C$ [164]. Recentemente, tem sido estudada a sinterização via fase líquida do carbetos de silício, em geral com adição de óxidos [165].

O carbetos de silício ocorre em duas estruturas cristalinas gerais: forma de baixa temperatura, cúbica β -SiC; forma de alta temperatura, hexagonal ou romboédrica α -SiC. O SiC apresenta um tipo especial de polimorfismo em uma direção, conhecida como politipismo, que são alterações na estrutura cristalina formadas pelo empilhamento de camadas estruturais idênticas, porém em seqüências de empilhamento diferentes perpendicularmente às camadas. A forma que estas camadas duplas empilham na direção c

normal às camadas é que define o tipo de politipo. Os politipos mais comuns são o cúbico (3C) e um dos numerosos politipos hexagonais de denominação 6H. A notação de Ramsdell, utilizada para definir os politipos, indica a simetria cristalina e o número de camadas na seqüência de empilhamento (FIG. 3.13) [166].

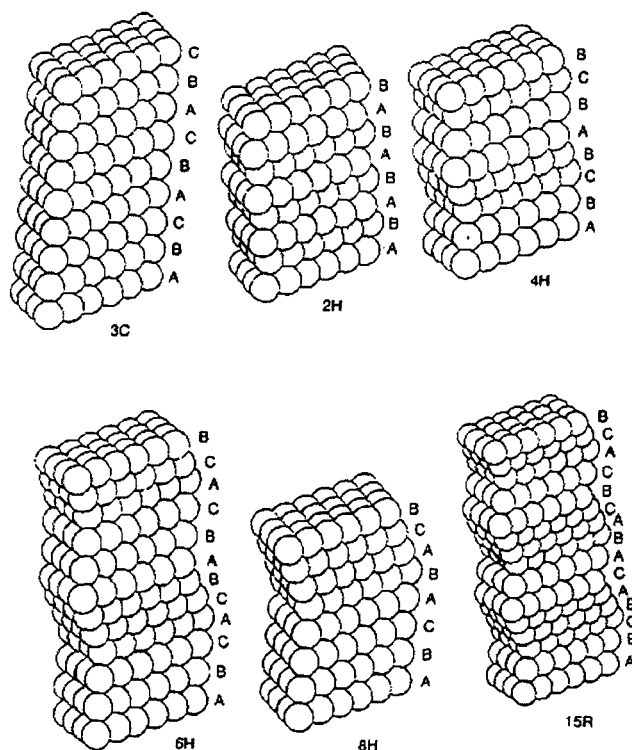


FIGURA 3.13- Seqüência de empilhamento dos politipos mais importantes de carbeto de silício[166].

3.5.2 Nitretos e oxinitretos

Nitretos são compostos de nitrogênio, expressos pela fórmula Me_xN_y (Me:metal), e juntamente com os carbetos, têm sido considerados, dentre as cerâmicas especiais os com maior possibilidade de uso em condições nas quais os óxidos cerâmicos não satisfazem determinadas propriedades, como resistência ao choque térmico. Existem várias espécies de nitretos, porém todos produzidos artificialmente. Os principais nitretos com aplicação tecnológica são: nitreto de boro (BN), nitreto de alumínio (AlN), nitreto de silício (Si_3N_4) e nitreto de titânio (TiN).

Os nitretos metálicos são preparados pela nitretação direta dos elementos, nitretação carbotérmica dos óxidos dos elementos e da pirólise de compostos poliamídicos dos elementos. Os métodos comerciais de preparação destes nitretos são baseados nestes três métodos em razão de serem os mais econômicos e por resultar em pós com alta qualidade a partir de matérias-primas simples [63,161].

Os nitretos de alumínio, boro, silício e alguns nitretos de metal de transição são extensivamente aplicados na indústria aeroespacial, defesa e indústrias automobilística como materiais eletrônicos e estruturais[167].

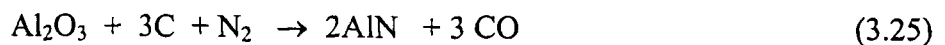
AlN

A importância comercial do nitreto de alumínio vem das propriedades que este material apresenta, como alta condutividade térmica e baixa condutividade elétrica [168-170]. Em adição, o coeficiente de expansão térmica é próximo ao do silício e apresenta alta resistência mecânica em temperaturas elevadas e alta resistência ao choque térmico. A combinação destas propriedades garante uma grande aplicação do nitreto de alumínio na indústria eletrônica [171].

A estrutura cristalina do AlN é wurtzita hexagonal compacta e consiste de átomos de alumínio num tetraedro rodeado por quatro átomos de nitrogênio posicionados num tetraedro que por sua vez são rodeados por átomos de alumínio [166,161].

Têm-se registros do nitreto de alumínio desde 1907, obtido pela reação do alumínio fundido com nitrogênio. Este é o método mais simples de obtenção do pó de AlN. Porém esta reação é altamente exotérmica e é necessário um controle cuidadoso para evitar a formação de glóbulos fundidos de alumínio. Longos períodos de nitretação resultam em crescimento de grãos e para quebrar estes grãos é necessário uma moagem extensiva, que introduz impurezas no material [161].

O AlN pode ser produzido pela redução carbotérmica da alumina em nitrogênio de acordo com a reação (3.25):



O excesso de carbono é removido por uma etapa de oxidação à baixa temperatura. Outra forma de produção é por meio da reação de compostos de alumínio com amônia de acordo com a reação (3.26):



Esta rota tem interesse comercial limitado devido à formação de HCl como produto da reação. A pureza, tamanho de partícula e distribuição do tamanho de partícula, concentração de oxigênio e área específica afetam a sinterabilidade e propriedades das cerâmicas de AlN.

A cerâmica de AlN é fabricada do pó de nitreto de alumínio misturado a aditivos de sinterização, como o CaO, Y₂O₃ e óxidos de terras raras pelo processo de prensagem ou *tape casting*. Os corpos a verde são sinterizados em temperaturas de 1650-1900°C em atmosfera de nitrogênio. O pó de AlN contém oxigênio na camada de superfície, que reage com os aditivos para formar a fase líquida que permite a sinterização a densidades próximas da massa específica teórica. Com a adição de Y₂O₃ como aditivo de sinterização, é formada uma fase secundária, um aluminato (YAG), que auxilia a densificação e remove o oxigênio dos grãos

de AlN. A fim de melhorar a condutividade térmica, esta fase secundária deve estar localizada preferencialmente nos pontos triplos ou ser eliminada completamente [172].

AION

Estudos na década de 60 do século passado registraram uma forma cúbica do espinélio da Al_2O_3 , podendo ser estabilizada acima de 1000°C , devido à incorporação de nitrogênio. O espinélio de oxinitreto de alumínio (AlON) é uma cerâmica nova que pode ser processada em um material completamente denso e transparente, que pode substituir a alumina translúcida em aplicações onde é necessária a transparência óptica nas regiões de comprimento de onda do visível e infra-vermelho [161].

O maior impulso para o estudo deste material veio com o desenvolvimento das cerâmicas a base de SiAlON, que geraram um interesse no entendimento no diagrama de equilíbrio no sistema Si-Al-O-N e subsistemas, incluindo o sistema binário Al_2O_3 -AlN [173].

Si_3N_4

A família das cerâmicas à base de nitreto de silício é uma das mais promissoras para aplicação estrutural em razão das propriedades que este material apresenta, particularmente em altas temperaturas. Aliado ao sua baixa massa específica ($3,20 \text{ g/cm}^3$), apresenta excelente dureza e resistência ao desgaste, alta resistência mecânica e tenacidade à fratura, elevada refratariedade, boa resistência ao choque térmico, à corrosão e à oxidação [161].

A combinação de todas estas propriedades permite um vasto campo de aplicações para o nitreto de silício. Atualmente é utilizado na produção de ferramentas de corte, de componentes de motores a combustão, sendo ainda aplicado na confecção de rolamentos, componentes da indústria de processamento de metais, pás de turbina, válvulas e anéis de vedação em ambientes agressivos, componentes de bombas, componentes expostos ao desgaste, entre outros. [174].

Nitreto de silício ocorre em duas diferentes estruturas cristalinas estáveis, alfa (α) e beta (β), com similar estrutura cristalina hexagonal, mas com diferentes dimensões da célula. A fase α apresenta quase o dobro do volume da célula da fase β (α apresenta eixo $a=0,775$ - $0,777 \text{ nm}$ e eixo $c=0,516$ - $0,569 \text{ nm}$, e β apresenta $a=0,759$ - $0,761 \text{ nm}$ e $c=0,271$ - $0,292 \text{ nm}$) [166]. As duas fases são formadas da junção de tetraedros SiN_4 em uma rede tridimensional pelo compartilhamento dos vértices (FIG. 3.14); cada nitrogênio no vértice é comum a três tetraedros. A estrutura pode ser considerada em consistir de camadas de átomos de silício e nitrogênio numa seqüência ABABAB... ou ABCDABCD... ao longo do eixo c para a fase β e α , respectivamente. A camada AB é a mesma nas duas fases e a camada CD na fase α está relacionada a camada AB por um plano torcido no eixo c , de maneira que o espaçamento neste eixo na fase α Si_3N_4 seja aproximadamente o dobro da fase β - Si_3N_4 .

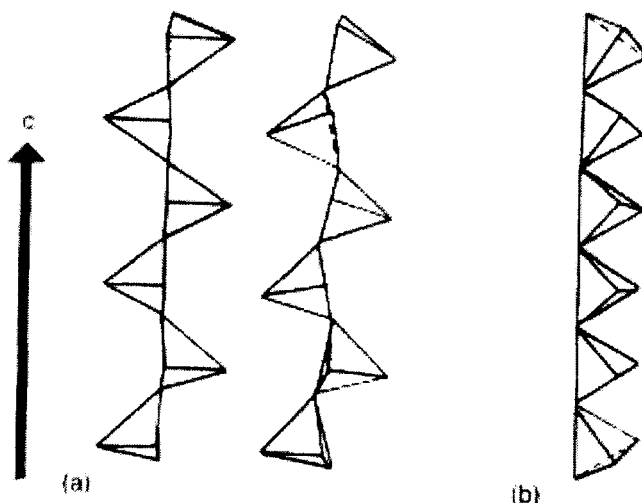


FIGURA 3.14- (a) Seqüência de dois tetraedros ao longo do eixo c na fase α Si_3N_4 e (b) Seqüência de um tetraedro ao longo do eixo x na fase β Si_3N_4 [166].

Por possuir ligações covalentes, com a conseqüente baixa difusividade atômica, a obtenção de corpos densos de nitreto de silício pelo mecanismo de sinterização no estado sólido não é possível, mesmo utilizando-se técnicas sofisticadas de sinterização como a prensagem isostática a quente (HIP) e a sinterização assistida por pressão de gás (*gas pressure sintering*-GPS). No entanto, são atingidas altas densidades na sinterização via fase líquida, que é realizada pela adição de diversos óxidos (normalmente óxidos como Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO e óxidos de terras-raras) que formam um líquido eutético de baixo ponto de fusão com o SiO_2 da superfície do pó de nitreto. A formação da fase líquida possibilita a densificação do material por meio do rearranjo entre as partículas, a dissolução na fase líquida das partículas de α - Si_3N_4 , formando um oxi-nitreto líquido, e com a supersaturação do mesmo, a precipitação de grãos β - Si_3N_4 .

O conhecimento da microestrutura e da relação entre as fases do sistema Si_3N_4 -óxidos metálicos é essencial para o desenvolvimento das cerâmicas à base de nitreto de silício com propriedades mecânicas otimizadas [175]. Uma representação desta relação é encontrada nos diagramas de fase e pode ser ilustrado usando os sistema Si_3N_4 - Al_2O_3 [176]. Estes sistemas são na realidade uma seção do sistema quaternário Si-Al-N-O. A concepção está baseada no fato que a reação (3.27):



é reversível e os estados de valência destes elementos são invariantes. Neste caso o diagrama de fase deste sistema pode ser expresso como um quadrilátero usando os quatro compostos como componentes nos vértices (FIG. 3.15).

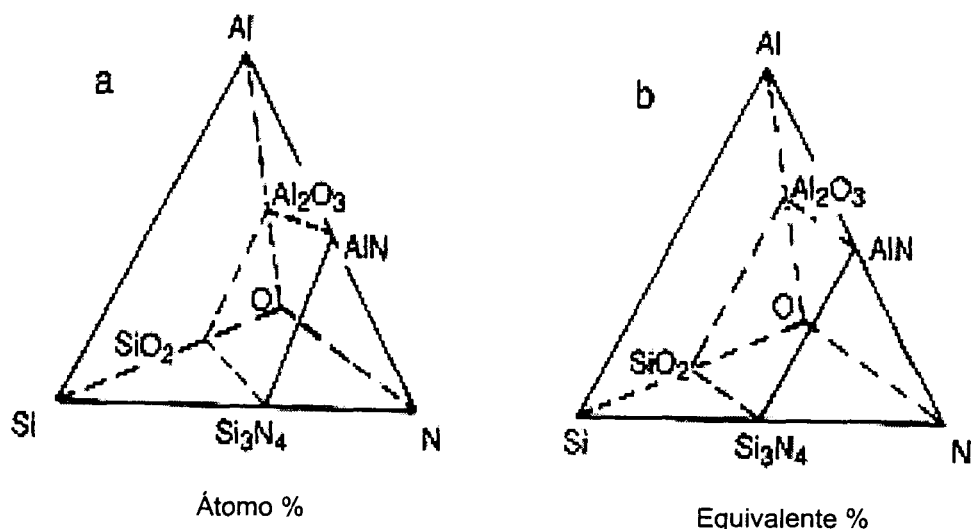


FIGURA 3.15- Sistema quaternário Si-Al-N-O [176]:

- (a) O sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN é plotado em porcentagem atômica. O diagrama do sistema é um trapézio; nenhum dos lados é paralelo.
- (b) O sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN é plotado em equivalente por cento. O diagrama do sistema é um quadrado.

SiAlONs

O termo SiAlON, ou oxinitreto de silício e alumínio é aplicado a uma família de compostos, formados numa faixa de composição particular e estável dos elementos: silício, alumínio, oxigênio e nitrogênio, que foi registrado pela primeira vez no início dos anos 70 [177]. Na FIG. 3.16 são mostrados os diagramas de equilíbrio de fases do sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN nas temperaturas de 1400°C e 1700°C. Estes diagramas mostram as relações de fases e a formação de líquido a 1700 °C, usando a representação de sais recíprocos com as concentrações expressas em equivalentes. Fases de grande interesse científico e tecnológico pertencentes a este sistema são: β -SiAlON, α -SiAlON, O'-SiAlON, X- SiAlON e politipóides de SiAlON [178,179]. Estas fases são descritas a seguir:

➤ β -SiAlON : solução sólida estável numa faixa de composição dada pela fórmula $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ onde o valor z, a concentração de Al, pode variar de 0 a 4,2 a 1750°C [180]. Apresenta propriedades químicas similares às da alumina e propriedades físicas similares ao do β - Si_3N_4 , pela sua estrutura cristalina. A estrutura cristalina do β -SiAlON é hexagonal e deriva da mesma estrutura do nitreto de silício (β - Si_3N_4) e pode ser considerado como a solução sólida formada pela substituição em proporções equivalentes de silício e nitrogênio na estrutura do β - Si_3N_4 por alumínio e oxigênio. O grau de substituição aumenta com o aumento da temperatura [161,179].

Os β -SiAlONs são geralmente preparados a partir da mistura de componentes como o Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , SiO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Todavia, existem outros métodos alternativos no preparo

destas fases. Em 1979, Lee e Cutler [181] foram os primeiros a sintetizar β -SiAlON a partir da caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) pelo método de redução carbotérmica e nitretação (RCN). Desde então, uma larga variedade de outros minerais têm sido utilizados de forma similar para sintetizar pós de SiAlON [182-186]. Nestes processos várias reações importantes ocorrem durante o aquecimento em temperaturas relativamente baixas ($<1400^\circ\text{C}$).

A fase β -SiAlON tem sido aplicada com sucesso devido a alta resistência à flexão e tenacidade à fratura em função da microestrutura de grãos alongados. Encontra-se grande aplicação tecnológica, por exemplo, na produção de ferramentas de corte para usinagem de metais, moldes e outros componentes para máquinas de extrusão, componentes de motor e turbinas a gás.

➤ *α -SiAlON* : esta fase tem estrutura cristalina derivada do α - Si_3N_4 , estabilizada por um cátion metálico (M) como Y, Li, Ca e alguns elementos de terras-raras, concomitante com a substituição de certa quantidade de Si e N por Al e O, de modo a manter o balanço de cargas [187-189]. Sua fórmula geral é dada por $\text{M}_{m/\nu}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, onde M é o cátion metálico intersticial, m e n indicam a troca de ligações (m+n) (Si-N) por m(Al-N) e n(Al-O) ligações e ν representa a valência do cátion metálico M. A faixa de composições que é estável varia com o cátion metálico estabilizador.

A fase α -SiAlON, em comparação com a fase β -SiAlON, possui propriedades únicas como maior dureza, quando completamente densificada, e absorve cátions metálicos usados como aditivos de sinterização e desta forma garante materiais cerâmicos com menores quantidades de fase vítrea nos contornos de grão, após sinterização [190,191]. No entanto a resistência à flexão e tenacidade à fratura da fase α -SiAlON são inferiores as da fase β -SiAlON. Acredita-se que esta diferença nas propriedades esteja relacionada às diferenças na microestrutura das duas fases. Os grãos da fase β -SiAlON são formados facilmente numa morfologia alongada, porém os grãos da fase α -SiAlON normalmente exibem forma equiaxial. O composto das duas fases gera excelentes propriedades mecânicas e resistência ao desgaste.

➤ *O' - SiAlON*: esta fase é rica em Si cuja estrutura é derivada do $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, porém com o parâmetro de rede expandido. Estas fases correspondem a formula $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$, sendo $0 < x < 0,4$ (a 1750°C) [161,186].

➤ *X-SiAlON*: foi assim denominada inicialmente por que a sua estrutura era desconhecida. A fórmula química é $\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$ e esta fase é isoestrutural com a mulita e pode ser considerada como solução sólida da mulita com o Si_3N_4 [161,179].

➤ *Politipóides-SiAlON* : Estas fases ocorrem em composições próximas ao canto rico em AlN do diagrama do sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 -AlN (FIG.3.16) [161,183]. Existem seis fases politipóides: 8H, 15R, 12H, 21R, 27r e 2H^δ onde H é para hexagonal, R para romboédrico e δ para desordenado. A estrutura destas fases é similar e se apresenta em camadas que variam sistematicamente com a sua composição e tem sido denominada de “politipóides” a fim de distingui-la das fases de politipos que preservam a composição

química, como no SiC. Na TABELA 3.1 é apresentada a composição química e a nomenclatura de Ramsdell das fases politipóides. Estas fases apresentam morfologia de agulhas ou plaquetas alongadas, que presentes em uma matriz cerâmica, tendem a aumentar a tenacidade e resistência mecânica desses materiais [192-194].

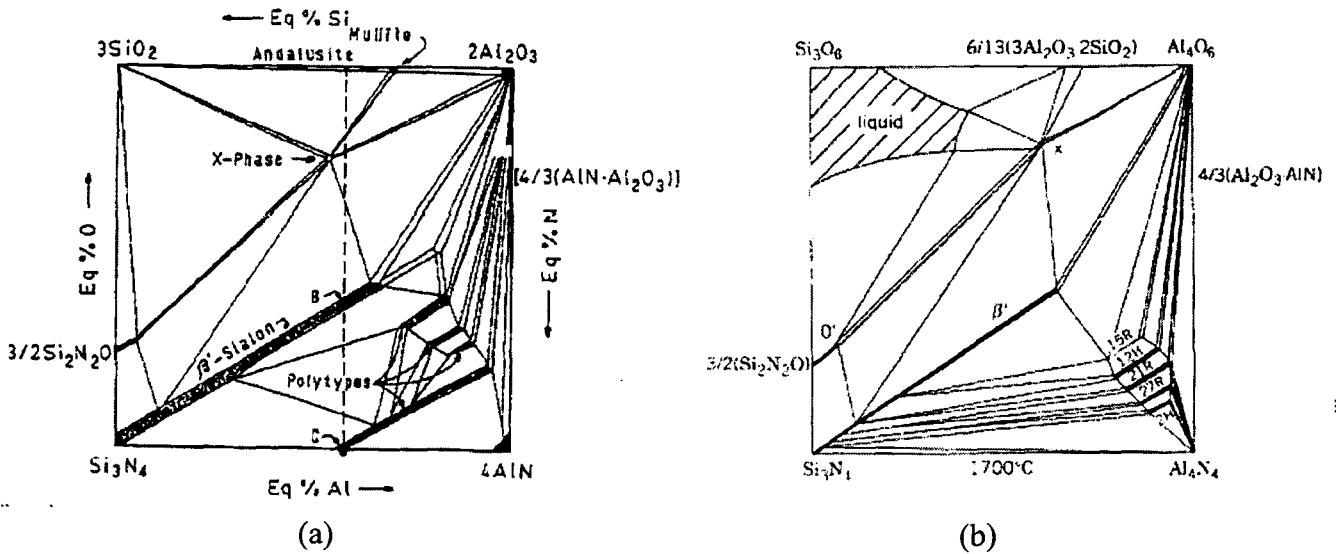


FIGURA 3.16- Diagramas de fase do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ nas temperaturas: (a) 1400°C [183] e (b) 1700°C [161].

TABELA 3.1- Nomenclatura de Ramsdell e fórmula química das fases politipóide SiAlON.

<i>Nomenclatura de Ramsdell</i>	<i>Fórmula Química</i>
8H	SiAl_2ON_2
15R	$\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$
12H	$\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$
21R	$\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$
27R	$\text{SiAl}_8\text{O}_2\text{N}_8$

Os politipóides apresentam faixa de homogeneidade que se estende ao longo de linhas de razão $M:X$ ($M=(\text{Si},\text{Al})$ e $X=(\text{O},\text{N})$), constante entre o β -SiAlON e o AlN. A caracterização estrutural destas fases foi investigada por Thompson et. al. [195]. Elas são baseadas na estrutura tipo wurtzita, romboédrica ou hexagonal, com o parâmetro de rede na faixa de 2,99-3,08 Å.

Os politipóides romboédricos, nR Si-Al-O-N, consistem de três blocos relacionados estruturalmente de $n/3$ camadas e os hexagonais de dois blocos e $n/2$ camadas. O bloco fundamental em cada fase, possui a composição M_mX_{m+1} , ou $\text{MX}_{(m+1)/m}$, e valores observados para m são 4, 5, 6, 7, 9 e 11. A razão Si/Al nas fases é variável devido ao mecanismo de

substituição $\text{Si}^{4+} + \text{N}^{3-} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{O}^{2-}$, por exemplo, para a fase 27R, teoricamente a partir da composição do Al puro, $\text{AlNO}_{1/9}$, para $\text{Si}_{3/9}\text{Al}_{6/9}\text{N}_{10/9}$ (67% Al). De acordo com o modelo, as estruturas são formadas por AlN hexagonal compacto ou tipo wurtzita em camadas MX que são modificadas por duas características adicionais, como mostrada na FIG. 3.17: (i) em cada bloco da estrutura há uma camada MX com átomos Al nos interstícios octaédricos; (ii) entre as camadas octaédricas há camadas nas quais os átomos M ocupam estatisticamente 50% dos interstícios compartilhados por dois tetraedros com face adjacentes compartilhadas. A segunda característica afeta a reversão de polaridade das camadas de AlN de modo que aquelas conectadas as camadas octaédricas de MX dos dois lados apontam em direções opostas [196].

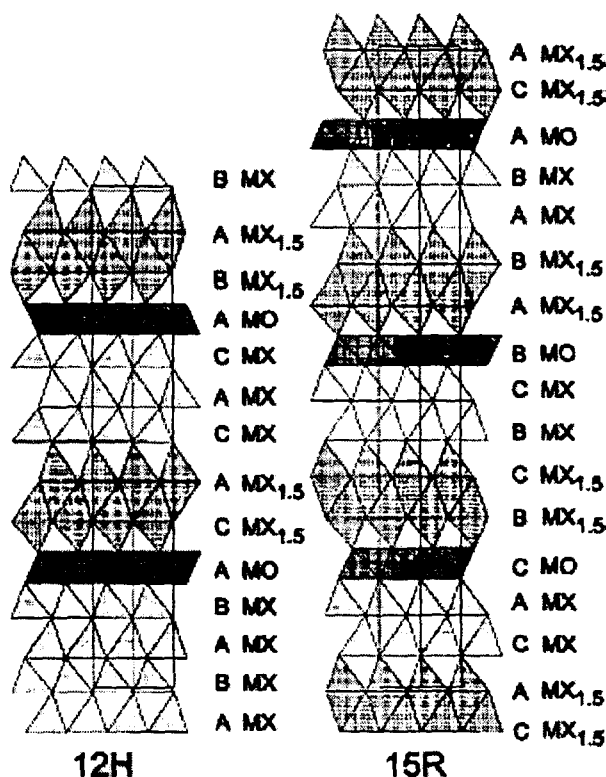


FIGURA 3.17- Ilustração do poliedro da fase politipóide de SiAlON 12H e 15R vista ao longo da direção [110]. Está indicada a seqüência de empilhamento dos átomos metálicos e a composição de cada camada por célula unitária [196].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas podem ser divididas em três grupos: polímeros pré-cerâmicos; cargas ativas e cargas inertes. Como polímeros pré-cerâmicos foram utilizados polissiloxanos comerciais. Como cargas ativas utilizou-se pós metálicos de silício (Si) e alumínio (Al) e cargas inertes pós de carbeto de silício (SiC) e alumina (Al_2O_3).

Os materiais na forma de pó foram caracterizados quanto à distribuição de tamanho de partícula (espalhamento de laser) e morfologia (MEV). Os polissiloxanos foram caracterizados quanto à estrutura (FTIR) e variação de massa em função da temperatura (TG).

As amostras foram processadas por: prensagem, *tape casting* e expansão por radiação ionizante. Por estas técnicas foram obtidos compósitos cerâmicos em três formatos: pastilhas, substratos e espumas. Foram variadas as concentrações dos polímeros, cargas utilizadas (inerte e ativa) e tipo de mecanismo de indução dos processos de reticulação dos polissiloxanos. O procedimento experimental para cada tipo de processamento será descrito no item 4.2.

As amostras conformadas foram submetidas a tratamentos térmicos para a conversão em materiais cerâmicos (pirólise). Após pirólise, as amostras foram caracterizadas com diferentes técnicas para se obter informações sobre as fases formadas e as propriedades destes materiais.

4.1 Materiais

Os precursores poliméricos utilizados foram dois tipos de poli(silsesquioxano) comerciais:

- **Poli(metilsilsesquioxano)-PMS:** resina MK fornecido pela Wacker Chemie, Alemanha; fórmula geral $(CH_3SiO_{1,5})_n$, $n=130-150$; resina na forma de pó a temperatura ambiente com temperatura de amolecimento de $42^\circ C$; concentração de carbono $\approx 17,9\%$ em massa; reticulação por policondensação [91,107,115,141].
- **Poli(fenilmetilvinilhidrogeniosilsesquioxano)-PPS:** H62C fornecido pela Wacker Chemie, Alemanha; polímero líquido de baixa viscosidade a temperatura ambiente; composição molecular aproximada de $(RSiO_{1,5})_n$ onde R é $C_6H_5:CH_3:CH_2=CH:H$ com razão de 2,8:1,5:1:1; concentração de carbono $\approx 41\%$ em massa; reticulação por adição [29,32,33,91,141].

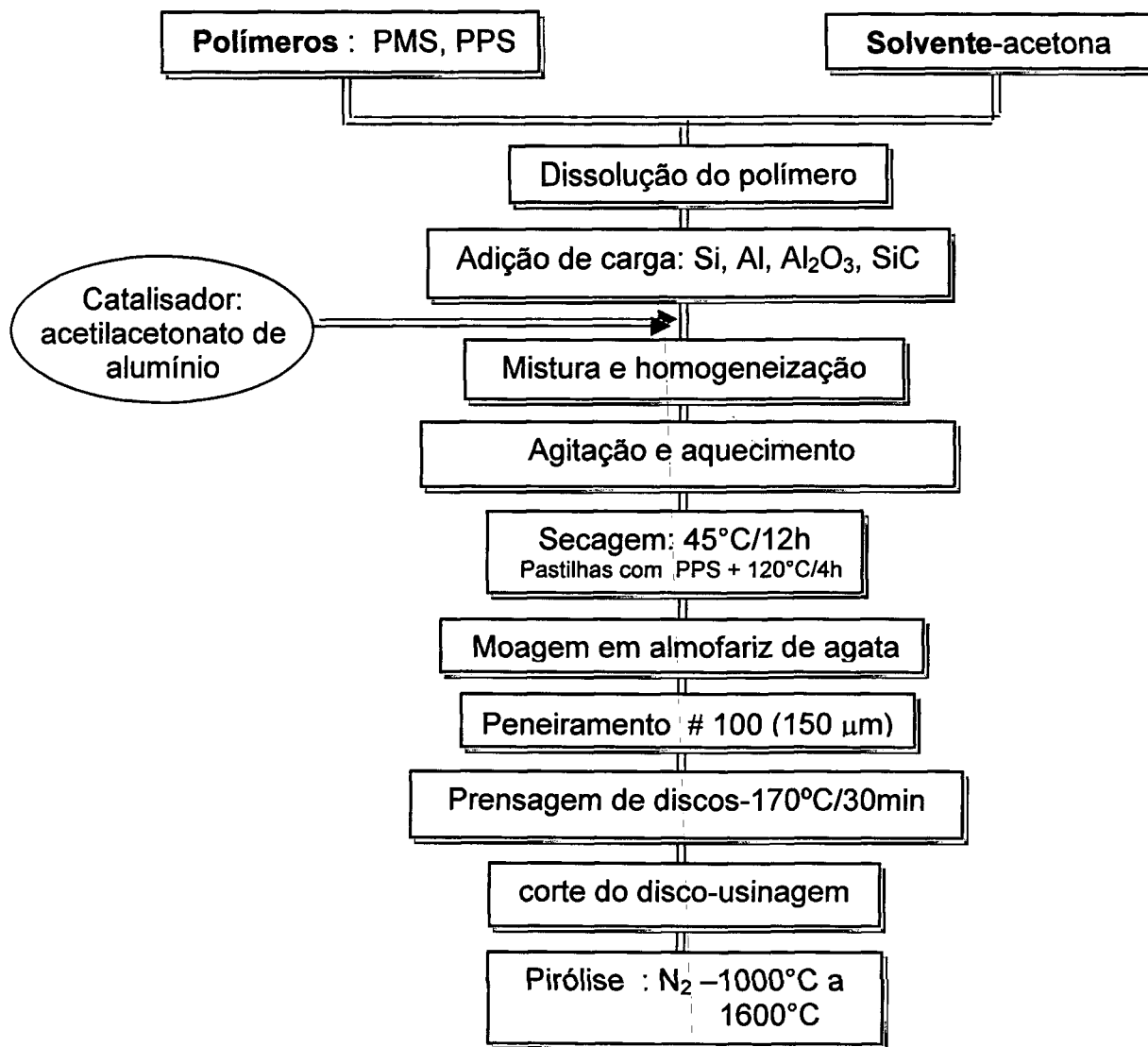


FIGURA 4.1 – Fluxograma de processamento das amostras na forma de pastilhas.

Para cada código foi colocada a letra correspondente ao polissiloxano utilizado, onde **M** para o PMS-poli(metilsilsesquioxano) e a letra **P** para o PPS-poli(fenil metilvinilhidrogeniosilsesquioxano). A parte em parênteses representa a carga, com o elemento utilizado. O Al_2O_3 foi simplificado para **AlO**. Os números representam as proporções em volume dos polímeros e das cargas, sendo omitidos nas relações em volume de 1:1. Exemplificando: com o código **M-P(Si/Al)** tem-se uma amostra com 30% em vol. de cada polissiloxano, PMS e PPS e 20% em vol. de cada carga de Si e Al. Os códigos utilizados para as pastilhas sem carga foram: 10M para a amostra com 100% PMS e M-P para amostra com razão de 1:1 de PMS:PPS.

O polissiloxano foi dissolvido em acetona e a carga dispersa nesta solução. A homogeneização e dispersão das partículas foram feitas em misturador magnético e ultra-som.

Acetilacetato de alumínio ($\text{AlO}_6\text{C}_{15}\text{H}_{21}$), de procedência Merck, foi adicionado como catalisador do processo de cura (0,5% em massa em relação à fase polimérica).

TABELA 4.2- Composição das amostras na forma de pastilhas.

carga	Código pastilhas	Polissiloxano (%vol)		Carga ativa(%vol)		Carga inerte(%vol)	
		PMS	PPS	Si	Al	SiC	Al_2O_3
Sem carga	10M	100	--	--	--	--	--
	M-P	50	50	--	--	--	--
Si: Al_2O_3	6M (Si/AlO)	60	--	20	--	--	20
	6M (Si/3Al)	60	--	10	30	--	--
Si:Al	6M (Si/Al)	60	--	20	20	--	--
	M-P (Si/Al)	30	30	20	20	--	--
Si:Al:SiC	4M (Si/Al)-3SiC	42	--	14	14	30	--

O excesso de solvente da suspensão foi removido por evaporação, utilizando chapa aquecedora com agitador magnético. O material resultante foi seco em estufa a $45^\circ\text{C}/12\text{h}$. As amostras com PPS foram submetidas a um tratamento térmico adicional de $120^\circ\text{C}/4\text{h}$ para induzir reticulação, permitindo que o material fosse triturado.

Após esta etapa o material foi moído em almofariz de ágata e peneirado ($150\ \mu\text{m}$) para que fosse obtido um pó fino, capaz de preencher o molde para a compactação a quente.

As misturas foram prensadas na forma de pastilhas em termo-prensa (Tempopress-Struers) de matriz de aço, de 30 mm de diâmetro. Foi aplicada uma carga de $\approx 40\ \text{MPa}$ e temperatura fixa de $\approx 170^\circ\text{C}$, por 30 minutos.

As pirólises foram realizadas em forno elétrico tubular com resistência de super kantal (Lindberg-Blue). As amostras foram inseridas em tubo de alta alumina com uma extremidade fechada e aquecidas em fluxo contínuo de nitrogênio (N_2 - 99,999%) em temperaturas de 1000 a 1600°C . O ciclo de aquecimento típico utilizado foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 500°C , patamar de 4 horas e taxa de aquecimento de $2\text{-}3^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura final; a taxa de resfriamento utilizada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [29-34]. Na FIG. 4.2 é mostrado o desenho esquemático do sistema montado para realização das pirólises das amostras.

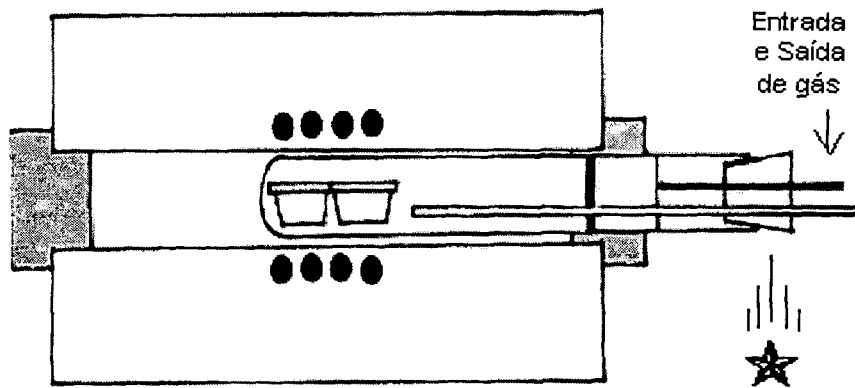


FIGURA 4.2- Esquema do sistema montado para pirólise com atmosfera controlada.

4.2.2 Amostras conformadas por *tape casting*

Os precursores poliméricos utilizados na obtenção dos substratos por *tape casting* foram os polissiloxanos PMS e PPS. 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). Foram utilizadas cargas ativas de Si e Al e cargas inertes de Al_2O_3 e SiC (TAB.4.1).

A concentração de carga foi fixada em 40% em vol., os polissiloxanos (PMS e PPS) em 41% e do MTES em 18% em vol.. Foi utilizado 1% de catalisadores (ácido oléico e acetil-acetonato de zircônio)[141]. Foram preparadas suspensões com diferentes concentrações de polissiloxanos e de carga ativa e inerte (TAB. 4.3). As composições estão divididas em três grupos, de acordo com a carga utilizada: (i) carga ativa de Si e inerte de SiC (Si/SiC); (ii) carga ativa de Si e Al_2O_3 (Si/AlO); (iii) carga ativa de Si e Al (Si/Al).

O fluxograma para o processamento das amostras na forma de substratos é mostrado na FIG.4.3. As suspensões foram preparadas pela dissolução do polissiloxano (PMS e PPS) no silano (MTES). As cargas foram adicionadas em constante agitação, com desaglomeração do material. Os catalisadores foram adicionados lentamente, seguindo deaeração em campânula de vácuo. Dois catalisadores foram utilizados: ácido oléico, 0,5% em vol., atuando no processo de reticulação em temperaturas abaixo de 100 °C; o acetil-acetonato de zircônio (procedência Merck), 0,5 % em vol., agindo na reticulação em temperaturas acima de 100°C [141].

TABELA 4.3- Composição dos substratos processadas por *tape casting*, tendo 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 ₂ O ₃	
SiC	4M-SiC	41,0	--	--	--	40	--	
Si/SiC	1:3 4M (Si/3SiC)	41,0	--	10	--	30	--	
	M-P (Si/3SiC)	20,5	20,5	10	--	30	--	
Si/SiC	1:1 M-P (Si/SiC)	20,5	20,5	20	--	20	--	
	4M-AIO	41,0	--	--	--	--	40	
Si/Al ₂ O ₃	1:3 4M (Si/3AIO)	41,0	--	10	--	--	30	
	2M-P (Si/3AIO)	27,3	13,7	10	--	--	30	
	1:1	4M (Si/AIO)	41,0	--	20	--	--	20
		2M-P (Si/AIO)	27,3	13,7	20	--	--	20
		M-P (Si/AIO)	20,5	20,5	20	--	--	20
		M-2P (Si/AIO)	13,7	27,3	20	--	--	20
Si	4M-Si	41,0	--	40	--	--	--	
Al	(2M-P)- Al	27,3	13,7	--	40	--	--	
Si/Al	1:3 4M (Si/3Al)	41,0	--	10	30	--	--	
	1:1	4M (Si/Al)	41,0	--	20	20	--	--
		2M -P (Si/Al)	27,3	13,7	20	20	--	--

A suspensão obtida foi vertida sobre um filme não adesivo de polietileno tereftalato colocado sobre uma placa plana de vidro. A suspensão foi espalhada utilizando um dispositivo que atua como a lâmina de sistema de *tape casting* (blade) (FIG. 4.3). Este dispositivo estabelece a espessura do substrato por meio do distanciamento da lâmina até o filme suporte. Foram obtidos filmes com espessura variando de 0,5 a 0,9 mm, que foram mantidas por um período de 24 h em temperatura ambiente para secagem. O aumento da viscosidade da suspensão durante esta etapa é relacionado diretamente com a atividade de reticulação dos monômeros e das cadeias poliméricas e a evaporação de sub-produtos de condensação. Após este período a camada de material espalhada foi removida do filme suporte e cortada em pequenas placas de 25 x 25 e 40 x 40 mm.

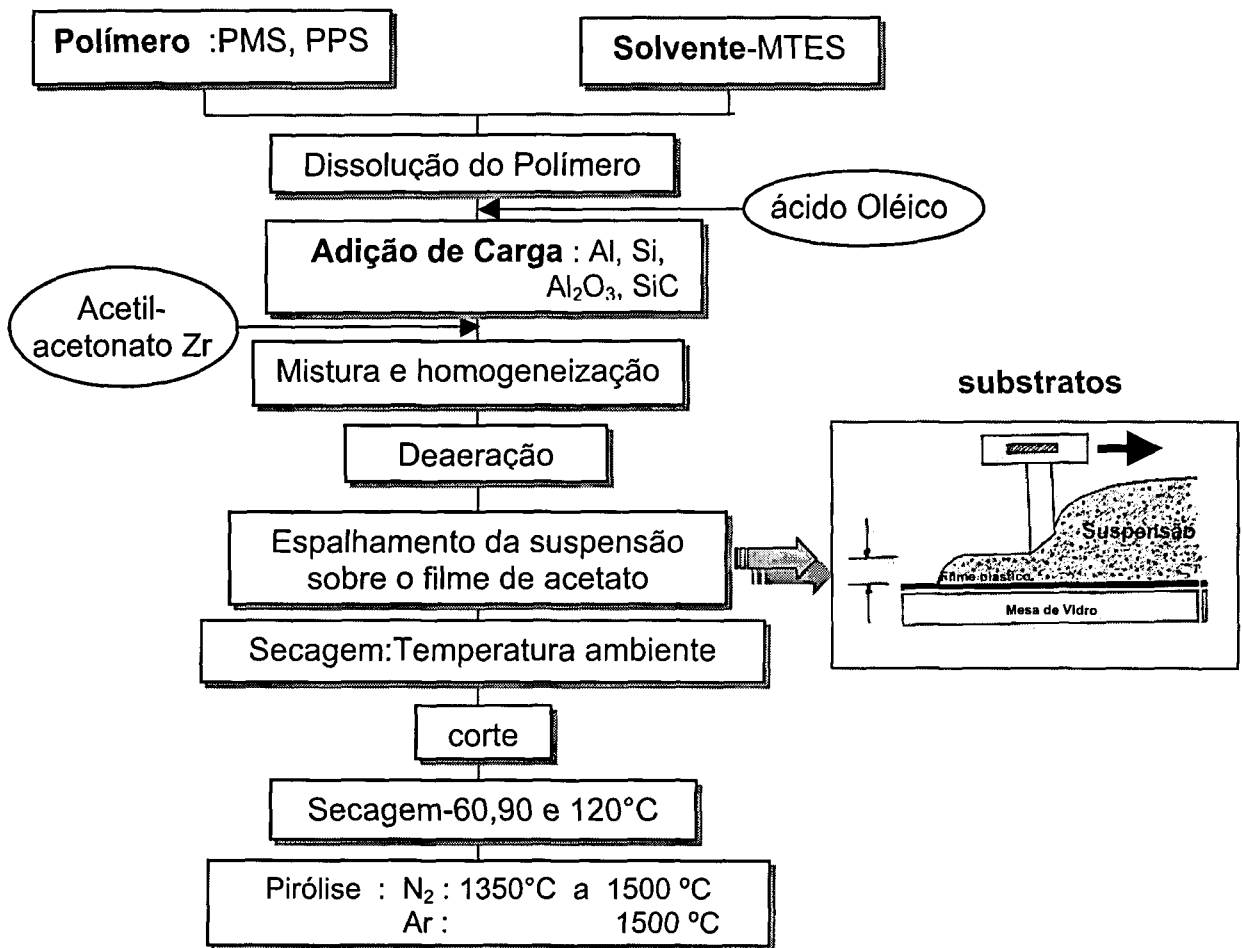


FIGURA 4. 3– Fluxograma de processamento das amostras por *tape casting*.

O processo de reticulação dos substratos foi realizado com secagem em estufa. O MTES e a resina de PMS são reticulados pela reação de condensação dos grupos etóxi e hidroxilícos com liberação de água e etanol. Para evitar a formação de trincas e bolhas causadas pela evaporação dos produtos de condensação, os substratos foram secos em etapas de 60°C/1h, 90°C/1h e 120°C/4h.

Os substratos foram pirolisados em sistema similar ao utilizado na pirólise das pastilhas, em atmosfera de nitrogênio ou argônio. As pirólises realizadas em nitrogênio tiveram temperatura de patamar de 1350°C/1h, 1400°C/2h e 1500°C/2h. A taxa de aquecimento foi de 2 a 5°C/min e resfriamento de 3 a 10°C/min. Os substratos com cargas de Si/SiC e Si/Al₂O₃ foram pirolisadas em atmosfera de argônio a 1500°C/2h.

O arranjo dos substratos para a pirólise foi sendo melhorado a cada experiência, conforme mostra a FIG. 4.4. Primeiramente os substratos foram dispostos sobre placa de carbetto de silício e inseridos no tubo de alumina do forno (FIG. 4.4a). Após a pirólise estes substratos apresentaram empenamento (FIG. 4.4b). Para evitar este efeito foi colocado outro substrato de SiC sobre os tapes, exercendo pressão (FIG. 4.4c). Finalmente os substratos

foram empilhados face a face, colocando-se pó de alumina entre eles para evitar que reagissem um com o outro e uma placa de SiC por cima (FIG. 4.4d).

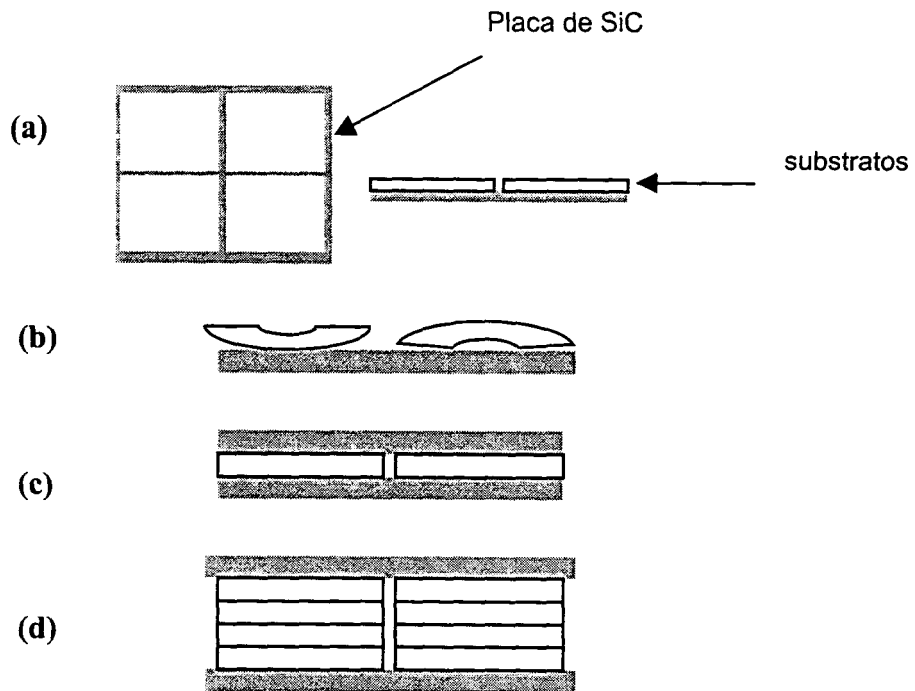


FIGURA 4.4- Seqüência dos arranjos adotados para pirólise dos substratos: (a) disposição inicial antes da pirólise; (b) substratos empenados após pirólise; (c) placa de SiC exercendo pressão; (d) substratos empilhados face a face e placa de SiC acima.

4.2.2.1- Substratos em camadas

Foram preparados substratos em multicamadas por sobreposição de suspensões com variação na concentração de carga ($\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$) e na concentração dos polímeros. O processamento dos substratos com várias camadas tem como objetivo ampliar o estudo da aplicação dos polímeros precursores de cerâmica na obtenção de estruturas planares em multicamadas.

Para a preparação dos substratos em camadas foi adotado processo similar ao utilizado para substratos simples, aplicando-se uma camada sobre a outra após secagem por 24 horas em temperatura ambiente. Foram espalhadas três camadas com espessura de aproximadamente $300\ \mu\text{m}$ cada uma. Na FIG. 4.5 é mostrado o esquema do substrato com a composição das camadas e a ordem de espalhamento das suspensões. Depois de seca a última camada a seqüência de processamento foi a mesma realizada para os demais substratos.

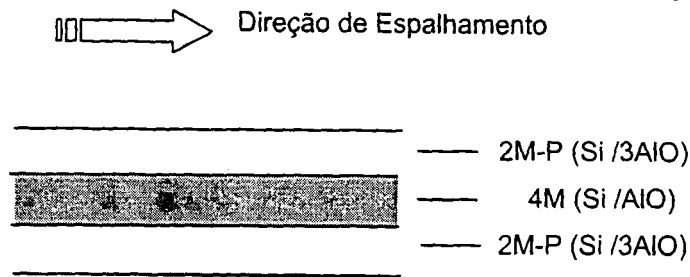


FIGURA 4.5 - Esquema da ordem e composição das camadas aplicadas no substrato em camadas.

4.2.3 Irradiação por feixe de elétrons

Foram irradiados dois tipos de amostras: (i) substratos; (ii) pastilhas prensadas com um grupo de pastilhas prensadas sem adição de catalisador.

A descrição experimental do estudo do efeito da radiação ionizante está dividida em duas partes. Na etapa preliminar, pastilhas e substratos foram submetidos à irradiação com doses estipuladas, com base na literatura [59,61]; foram comparadas as características das amostras irradiadas e não irradiadas, após pirólise. A segunda etapa está relacionada ao processamento dedicado a obtenção de amostras expandidas na forma de espumas.

4.2.3.1- Efeito da radiação ionizante: etapa inicial

A metodologia adotada na avaliação do efeito da radiação ionizante nas misturas de polissiloxanos e carga ativa de Si/Al é mostrada no fluxograma da FIG. 4.6.

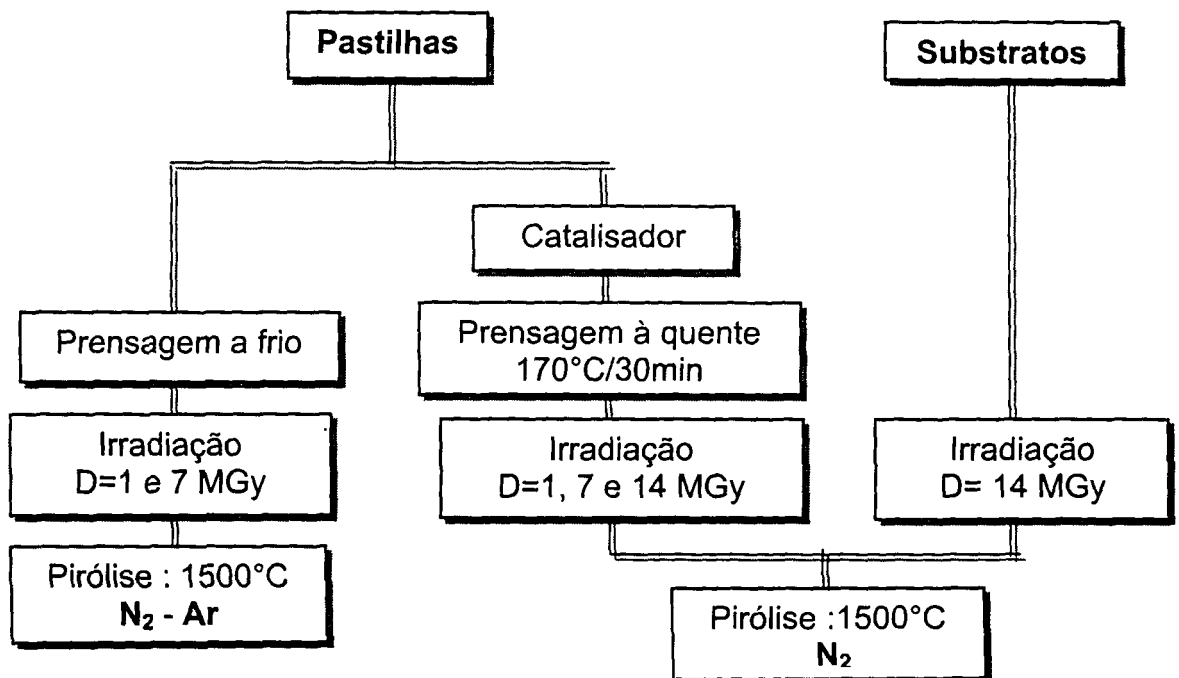


FIGURA 4.6- Fluxograma da metodologia adotada na etapa inicial do estudo do efeito da radiação ionizante nas misturas de PMS e carga ativa de Si e Al.

As amostras submetidas à irradiação no acelerador de elétrons foram processadas seguindo procedimento já descrito nos itens 4.2.1 e 4.2.2 (pastilhas e substratos). As pastilhas preparadas sem adição de catalisador (acetilacetonato de alumínio) foram prensadas uniaxialmente a temperatura ambiente em matriz cilíndrica de 25 mm de diâmetro.

A espessura das amostras foi estipulada em função da penetração do feixe de elétrons, que é determinada em função da massa específica das amostras. Para as pastilhas sem carga a espessura máxima foi de 4 mm e para as pastilhas com carga de Si e Al a espessura deve ser inferior a 2,5 mm.

O acelerador industrial de elétrons utilizado encontra-se instalado no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR-IPEN), modelo Dynamitron II, da Radiation Dynamics Inc e opera com energia de 1,5 MeV, corrente de 25 mA e potência de 37,5 kW (FIG. 4.8).

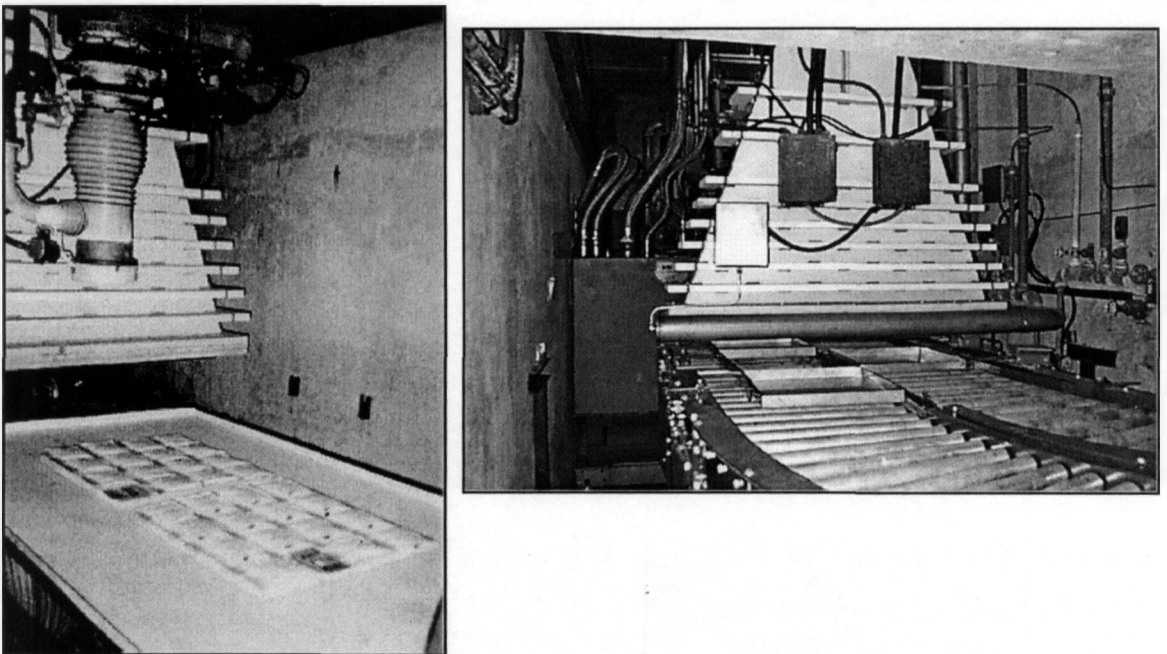


FIGURA 4.8- Acelerador de elétrons industrial utilizado para irradiar as amostras.

As amostras foram colocadas em porta-amostra de aço com capacidade para 16 amostras na forma de discos. Durante a irradiação o porta amostra é posicionado sob o feixe de elétrons que tem formato de leque com extensão longitudinal de 100 cm e largura de maior intensidade do feixe de 25 mm. Foram realizadas irradiações ao ar com doses de 1; 7 e 14 MGy com taxa de dose fixada em 2,8 kGy/s. Estas doses foram definidas com base em estudos realizados em fibras de policarbossilanos reticulados por feixe de elétrons [61,64].

Os códigos das amostras irradiadas em cada dose estão listados na TAB. 4.4. Foi adotada a mesma nomenclatura das amostras analisadas anteriormente. Foram irradiadas pastilhas sem carga 10M e M-P. Foi preparada uma composição com 70% em vol. de PMS e relação de Si:Al de 1:1 adotada nomenclatura de 7M (Si/Al).

TABELA 4.4- Código das amostras irradiadas em diferentes doses:

<i>Formato</i>	<i>código</i>	<i>Dose de radiação (MGy)</i>	
Pastilhas	6M (Si/Al)	1, 7 e 14	
	Com cat.	M-P (Si/Al)	1 e 7
		10 M	14
		M - P	
	Sem cat.	10 M	1 e 7
		7M (Si/Al)	
	6M (Si/Al)		
Substratos	6M (Si /3Al)	14	
	2M-P (Si/Al)		
	4M (Si/3Al)		

As amostras irradiadas foram pirolisadas em atmosfera de N₂ com pré- pirólise a 500°C/4h e temperatura final de 1500°C com patamar de 30 min. e 2 h, taxa de aquecimento de 2-3 °C/min e resfriamento de 20 °C/min. As amostras sem adição de catalisador também foram submetidas a pirólise em atmosfera de argônio a 1500°C/2h.

4.2.3.2- Obtenção das espumas

Após análise das amostras sem adição de catalisador irradiadas a 1 e 7 MGy (espumas), foi realizado um estudo para determinar a dose otimizada, para uma maior porcentagem de reticulação e maior rendimento cerâmico após pirólise.

A amostra com 100% de PMS (10M) foi submetida a doses de radiação variando de 1 a 9 MGy. As espumas formadas foram caracterizadas quanto a estrutura, porcentagem de reticulação e comportamento de perda de massa durante a pirólise. A dose definida nesta etapa foi utilizada em todas as demais amostras com carga de Si e Al.

As pastilhas prensadas foram submetidas à radiação, tornando-se espumas de polissiloxano com carga ativa, que foram convertidas a espuma cerâmica pelo processo de pirólise. Foram realizadas pirólises em tubo de alumina com fluxo de nitrogênio industrial (99,9%) e temperatura de patamar de 1200°C, 1400°C e 1500°C, por 1 hora. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min e de resfriamento de 10 °C/min.

Foram preparadas espumas com porcentagem de polissiloxano variando de 60 a 100 % em volume e a concentração de Si e Al fixada numa razão de 1:1. Para a concentração de 80% em volume de PMS, além da razão 1:1 de Si e Al, foram preparadas espumas com a carga de 20% de Si, 15% de Si e 5% de Al; 5% de Si e 15% de Al e 20 % de Al, em volume. A composição e o código destas amostras estão apresentados na TAB. 4.5.

TABELA 4.5- Composições e códigos das espumas obtidas das amostras irradiadas:

	Código <i>Espumas</i>	Polissiloxano (PMS) (% volume)	Carga Ativa (% volume)	
			Si	Al
	10M	100	--	--
Si/Al 1:1	9M(Si/Al)	90	5	5
	8M(Si/Al)	80	10	10
	6M(Si/Al)	60	20	20
80% PMS	8M-Si	80	20	--
	8M (3Si/Al)	80	15	5
	8M(Si/3Al)	80	5	15
	8M- Al	80	--	20

4.3 Técnicas de análise e caracterização utilizadas

Neste item são descritas as técnicas que foram utilizadas na:

- Análise do processo de pirólise;
- Análise das fases formadas e análise microestrutural;
- Caracterização das peças cerâmicas após pirólise;
- Propriedades mecânicas e propriedades térmicas;
- Análise do efeito da radiação ionizante no polissiloxano;

Na TAB. 4.6 estão listadas as técnicas utilizadas e em que tipos de amostra foram realizados. As técnicas estão subdivididas de acordo com a sua finalidade na caracterização.

Os equipamentos utilizados, modelos e condições operacionais das técnicas utilizadas são relatados nos itens a seguir.

4.3.1 Análise do processo de pirólise

Para avaliar os fenômenos que ocorrem durante o processo de pirólise foram realizadas análises térmicas, termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), até a temperatura máxima de 1000°C, em atmosfera dinâmica de ar sintético e nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As análises termogravimétricas foram realizadas em termobalança, modelos: TGA-50 Shimadzu e Perkin Elmer TGA-7. Para as espumas 10M, 8M(Si/3Al) e 8M(3Si/Al) foram realizadas análises simultâneas de TGA, DTA em equipamento Netzsch STA 409.

A variação de massa total também foi determinada utilizando os valores da massa inicial e massa após pirólises acima de 1400°C. Estes resultados foram comparados com os valores obtidos pelas análises de TG.

TABELA 4.6 – Técnicas de caracterização utilizadas em cada tipo de amostra e a finalidade da sua utilização.

Finalidade	Técnicas de Caracterização	Pastilha	Substrato	Espuma
Análise do processo de pirólise	TG (ar sintético)	X		X
	TG (nitrogênio)	X	X	X
	DTA (nitrogênio)			X
	% de Carbono (LECO)			X
Análise das fases formadas e da microestrutura	DRX	X	X	X
	Microscopia Óptica (MO)	X		
	MEV-superfície polida	X	X	
	EDS	X		
	MET		X	X
Caracterização geral nas peças após pirólise	Massa Específica Aparente (g/cm^3)	X	X	X
	Porosidade (%)	X	X	X
	Varição de Massa (%)	X	X	X
	Varição Dimensional (%)	X	X	X
	Porosimetria de Hg		X	X
	MEV-superfície de fratura	X	X	X
Propriedades Mecânicas	Resistência a Compressão			X
	Microdureza Vickers	X		
Propriedades Térmicas	Coeficiente de Expansão Térmica		X	
	Difusividade Térmica		X	
	Capacidade Térmica		X	
Análise do efeito da radiação ionizante	% de Reticulação por Extrator Soxlet (solvente:tolueno)			X
	Infravermelho (FTIR)			X
	TG (ar sintético)			X

Para as amostras na forma de espuma (10M e do grupo 8M) pirolisadas a 1500°C/1h foi determinado o teor de carbono. Foi utilizada a técnica analítica de fusão em atmosfera de oxigênio com detecção do teor de carbono via radiação infravermelho. O equipamento utilizado foi um analisador de carbono “Leco CSC244”.

4.3.2 Análise das fases formadas e caracterização microestrutural

Para estudo das fases formadas durante a pirólise, nos diversos sistemas de carga (Si/SiC, Si/Al₂O₃, Si/Al) e polissiloxanos (PMS/PPS), foram realizadas análises por difração de raios-X (DRX), microscopias óptica (MO) e eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET).

Difração de Raios X (DRX): para identificação das fases cristalinas presentes. Foram utilizados três equipamentos: Rigaku Demax 2000; Bruker-AXS D8 Advance; Phillips PW 18/30, com radiação monocromática CuK_α, 2 θ na faixa de 5 a 80 °, passo de 0,02° e tempo de 1s por passo. Foram analisadas amostras pirolisadas em diferentes temperaturas, sendo trituradas para a análise.

Microscopia óptica (MO)

Com o objetivo de se verificar a distribuição da carga metálica na matriz de polissiloxano, foi utilizada microscopia óptica (MO), sendo utilizado microscópio “Leica modelo- DMRXP”.

Como as cargas metálicas de Si e Al apresentam bom contraste em MO, devido a grande diferença na reflexão da luz em relação à matriz polimérica, a observação da microestrutura por esta técnica mostrou-se simples e rápida. A amostra necessita apenas ter a superfície polida, sem a presença de riscos e arrancamentos. Foram observadas por esta técnica as amostras na forma de pastilhas de composição 6M(Si/Al), 6M(Si/3Al) e 6M(Si/AlO) sem pirólise e pirolisadas em diferentes tratamentos térmicos, polidas com pasta de diamante até 1 μm na face cortada da amostra.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS)

A análise da microestrutura dos materiais foi feita por meio da observação das superfícies polidas e de fratura em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelos: Philips-XL30; Zeiss-DSM 950; LEO-435Pi. Observou-se por esta técnica a distribuição de fases utilizando elétrons retroespalhados, porosidade e morfologia; por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi realizada análise semiquantitativa localizada.

Para preparação da superfície polida das amostras (pastilhas e substratos) foi realizado corte, embutimento, desbaste em carbetto de silício, polimento com suspensões de diamante de granulometria 15, 6 e 1 μm, colagem em porta-amostra e recobrimento com fina camada de ouro ou carbono. Para a observação da fratura, as amostras foram coladas em porta-amostra metálico e recobertas com ouro por *sputtering*.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para análise da microestrutura dos compostos multifásicos cerâmicos obtidos após pirólise. Observou-se a

morfologia das amostras e pode se identificar várias estruturas do material por difração eletrônica de área selecionada (DAS). Foi utilizado para estas análises microscópio da marca "JEOL modelo JEM 200C".

As amostras foram preparadas seguindo técnicas convencionais para obtenção de amostras para MET:

- ✓ pó disperso sobre tela de cobre:

A amostra foi triturada e preparou-se uma dispersão bem diluída em meio aquoso, que foi depositada sobre a tela de cobre recoberta por película de parlódio. Este material foi seco em temperatura ambiente e então recoberto com carbono.

- ✓ amostra afinada por canhão de íons:

As amostras foram cortadas em fatias de aproximadamente 200 μm de espessura com disco adiamantado; pequenos discos de 3mm de diâmetro foram obtidos com cortador abrasivo (cortadora abrasiva-South Bay Technology Inc. modelo 360). Os discos foram afinados no equipamento "dimpler" (Dimpler South Bay Technology Inc., modelo 515) até aproximadamente a espessura de 30 μm no centro do disco. As amostras foram desbastadas com feixe de íons (Ion Beam Thinning, Edwards, IBT 200) (feixe iônico: Ar/6kV) até formar um pequeno orifício na região central, cuja borda tivesse uma espessura transparente ao feixe de elétrons (aproximadamente três mil angstroms). As amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono para as observações ao MET.

A identificação da estrutura cristalina e orientação cristalográfica das fases presentes foi realizada com o auxílio dos programas DIFPAT e RINGPAT. Estes programas foram desenvolvidos por Graham Carpenter e Laris Benkins no "Metalurgical Laboratory-CANMET" (Ottawa-Canada). O DIFPAT determina a direção do eixo zonal e indexa os pontos do padrão de difração de regiões monocristalinas, a partir de informações fornecidas sobre a estrutura cristalina do material (parâmetros de rede e tipo da estrutura), comparando com os dados experimentais (distâncias entre os pontos do padrão de difração em relação ao feixe transmitido e dos ângulos formados entre os pontos). O RINGPAT compara as informações fornecidas da estrutura cristalina do material com os diâmetros medidos dos padrões de difração eletrônica de regiões policristalinas.

Foram observadas as seguintes amostras:

- ✓ Substratos:

amostra triturada:

- 1- 6M(Si/Al) - pirolisada a 1500°C/2h

amostras preparadas por afinamento em canhão de íons:

- 1- 2M-P(Si/Al)- pirolisada a 1500°C/2h
- 2- 6M (Si/3Al)- pirolisada a 1500°C/2h
- 3- 6M (Si/AlO)- pirolisada a 1400°C/2h

✓ Espumas- amostra triturada:

1- 10 M pirolisada a 1500°C/1h

2 - 8M(Si/Al) pirolisada a 1500°C/1h

4.3.3 Caracterização geral após pirólise

Foi determinada a massa específica aparente, porcentagem de porosidade aberta e porcentagem de variação de massa e dimensão linear das amostras processadas nos três formatos (pastilhas, substratos e espumas) após pirólise.

A massa específica aparente das amostras a verde (não pirolisadas) e das espumas foi determinada pelo método geométrico de obtenção do volume da amostra. Para as amostras pirolisadas (pastilhas e substratos), a massa específica aparente foi determinada pelo método do empuxo (Arquimedes), utilizando água como meio líquido.

Foi realizada análise da superfície de fratura das amostras no formato de pastilhas, substratos e espumas por MEV para observação da morfologia e porosidade das amostras.

Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosidade aberta dos substratos com carga de Si e Al e as espumas 10M e 7M(Si/Al) foi determinada pela técnica de intrusão de mercúrio, em um porosímetro de mercúrio (modelo: Auto Pore III-Micromeritics) com pressão de intrusão máxima de 414 MPa.

4.3.4 Propriedades mecânicas

A caracterização dos materiais quanto à dureza (pastilhas) e resistência à compressão (espumas) foi necessária para avaliar o comportamento mecânico dos materiais cerâmicos multifásicos obtidos após pirólise.

Microdureza Vickers

Foi medida a microdureza das amostras na forma de pastilha de composição 6M(Si/Al) e 6M(Si/AlO), utilizando-se o método da impressão Vickers. O equipamento utilizado foi o micro-durômetro da marca "Futuretech molelo-FM". As amostras foram cortadas longitudinalmente, de modo que as impressões Vickers fossem feitas na região interna das amostras, embutidas em baquelite e polidas em pasta de diamante 15, 6 e 1 μm sucessivamente. As diagonais das impressões produzidas pelo ensaio foram medidas em microscópio óptico acoplado ao equipamento

Foi aplicada carga de 4,9 N com tempo de aplicação de 15 segundos. Foram realizadas dez impressões Vickers para cada amostra. Os valores de micro-dureza Vickers em GPa foram calculados de acordo com a Eq. (4.3) [197]:

$$H_V = \frac{1,8544 \times P}{d^2} \quad (4.3)$$

onde : H_V = microdureza Vickers (GPa); d = comprimento da diagonal da impressão Vickers (μm); P = carga aplicada (N).

Resistência à compressão

A resistência à compressão das espumas 10M, após irradiação e pirolisadas a 1200°C/1h e 1500°C/1h, foi medida por teste de compressão, utilizando equipamento da marca “Instron Universal modelo-4301”. Foi utilizado cabeçote de aço inox e velocidade de aplicação da carga de 0,5 mm/min. As espumas foram cortadas nas dimensões de 6 x 6 x 12 mm. Testou-se um número mínimo de 5 amostras para cada grupo de espumas e utilizou-se nos cálculos o valor de carga máxima medido em cada ensaio.

4.3.5 Propriedades térmicas

Propriedades físicas de materiais diretamente relacionadas com as mudanças de temperatura são chamadas de propriedades térmicas. 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.

Coeficiente 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 Eq. (4.4):

$$\alpha_m = \frac{L_2 - L_1}{L_1(T_2 - T_1)} \quad (4.4)$$

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 (α) 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); 4M(Si/3Al); 2M-P(Si/Al). Além destas três amostras, foi medido o α de um substrato comercial de alumina de espessura de 800 μm . 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.

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 Eq. (4.5):

$$k = \frac{K}{\rho \cdot c_p} \quad (4.5)$$

onde: k = difusividade térmica (cm^2/s); K = condutividade térmica (W/m K); ρ = massa específica aparente (g/cm^3); C_p = capacidade térmica (J/gK).

Existem três mecanismos de condução de calor em sólidos. Estes podem coexistir, mas dependendo do tipo de material e da temperatura, um dos mecanismos predomina:

- Condução por elétrons: predominante nos metais;
- Condução por fônons: predominante em materiais dielétricos;
- Condução por fótons: importante nos sólidos dielétricos à medida que a temperatura aumenta;

Os fônons são os principais responsáveis pela condução de calor nos materiais cerâmicos e por serem facilmente espalhados por defeitos cristalinos, não são tão eficientes no transporte de calor como os elétrons livres. Por este motivo, os materiais cerâmicos são geralmente menos condutores de calor que os metais [198].

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 Eq.(4.6):

$$k = \frac{0,1388.l^2}{t_{0,5}} \quad (4.6)$$

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.

Foram analisados os seguintes substratos pirolisados a 1400°C/2h: 4M(Si/Al), 4M(Si/3Al), 4M(Si/AlO), M-P(Si/AlO) e 4M(Si/SiC). 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 Eq.(4.7):

$$C_p(T) = \frac{HF_{amostra} - HF_{branco}}{HF_{ref} - HF_{branco}} \cdot \frac{M_{ref}}{M_{amostra}} \cdot C_{p_{ref}}(T) \quad (4.7)$$

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, λ . 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 (Eq. 4.8):

$$K = \rho \cdot K \cdot Cp \quad (4.8)$$

4.3.6 Análise do efeito da radiação ionizante

FTIR

Para análise da estrutura molecular dos polissiloxanos não reticulados e após reticulação foi utilizada espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos utilizando-se espectrômetro da marca “Nicolet Nexus”, operando no modo de transmissão entre 4000 e 400 cm^{-1} . Para as amostras sólidas utilizou-se a técnica convencional de pastilhas de KBr e para o polímero PPS (líquido) utilizou-se técnica de transmissão, com a amostra na forma de filme entre janelas de KBr.

Fração gel

A extração da fração solúvel das amostras irradiadas permitiu determinar a fração do polímero que sofreu reticulação. Para a realização destes ensaios, foi utilizado extrator Soxhlet de 150ml de capacidade. A extração foi mantida por 24 horas, utilizando-se tolueno de grau analítico como solvente, as amostras foram pesadas antes e após extração. Foi utilizada amostra não irradiada como controle do ensaio. Os resultados correspondem a média de cinco amostras irradiadas nas doses de 1 a 9 MGy.

TGA

A avaliação da perda de massa e determinação do rendimento cerâmico em função da dose de radiação foi realizada por análise termogravimétrica (TG) até a temperatura de 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera dinâmica de ar sintético e fluxo de 50ml/min (Shimadzu TGA-50 e Perkin Elmer TGA-7).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas nas três técnicas de processamento (prensagem, *tape casting* e expansão por radiação ionizante) subdividem em dois grupos:

- ✓ fase polimérica: dois tipos de polissiloxanos (PMS e PPS);
- ✓ cargas: ativa (Si e Al) e carga inerte (Al_2O_3 e o SiC).

Os materiais na forma de pó (cargas e a resina PMS) foram analisados quanto à distribuição do tamanho de partículas pelo método de espalhamento de laser (FIG.5.1 e FIG.5.2). Na TAB.5.1 estão listados os valores de diâmetro médio equivalente dos diferentes pós obtidos das curvas de distribuição de tamanho de partícula.

A caracterização e controle da morfologia dos pós da carga ativa são aspectos fundamentais no processo AFCOP, devido à cinética das reações que ocorrem durante a pirólise ser influenciada pelo tamanho das partículas e da área de superfície destes materiais. Normalmente, os materiais que constituem a carga ativa apresentam diâmetro médio na faixa de 1 a 10 μm [29,30]. O pó de Si utilizado neste trabalho se encontra dentro desta faixa (TAB.5.1), apesar do diâmetro médio do pó utilizado na obtenção dos substratos ser quase três vezes menor ao utilizado na obtenção das pastilhas e espumas. Por outro lado, a distribuição de tamanho de partícula do pó de Al apresenta-se numa faixa mais larga do que a do Si, devido à dificuldade em se obter pós de Al muito finos.

Na FIG.5.3 são mostradas as micrografias de MEV dos pós de Si, de Al e da mistura destas cargas com o pó de PMS (pó da amostra 6M(Si/Al)). Pode-se observar a morfologia e o tamanho de partículas diferenciado da fase metálica, com partículas maiores do Al e menores do Si. Esta observação está de acordo com o resultado da distribuição granulométrica determinada pela técnica de espalhamento de laser (FIG.5.1).

Para caracterização dos precursores poliméricos foram realizadas análises de termogravimetria (TG) em fluxo de N_2 e ar sintético, para acompanhar a perda de massa em função da temperatura e o efeito da atmosfera inerte nesta perda. A atmosfera em que é feita a análise interfere no mecanismo de degradação do polímero [199].

As curvas de perda de massa em ar sintético dos polissiloxanos (PMS e PPS) são mostradas na FIG.5.4. Há uma grande diferença no comportamento de perda de massa destes dois polissiloxanos. Embora possuam a mesma formação na cadeia polimérica (-Si-O-Si-), há várias diferenças entres estes polissiloxanos, sobretudo na composição dos grupos funcionais, que levam estes precursores a apresentarem características bem distintas.

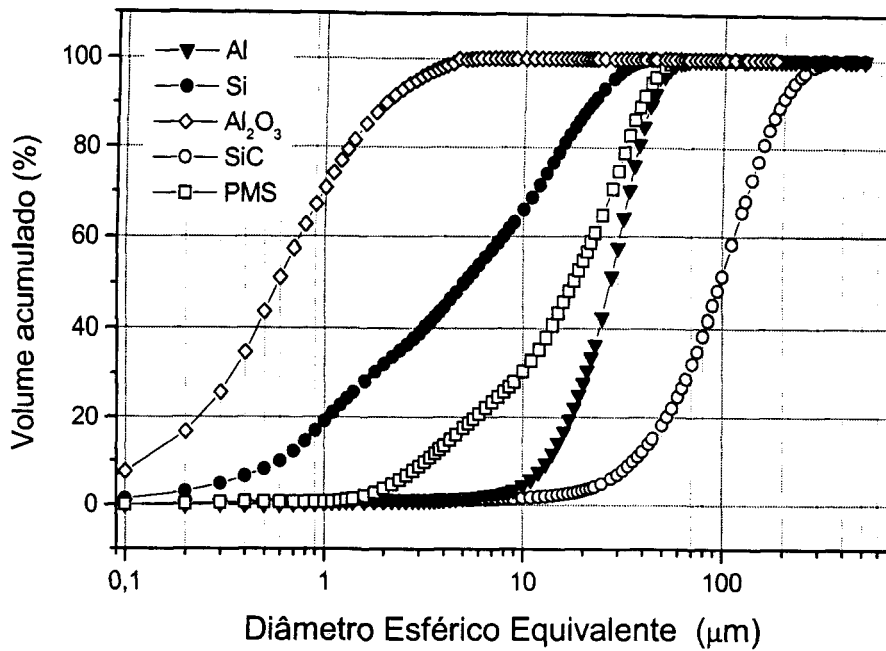


FIGURA 5.1- Curvas de distribuição de tamanho de partícula determinadas pela técnica de espalhamento de laser para os materiais utilizados na preparação das amostras na forma de pastilha e espuma: Al; Si; Al₂O₃; SiC e PMS.

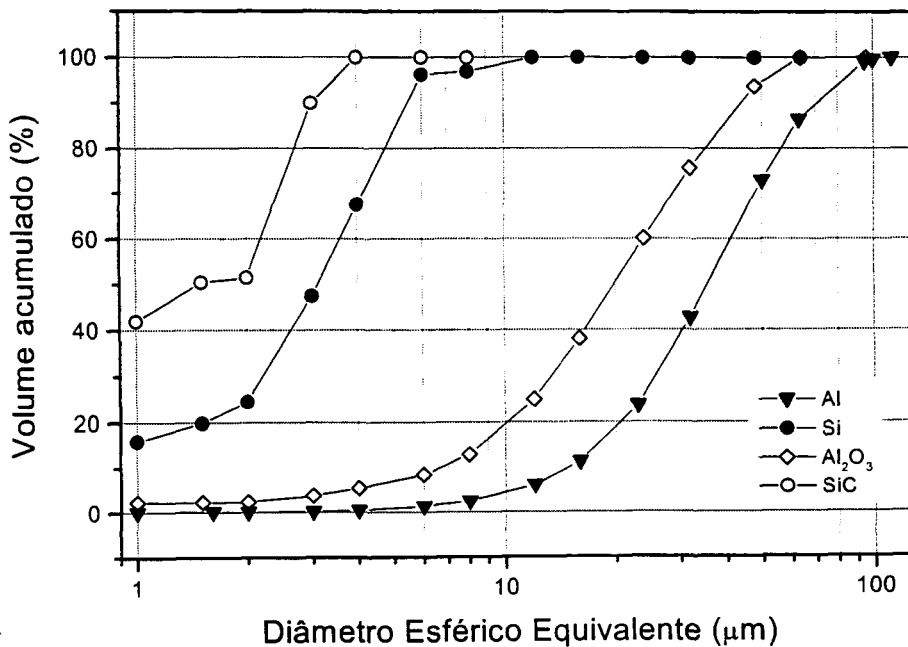
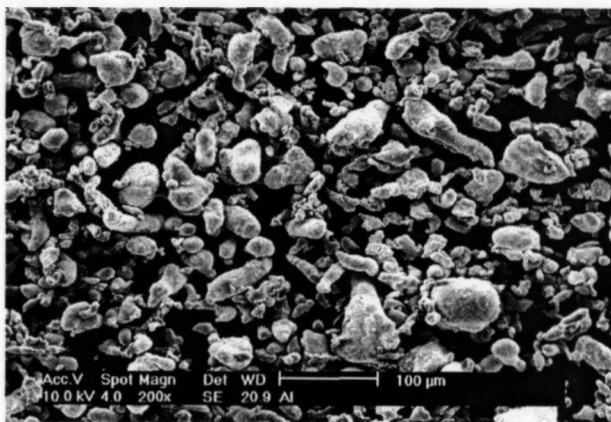


FIGURA 5.2- Curvas de distribuição de tamanho de partícula determinadas pela técnica de espalhamento de laser para os materiais utilizados na preparação das amostras na forma de substrato: Al; Si; Al₂O₃-tabular; SiC.

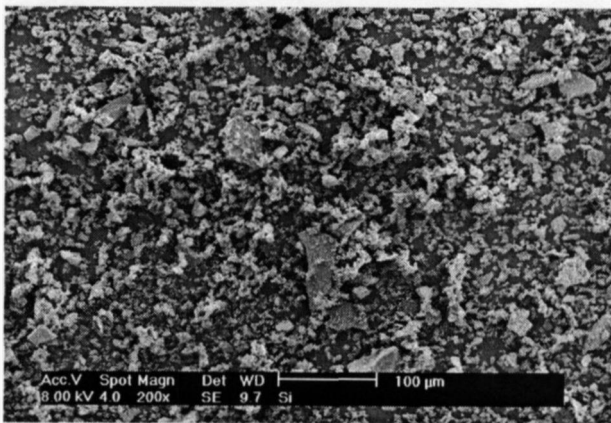
TABELA 5.1-Valores de diâmetro médio equivalente dos pós utilizados como carga ativa, carga inerte e do PMS, obtidos das curvas de distribuições de tamanho de partículas.

<i>Material</i>		<i>Diâmetro Esférico Equivalente (μm)</i>	
		<i>Pastilhas/Espumas</i>	<i>Substratos</i>
<i>Polímero</i>	<i>PMS</i>		19,7
<i>Carga ativa</i>	<i>Silício</i>	8,8	3,1
	<i>Alumínio</i>	27,9	39,0
<i>Carga inerte</i>	<i>Carbeto de Silício</i>	107,8	1,5
	<i>Alumina</i>	0,9	20,3

Alumínio



Silício



Mistura com PMS

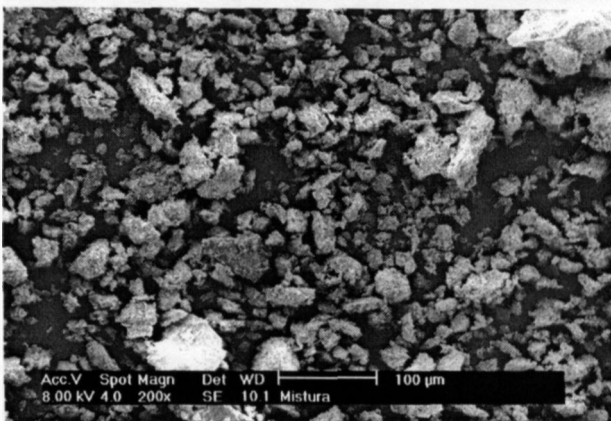


FIGURA 5.3- Micrografias de MEV dos pós utilizados na preparação das pastilhas e espumas: (a) pó de Al; (b) pó de Si; (c) pó da mistura de PMS e carga de Si e Al.

A massa remanescente após 900°C para o PMS está em torno de 80% e para o PPS este valor é bem inferior, em torno de 35%. Esta perda de massa é decorrente da porcentagem de orgânicos presentes na estrutura dos polímeros, bem como do comportamento das funções destes substituintes frente à oxidação.

Como os processos de pirólise desenvolvidos neste trabalho foram realizados, na sua maioria em atmosfera de N₂, análises de TG foram realizadas em atmosfera dinâmica de N₂ nos dois polissiloxanos. Na FIG.5.5 são mostrados gráficos de TG dos polissilsesquioxanos (PMS e PPS), realizadas sob atmosfera de ar sintético e de N₂, e a curva derivada correspondente a cada gráfico. Com a derivada da curva pode-se determinar as faixas de temperaturas em que ocorrem as maiores taxas de perda de massa e associá-las aos fenômenos mais prováveis.

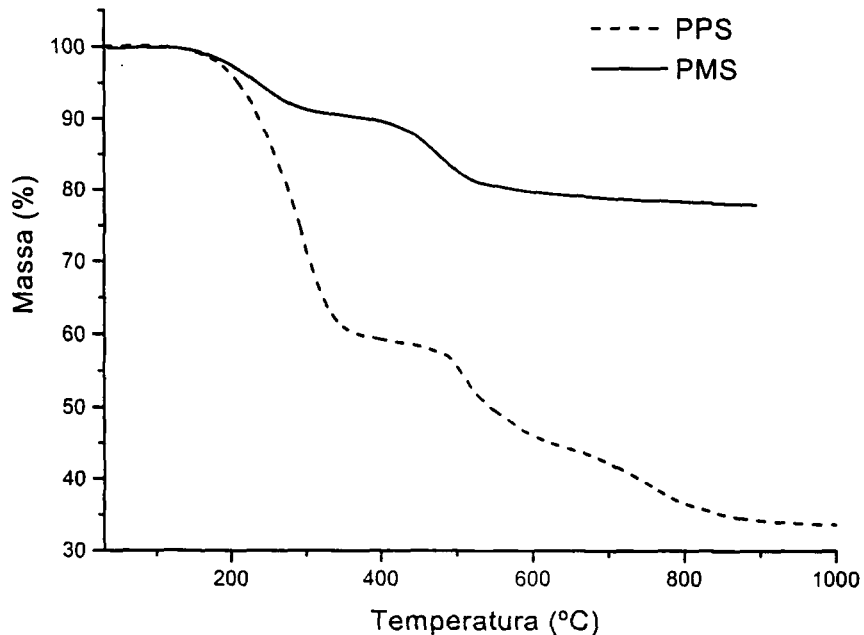


FIGURA 5.4- Curvas de TG do PMS e PPS em atmosfera de ar sintético (taxa de aquec. 10°C/min e Temp. máxima de 1000°C).

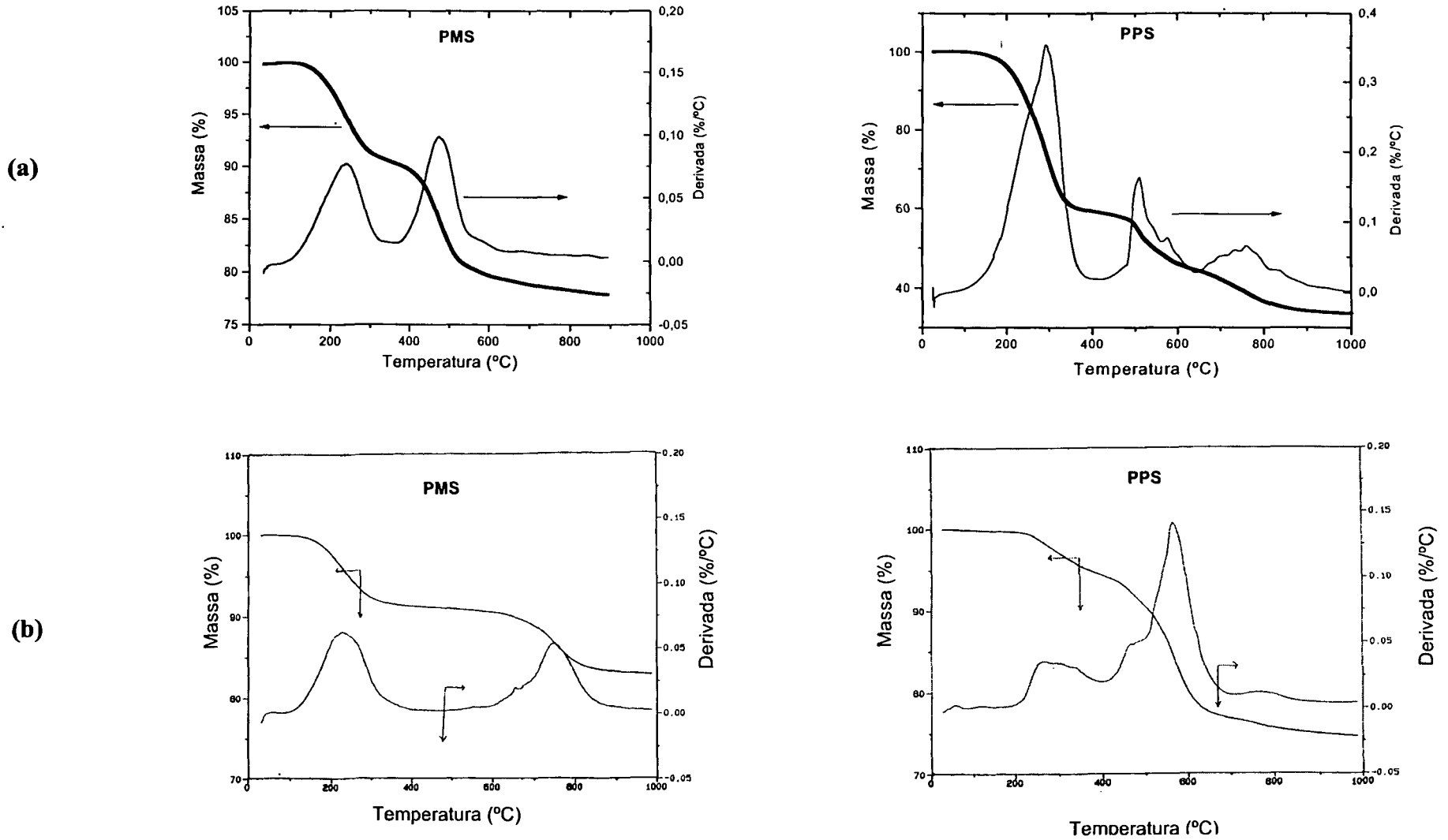


FIGURA 5.5- Curvas de TG e curva derivada correspondente dos polissiloxanos, PMS e PPS (taxa de aquec.- $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$): (a) atmosfera dinâmica de ar sintético; (b) atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Para o PMS, existem duas etapas críticas, com altas taxas de perda de massa, nas duas atmosferas de análise (ar sintético e N₂). A primeira etapa ocorre na faixa de temperatura de 150 a 300°C, sendo praticamente a mesma nas duas condições de análise. Ao término desta etapa a massa remanescente é de ≈ 90%. Nesta temperatura a perda de massa, em torno 10%, está relacionada provavelmente a perda de água e etanol como produtos de reticulação e independe da atmosfera utilizada.

A segunda etapa de perda de massa do PMS ocorre em intervalos diferentes de temperaturas de acordo com a atmosfera de análise. Na análise em ar sintético esta segunda etapa ocorre em temperaturas de 380 a 540°C e em atmosfera de N₂, em temperaturas mais elevadas, de 600 a 800°C. A perda de massa em atmosfera de ar sintético é maior que em N₂, 23,5% e 15%, respectivamente. Segundo a literatura [91,92], esta perda de massa em atmosfera inerte (nitrogênio) está relacionada com a perda de metano e hidrogênio resultante da degradação do polímero, quebra de ligações e conseqüente mineralização do material.

O PPS também apresenta acentuada perda de massa na faixa de temperatura de 150 a 200°C. Esta perda está em torno de 40 % na atmosfera de ar sintético, porém em atmosfera de N₂ esta perda é inferior a 10% (FIG.5.5). O segundo máximo que aparece no gráfico da derivada ocorre na mesma faixa de temperatura nas duas condições de análise (300 a 600°C), porém desta vez com maior perda de massa para a análise realizada em N₂. Nesta faixa de temperatura são quebradas ligações com anéis aromáticos Si-(C₆H₅) e liberação de C₆H₆ [91,93-95]. O terceiro máximo também ocorre na mesma faixa de temperatura para ambas atmosferas e está associado à liberação de CH₄ e H₂ com a mineralização do material. Ao final da análise, a perda de massa total realizada em N₂ é bem inferior a perda de massa em atmosfera de ar sintético, passando de ≈ 63% para 26% em N₂.

Para a análise da estrutura destes materiais foram realizadas análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Na TAB.5.2 são fornecidos os números de onda para vibrações de interesse para análise de FTIR de polissiloxanos [199-203].

Os espectros de FTIR dos polissiloxanos PMS e PPS são mostrados na FIG.5.6. É mostrada a banda característica de estiramento da ligação C-H entre 3100 e 2700 cm⁻¹. As bandas em 3050 e 3067 cm⁻¹ representam o estiramento C-H no grupo fenílico (PPS) e as bandas de estiramento assimétrico e simétrico característica de C-H no grupo metílico é observada em 2956 e 2912 cm⁻¹. Existem bandas adicionais em 1406 e 1275 cm⁻¹, características dos modos de deformação do CH₃ e do CH₃ ligado ao silício, respectivamente. Três bandas menores no espectro do PPS a 1949, 1887 e 1815 cm⁻¹ são atribuídas a vibração Si-C₆H₅. Duas bandas características a 1589 e 2081 cm⁻¹ referem-se a vibração do grupo vinílico e ligação Si-H, e estão presentes claramente no espectro do PPS. Os espectros apresentam a banda Si-O-Si com estiramento de 1200 a 1000 cm⁻¹ [199-203].

TABELA 5.2- Números de onda característicos de absorções do espectro de FTIR polissiloxanos em geral [199-203].

Grupo	Atribuição	Bandas (cm ⁻¹)
O-H	estiramento	3700 - 3200
O-H	devido a H ₂ O (H ligado)	3550 - 3200
C-H	estiramento- fenil	3061
C-H (CH ₃)	estiramento assimétrico	2960
C-H (CH ₃)	estiramento simétrico	2910
Si-H	estiramento	2250-2100
C=C	estiramento	1595
C=C	estiramento- fenil	1420
C-H (CH ₃)	deformação	1402
C-H Si-CH ₃	deformação	1280 - 1240
Si-O-Si	estiramento	1130 - 1000
Si-O-C	estiramento	1100 - 830
Si-CH ₃	ρ CH ₃ "rocking"	870 - 750
Si-C	estiramento	850 - 650

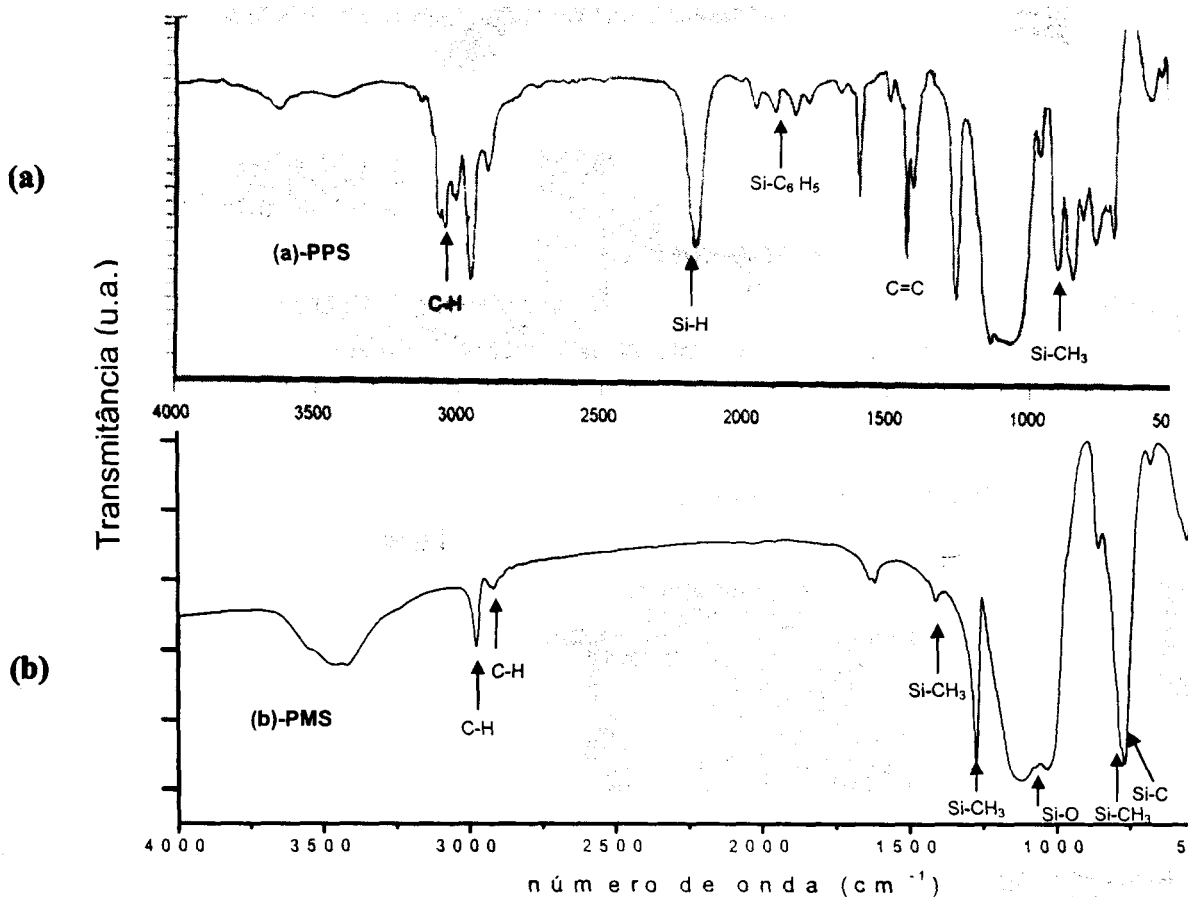


FIGURA 5.6- Espectros de FTIR dos polissiloxanos: (a) PPS e (b) PMS.

5.2 Análise do processo de pirólise

Neste capítulo são apresentados os resultados de análise térmica (TG) realizadas até a temperatura máxima de 1000°C e variação de massa total após pirólises em temperaturas acima de 1400°C. Foram analisadas amostras prensadas, substratos e espumas, avaliando-se as variações de massa em função das diferentes composições das amostras e tipo de processamento.

Amostras de polissiloxano sem adição de carga

As pastilhas 10M e M-P (FIG.5.7) apresentaram menor perda de massa relacionado ao efeito de condensação de finais de ramificações e de cadeias na faixa de temperatura de 200 a 300°C, quando comparados aos mesmos materiais sem sofrer reticulação (FIG.5.5). Há um aumento na massa remanescente final, passando de $\approx 77\%$ da resina na forma de pó, para 88% com o PMS já reticulado.

A maior taxa de perda de massa se dá na faixa de temperatura de 400 a 600°C ao ar, que corresponde a clivagem das ligações Si-(CH₃) e volatilização de CH₄. Para a pastilha com mistura de polímeros, PMS e PPS (FIG. 5.7b), há também a perda devido a clivagem das ligações Si-(C₆H₅) e liberação de C₆H₆ entre 400 e 600°C [10,91].

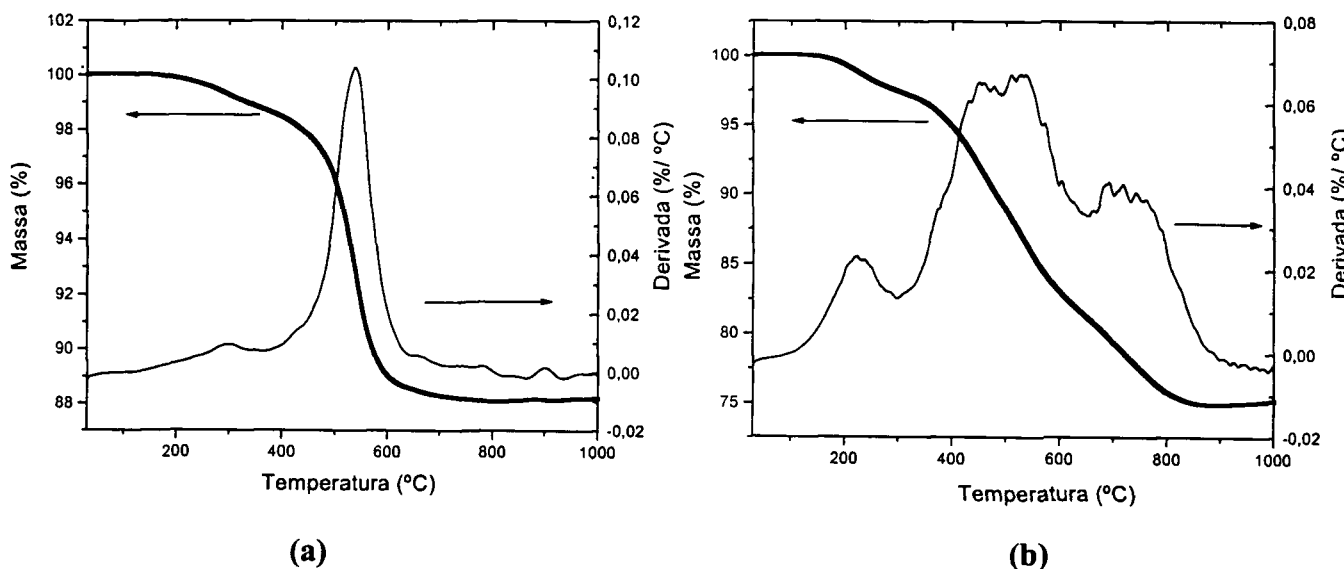


FIGURA 5.7-Curva de TG e curva derivada das amostras prensadas de polissiloxano: (a) 10M e (b) M-P (atmosfera de ar sintético; taxa de aquec. 10°C/min, e T_{max}=1000°C).

Amostras com adição de carga de Si/SiC

A análise termogravimétrica no substrato 4M(Si/SiC) registrou perda de massa de 5% ao final da análise a 1000°C em atmosfera de N₂ (FIG. 5.8). Observa-se na curva de derivada a presença de duas regiões que correspondem a perda de massa devido à degradação da fase polimérica, uma vez que a carga de Si permanece inerte até esta temperatura [107].

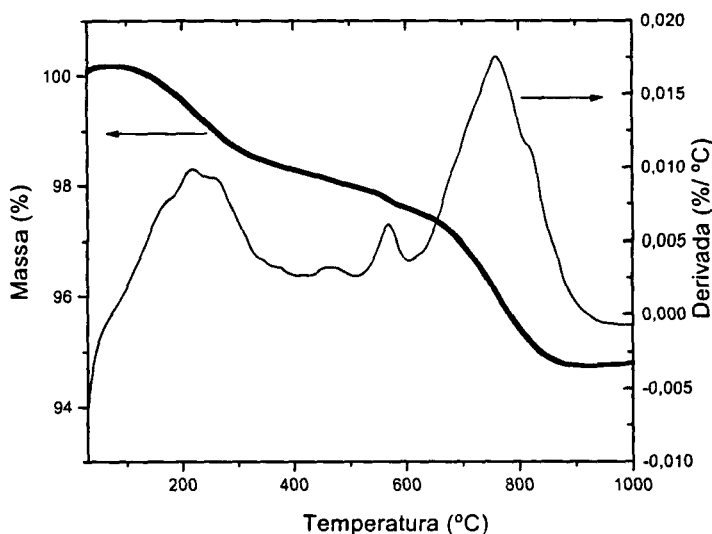


FIGURA 5.8-Curva de análise termogravimétrica e curva de derivada do substrato 4M(Si/SiC) (atmosfera de N₂ -taxa de aquecimento: 10°C/min).

A perda de massa final do substrato de mesma composição pirolisado a 1400°C/2h é de $6,1 \pm 0,4$ % (TAB.5.3), ou seja, acima de 1000°C ainda ocorre perda de massa. Com o aumento da temperatura ocorre, acima de 1200°C pode ocorrer perda de massa adicional em função da redução carbotérmica: $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ [29].

Na TAB. 5.3 são apresentados os valores de variação de massa dos demais substratos com carga de Si e SiC. Os valores ficaram bem próximos, independente da composição da carga utilizada e da concentração dos polissiloxanos.

TABELA 5.3- Variação de massa dos substratos com carga de Si/SiC pirolisados a 1400°C/2h em atmosfera de N₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).

Substrato	Variação de Massa (%) (valor negativo)
4M-SiC	$7,8 \pm 0,3$
4M-Si	$5,4 \pm 0,7$
4M(Si/3SiC)	$7,5 \pm 0,7$
M-P(Si/3SiC)	$5,5 \pm 0,3$
4M-(Si/SiC)	$6,1 \pm 0,4$

A perda de massa do substrato 4M-SiC ao final do tratamento térmico, $7,8 \pm 0,3$, corresponde teoricamente apenas a perda de massa do PMS, uma vez que não há carga reativa e o PMS não reage com atmosfera de N₂ [204]. Com a introdução de carga ativa os valores de perda de massa diminuíram, indicando que a carga de Si reage com parte dos produtos de decomposição do polímero e com a atmosfera de N₂.

Amostras com adição de carga de Si/ Al₂O₃

A curva de TG do substrato 4M(Si/AlO) (FIG. 5.9a) é bem semelhante a do substrato 4M(Si/SiC) (FIG.5.8), com dois máximos principais na curva de derivada. Observa-se perda de massa de 4% até a temperatura aproximada de 600°C, a partir da qual perde em torno de 2,5 % na faixa de 700 a 900°C. O mesmo comportamento de perda de massa para os substratos 4M(Si/SiC) e 4M(Si/AlO) indica que a influência das cargas não é muito significativa no processo de pirólise, até a temperatura analisada, tendo as variações de massa decorrentes apenas pelas reações relacionadas a degradação do poli(metilsilsesquioxano).

Na FIG.5.9b é mostrada a curva de TG em atmosfera de N₂ do substrato com mistura de polissiloxanos, M-P(Si/AlO). Pode-se notar a diferença de comportamento de perda de massa entre os dois substratos (FIG.5.9a e FIG. 5.9b) em função da composição da fase polimérica, que está relacionada com os constituintes voláteis liberados.

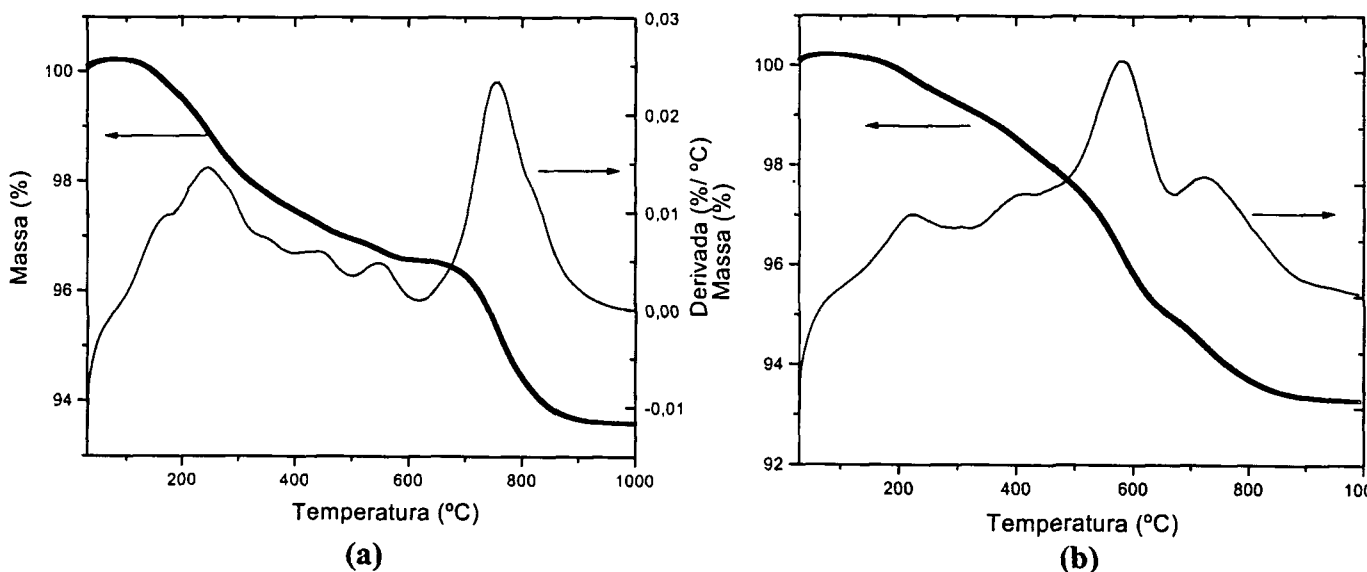


FIGURA 5.9-Curva de TG e curva derivada dos substratos: (a) 4M(Si/AlO); (b) M-P(Si/AlO) (atmosfera de N₂- taxa de aquecimento 10°C/min).

A perda de massa ao final da análise é de $\approx 6,2\%$ para o substrato 4M (Si/AlO) e $\approx 7,5\%$ para o substrato M-P(Si/AlO). A composição elementar da fase amorfa de SiOC formada durante a pirólise é diferente para os dois substratos, apresentando mais ou menos C e O na sua constituição, que influencia nas reações das etapas subseqüentes da pirólise [112,197].

Na TAB.5.4 são apresentados os valores de variação de massa dos demais substratos do sistema Si/Al₂O₃ pirolisados a 1400°C/2h. O substrato com carga de apenas Al₂O₃ é o que apresenta maior perda de massa, por ser uma carga praticamente inerte nesta faixa de temperatura. A introdução de Si levou a uma leve redução na perda de massa final. O substrato analisado por TG, 4M(Si/AlO), praticamente não apresenta alteração no valor de perda de massa com o aumento da temperatura, ao passo que o substrato M-P(Si/AlO), apresenta perda de massa inferior ao determinado a 1000°C por TG.

TABELA 5.4- Resultados de variação de massa dos substratos com carga de Si e Al₂O₃ pirolisados a 1400°C/2h em atmosfera de N₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).

Razão de Si:Al ₂ O ₃	Substrato	Varição de Massa (%) (valor negativo)
0:1	4M-AIO	7,9 ± 0,8
1:3	4M(Si/3AIO)	7,5 ± 0,4
	2M-P(Si/3AIO)	5,2 ± 0,3
1:1	4M(Si/AIO)	6,7 ± 0,4
	2M-P(Si/AIO)	6,9 ± 0,6
	M-P(Si/AIO)	3,5 ± 0,3
	M-2P(Si/AIO)	4,1 ± 0,2

Na FIG.5.10 é mostrada a curva de análise de TG da pastilha 6M(Si/AIO). Com praticamente a mesma composição do substrato 4M(Si/AIO), pode-se observar as diferenças no comportamento de perda de massa destas duas amostras em função do processamento das amostras. A perda de massa inicial na pastilha é bem inferior a do substrato (FIG.5.9). Nota-se que até a temperatura de 600°C a pastilha perde em torno de 1,5% de massa, ao passo que o substrato perde 4%. Esta diferença pode estar relacionada aos diferentes processos de reticulação e também a presença de MTES nos substratos. Entre 650 e 900°C ocorre uma segunda etapa de perda de massa, desta vez mais acentuada para amostra na forma de pastilha (~ 3%).

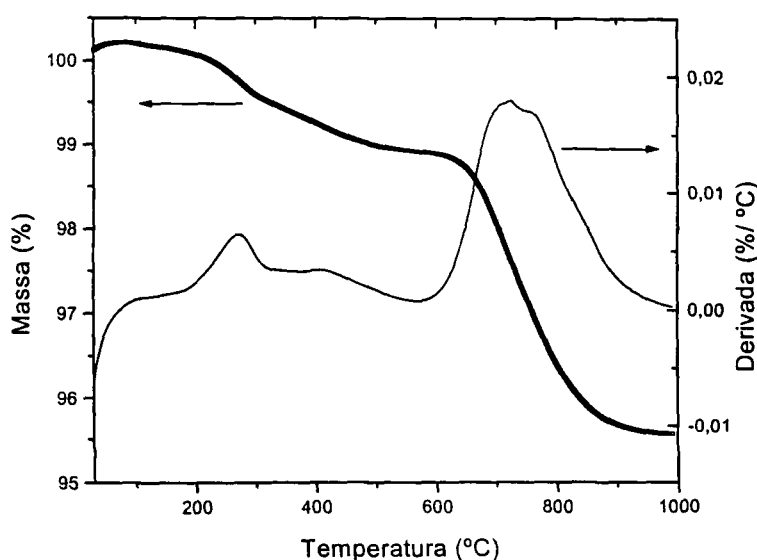


FIGURA 5.10- Curva de TG e curva derivada da pastilha 6M(Si/AIO) (atmosfera de N₂ taxa de aquec. 10°C/min, Tmax=1000°C).

Amostras com adição de carga de Si/Al

Neste sistema foram preparadas amostras utilizando as três técnicas de processamento, o que possibilitou a comparação das curvas de TG em função da preparação da amostra (FIG.5.11). O processo de conformação das amostras, que utiliza diferentes mecanismos de reticulação, afeta o processo de pirólise, apresentando perda de massa em função da temperatura de maneira diferenciada. Não somente o material reticulado apresenta mudanças de comportamento quanto a variação de massa, mas também como é realizada a reticulação.

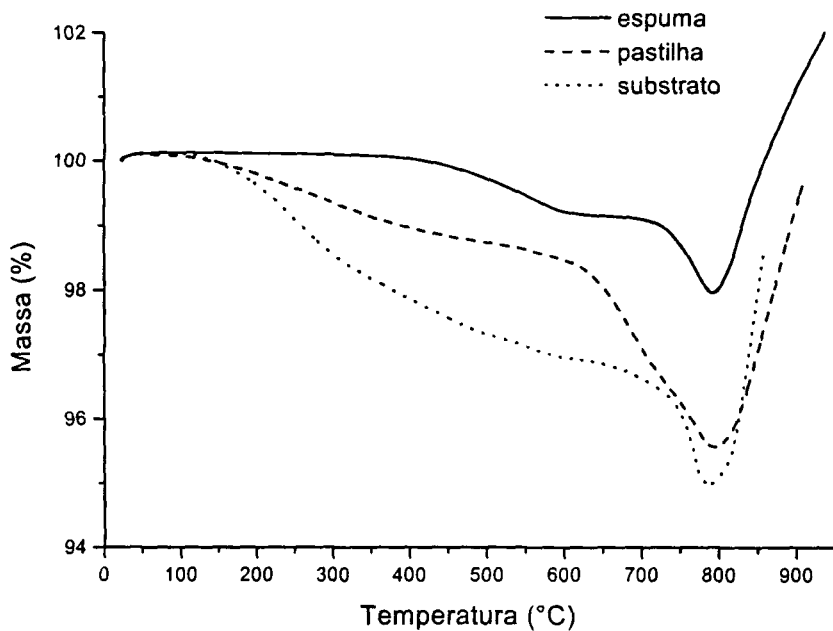


FIGURA 5.11- Curva de TG da amostra com carga de Si/Al em três formatos diferentes: pastilha, substrato e espuma (fluxo dinâmico de N_2 - taxa de aquecimento $10^\circ C/min$).

A análise termogravimétrica das amostras com carga de Si e Al permitiu avaliação do efeito da perda de massa em função da degradação da fase polimérica e a análise do aumento de massa em virtude das reações da carga ativa de Al com a atmosfera de N_2 .

Para a pastilha 6M(Si/Al) (FIG. 5.12a), a curva de massa remanescente em função da temperatura apresenta o menor valor de massa ($\approx 95,5\%$) na temperatura de $\approx 800^\circ C$, a partir da qual há um aumento acentuado. Esta curva é similar a da pastilha 6M(Si/AlO) (FIG.5.10), porém com os efeitos da presença da carga ativa de Al que reage com a atmosfera de N_2 , aumentando a massa da pastilha. O mesmo ocorre para a pastilha com misturas de polissiloxanos, M-P(Si/Al) (FIG. 5.12b) e para as amostras na forma de substrato e espuma de composição, 4M(Si/Al) e 6M(Si/Al), respectivamente (FIG.5.13a e FIG.5.13b).

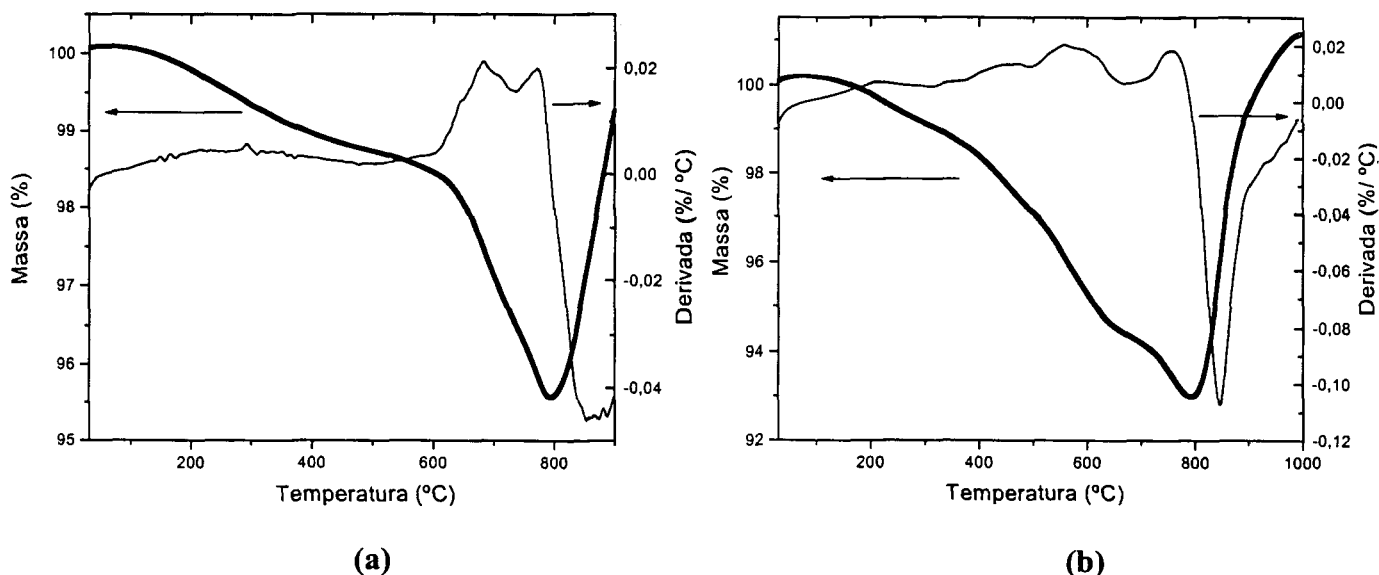


FIGURA 5.12- Curva de TG e curva derivada das pastilhas: (a) 6M(Si/Al); (b) M-P(Si/Al) (atmosfera dinâmica de N_2 - taxa de aquec.- $10^\circ C/min$, $T_{max}=1000^\circ C$).

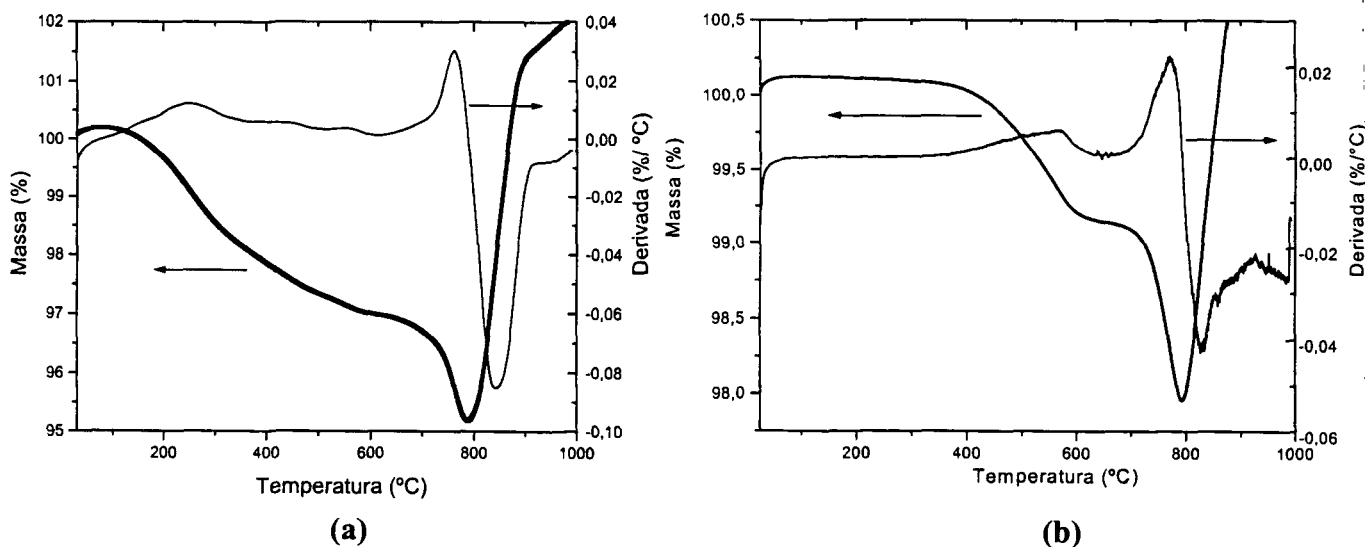


FIGURA 5.13- Curva de TG e curva derivada das amostras com carga de Si e Al: (a) substrato 4M(Si/Al); (b) espuma 6M(Si/Al), (atmosfera de N_2 - taxa de aquec. $10^\circ C/min$), $T_{max}=1000^\circ C$).

A variação de massa foi positiva ao término do tratamento a $1500^\circ C/2h$ (TAB. 5.5), apresentando em geral ganhos de massa superiores a 14%. Estes valores indicam que o ganho de massa em razão das reações com a atmosfera de N_2 superou a perda de massa causada pela degradação da fase polimérica. O ganho de massa dos substratos ficou bem próximo aos valores encontrados nas amostras prensadas, indicando que a maior perda de massa que ocorre nos substratos até $800^\circ C$ é compensada em temperaturas mais elevadas.

TABELA 5.5- Resultados de variação de massa das pastilhas e substratos pirolisadas a 1500 °C/2h em N₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).

<i>pastilha</i>		<i>substrato</i>	
<i>composição</i>	<i>Variação de Massa (%)</i> <i>(valor positivo)</i>	<i>composição</i>	<i>Variação de Massa (%)</i> <i>(valor positivo)</i>
6M (Si/3Al)	17,1 ± 0,9	4M (Si/3Al)	16,4 ± 0,7
M-P(Si/Al)	14,1 ± 0,8	2M-P(Si/Al)	14,6 ± 0,5
6M (Si/Al)	18,3 ± 0,4	4M (Si/Al)	15,5 ± 0,7

Para se avaliar a perda de massa em função da concentração da carga de Si e Al foram analisadas espumas com concentrações diferentes de carga em atmosfera dinâmica de ar sintético (FIG. 5.14).

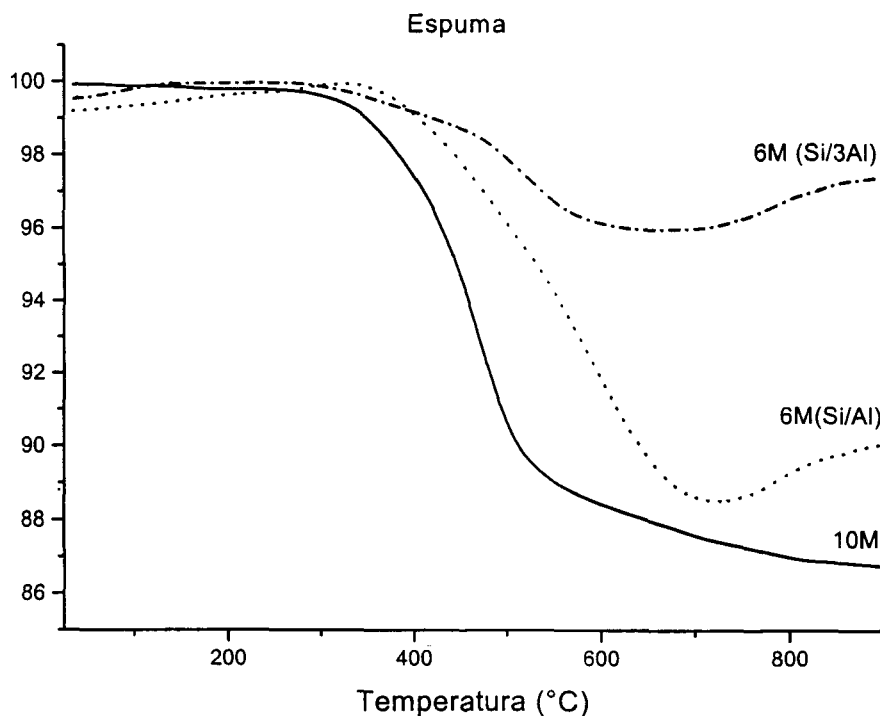


FIGURA 5.14- Curvas de TG das espumas: 10M, 6M(Si/Al) e 6M(Si/3Al) irradiadas com dose de 7MGy (atmosfera de ar sintético; taxa de aquecimento: 10°C/min).

A análise apresenta comportamento diferenciado de perda e ganho de massa para cada amostra. O rendimento cerâmico ao final da análise (900 °C) para a espuma 10M é \approx 86% e para a espuma 6M(Si/3Al) é de 97%.

As espumas com carga têm as curvas de perda de massa deslocadas para temperaturas mais altas em relação à espuma 10M e apresentam um mínimo de massa remanescente na faixa de temperatura de 600 a 700°C, voltando a apresentar um incremento acima de 700°C. A perda de massa devido à degradação do polímero é progressivamente compensada, entre 350

a 700°C, pelo aumento de massa devido à oxidação dos componentes metálicos, Al e Si [34,101,108]. Na faixa de temperatura de 700 a 900°C a amostra apresenta ganho de massa devido à oxidação do Al no estado líquido, que tem o ponto de fusão a 661°C [108].

Foram realizadas análises térmicas (TG, DTA) em atmosfera de N₂ nas espumas 10M, 8M(Si/3Al), 8M(3Si/Al), FIG.5.15. A espuma 10M pirolisada em N₂ apresenta rendimento cerâmico superior ao da mesma espuma pirolisada em ar sintético, 92%. As espumas com carga apresentam início de perda de massa em temperaturas mais baixas, em relação a espuma sem carga.

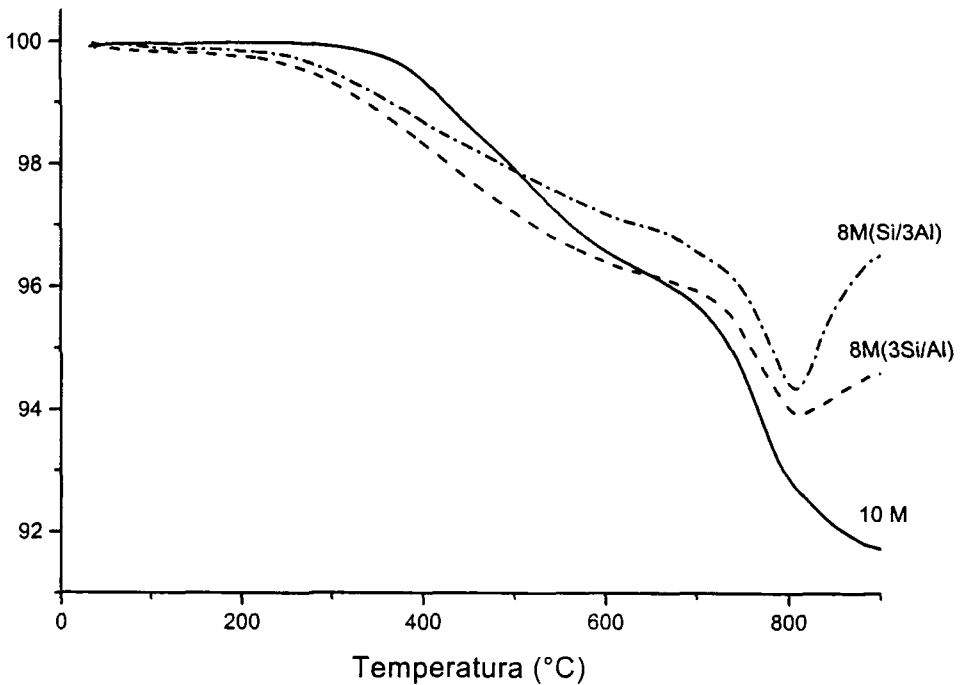


FIGURA 5.15- Curvas de TG das espumas: 10M, 8M(3Si/Al), 8M(Si/3Al) irradiadas com dose de 5MGy (atmosfera de N₂; taxa de aquecimento: 10°C/min).

Na FIG. 5.16 são mostradas as curvas de TG juntamente com curvas de derivada e as curvas de análise térmica diferencial (DTA) para as amostras 8M(Si/3Al) e 8M(3Si/Al).

Pelas curvas de derivada tem-se que a maior taxa de perda de massa ocorre entre 700 e 800°C, devido a liberação de CH₄ e H₂. Nesta faixa de temperatura ocorre um ponto exotérmico na curva de DTA, em virtude da perda de massa acelerada [34,108]. A temperatura em que se encontra este pico exotérmico corresponde à temperatura de maior taxa de perda de massa (~774°C). Observa-se também nas curvas de DTA a formação de um pequeno pico endotérmico a 643°C que está relacionado à fusão do Al.

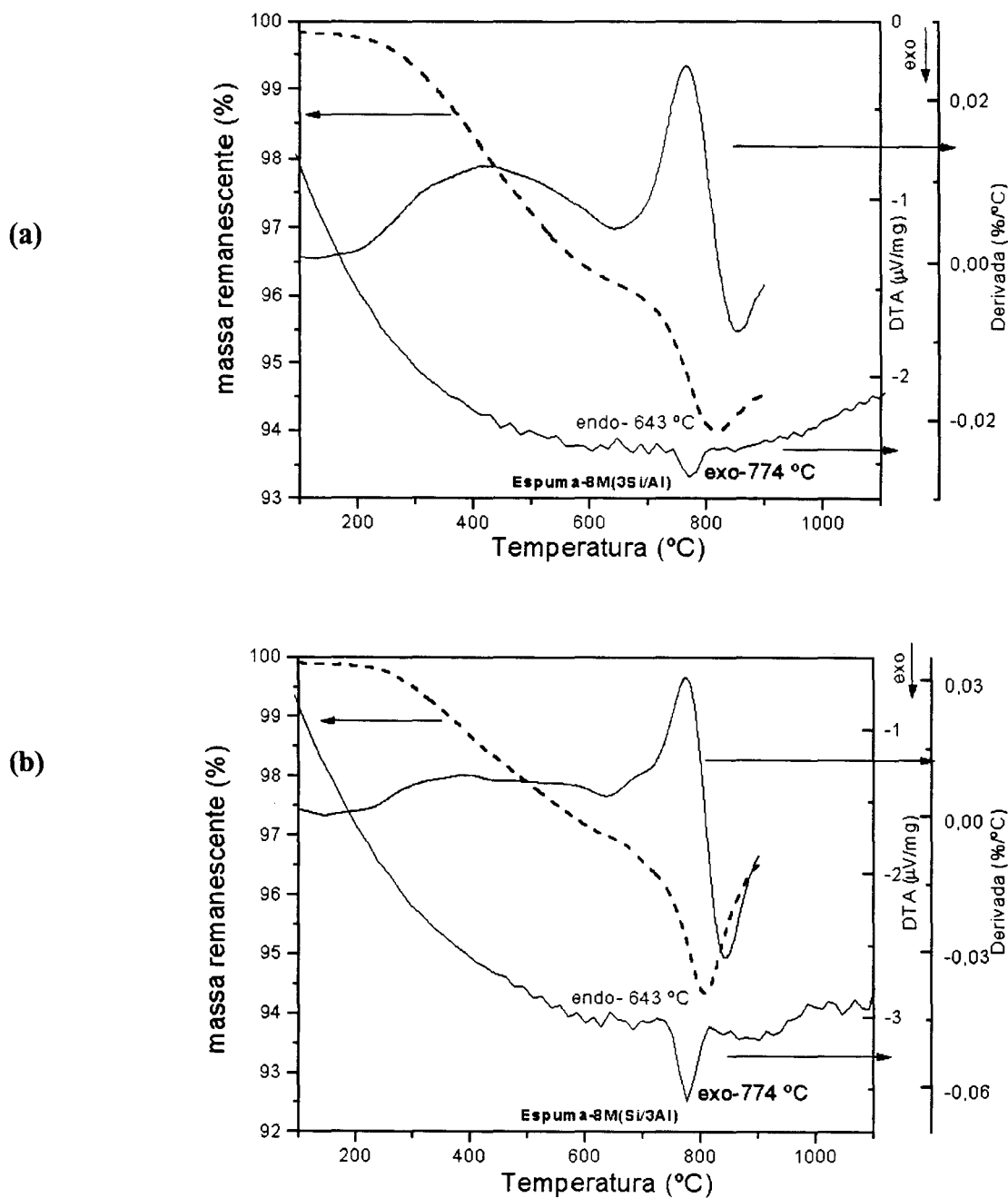


FIGURA 5.16- Gráficos com curvas de TG, curvas de derivada e curvas de DTA das espumas irradiadas a 5MGy: (a) 8M(3Si/Al); (b) 8M (Si/3Al); (atm. N₂ - taxa de aquec. 10 °C/min).

Além da avaliação das alterações de massa na faixa de temperatura ambiente até 1000°C por TG, foi verificada para as amostras na forma de espuma a variação de massa após pirólises a 1400 e 1500°C/1h. Estes resultados estão listados na TAB. 5.6.

TABELA 5.6- Variação de massa após pirólise a 1400 e 1500°C/1h.

espumas	variação de massa após pirólise	
	1400°C/1h (%)	1500°C/1h (%)
10M	(-) 13,2	(-) 27,6
9M(Si/Al)	(-) 9,6	(-) 10,9
8M(Si/Al)	(+) 1,0	(-) 8,1
6M(Si/Al)	(+) 12,2	(+) 24,7
8M-Si	(-) 11,1	(-) 25,2
8M(3Si/Al)	(-) 11,7	(-) 18,3
8M(Si/3Al)	(-) 2,6	(+) 11,0
8M-Al	(+) 6,7	(+) 18,9

Após pirólise a 1400°C a amostra 10M apresenta perda de massa em torno de 13% (TAB. 5.6). A amostra 9M(Si/Al) perde menos massa em relação à parte polimérica, que estaria em torno de 12%. A diferença de perda de massa ocorre devido à presença da carga que reage com a atmosfera de N₂ compensando a perda de massa da degradação do PMS. Da mesma maneira é observado nas espumas 8M(Si/Al) e 6M(Si/Al) que apresentam ganho de massa. No entanto, as composições com maiores concentrações de Si, 8M-20Si e 8M(3Si/Al), apresentaram valores de perda de massa superiores aos equivalentes à parte polimérica, que estaria em torno de 10,6%. Comparando estas mesmas composições pirolisadas a 1500°C, também é verificada uma grande perda de massa, sendo que a amostra 8M-Si apresenta perda de massa superior ao que seria equivalente somente à parte polimérica (22,1%).

A variação de massa em função da composição da carga e da temperatura pode ser analisada no gráfico da FIG.5.17. Por este gráfico tem-se que o aumento de concentração de Si na espuma promove maior perda de massa, atingindo valores inferiores ao equivalente à perda de massa da fase polimérica, ou seja, parte da carga também está sendo liberada para o sistema na forma de espécies voláteis. A variação de massa é mais acentuada para as amostras pirolisadas a 1500°C, ou seja, ganha-se mais massa nas amostras com maior concentração de Al, porém perde-se mais massa nas composições com maior concentração de Si.

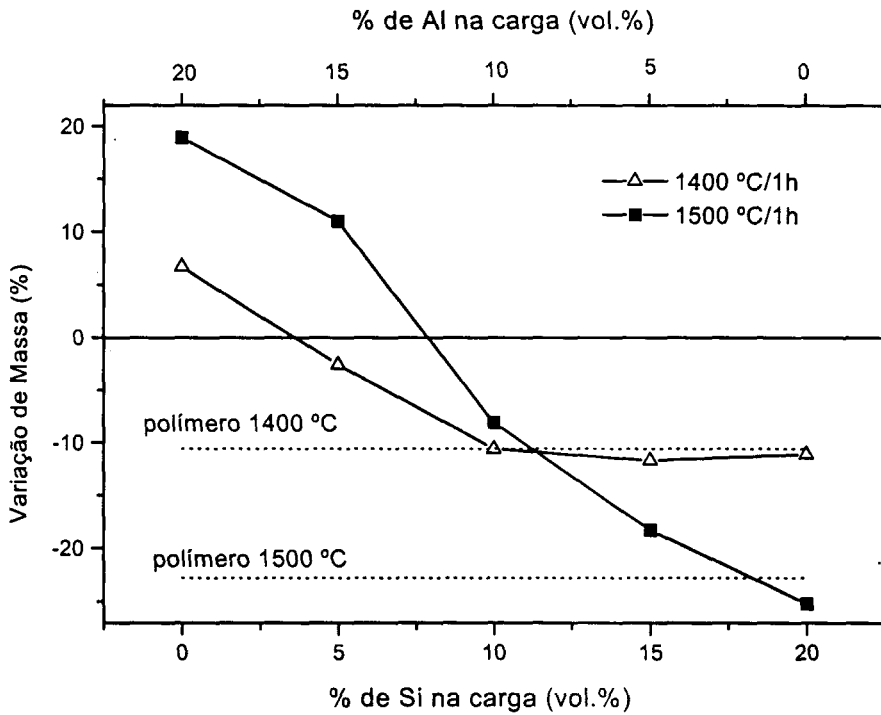


FIGURA 5.17- Gráfico da variação de massa de espumas contendo 20% de carga ativa em função da composição da carga para duas temperaturas de pirólise.

Foi determinada a porcentagem de carbono nas espumas 10M e nas do grupo 8M após pirólise a 1500°C/1h. Os resultados estão apresentados na TAB. 5.7.

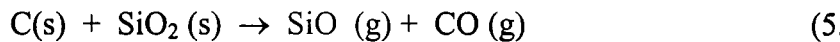
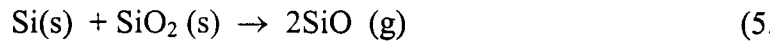
TABELA 5.7- Porcentagem de carbono determinado pela detecção da radiação infravermelha (Leco) das espumas 10M e as do grupo 8M após pirólise a 1500°C/1h, em atmosfera de N₂.

<i>Espuma</i>	<i>% Carbono</i>
10M	5,9
8M-Al	7,1
8M(Si/3Al)	6,7
8M(Si/Al)	6,3
8M(3Si/Al)	6,2
8M-Si	3,2

Pelos resultados tem-se a concentração de carbono total nas espumas varia de acordo com a composição e concentração da carga na espuma. A porcentagem de carbono, que varia de 4,7% em valores relativos à porcentagem de carbono da espuma sem carga (10M=5,9% de carbono), variou de 7,1% para a amostra com 20% em vol. de Al (8M-Al), para 3,2% para a espuma com 20% em vol. de Si (8M-Si). Desta forma Si e Al atuam de maneiras distintas em relação ao carbono presente no PMS. A presença do Al retém o carbono do polissiloxa

aumentando a sua concentração na espuma, ao passo que a presença de Si promove a redução da porcentagem de carbono a um valor inferior àquele devido somente ao PMS.

A maior perda de massa e as menores concentrações de C, em função do aumento da concentração de Si, levam a supor que reações envolvendo fases voláteis estejam presentes nas reações da carga de Si com a matriz resultante da pirólise de PMS. De acordo com Wang et.al [107] fases gasosas tem um importante papel como transporte de matéria e reações com a carga durante a pirólise. As espécies gasosas dominantes são o SiO e CO que podem ser formados no sistema Si-O-C acima 1000°C de acordo com as reações:



A estrutura aberta das espumas facilita o arraste destas fases voláteis pelo fluxo do gás da atmosfera de pirólise, resultando em grande perda de massa.

Uma possível explicação para a retenção de carbono nas amostras com Al seria o menor consumo de carbono nas reações de redução da matriz de SiOC, uma vez que o Si reagiria preferencialmente com o Al por aluminotermia, segundo a reação [184]:



O SiO₂ das reações acima, é uma fase rica em sílica não-cristalina originada da matriz polimérica amorfa de SiOC que pode ser decomposta de acordo com a reação [88]:



5.3 Análise das fases formadas

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações das fases formada durante o processo de pirólise. São analisados os seguintes sistemas:

- ✓ polissiloxanos sem adição de carga;
- ✓ polissiloxanos com carga ativa de Si e inerte de SiC (Si/SiC);
- ✓ polissiloxanos com carga ativa de Si e parcialmente inerte de Al₂O₃ (Si/AlO);
- ✓ polissiloxanos com cargas ativa de Si e Al (Si/Al).

As amostras analisadas se encontram processadas nas três técnicas diferentes de processamento: prensagem (pastilhas), *tape casting* (substratos) e irradiação por feixe de elétrons (espumas).

5.3.1 Amostras de polissiloxano sem adição de carga

Na FIG.5.18 são mostrados os espectros de FTIR das pastilhas 10M e M-P após pirólise a 1500°C/2h, em atmosfera de N₂. Nota-se que os espectros das duas amostras são praticamente iguais e refere-se ao vidro escuro de oxicarbeto de silício (*black glass*). São observadas bandas de absorção a 1090 cm⁻¹ e outra menos intensa a 464 cm⁻¹, registrada como vibração de estiramento do Si-O-Si e são também encontradas em sílica vítrea [93]. As bandas 830, 850 e 1230 cm⁻¹, de menor intensidade, correspondem aos modos de estiramento da ligação Si-C.

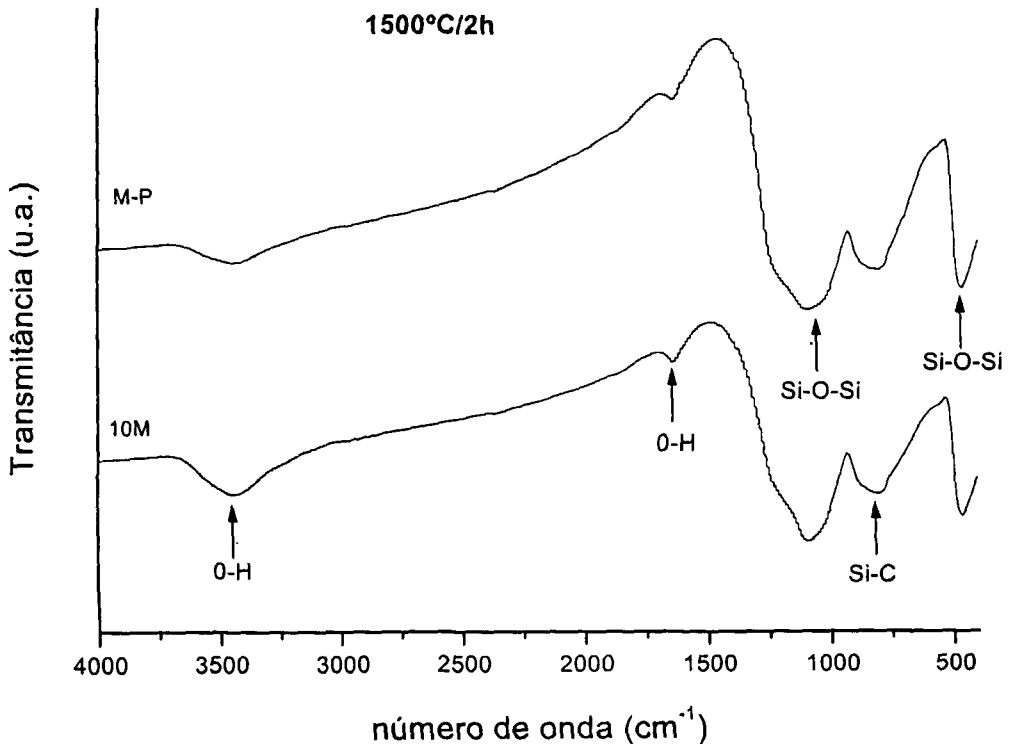


FIGURA 5.18- Espectros de FTIR das pastilhas 10M e M-P, pirolisadas a 1500°C/2h em N₂.

As pastilhas, 10M e M-P, também foram caracterizadas por DRX. Os difratogramas são mostrados na FIG.5.19 e são bastante similares. Os difratogramas são compostos por bandas típicas de material amorfo, com bandas alargadas. Estas bandas estão centradas nas posições correspondentes dos picos de maior intensidade das fases cristalinas SiO_2 -cristobalita ($2\theta=21,9^\circ$), SiO_2 -quartzo ($2\theta=26,3^\circ$) e β -SiC-cúbico ($2\theta=35,6^\circ$, $41,7^\circ$ e $60,0^\circ$). O difratograma de raios X apresenta este perfil em razão da estrutura do vidro ser formada por tetraedros de Si-O e Si-C, arranjados aleatoriamente. Estes tetraedros apresentam organização à curta distância, porém não ocorre periodicidade para conferir o caráter cristalino [93,97,100].

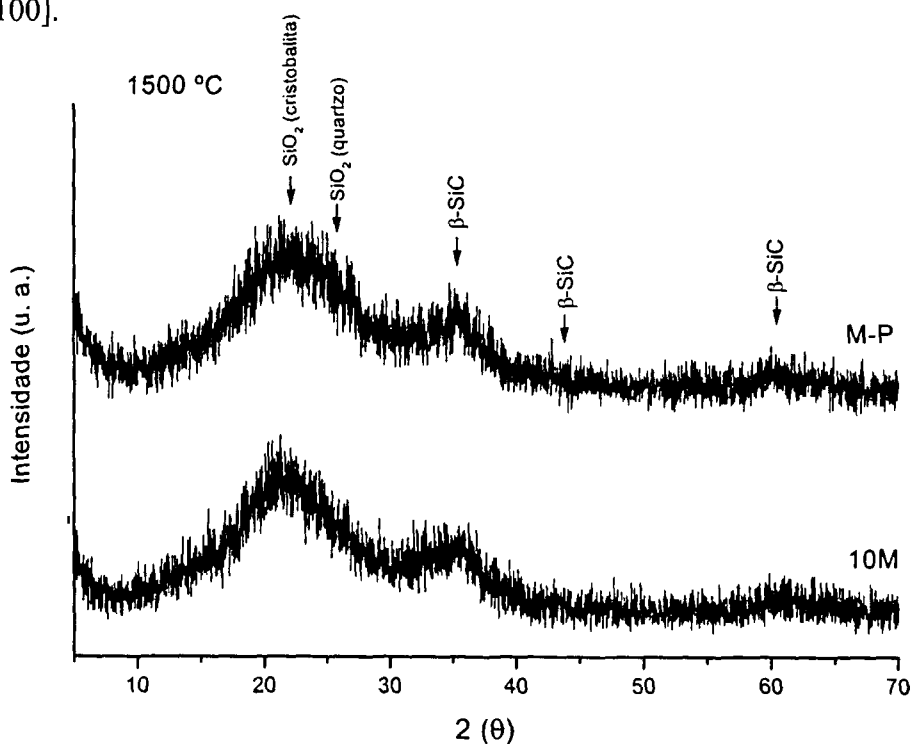


FIGURA 5.19- Difratogramas de raios X das amostras prensadas 10M e M-P pirolisadas a 1500°C/2h em atmosfera de Nitrogênio.

A espuma de PMS (10M) pirolisada a 1400°C/1h também foi caracterizada por DRX e comparada com a mesma espuma sem pirólise (FIG. 5.20). O material à base de SiOC, obtido a 1400°C/1h, apresenta padrão de difração tipicamente amorfo, assim como o identificado na amostra 10M processada por prensagem (FIG.5.19). As bandas associadas ao β -SiC estão presentes na espuma pirolisada e permitem uma associação com a formação de nanocristais de β -SiC. Nesta temperatura os nanocristais estão presentes na matriz amorfa formada por sílica e oxycarbeto de silício[88,91,93]. A espuma 10M, de acordo com os resultados de difração de raios X, constitui-se em um material amorfo formado por Si-O-C.

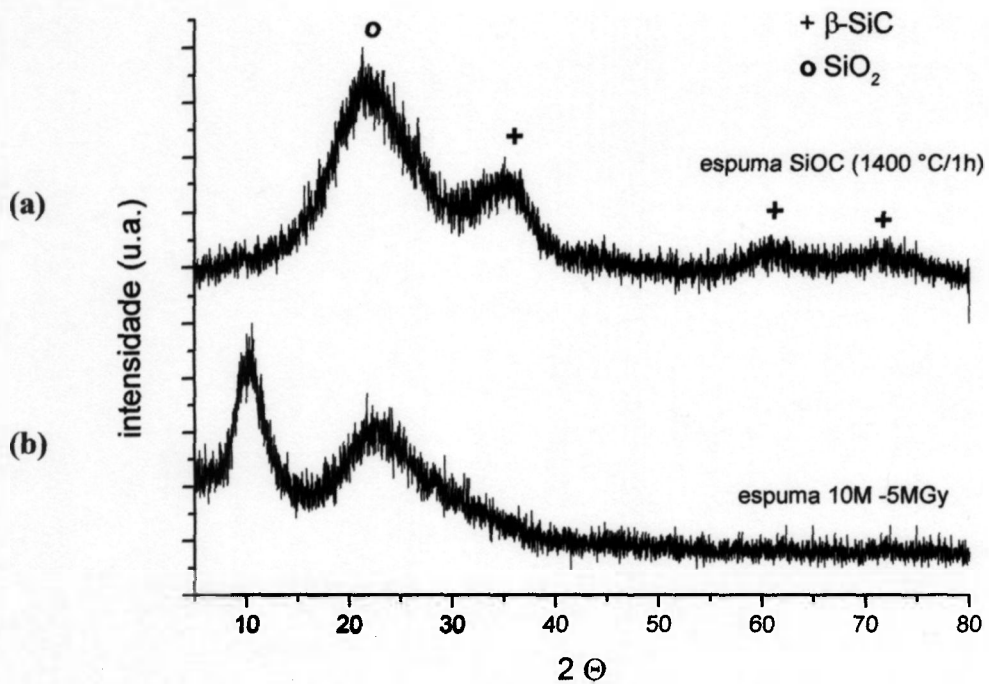


FIGURA 5.20 - Difratomogramas de raios X da espuma 10M: (a) após pirólise a 1400°C/1h em atmosfera de N_2 e (b) após irradiação a 5 MGy.

Por MET da espuma 10M pirolisada a 1500°C é confirmado o caráter amorfo do material com muitas regiões apresentando padrão de difração com halos concêntricos difusos, típicos de fase amorfa. Na FIG.5.21 é mostrada imagem de uma região amorfa da espuma triturada e o padrão de difração eletrônica de área selecionada correspondente.

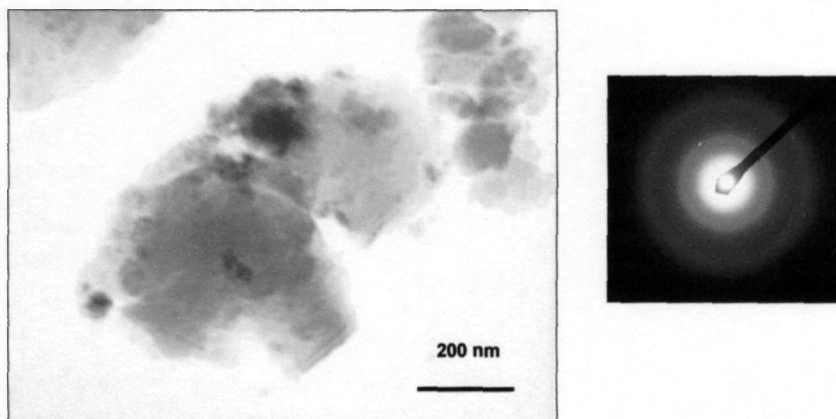


FIGURA 5.21 - Micrografia obtida em MET de uma região amorfa da espuma de composição 10M, pirolisada a 1500°C/1h em N_2 .

Foram observados padrões de difração com linhas mais finas sobrepostas a halos difusos. Estes padrões são típicos de agregados cristalinos sem orientação preferencial. Estas regiões derivam da cristalização da fase amorfa que resulta na formação de nanocristais de $\beta\text{-SiC}$ e de cristobalita [88,107]. Na FIG. 5.22 são mostradas duas micrografias com os

respectivos padrões de difração de área selecionada. Na FIG.5.22a as linhas foram indexadas utilizando o programa RINGPAT e estão relacionadas aos planos de reflexão do β -SiC (cúbico de face centrada e parâmetro de rede de 4.36 Å). Na FIG 5.22b, além dos halos difusos, há também um padrão de pontos, indicando uma zona de difração de um grão cristalino.

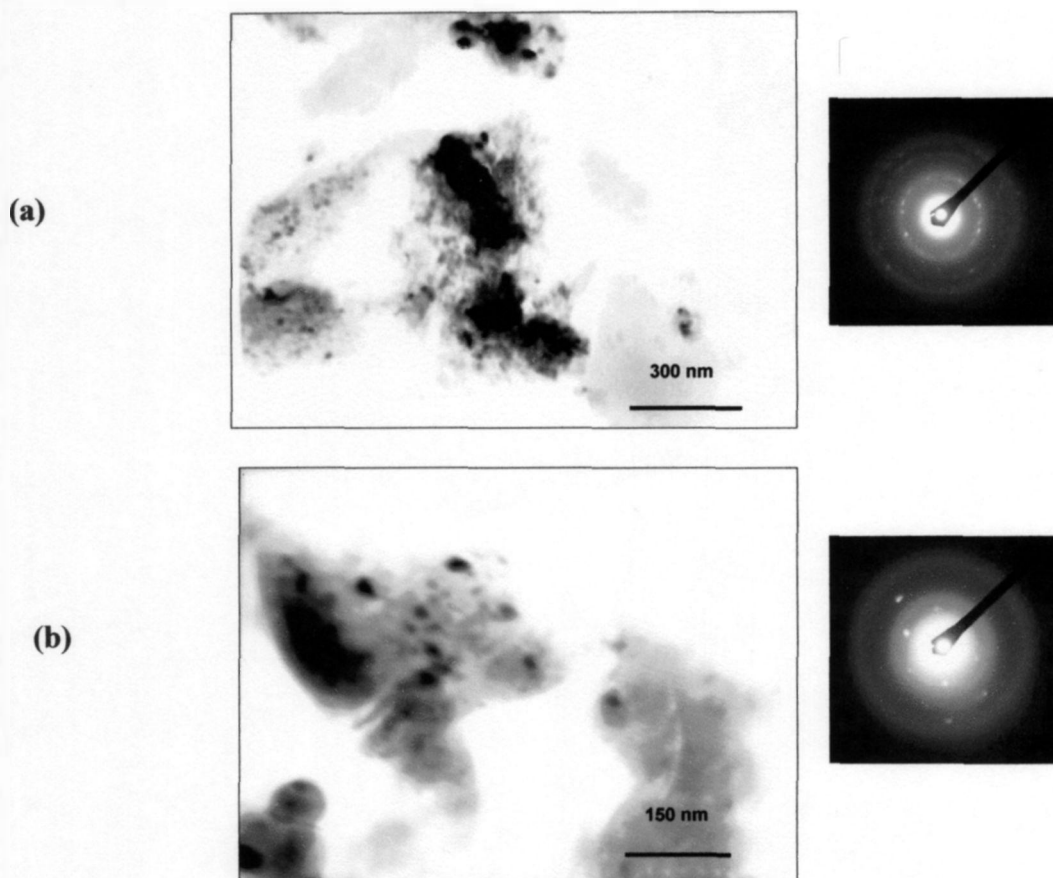


FIGURA 5.22 - Micrografias obtidas em MET da espuma pirolisada a 1500°C/1h de composição 10M: (a) fase amorfa com agregados cristalinos sem orientação preferencial; (b) fase amorfa com grão cristalino.

5.3.2 Amostras de polissiloxano e adição de carga de Si/SiC

A adição de SiC ao polissiloxano não influencia o processo de pirólise com a formação de novas fases, como pode ser observado na análise de DRX do substrato 4M-SiC pirolisado a 1400°C/2h em atmosfera de N₂ (FIG. 5.23). Neste difratograma são identificadas apenas as fases cristalinas referentes ao SiC introduzido como carga inerte (β -SiC e α -SiC) e a presença de uma banda alargada referente a matriz amorfa de SiOC.

Já a introdução de Si no polissiloxano atua como uma carga ativa, levando à formação de fases cristalinas (FIG.5.24). No substrato 4M-Si pirolisado a 1400°C/2h, em atmosfera de N₂, são identificados: o Si metálico, as fases β -SiC e Si₂ON₂ e a banda amorfa referente a matriz de SiOC.

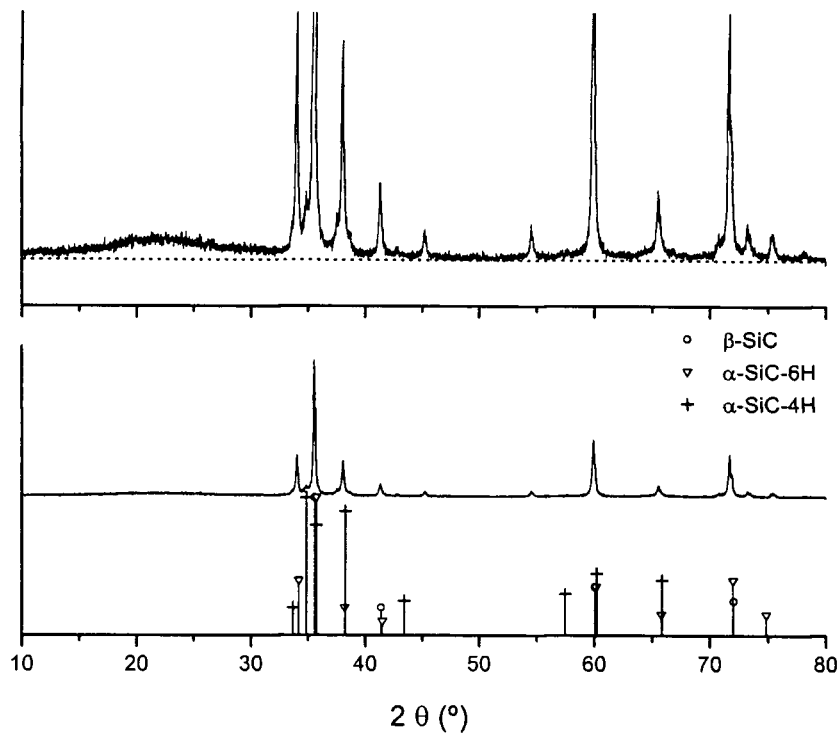


FIGURA 5.23- Difratoograma de raios X do substrato 4M-SiC pirolisado a 1400°C/2h em atmosfera de N_2 .

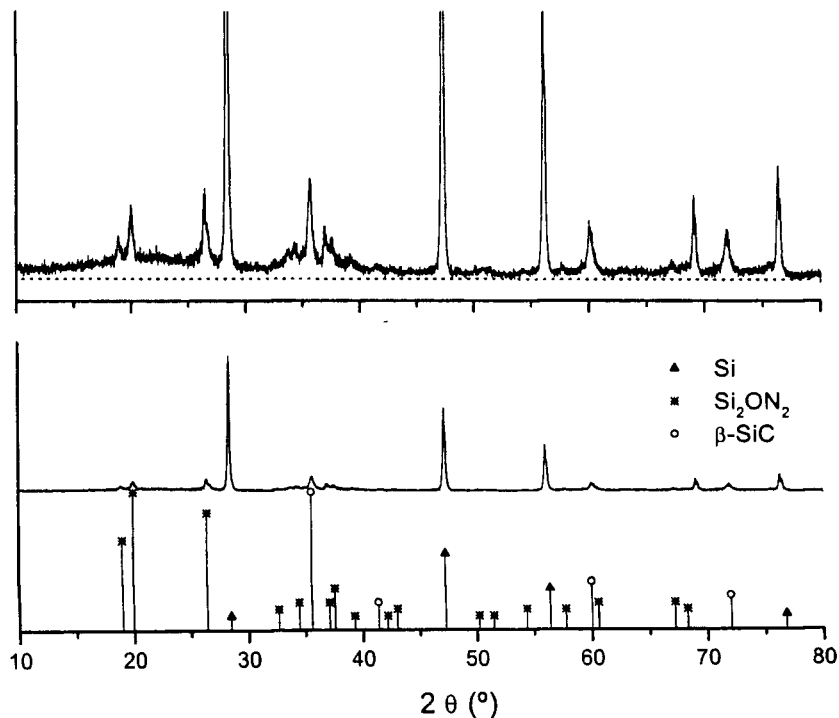
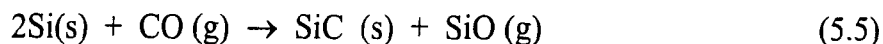
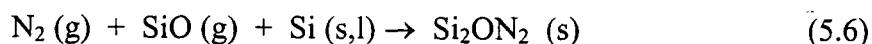


FIGURA 5.24- Difratoograma de raios X do substrato 4M-Si pirolisado a 1400°C/2h em atmosfera de N_2 .

A formação de β -SiC a partir da carga de Si é mais provável de ocorrer, de acordo com Wei et al. [107], via reações sólido-vapor, envolvendo CO como a fonte principal de carbono, segundo a reação (5.5):



Para a formação de Si_2ON_2 , é sugerida a seguinte reação[29,141]:



Na FIG. 5.25 são mostrados os difratogramas dos substratos com mistura de cargas Si e SiC, 4M(Si/SiC) e 4M(Si/3SiC), pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de N_2 , e as micrografias de MEV obtidas a partir de elétrons retroespalhados.

As fases identificadas são β -SiC, α -SiC e Si_2ON_2 . Não são observados picos de Si, indicando que este material, ao nível de resolução do equipamento utilizado, reagiu durante o tratamento térmico com a atmosfera de N_2 e com os produtos de decomposição do polímero.

As fases α -SiC e β -SiC são provenientes da carga de SiC, havendo contribuição para a fase β -SiC da reação da carga de Si com a matriz de SiOC, como foi identificado no substrato 4M-Si (FIG.5.24). Os picos de maior intensidade relativa da fase Si_2ON_2 são observados na amostra com maior concentração inicial de Si, 4M(Si/SiC), indicando a participação da carga metálica de Si e a atmosfera de N_2 na reação de formação desta fase.

Nas micrografias de MEV (FIG.5.25) pode-se observar as diferenças de fases e a sua distribuição no material. Observa-se também menor porosidade na amostra com maior concentração de Si, 4M(Si/SiC). Esta porosidade pode estar relacionada a maior formação de Si_2ON_2 que apresenta um aumento de volume específico em torno de 11,5% em relação ao volume inicial de Si [29,31,104].

Na FIG. 5.26 são mostrados os difratogramas de raios X dos substratos 4M(Si/SiC) e 4M(Si/3SiC) pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de argônio e micrografias de MEV correspondentes aos substratos.

Os dois diagramas são bem similares, exceto pela presença dos picos do Si no substrato 4M(Si/SiC). Foram identificadas as fases cristalinas β -SiC e α -SiC provenientes da carga inicial de SiC, sendo que a fase β -SiC tem a contribuição da reação da carga de Si com a matriz de SiOC. A presença de Si na amostra 4M(Si/SiC) indica que a concentração de Si excedeu a concentração de carbono fornecida pela matriz de SiOC para a formação de β -SiC. As microestruturas apresentam diferenças em virtude da variação na concentração dos componentes da carga.

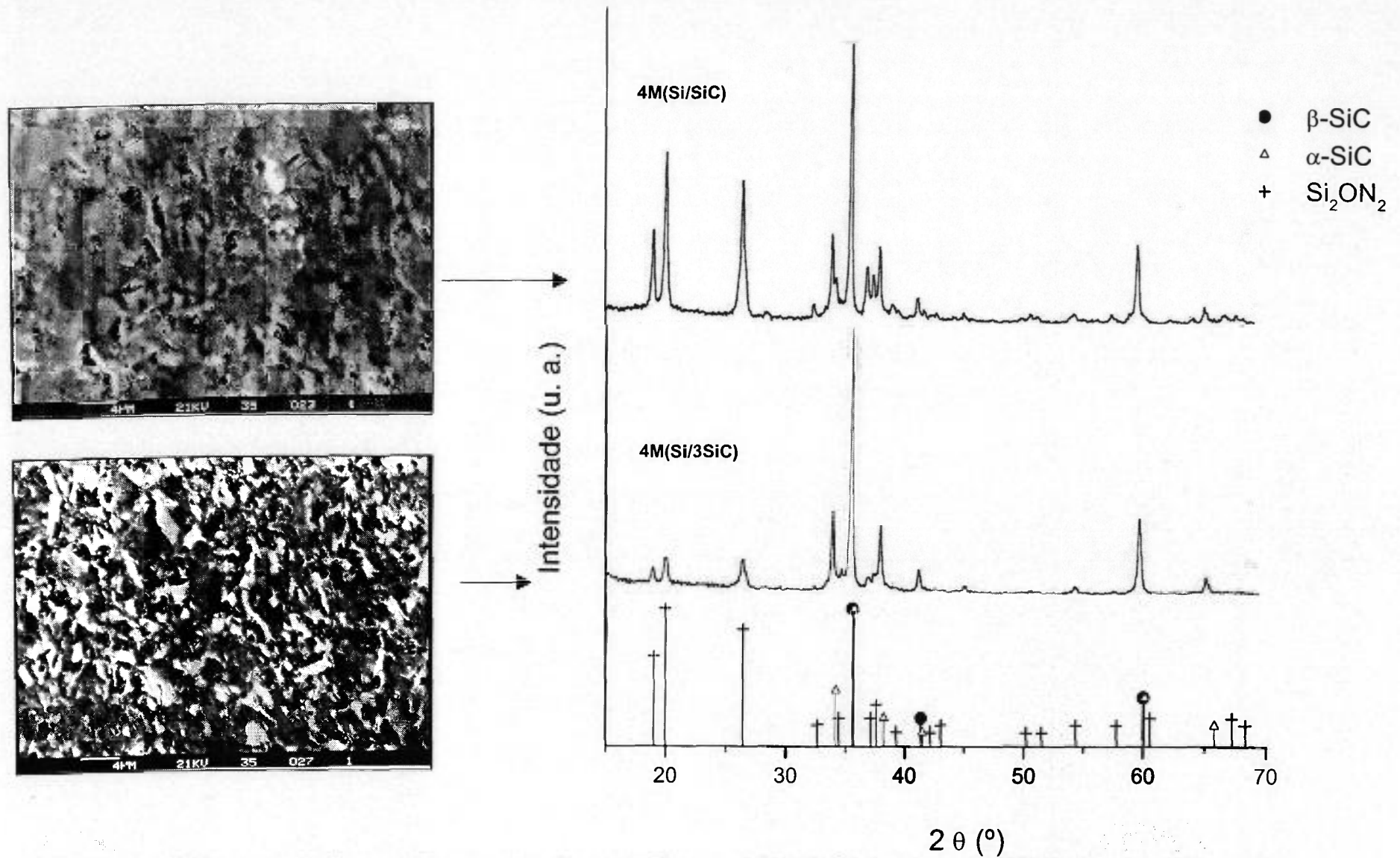


FIGURA 5.25- DRX e micrografias de MEV dos substratos 4M(Si/SiC) e 4M(Si/3SiC) pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de N₂.

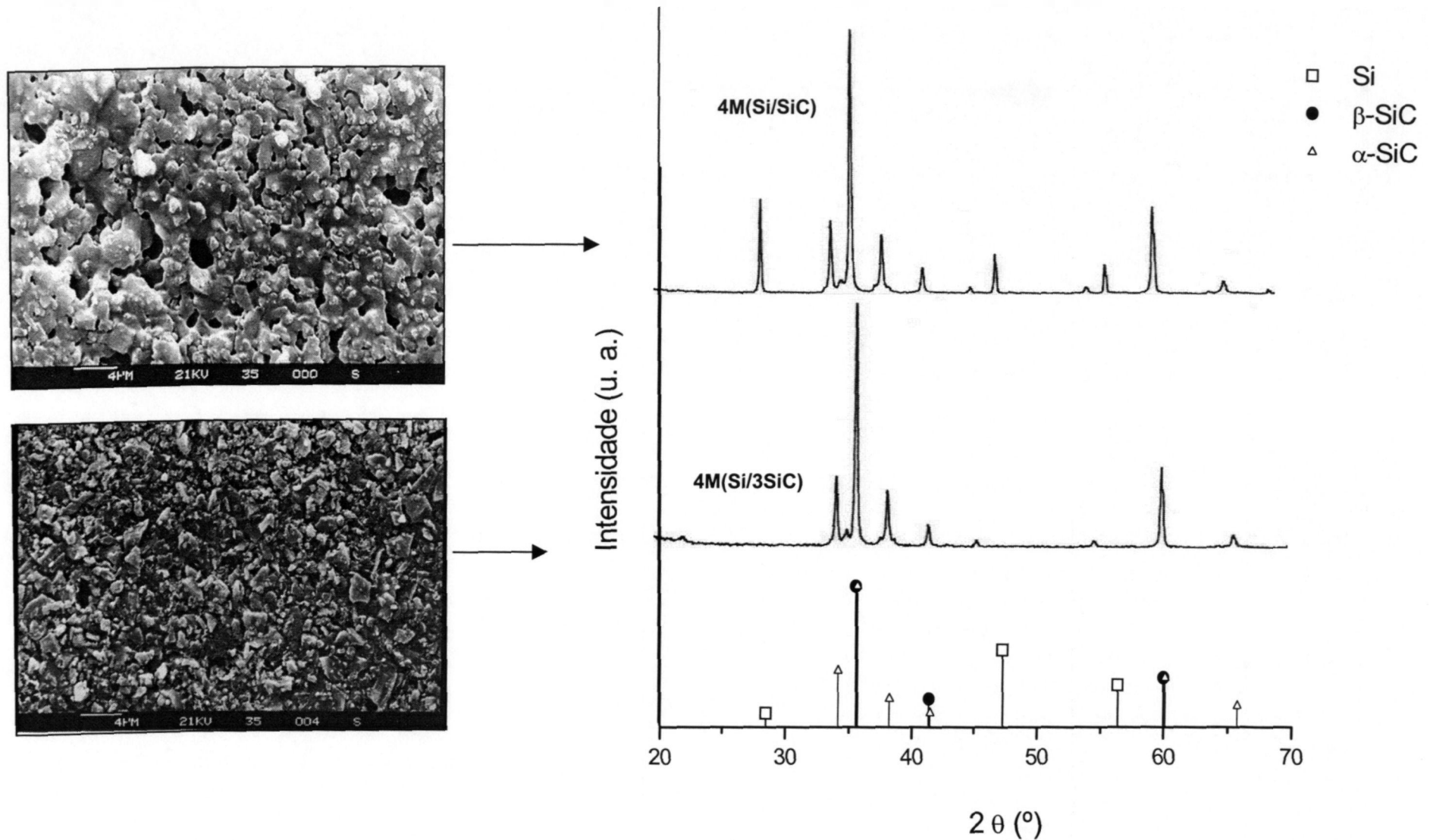


FIGURA 5.26- DRX e micrografias de MEV dos substratos 4M(Si/SiC) e 4M(Si/3SiC) pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de argônio.

5.3.3 Amostras de polissiloxano e adição de carga de Si/ Al₂O₃

Amostras obtidas por prensagem

Pastilhas de composição 6M(Si/AlO) foram pirolisadas em três tratamentos térmicos: 1450°C/ 2h, 1500°C/2h e 1600°C/1h. A identificação das fases cristalinas das amostras pirolisadas foi realizada por difratometria de raios X e as fases indexadas estão apresentadas nos diagramas da FIG. 5.27. Os picos identificados correspondem as fases: Si e Al₂O₃ (carga inicial); β-SiC; mulita (Al₆Si₂O₁₃); O'SiAlON (Si_{1,96}Al_{0,04}N_{1,96}O_{1,04}); β-SiAlON (Si₃Al₃O₃N₅); X-SiAlON (Si₃Al₆O₁₂N₂). Nesta Figura são mostradas micrografias de MO das amostras pirolisadas.

O elemento Si é detectado somente na amostra pirolisada na temperatura mais baixa, 1450°C. A Al₂O₃ está presente em todas amostras pirolisadas, porém a intensidade relativa dos picos diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indicando que este material é parcialmente consumido para a formação de novas fases.

As fases β-SiC e O'SiAlON foram identificadas nos diagramas dos três tratamentos térmicos e podem ter sido formadas da mesma maneira que foi no substratos com carga de Si e SiC. Estas reações envolvem espécies gasosas de SiO, CO com a atmosfera de N₂ e a carga de Si. A fase O'SiAlON, que apresenta estrutura derivada do Si₂ON₂, resultaria também deste mesmo processo com a incorporação de átomos de Al na estrutura. A intensidade dos picos relativa à fase O'SiAlON diminui na temperatura de 1600°C.

As demais fases do sistema SiAlON (β-SiAlON e X-SiAlON) e a fase mulita foram identificadas em todos tratamentos térmicos.

As reações que ocorrem neste sistema para a formação das fases no sistema Si-Al-O-N podem ser aproximadas as de redução carbotérmica, com formação de fases gasosas de SiO e CO, e nitretação. As espécies presentes no sistema durante a pirólise reagem entre si, resultando em um composto multifásico cerâmico no sistema Si-Al-O-N-C. As fases [Si-Al-O-N] formadas durante a pirólise indicam uma composição global dentro do diagrama Si-Al-O-N, o qual pode corresponder a várias regiões mono ou polifásicas de acordo com as espécies envolvidas nas reações (FIG.3.16).

A microestrutura da pastilha é modificada em função da temperatura de pirólise (FIG.5.27), conforme ocorrem as reações que dão origem às fases. Observa-se na micrografia da amostra pirolisada a 1450°C/2h a presença de regiões mais claras que correspondem ao Si. Estas regiões diminuem com o aumento da temperatura de pirólise.

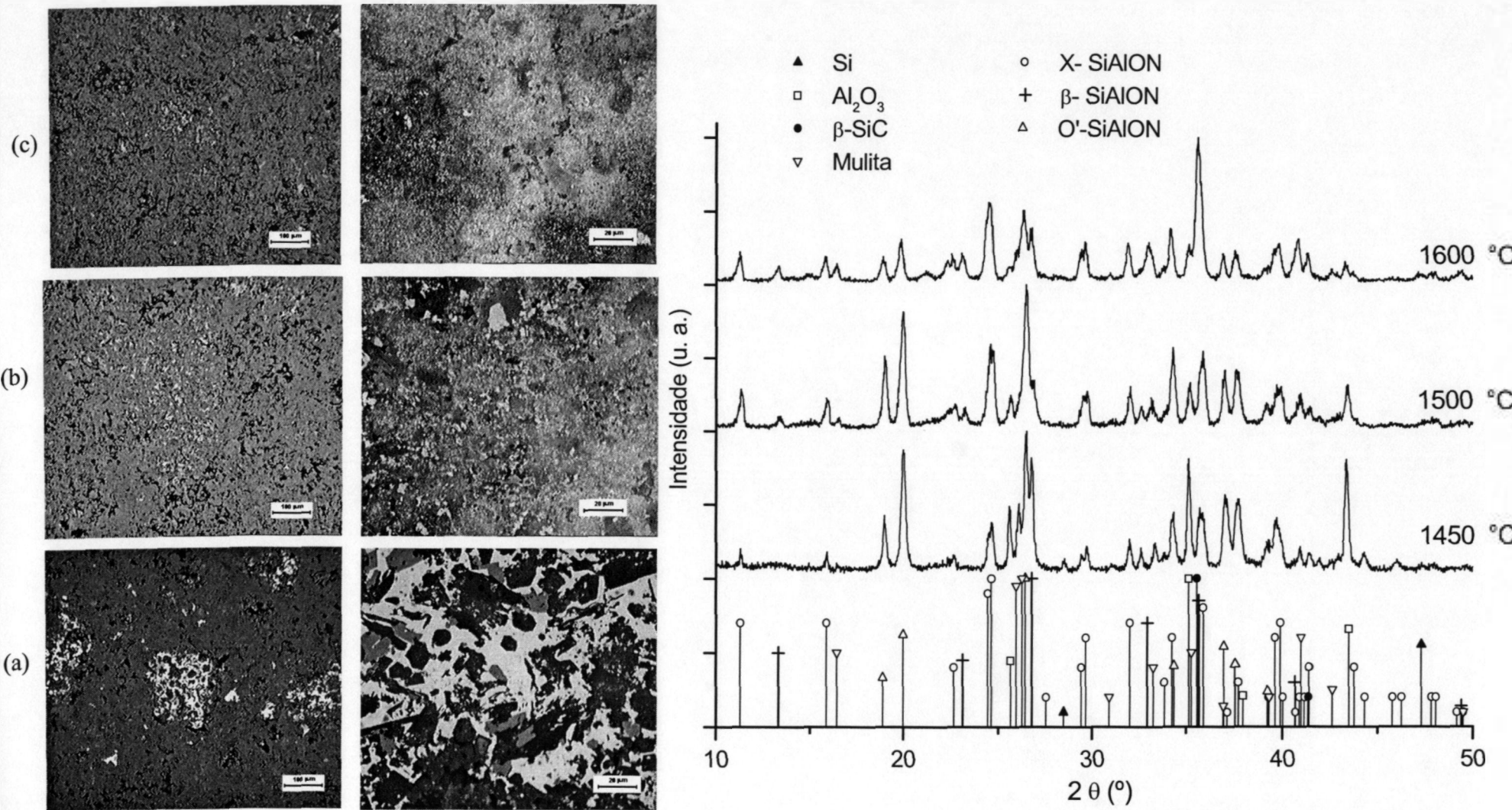


FIGURA 5.27- DRX e micrografias de MO da pastilha 6M(Si/AlO) pirolisada a: (a)1450°C/2h; (b) 1500°C/2h; (c) 1600°C/1h.

Na FIG. 5.28 é mostrada uma micrografia de MEV utilizando elétrons retroespalhados de uma região contendo uma partícula de Si da amostra 6M(Si/AlO), pirolisada a 1450°C/2h. Foram analisadas três regiões por EDS. Na região 1, região mais clara, encontra-se somente o elemento Si no espectro de EDS. Ao redor desta partícula (EDS 2) são determinados os elementos O e Al, além do Si. Esta fase pode ser mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), formada da reação entre a carga de Al_2O_3 , matriz vítrea e a partícula de Si. O espectro da região 3 corresponde a uma partícula de Al_2O_3 , por apresentar apenas Al e O no espectro de EDS.

Na FIG.5.29 é mostrada outra micrografia de MEV utilizando contraste de elétrons retroespalhados da amostra 6M(Si/AlO), pirolisada a 1600°C. Foram analisadas três regiões por EDS. Nesta amostra não foram observadas partículas de Si. No espectro da região 4 refere-se a uma região rica em Si e com a presença de Al e C. Na região 5 foram determinados os elementos Si, O e Al com intensidades bem próximas as do espectro 2 da FIG.5.28. Esta região pode conter predominantemente a fase mulita ou X-SiAlON. Na região 6 também são identificados os elementos Si, O e Al, porém com as intensidades relativas de Al e Si diferentes indicando se encontrar nesta região maior concentração de outra fase, com probabilidades de ser β -SiAlON.

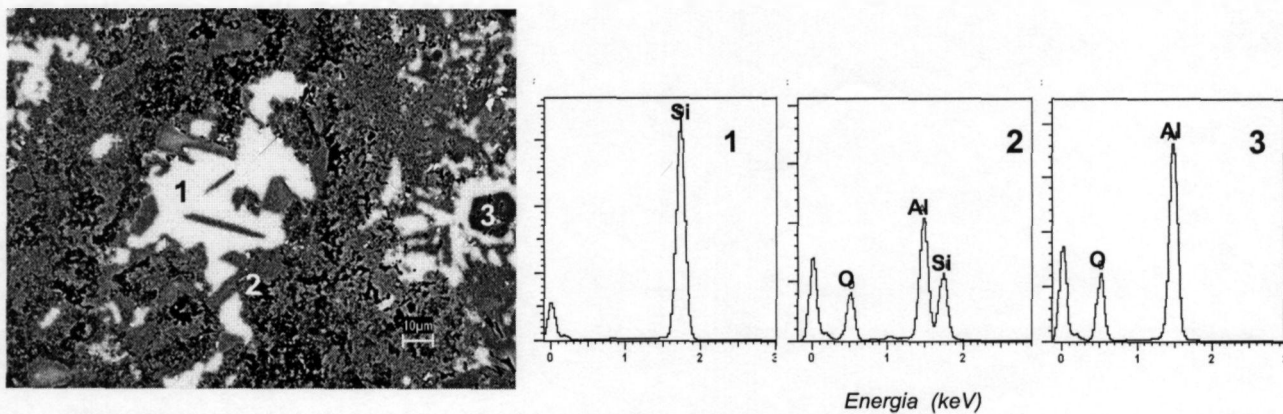


FIGURA 5.28- Micrografia de MEV utilizando elétrons retroespalhados e espectros de EDS micro-regiões (1, 2 e 3) da amostra 6M(Si/AlO), pirolisada a 1450 °C/2h em N_2 .

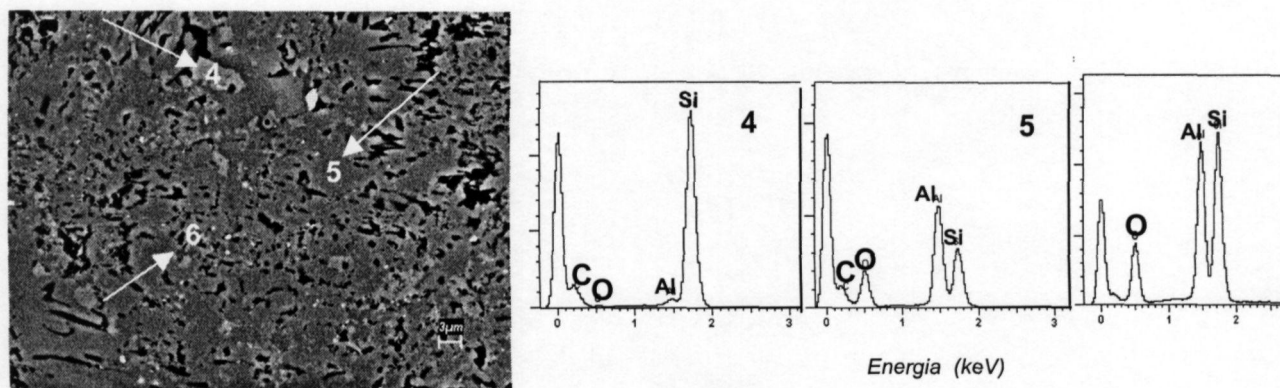


FIGURA 5.29 - Micrografia de MEV utilizando elétrons retroespalhados e espectros de EDS de diferentes micro-regiões (4, 5 e 6) da amostra 6M(Si/AlO) pirolisada a 1600°C/1h.

Amostras obtidas por tape casting

A análise de DRX do substrato 4M-AlO pirolisado a 1400°C/2h em atmosfera de N₂ (FIG.5.30) indica que nestas condições a Al₂O₃ se comporta como carga inerte. São identificados apenas os picos referentes à fase α -Al₂O₃ e a difração alargada referente à fase amorfa de SiOC, centrada em $2\theta=22^\circ$.

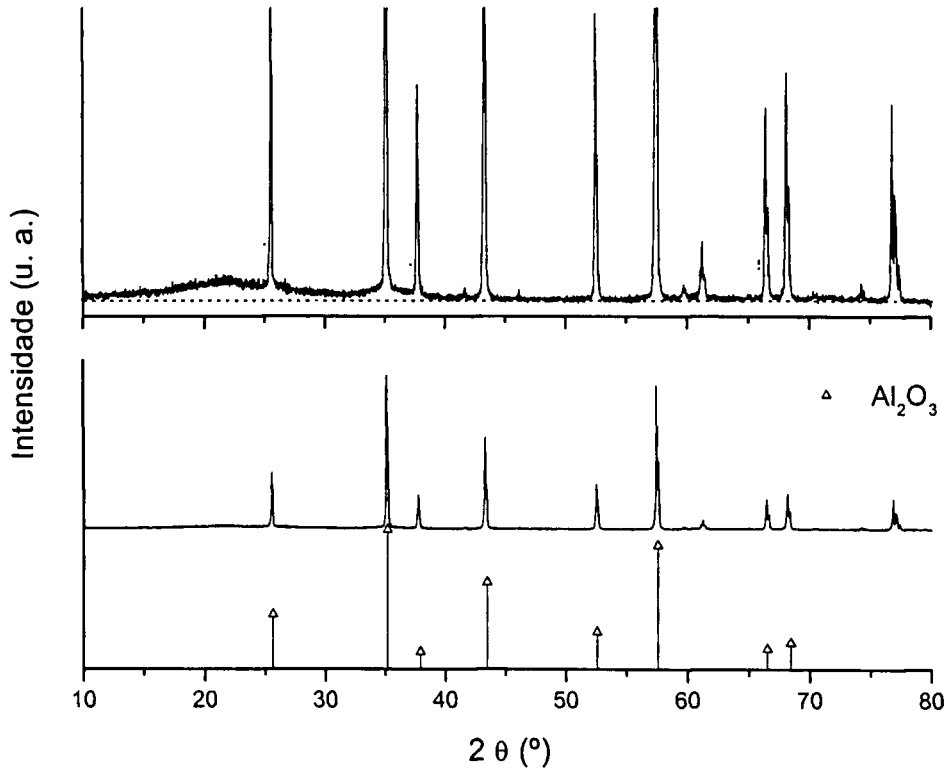


FIGURA 5.30 -Difratograma de raios X do substrato 4M-AlO pirolisado a 1400°C/2h. Parte superior com a escala reduzida para observação da banda amorfa.

O substrato 4M(Si/AlO), pirolisado nas mesmas condições, apresenta as fases: α -Al₂O₃ e Si, das cargas que não reagiram nesta temperatura e os materiais formados β -SiC e Si₂ON₂ (FIG.5.31). Assim como no substrato 4M-Si (FIG.5.24), a pirólise a 1400 °C já possibilitou a formação de fases decorrentes da reação da carga de Si com a atmosfera de N₂ e com espécies gasosas de SiO e CO.

Nas FIG.5.32 e 5.33 são mostrados os difratogramas dos substratos com mistura de cargas de Si e Al₂O₃ pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera N₂. Os difratogramas foram agrupados de acordo com a composição em volume da carga, substratos 2M-P(Si/3AlO) e 4M(Si/3AlO) na FIG.5.32 e substratos 2M-P(Si/3AlO), M-P(Si/AlO) e 4M(Si/3AlO) na FIG.5.33. São mostradas nestas Figuras micrografias de MEV da superfície polida dos substratos.

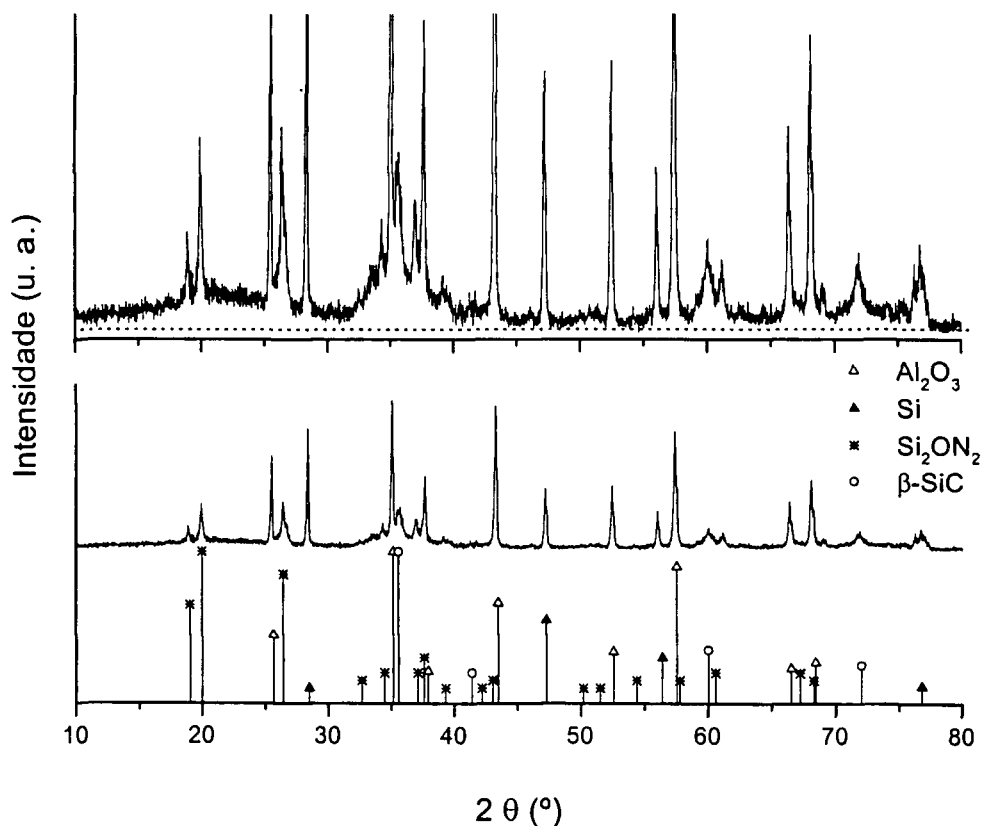


FIGURA 5.31-Difratograma de raios X do substrato 4M(Si/AlO) pirolisado a 1400°C/2h. Parte superior com a escala reduzida para observação da banda amorfa.

Foram identificadas nestes substratos as fases Al_2O_3 , Si_2ON_2 , $\beta\text{-SiC}$ e mulita, não sendo observada diferença nas fases detectada em função da composição inicial da fase polimérica.

Não são observados picos referentes ao Si, indicando que na temperatura de 1500°C a carga ativa passou por reações com formação de $\beta\text{-SiC}$ e Si_2ON_2 . A intensidade relativa dos picos destas fases em relação aos picos de Al_2O_3 , é maior na amostra com maior concentração de Si (FIG.5.33), o que está de acordo com as reações da carga de Si com espécies voláteis e a atmosfera de N_2 .

As fases do sistema SiAlON não foram identificadas nestes difratogramas, como foram nas amostras na forma de pastilha de similar composição (FIG.5.27). Porém no lugar destas fases foi detectada a fase Si_2ON_2 .

A diferença na formação das fases entre estes dois tipos de amostras, substratos e pastilhas, possivelmente está relacionada às diferenças nas características físicas das matérias primas. O pó de Al_2O_3 utilizado nas pastilhas é bem mais fino que o utilizado na confecção dos substratos, o que aumenta a área específica e a reatividade do material, possibilitando a ocorrência de reações entre a carga, espécies voláteis e atmosfera de N_2 , gerando fases no sistema SiAlON. Por outro lado, o Si utilizado nos substratos é mais fino, o que aumenta a

reatividade para a formação da fase Si_2ON_2 . Assim, as características da carga são de total importância nos processos de pirólise e na obtenção das fases.

A microestrutura destes substratos contém grãos alongados de Al_2O_3 envolvidos por uma matriz composta basicamente das fases $\beta\text{-SiC}$, Si_2ON_2 , mulita (FIG.5.32 e 5.33). Observa-se também elevada porosidade, porém um pouco menos acentuada nas micrografias dos substratos com maior concentração de Si (FIG.5.33).

Estes substratos pirolisados em N_2 também foram pirolisados em atmosfera de argônio, a $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$, e os difratogramas estão mostradas nas FIG.5.34 e FIG.5.35, de acordo com a concentração da carga.

As fases identificadas nos substratos pirolisados em Ar são: Al_2O_3 , que é material da carga inicial; Si, que é identificado somente nos substratos com maior concentração de Si (FIG.5.34); $\beta\text{-SiC}$, que apresenta picos com maior intensidade relativa em relação aos picos Al_2O_3 nos substratos com maior concentração de Si; mulita, que é identificada nos substratos com maior concentração de carbono, 2M-P(Si/3AlO), M-2P(Si/AlO) e M-P(Si//AlO), independente da concentração das cargas.

A formação de mulita nos substratos com mistura de polímeros (PMS e PPS) pode indicar que a formação desta fase se dá com a reação da Al_2O_3 com a matriz de SiOC, que é modificada de acordo com a composição inicial dos precursores [197].

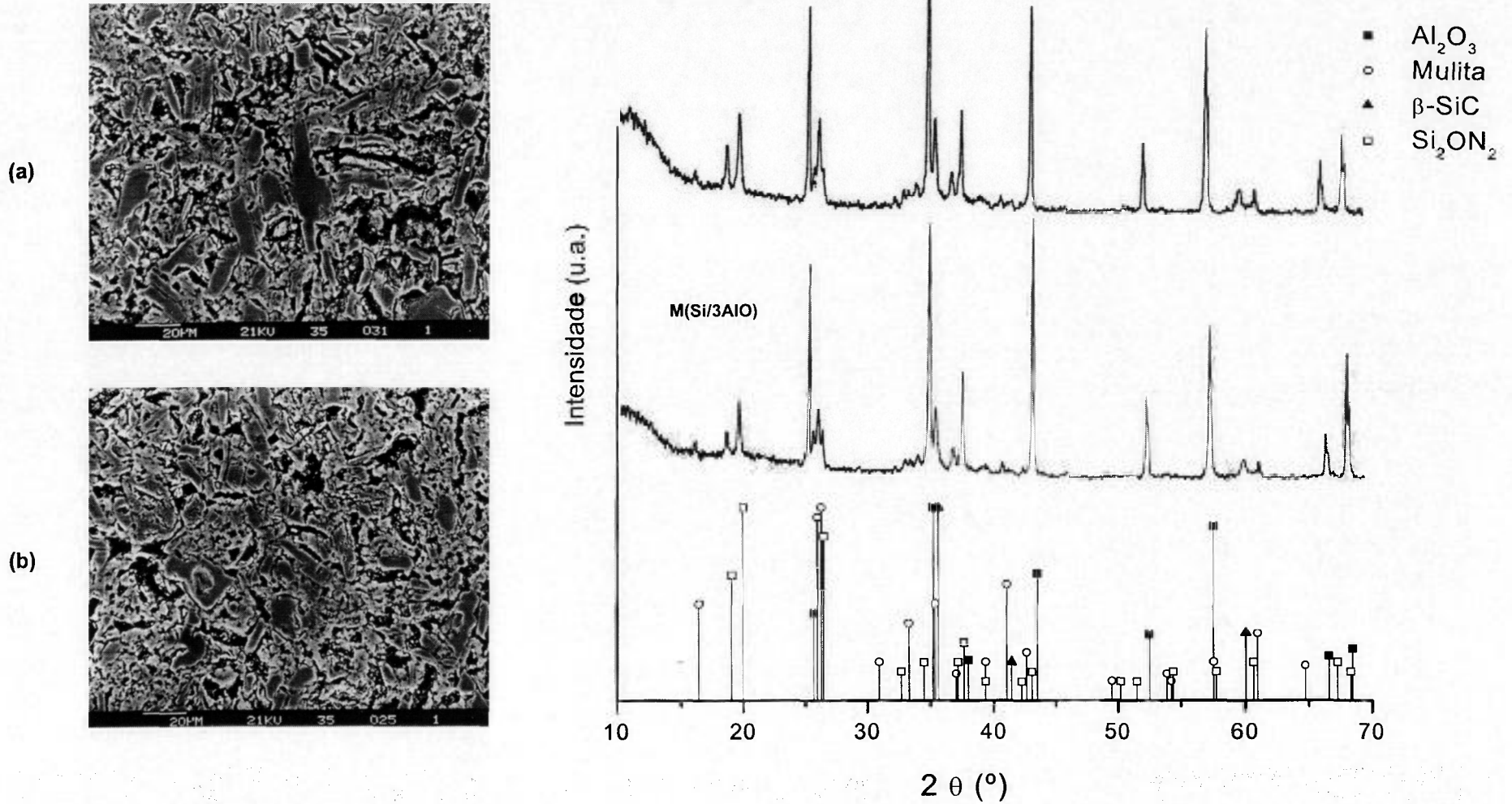


FIGURA 5.32- DRX e micrografias de MEV dos substratos pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de N₂: (a) 2M-P(Si/3AlO); (b) 4M(Si/3AlO).

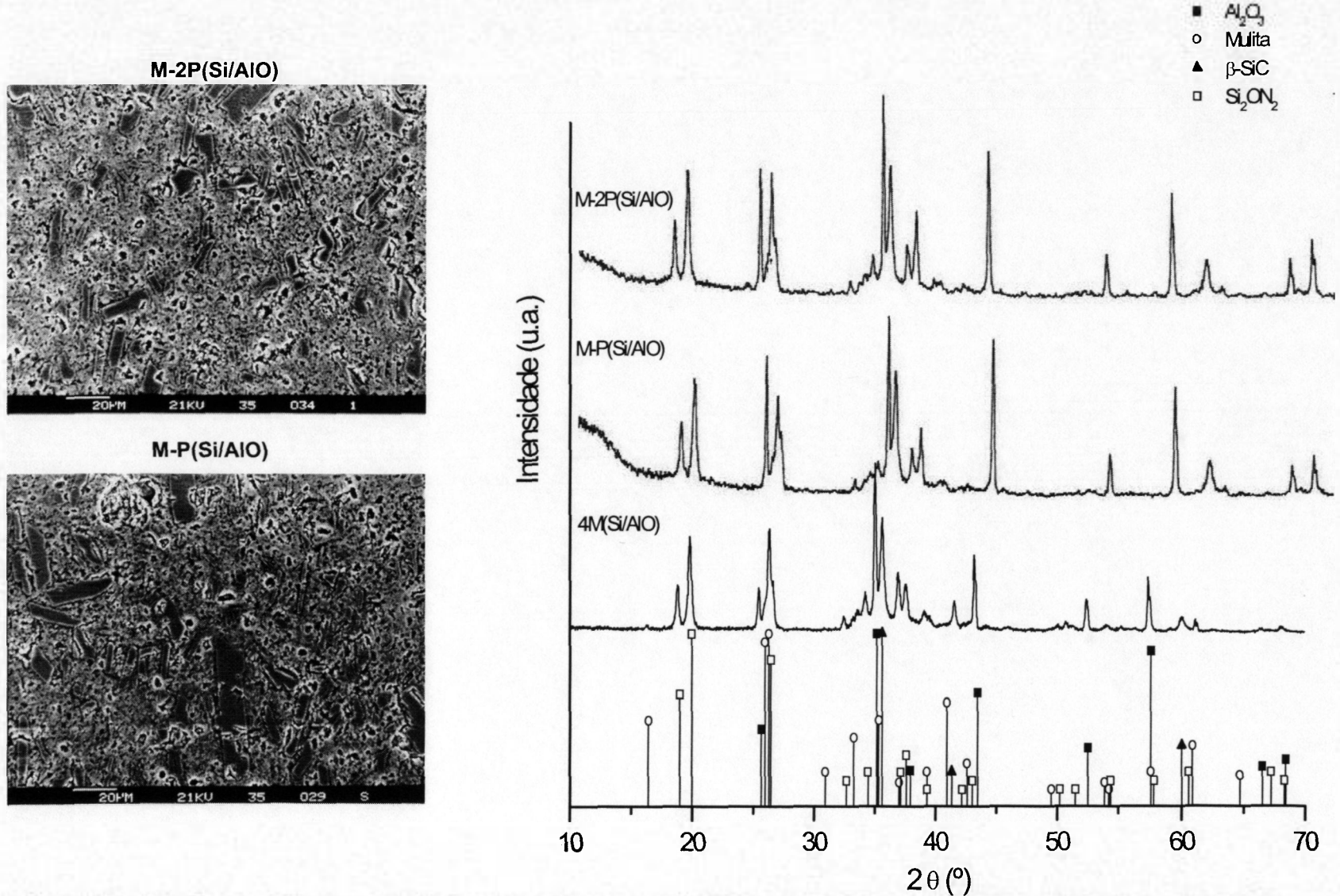


FIGURA 5.33- DRX e MEV dos substratos M-2P(Si/AlO), M-P(Si/AlO) e 4M(Si/AlO) pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de N₂.

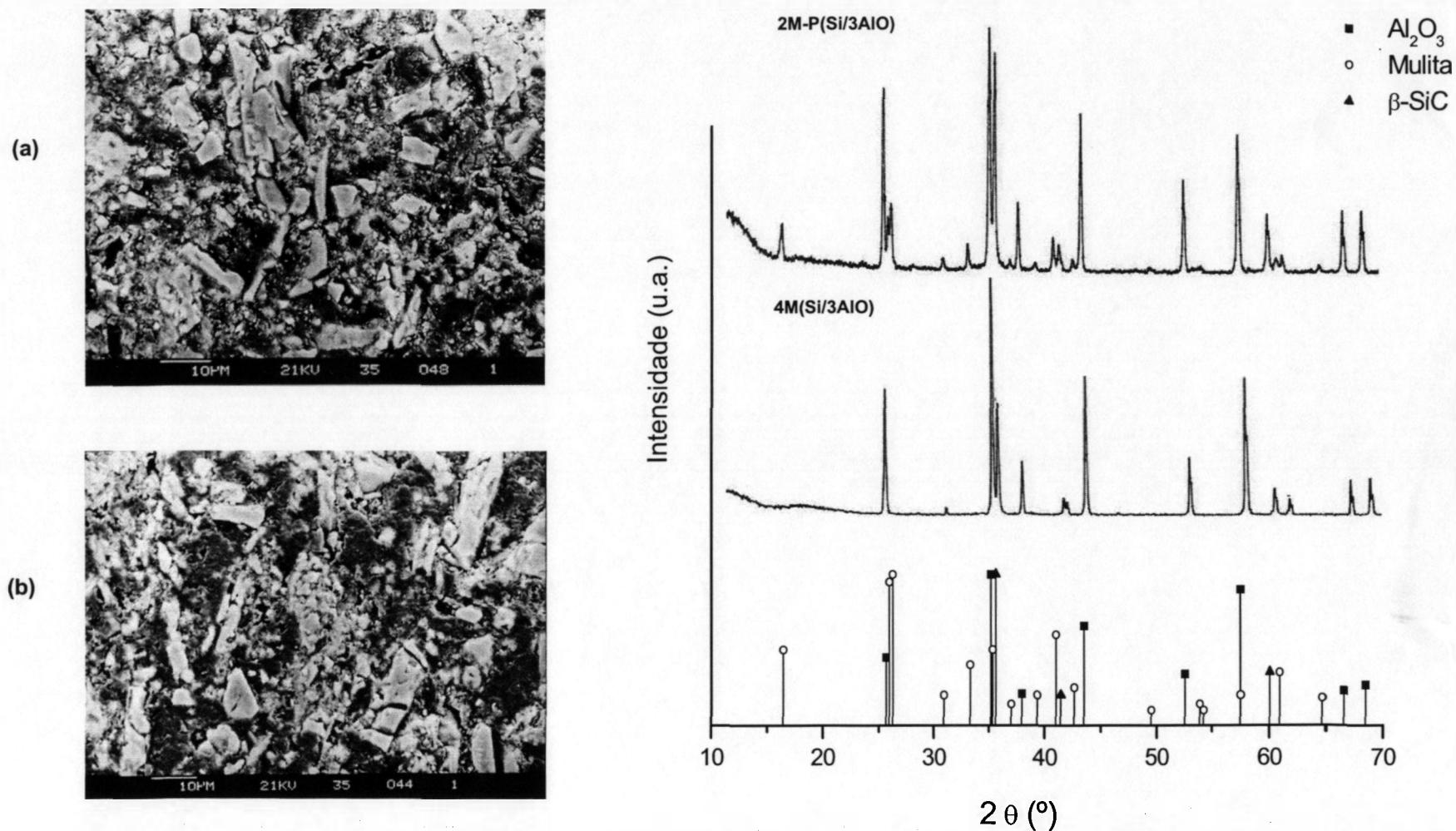


FIGURA 5.34-DRX e micrografias de MEV obtidas com elétrons retroespalhados dos substratos pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de argônio: (a) 2M-P(Si/3AlO); (b) 4M(Si/3AlO).

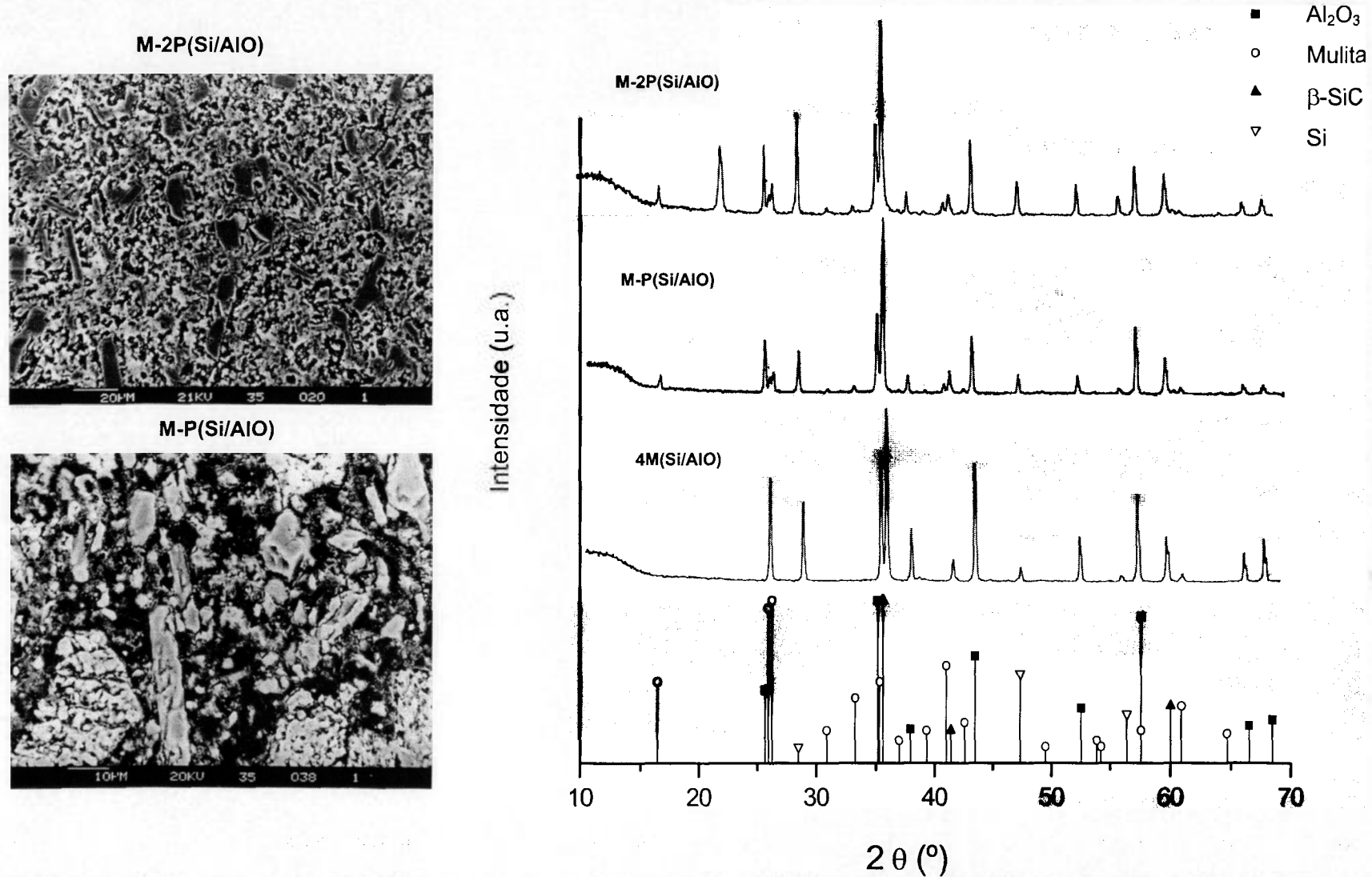


FIGURA 5.35- DRX e micrografias de MEV dos substratos M-2P(Si/AlO), M-P(Si/AlO) e 4M(Si/AlO) pirolisados a 1500°C/2h em argônio.

O substrato 4M(Si/AlO) pirolisado a 1400°C/2h em N₂ foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo possível registrar várias regiões com fase amorfa, partículas de Si e fase Si₂ON₂.

Um exemplo de fase amorfa é mostrado na FIG.5.36, tendo uma região que contém fase amorfa e uma outra com partículas cristalinas sem orientação preferencial. Estes dois aspectos são mais bem visualizados nos padrões de difração eletrônica referente a cada região. Os halos difusos da região amorfa correspondem ao vidro de SiOC que pode ser teoricamente decomposto em SiC, SiO₂ e C. O padrão de difração da região com partículas cristalinas apresenta anéis concêntricos, típicos de agregados cristalinos, indicando a cristalização de nanopartículas de β-SiC, conforme foi determinado pelo programa RINGPAT.

O tratamento térmico realizado nesta amostra não foi suficiente nem para cristalizar a matriz amorfa, nem para que toda a carga ativa de Si reagisse. Na FIG.5.37 são mostradas algumas micrografias com os respectivos padrões de difração eletrônico do Si (CFC, a=5,43 Å).

O Si metálico reagiu com a atmosfera de N₂ e espécies voláteis de SiO, gerando a fase Si₂ON₂ (ortorrômbica, a=5,49 b=8,88 e c=4,84 Å), identificada em algumas regiões, (FIG.5.38).

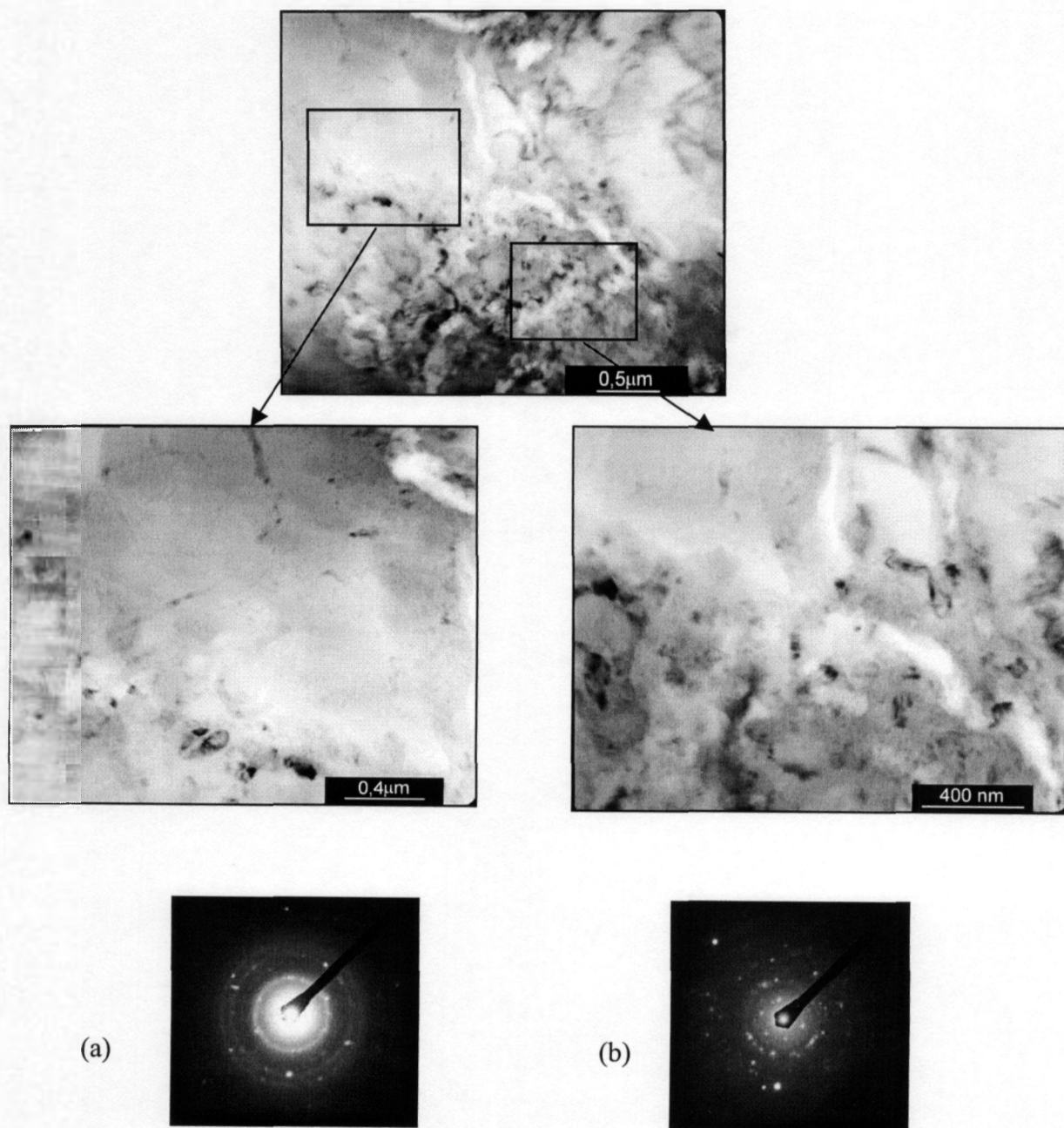


FIGURA 5.36- Micrografias eletrônicas de transmissão do substrato 4M(Si/AlO) pirolisado a 1400°C/2h em N₂ e padrões de difração eletrônico: (a) região amorfa; (b) região com agregados cristalinos.

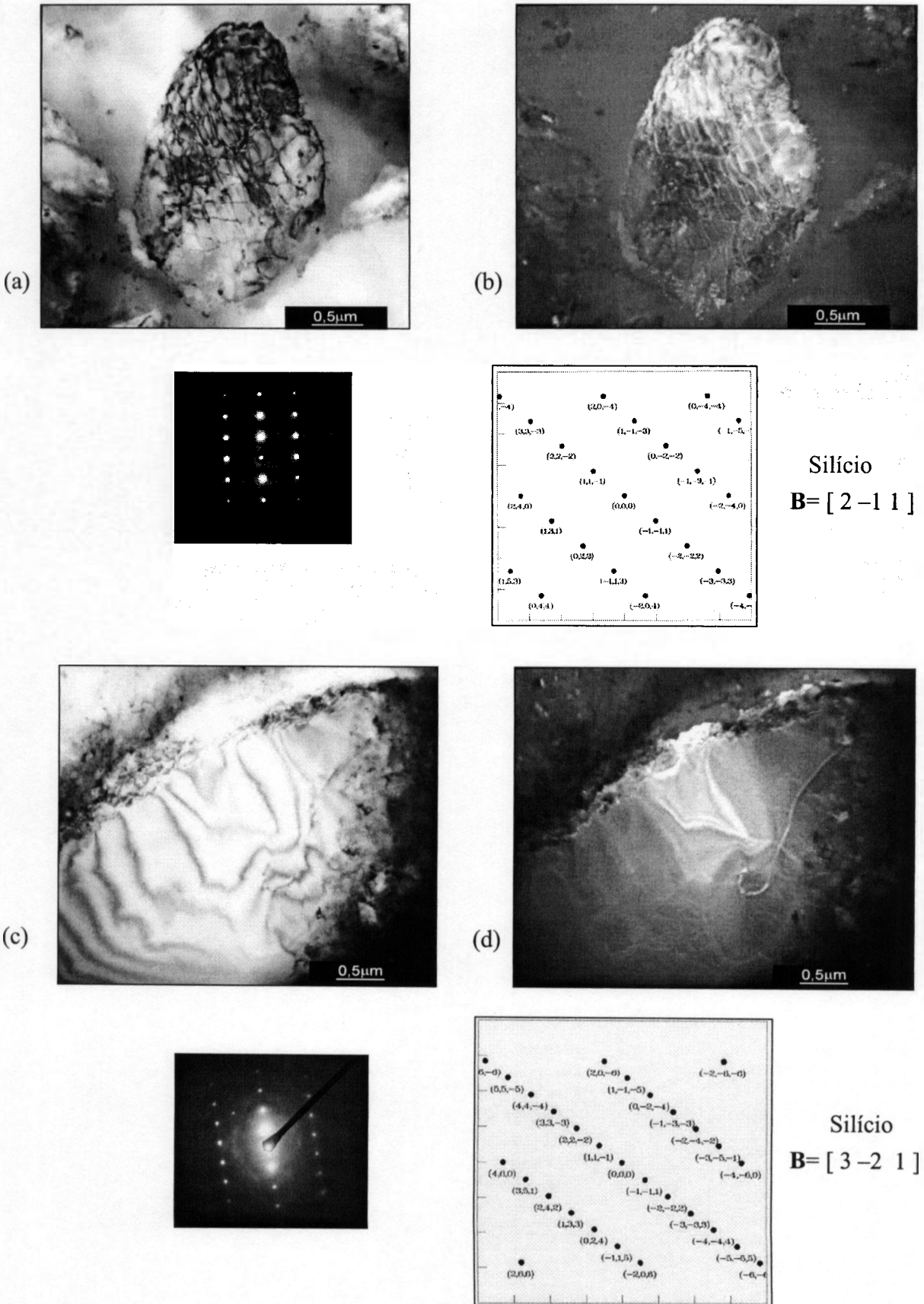
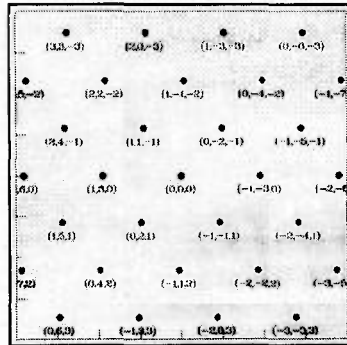
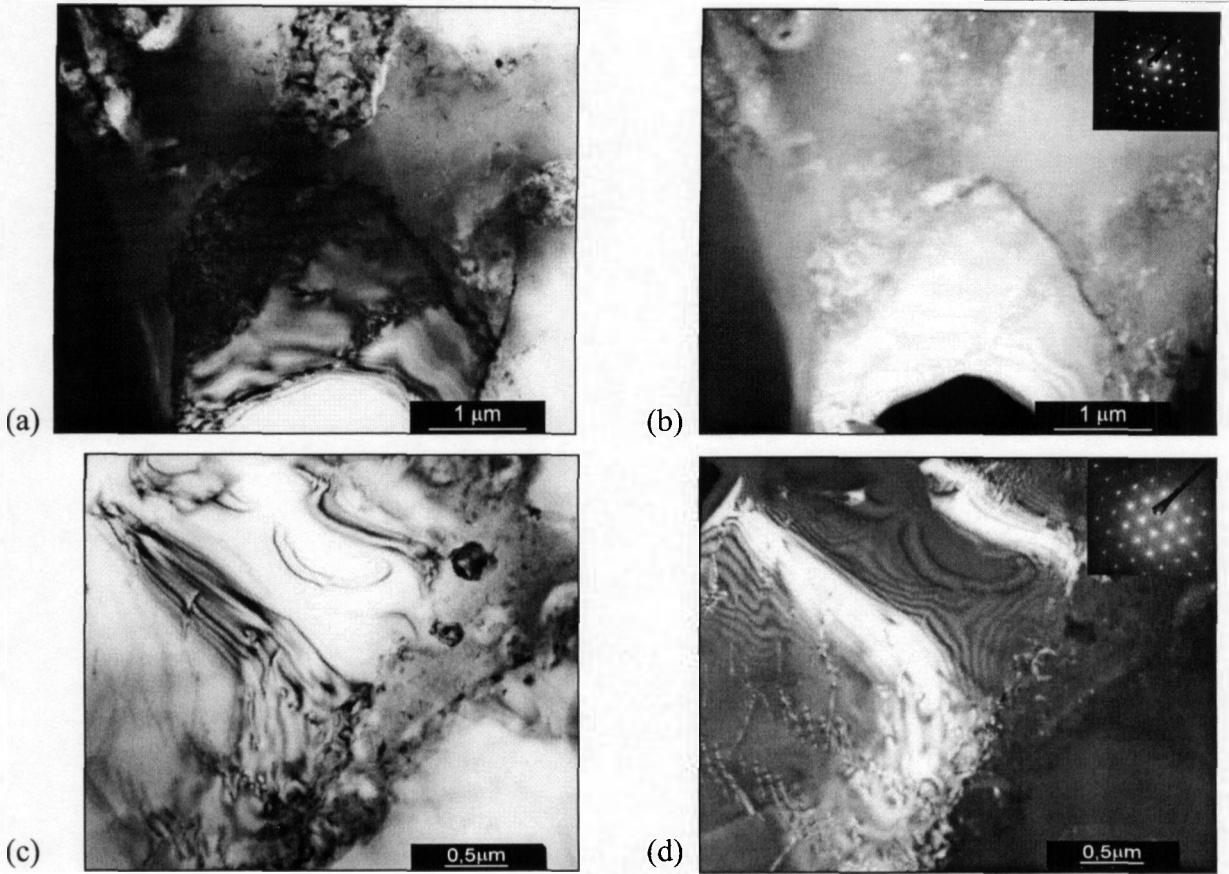
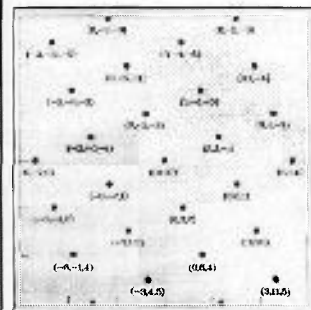
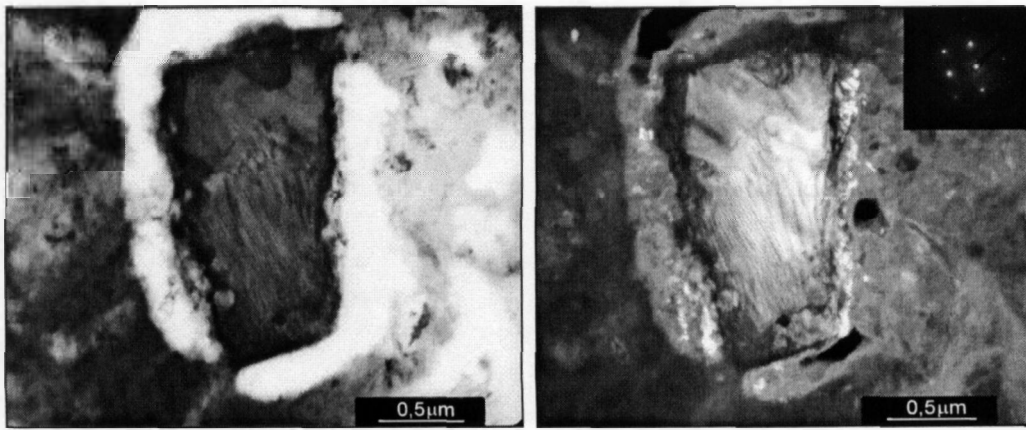


FIGURA 5.37- Micrografias eletrônicas de transmissão e padrões de difração eletrônico de grãos de silício observados no substrato 4M(Si/AIO) pirolisado a 1400°C/2h em N₂: (a) e (c) campo claro; (b) e (d) campo escuro.



Si_2ON_2
 $B = [3 \ -1 \ 2]$



Si_2ON_2
 $B = [-7 \ 6 \ -9]$

(e) (f)

FIGURA 5.38- Micrografias de MET e padrões de difração eletrônico de grãos de Si_2ON_2 observados no substrato 4M(Si/AlO) pirolisado a 1400 °C/2h em N_2 : (a), (c) e (e) imagens de campo claro; (b), (d) e (f) imagens de campo escuro.

5.3.4 Amostras de polissiloxano e adição de carga de Si/Al

Amostras obtidas por prensagem: pastilhas

As amostras M-P(Si/Al), 6M(Si/Al) e 6M(Si/3Al) foram pirolisadas a 1000°C/1h, que é a temperatura final das análises de TG, para análise das fases cristalinas formadas e caracterização microestrutural. A microestrutura das pastilhas pirolisadas foi observada por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) e correlacionadas com as fases cristalinas identificadas por DRX (FIG.5.39).

As fases cristalinas identificadas, em todas as composições, são basicamente: β -SiC, AlN, AlON e a carga metálica de Si. Não foram encontrados picos relativos ao Al, mesmo na amostra 6M(Si/3Al), com maior concentração de Al.

A fase AlN resulta da reação do Al inicial com a atmosfera de N₂ de acordo com a reação (5.7) [184]:



A fase β -SiC, identificada nos difratogramas, provavelmente é resultante da decomposição da fase polimérica, já que a presença de Al faz com que ocorram reações da fase polimérica, com formação de AlON e AlN, modificando o sistema. De acordo com Wei et al [107], o Si presente no sistema permanece como carga inerte dispersa na matriz de SiOC, em temperaturas abaixo de 1000°C.

Nas micrografias mostradas na FIG. 5.39, MO e MEV, pode-se observar uma fase mais clara, que corresponde à fase metálica de Si, de acordo com os difratogramas apresentados na mesma Figura. Pode-se observar a diferença na microestrutura da matriz em função da concentração da carga e da composição inicial de polissiloxano.

A microestrutura da amostra 6M(Si/3Al), por exemplo, apresenta elementos bem diversificados, com fases que podem ser diferenciadas por contraste nos tons de cinza. Uma dessas fases apresenta-se no formato de pequenas agulhas. Este tipo de formação também é notado na micrografia da amostra 6M(Si/Al).

A formação destas agulhas deve estar relacionada com o tipo do polímero presente, com baixa concentração de carbono, já que estas estruturas não são evidenciadas nas amostras com mistura de polímeros, M-P(Si/Al), conforme pode ser visto na micrografia da FIG. 5.40.

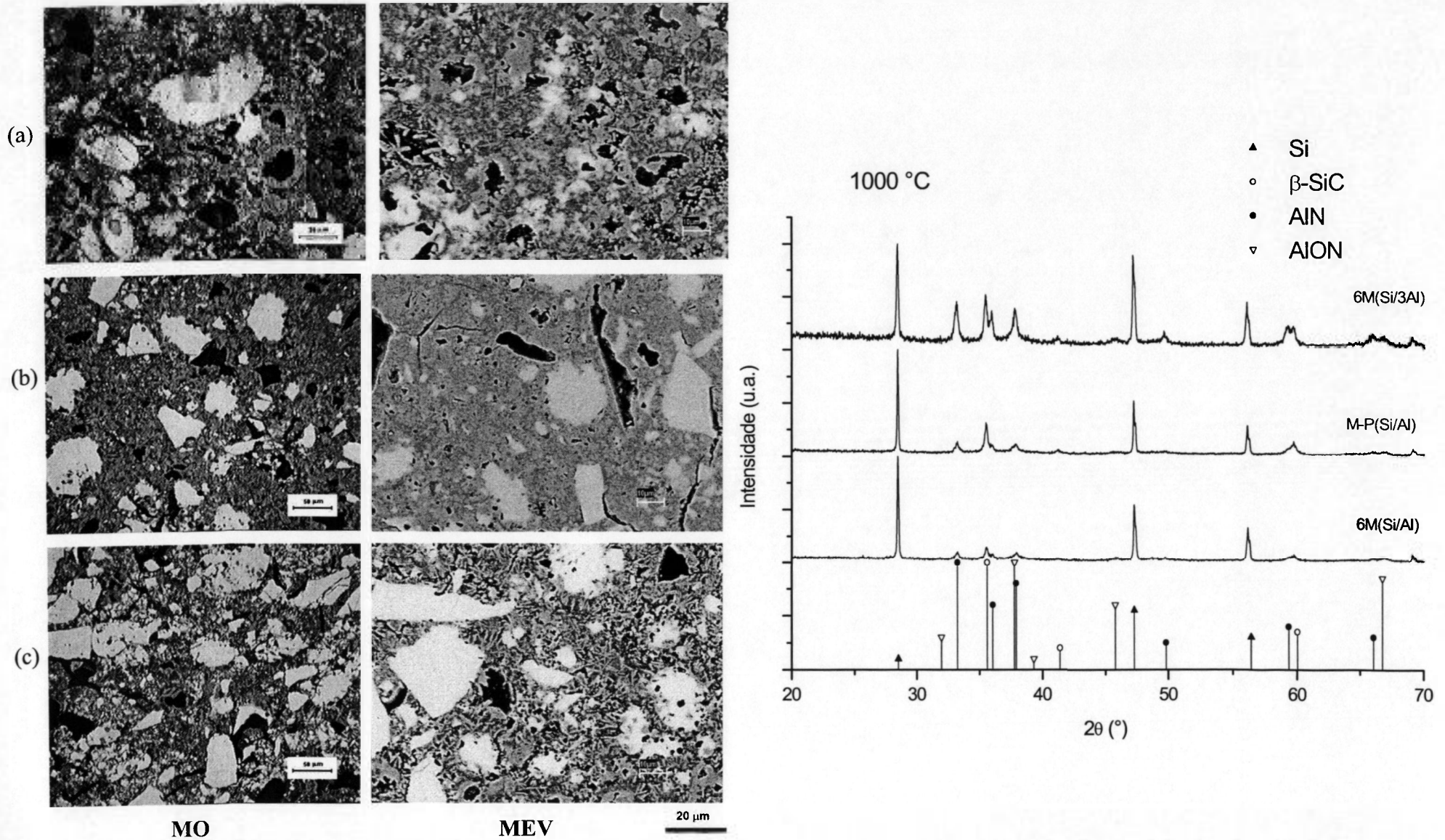


FIGURA 5.39- Micrografias de MO e de MEV da superfície polida e difratogramas de raios X das pastilhas pirolisadas a 1000°C/1h em N₂: (a) 6M(Si/3Al); (b)M-P(Si/Al); (c)6M(Si/Al).

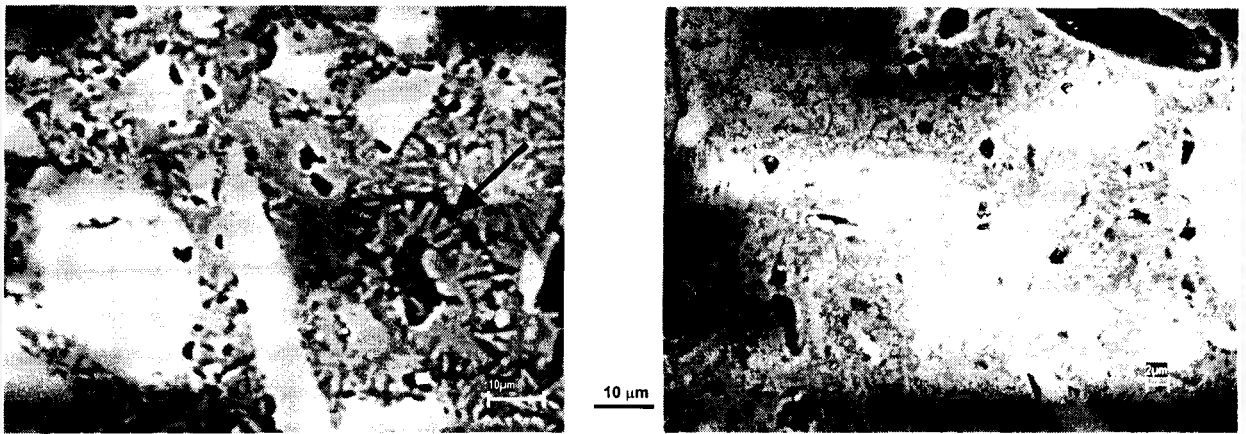


FIGURA 5.40- Micrografias de MEV obtidas com elétrons retroespalhados: (a) amostra M(Si/Al); (b) amostra M-P(Si/Al).

Na FIG. 5.41 é mostrada uma região da amostra 6M(Si/3Al) pirolisada a 1000 °C/1h. É possível observar na micrografia o contraste das fases, em razão da diferença de número atômico e morfologia. Foram registrados três espectros de EDS: Na região 1, grão mais claro, foi identificado apenas o elemento Si; região 2, que corresponde a formação das agulhas é composta basicamente de Al, Si, O e N. Com base nas fases identificadas nos difratogramas de raios X (FIG.5.39) e com a curva de TG (FIG.5.12a), que mostra um aumento de massa acentuado após a temperatura de 800°C, conclui-se que a fase no formato de agulhas é AlN com adições de Si e O na estrutura, podendo ser o início de uma formação de politipóide-SiAlON; região 3, tem-se uma fase composta por Al e O, podendo ser AlON, que foi identificada nos difratograma de raios X com picos de baixa intensidade.

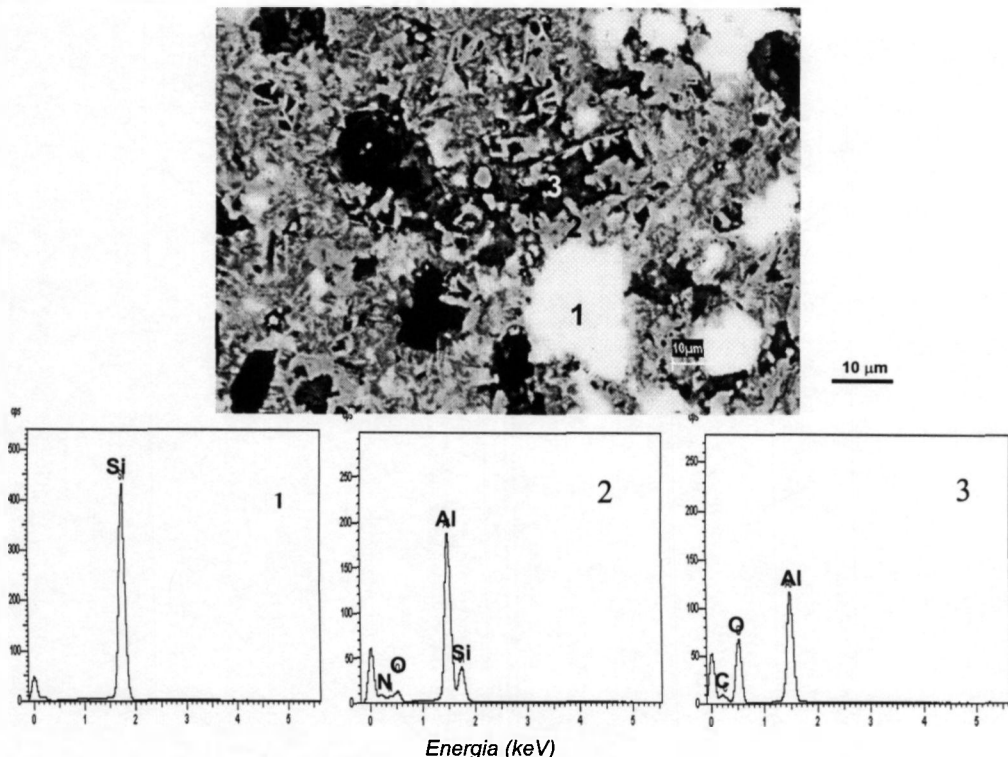


FIGURA 5.41- Micrografia de MEV utilizando elétrons retroespalhados e espectros de EDS de diferentes micro-regiões (1, 2 e 3) da amostra 6M(Si/3Al) pirolisada a 1000°C/1h.

Diferentes tratamentos térmicos foram realizados para se observar a evolução das fases cristalinas em função da temperatura, e a caracterização foi realizada por difração de raios X e MO. Na FIG.5.42 é mostrada uma seqüência de difratogramas da amostra 6M(Si/Al) pirolisada em temperaturas de 1000 a 1600°C.

A 1350°C observa-se o início da formação de fases no sistema SiAlON, pela presença de picos das fases β -SiAlON e politipóide-12H ($\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$). A presença de Si nesta temperatura ainda é bem acentuada.

A amostra pirolisada a 1450°C apresenta uma redução significativa na quantidade de Si e um aumento das fases no sistema SiAlON. Estas fases também são identificadas nos difratogramas das pastilhas pirolisadas em temperaturas mais altas, 1500 e 1600°C, apresentando uma redução gradual de Si. Uma possível reação para a formação do β -SiAlON envolve reações ao redor da carga de $\text{Si}_{(s,l)}$, tendo nas proximidades partículas mais finas de Al_2O_3 e AlN segundo a reação: $\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN} + \text{N}_2 \rightarrow \beta\text{-SiAlON}$.

A intensidade relativa dos picos das fases politipóide-SiAlON ($\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ e $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$), ocorre simultaneamente com a diminuição da intensidade dos picos de AlN, como pode ser observado nos difratogramas de raios X nas temperaturas de 1350°C/1h e 1450°C/2h. Os politipóides se encontram no canto rico em AlN do diagrama de fases quaternário do sistema Si-Al-O-N (FIG. 3.16). Este fato é um indicativo que estas fases podem ter sido originadas pela incorporação de átomos de Si e O, provenientes de fase vapor (SiO) ou da fase Si-O-C, na estrutura do AlN.

As micrografias de MO mostram a modificação na microestrutura em função da temperatura de pirólise (FIG.5.42). A diminuição da fase mais clara, referente ao Si, é evidente com o aumento da temperatura de pirólise. As micrografias das amostras pirolisadas a 1000°C/1h e 1350°C/1h são bastante similares com alta concentração de fase metálica, o que está de acordo com os difratogramas de raios X. Na amostra tratada a 1450°C/2h a modificação na microestrutura é significativa, sendo observados poucos pontos claros, o que também é notado na micrografia da amostra pirolisada a 1500°C/2h. Assim, as maiores modificações na microestrutura se encontram entre as temperaturas de 1350°C/1h e 1450°C/2h. Com base nestas observações, tem-se que o Si reage preferencialmente nesta faixa de temperatura, sendo consumido em reações para a formação de fases no sistema SiAlON. O ponto de fusão do Si se encontra nesta faixa de temperatura, 1414°C [176], o que indica que as reações para a formação dos SiAlONs são facilitadas pela presença do Si no estado líquido.

Foi realizada análise de EDS na amostra 6M(Si/Al) pirolisada a 1450°C/2h (FIG.5.43), sendo registrados três espectros de EDS, um obtido do grão mais claro e outro dois nas regiões próximas deste grão. Na região A, mais clara, foi identificado apenas o elemento Si. Na borda da partícula de Si, região B, foram identificados os elementos Si e Al, indicando uma fase mais rica em Si, provavelmente β -SiAlON. Um pouco mais distante da partícula, região C, a fase analisada é mais rica em Al, podendo conter SiAlON-politipóide (15R-SiAl₄O₂N₄ ou 12H-SiAl₅O₂N₅).

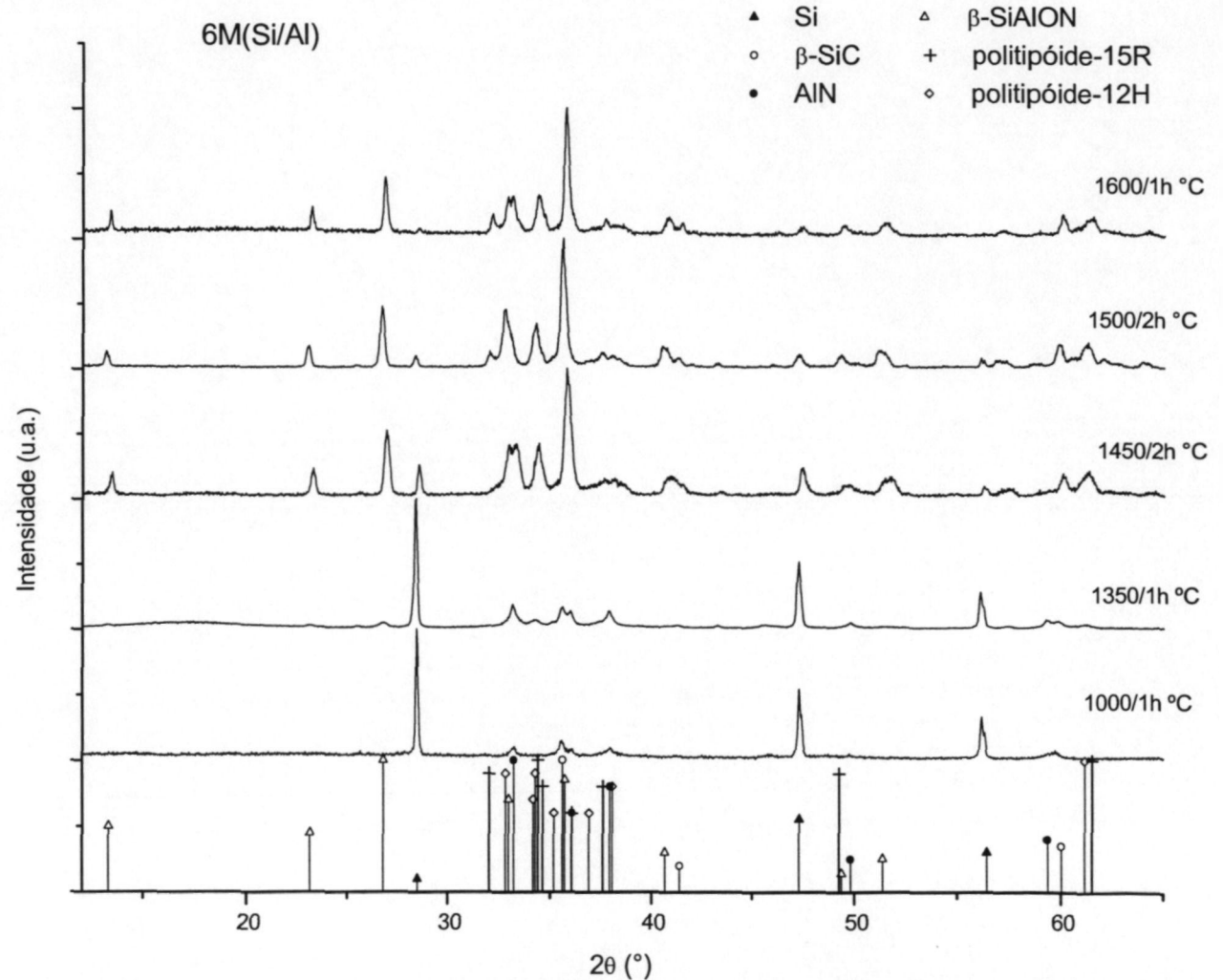
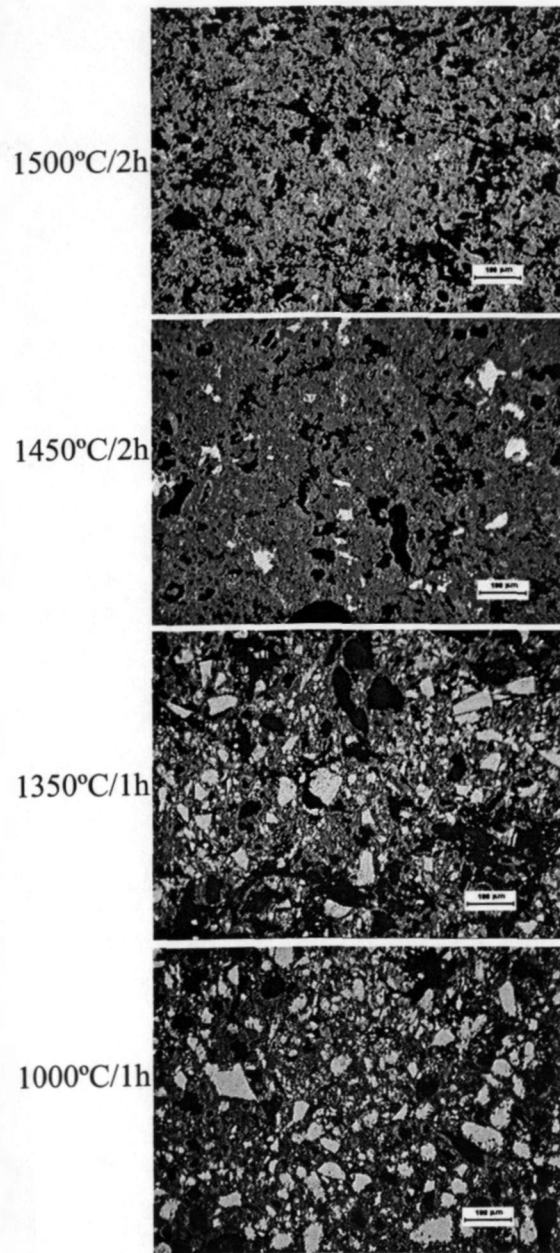


FIGURA 5.42- Micrografias de MO da superfície polida e difratogramas de raios X da amostra 6M(Si/Al) pirolisada a 1000, 1350, 1450, 1500 e 1600°C.

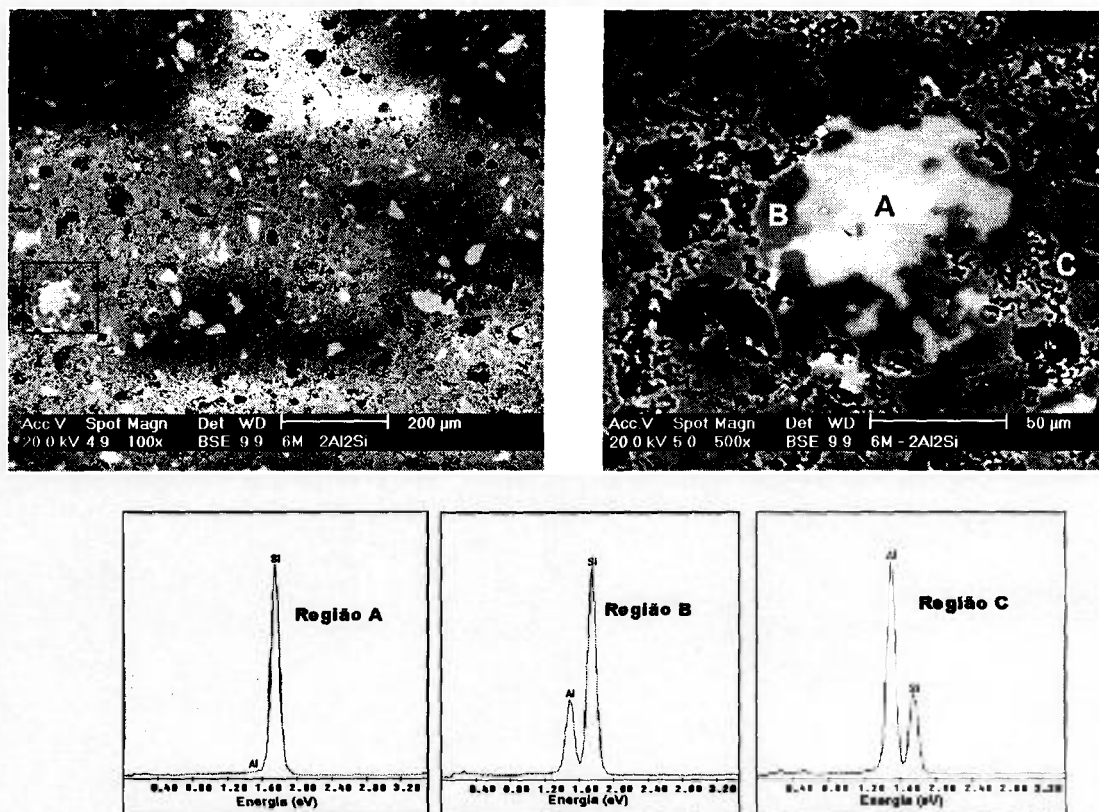


FIGURA 5.43- Micrografia de MEV utilizando elétrons retroespalhados e espectros de EDS de diferentes micro-regiões (A, B e C) da amostra 6M(Si/Al) pirolisada a 1450°C/2h.

Na FIG.5.44 são comparados os difratogramas de raios X e as micrografias de MO e MEV das pastilhas 6M(Si/3Al) e M-P(Si/Al) com o difratograma da pastilha 6M(Si/Al), pirolisadas a 1500°C/2h, para análise da influência da composição da carga e dos polissiloxanos.

A microestrutura das pastilhas pirolisadas a 1500°C/2h é bem diferente da microestrutura das amostras pirolisadas a 1000°C/1h (FIG. 5.39), mais uniforme, apresentando pouco contraste entre as fases. Porém, ainda são observadas regiões mais claras, provavelmente correspondentes ao Si metálico, e não são evidenciadas fases com formato de agulhas.

Após pirólise a 1500°C/2h, as fases cristalinas identificadas nas três amostras são: Si, em pequena quantidade; β -SiC; AlN; Al_2O_3 ; fases no sistema SiAlON (β -SiAlON e politipóides: 15R- $SiAl_4O_2N_4$ e 12H- $SiAl_5O_2N_5$).

A intensidade relativa dos picos de Al_2O_3 é maior no difratograma da pastilha de maior concentração inicial de Al, 6M(Si/3Al) e pode estar associada à decomposição da fase β -SiAlON [189] ou à redução da matriz amorfa de SiOC por aluminotermia [184]. Esta pastilha também apresentou as maiores intensidades relativas dos picos de politipóides-SiAlON, por conter a maior concentração inicial de Al.

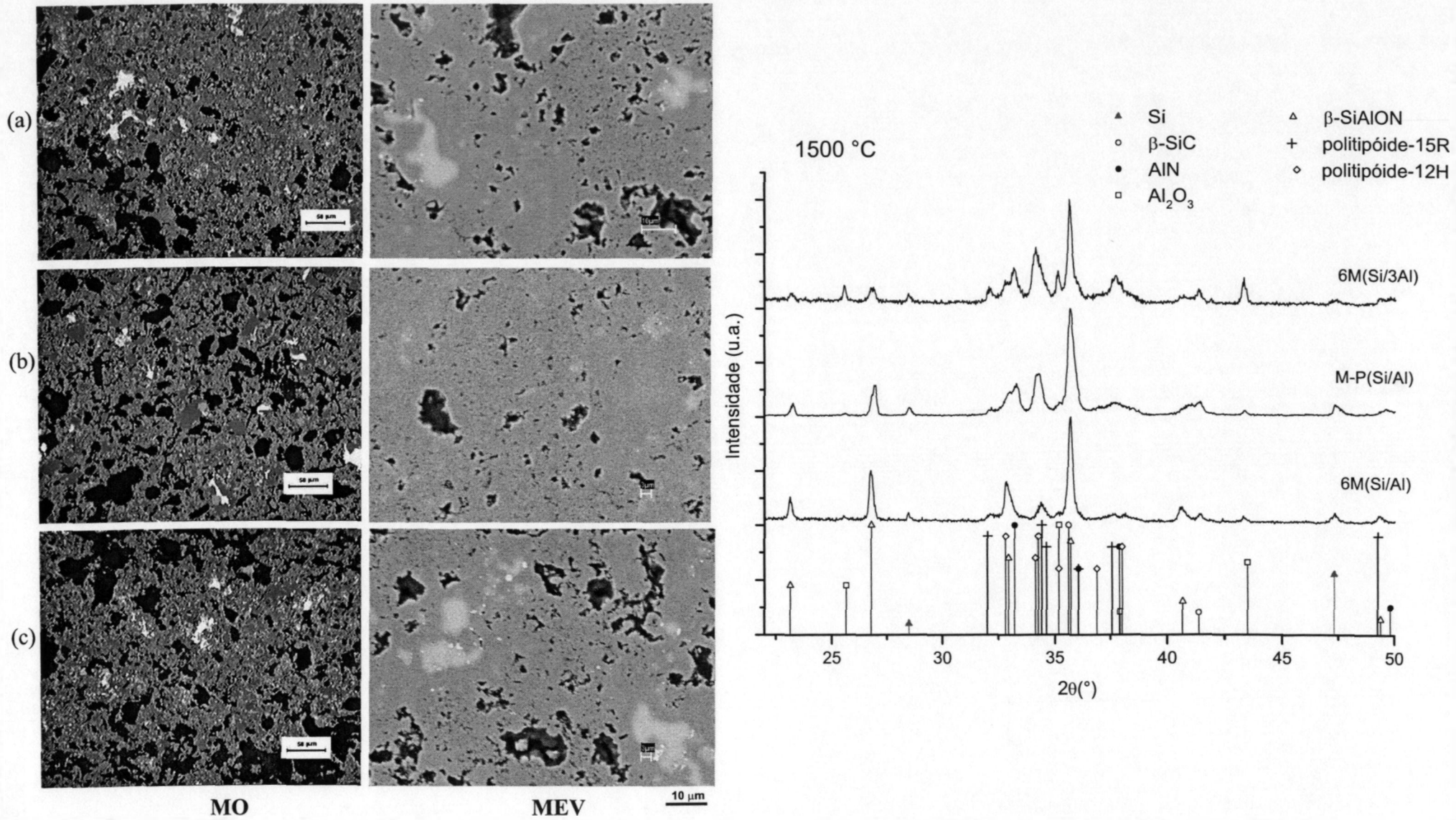


FIGURA 5.44 - Micrografias de MO e de MEV da superfície polida e difratogramas de raios X das pastilhas pirolisadas a 1500°C/2h em N₂: (a) 6M(Si/3Al); (b) M-P(Si/Al); (c) 6M(Si/Al).

A intensidade relativa dos picos de politipóides na pastilha M-P(Si/Al) é maior do que na pastilha 6M(Si/Al) (FIG.5.44). Este fato indica que a concentração de carbono nas amostras influencia a formação destas fases. Qiu et. al. [189], trabalhando com redução carbotérmica e nitretação de argilominerais, observou que a formação das fases politipóides está associada à concentração de carbono no material. A maior concentração de carbono resultaria em maior concentração de espécies voláteis de CO e SiO que atuam na formação dos politipóides.

Amostras obtidas por tape casting: substratos

No substrato com carga ativa de apenas Al pirolisado a 1500°C/2h foram identificadas as fases cristalinas: β -SiC; AlN; Al_2O_3 ; politipóide- SiAlON 12H. Na FIG.5.45 é mostrado o difratograma de raios X do substrato (M-P)-Al, com as fases identificadas e uma fase que não foi possível a indexação com as fichas JCPDS. No difratograma com escala de intensidade reduzida observa-se baixa concentração de fase amorfa.

Nas FIG. 5.46 e FIG. 5.47 são mostrados os difratogramas de raios X dos substratos pirolisados a 1350°C/1h e 1500°C/2h, respectivamente: 4M(Si/3Al); 4M(Si/Al); 2M-P(Si/Al).

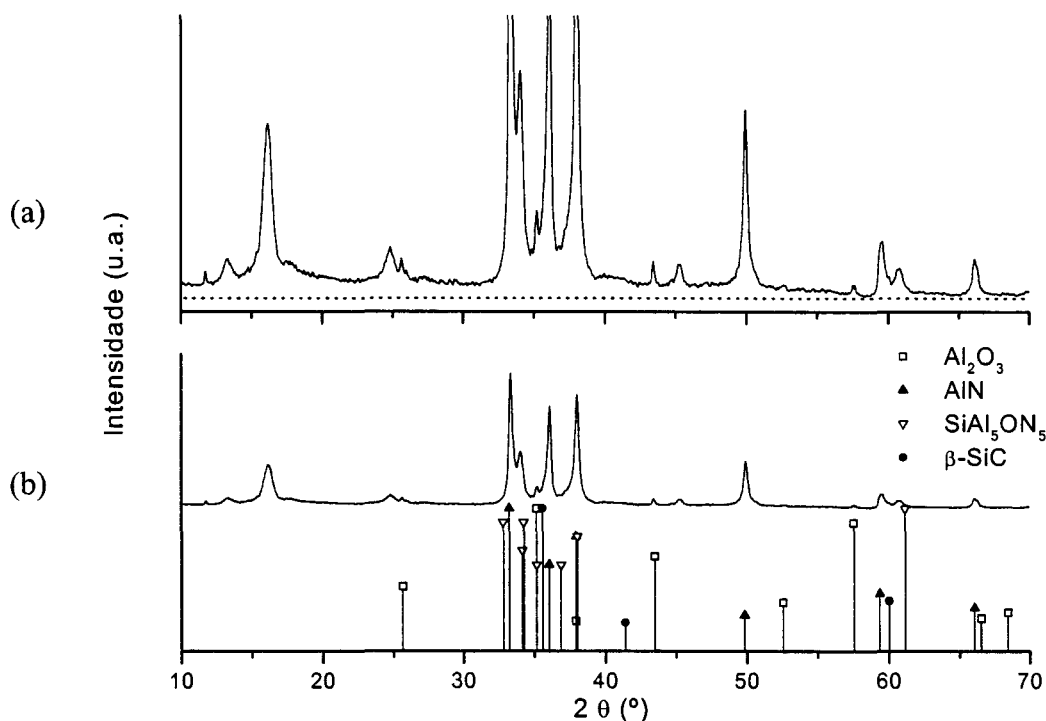


FIGURA 5.45- Difratograma de raios X do substrato (2M-P)-Al pirolisado a 1500°C/2h: (a) diagrama com escala de intensidade reduzida; (b) diagrama indexado com fases cristalinas.

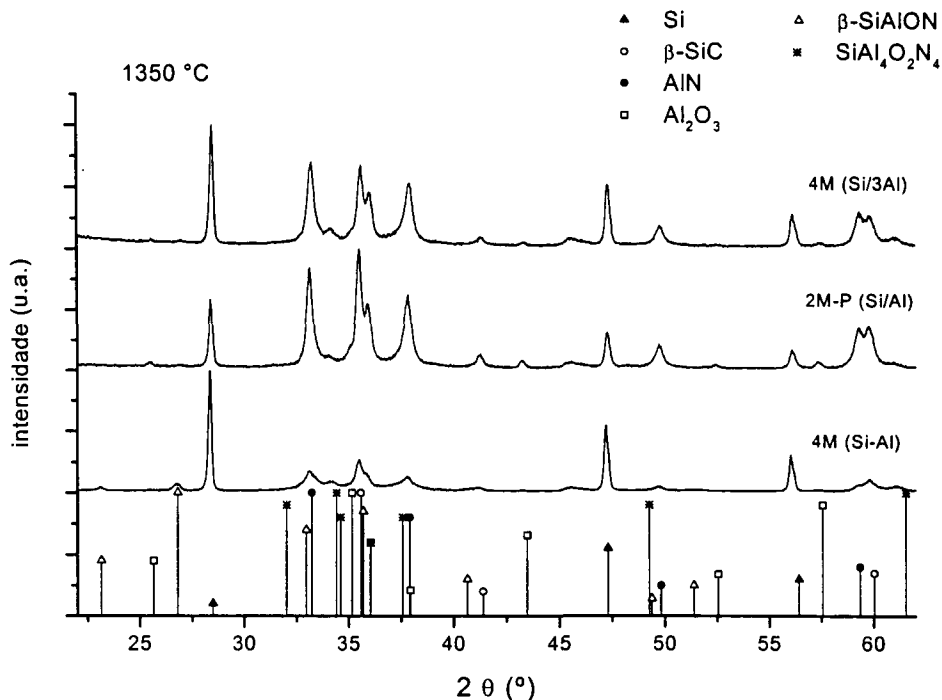


FIGURA 5.46- Difratoogramas de raios X dos substratos com carga de Si e Al pirolisados a 1350°C/2h.

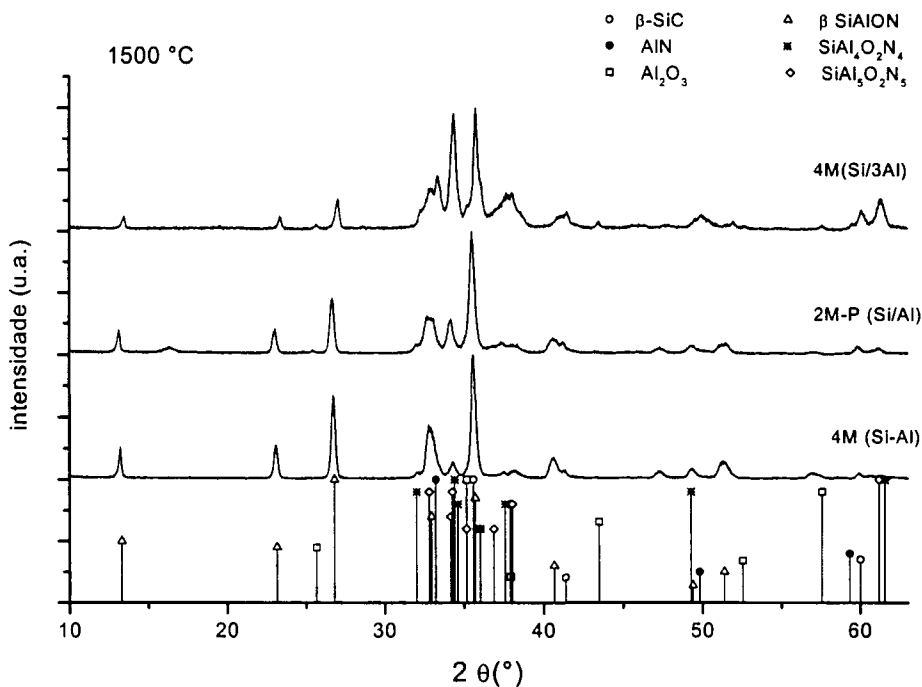


FIGURA 5.47- Difratoogramas de raios X dos substratos com carga de Si e Al pirolisados a 1500°C/2h.

As fases identificadas nos substratos são as mesmas identificadas nas amostras conformadas por prensagem de composições similares (FIG.5.44), apresentando aproximadamente a mesma relação de intensidade de picos. Assim, pode-se estender a discussão sobre a formação de fases das pastilhas, também aos substratos. Nota-se apenas como diferença a ausência de Si nos difratogramas dos substratos pirolisados a 1500°C (FIG. 5.47). Provavelmente, a menor espessura dos substratos facilitou as reações com as fases gasosas, fazendo com que todo o Si presente fosse consumido durante o processo de pirólise.

Substratos pirolisados a 1500°C/2h foram observados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens obtidas e a identificação das fases por difração eletrônica de área selecionada proporcionaram um complemento a investigação das fases por DRX.

O substrato 4M(Si/Al), preparado a partir do pó triturado, apresenta grãos cristalinos que foram identificados por SAD, utilizando o programa de indexação DIFPAT (FIG.5.48 e 5.49).

O padrão da FIG.5.48 foi indexado como sendo a fase SiAl₅O₂N₅, politipóide 12H do sistema SiAlON, estrutura hexagonal e parâmetro de rede a=b=3,03 Å e c=32,73 Å, com eixo zonal **B** = [-3 2 1 -1].

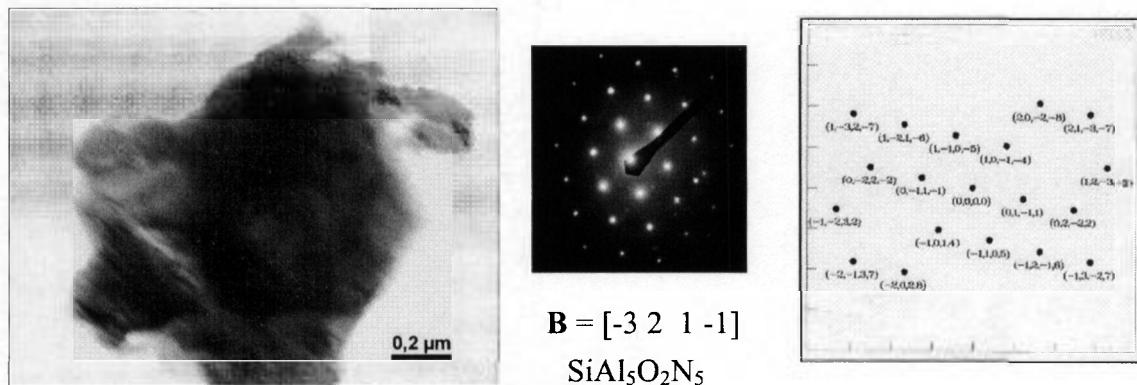


FIGURA 5.48- Micrografia de MET de uma partícula cristalina de politipóide 12H (SiAl₅O₂N₅) do substrato 4M(Si/Al) e o respectivo padrão de difração eletrônica com o diagrama indexado por DIFPAT.

O padrão de difração da FIG.5.49, é relativo à estrutura β-SiAlON, hexagonal (a=b=7,68 Å e c=2,98 Å), com eixo zonal **B**= [-1 1 0 1]. Observa-se também no padrão de difração FIG.5.49, que além dos pontos relacionados aos planos da fase β-SiAlON, há a presença de halos difusos característicos de estrutura amorfa.

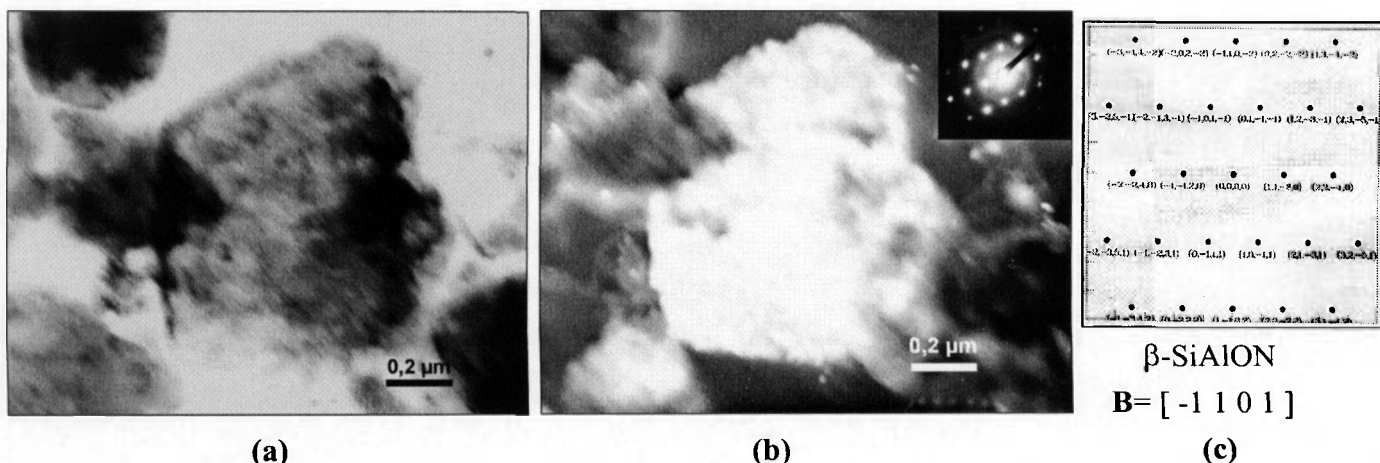


FIGURA 5.49- Micrografias de (MET) de uma partícula cristalina do substrato 4M(Si/Al) pirolisado a 1500°C/2h: (a) imagem de campo claro; (b) imagem de campo escuro; (c) indexação do padrão de difração eletrônico por DIFPAT.

Foram observados também por MET os substratos 2M-P(Si/Al) e 4M(Si/3Al), preparadas por afinamento iônico.

Nos substratos, 2M-P(Si/Al) e 4M(Si/3Al), que possuem diferenças quanto à quantidade de carbono na fase polimérica e concentrações diferentes de carga, foram identificadas praticamente as mesmas fases. Destacam-se as fases β -SiC, β -SiAlON, AlN e politipóides, 15R ($\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$) e 12H ($\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$), que estão de acordo com os diagramas de difração de raios X de cada substrato. Além dessas fases, outras não identificadas por DRX foram indexadas por SAD. Estas fases minoritárias são: O'-SiAlON, X-SiAlON, e $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$.

As amostras apresentam grãos com maclas em toda a sua extensão (FIG.5.50), caracterizando a seqüência de empilhamento dos politipóides-SiAlON. A morfologia destas fases é tipicamente de grãos longos aciculares e plaquetas finas [192-196].

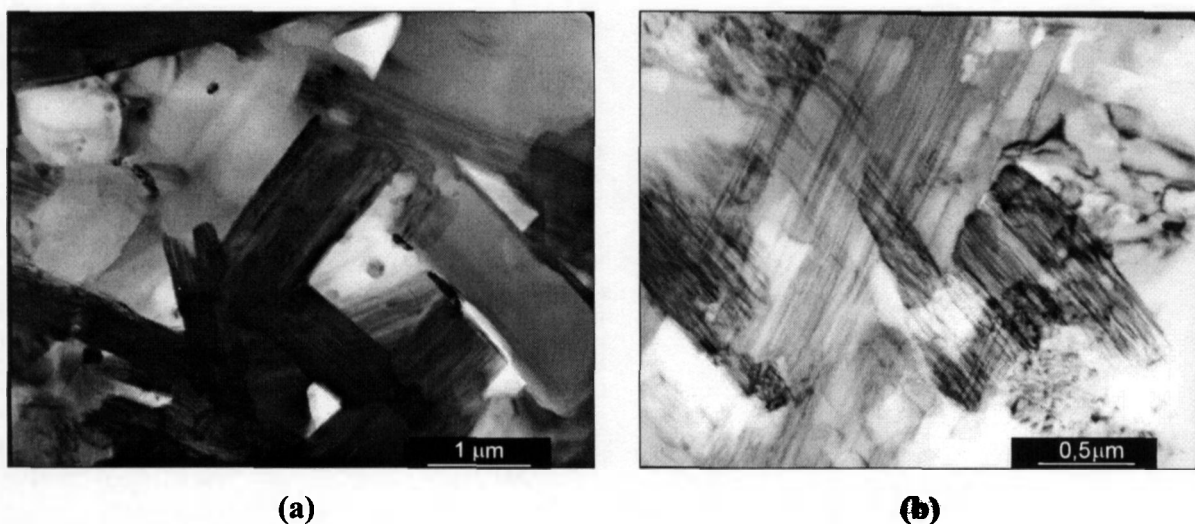


FIGURA 5.50- Micrografia de MET contendo grãos maclados dos substratos: (a) 2M-P(Si/Al); (b) 4M(Si/3Al).

A fase $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ (JCPDS 42-160) foi identificada em várias regiões dos substratos 2M-P(Si/Al) e 4M(Si/3Al), apresentando morfologias diferentes (FIG.5.51 e FIG.5.52).

Outro politipóide identificado é o 12H, $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$ (JCPDS 42-161), provavelmente formado a partir dos mesmos compostos que o politipóide 15R. Micrografias de campo claro e campo escuro desta fase e o diagrama de difração eletrônica de área são mostrados na FIG.5.53.

Foram registrados alguns padrões de difração eletrônico na direção do eixo zonal [1 1 -2 0] nas duas composições analisadas. Na FIG.5.54 são mostradas micrografias de campo claro e campo escuro de grãos com estrutura da fase politipóide e os respectivos padrões de difração eletrônica obtidos da amostra 2M-P(Si/Al).

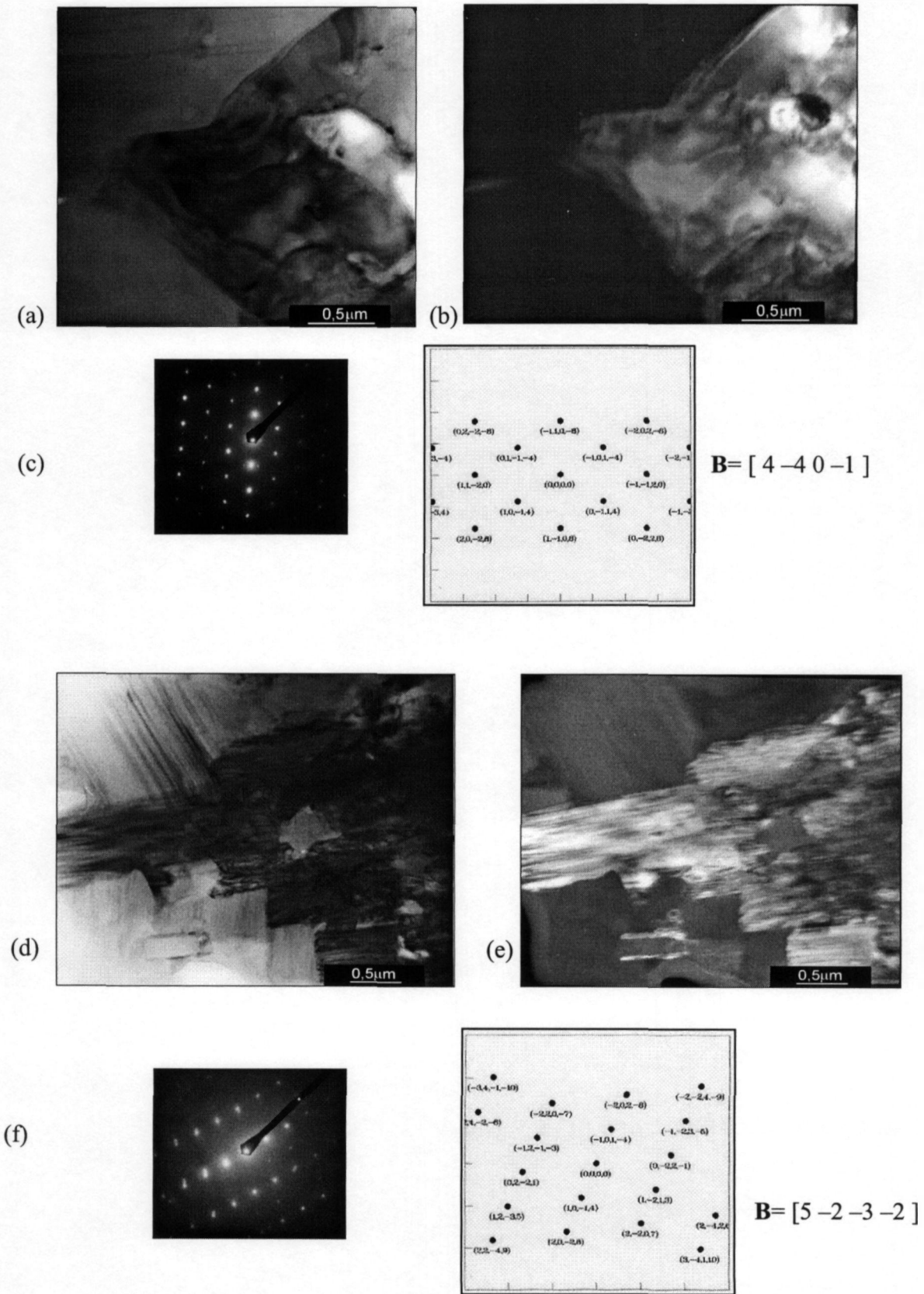


FIGURA 5.51- Micrografias de MET do politipóide 15R, nos substratos 2M-P(Si/Al) e 4M(Si/3Al): (a) e (b) imagens de campo claro; (b) e (e) imagens de campo escuro; (c) e (f) padrões indexados por DIFPAT.

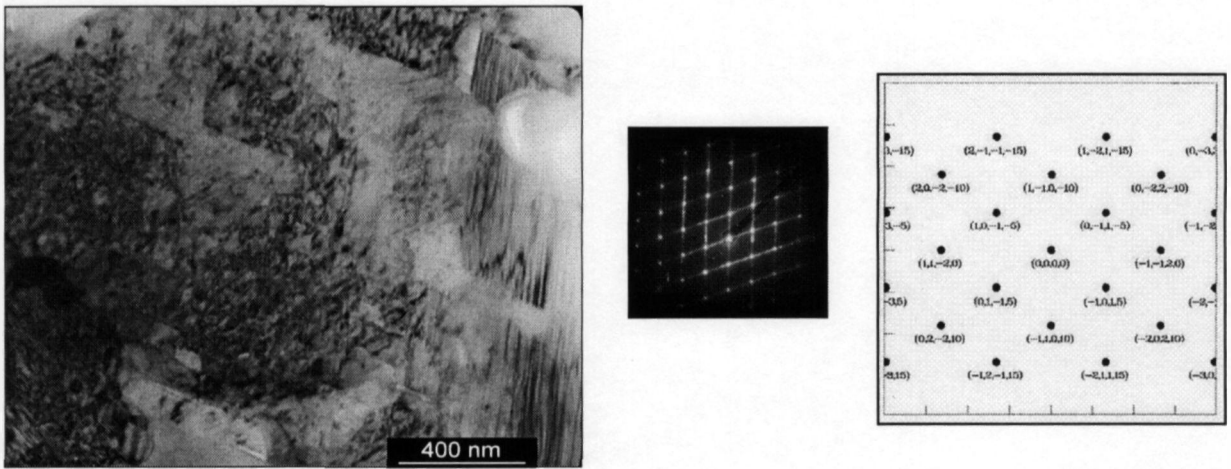


FIGURA 5.52- Micrografia de MET de grão com estrutura da fase politipóide-SiAlON 15R e padrão de difração eletrônico com eixo zonal $B=[5 \ -5 \ 0 \ 1]$ indexado por DIFPAT, substrato 2M-P(Si/Al).

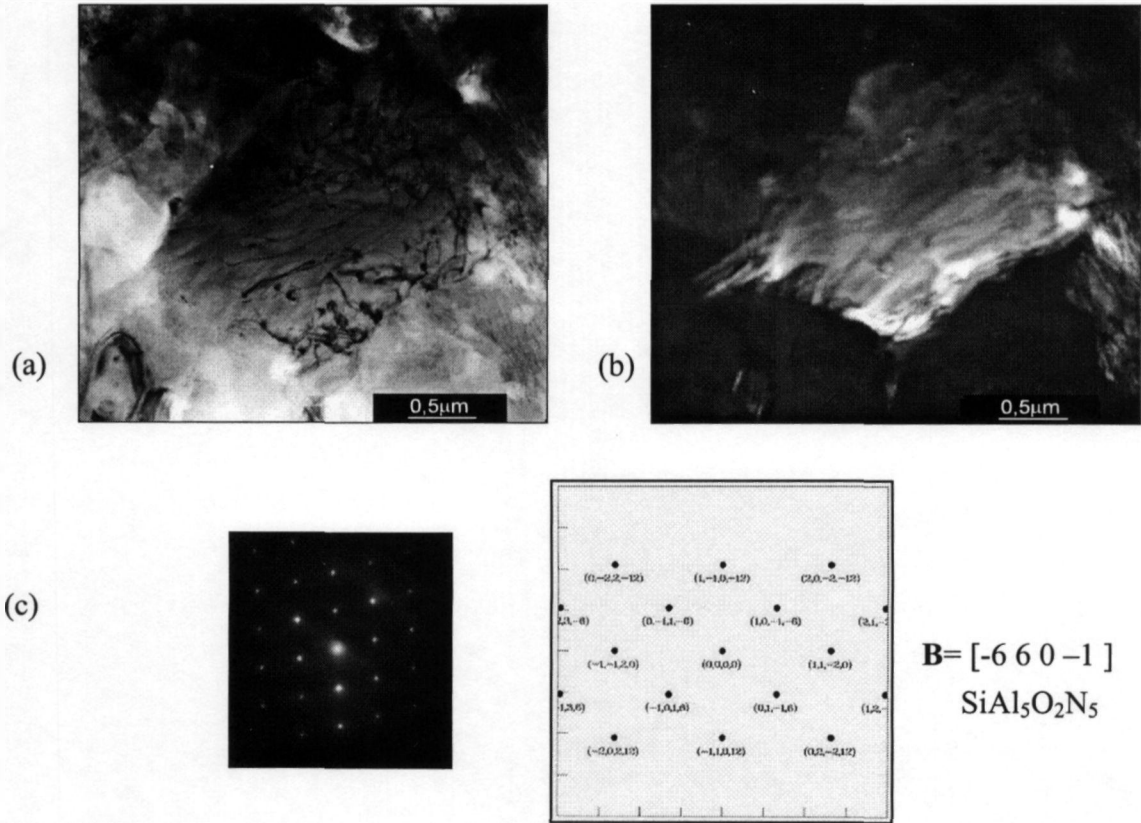


FIGURA 5.53- Micrografias de MET de partícula com estrutura da fase politipóide 12H ($SiAl_5O_2N_5$), amostra 2M-P(Si/Al): (a) campo claro; (b) e campo escuro; (c) padrão indexado por DIFPAT.

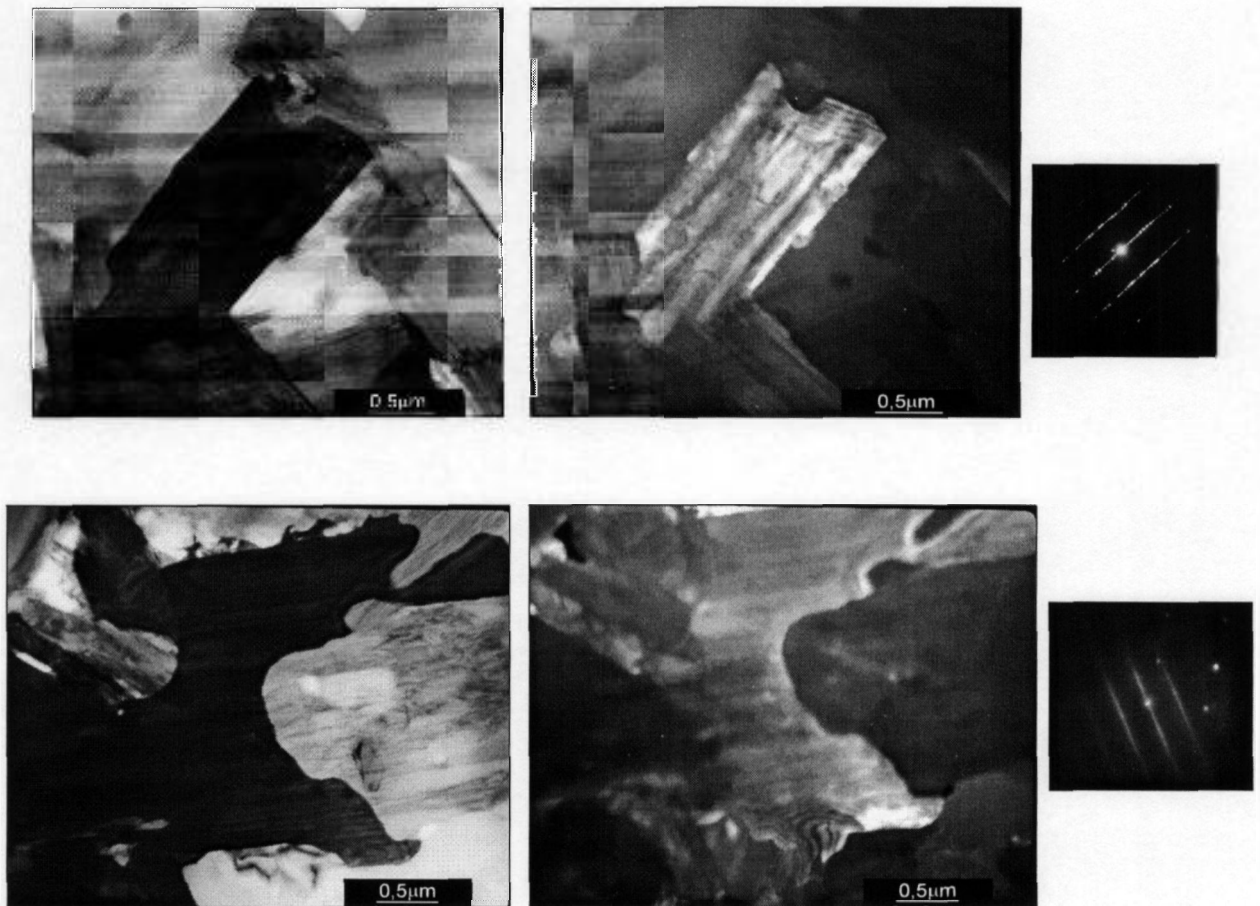


FIGURA 5.54- Micrografias de MET de campo claro e campo escuro de grãos com estrutura da fase politipóide-SiAlON com os respectivos padrões de difração eletrônico na direção $B=[1\ 1\ -2\ 0]$, do substrato 2M-P(Si/Al).

A observação dos politipóides na direção do eixo zonal $[1\ 1\ -2\ 0]$ foi mais facilmente realizada na amostra com maior concentração de Al, 4M(Si/3Al). Na FIG.5.55 são mostradas várias micrografias de grãos de politipóides obtidas desta amostra com os respectivos padrões de difração eletrônico na direção $[1\ 1\ -2\ 0]$.

As fases β -SiC e AlN também foram observadas; micrografias e padrões de difração eletrônico são mostrados na FIG. 5.56.

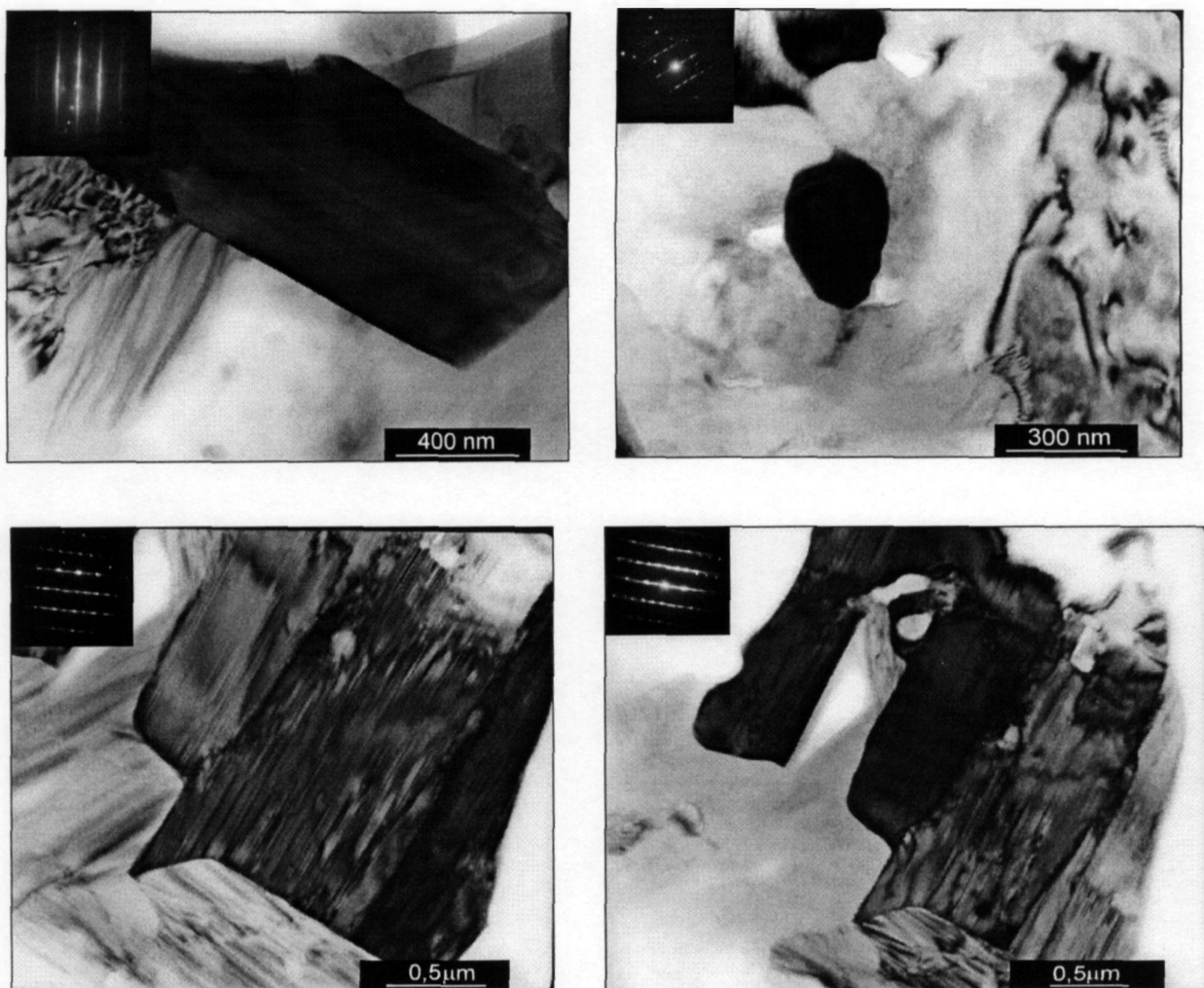


FIGURA 5.55- Micrografias de MET de grãos com estrutura da fase politipóide-SiAlON com os respectivos padrões de difração eletrônico na direção $\mathbf{B}=[1\ 1\ -2\ 0]$, substrato 4M(Si/3Al).

A fase O'SiAlON de fórmula química $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{N}_{1,96}\text{O}_{1,04}$ possui estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede: $a=8,88\ \text{Å}$, $b=5,50\ \text{Å}$ e $c=4,86\ \text{Å}$ (JCPDS 42-1492). Este material caracteriza-se normalmente por grãos equiaxiais formado pela incorporação de aproximadamente 0,8% em mol de alumina na estrutura do oxinitreto de silício [161,179]. Na FIG. 5.57 são mostradas micrografias de grãos adjacentes identificados como O'SiAlON, amostra 2M-P(Si/Al).

A fase X-SiAlON, $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$, apresenta estrutura triclinica com parâmetros de rede: $a=9,66\ \text{Å}$, $b=2,84\ \text{Å}$ e $c=11,17\ \text{Å}$ (JCPDS42-165). Este material se encontra no diagrama de fases do sistema SiAlON, sendo uma fase derivada da mulita e Si_3N_4 [161,179]. Na FIG.5.58 são mostradas imagens de campo claro e campo escuro de MET e o padrão de difração eletrônico de grãos com estrutura X-SiAlON.

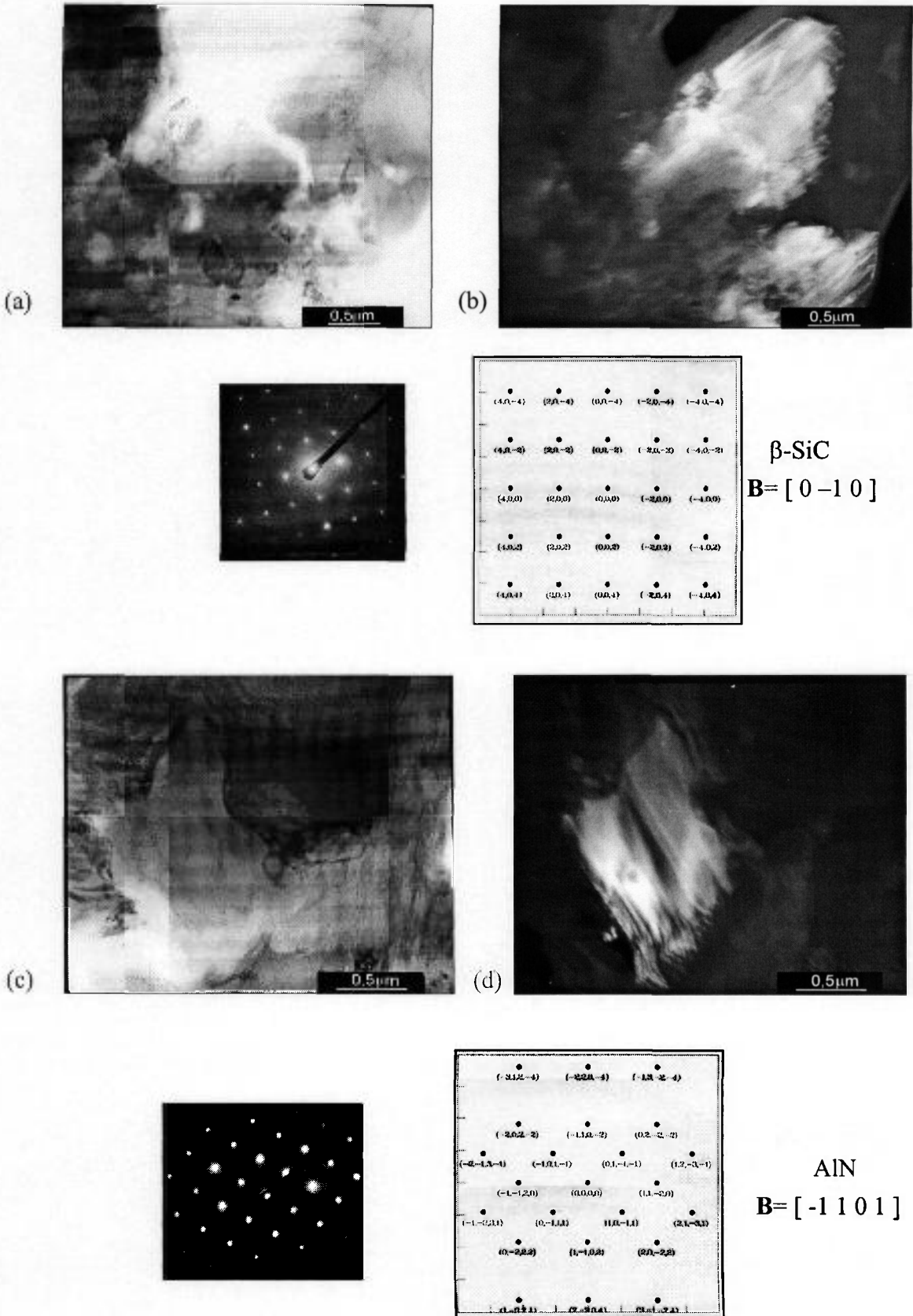


FIGURA 5.56- Micrografias de MET, campo claro e campo escuro das fases: (a) e (b) β -SiC, amostra 4M(Si/3Al); (c) e (d) AlN, amostra 2M-P(Si/Al).

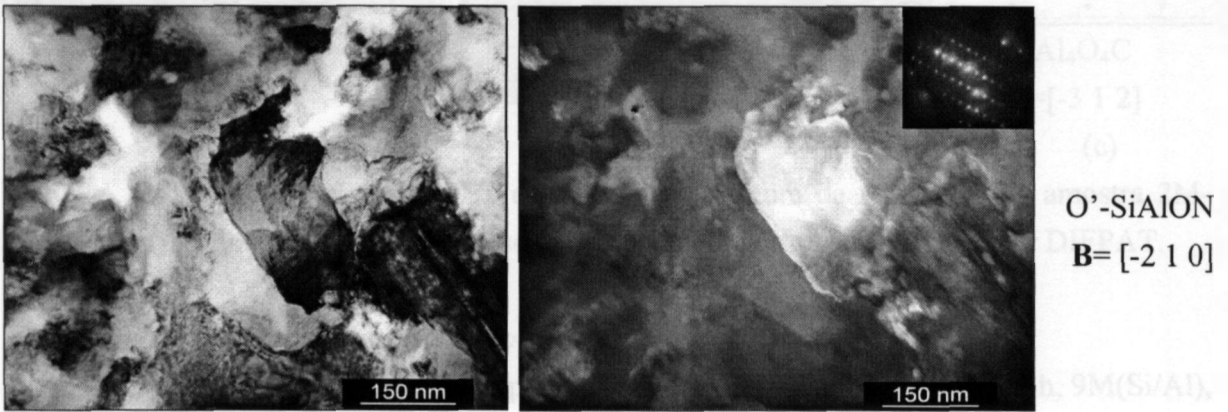
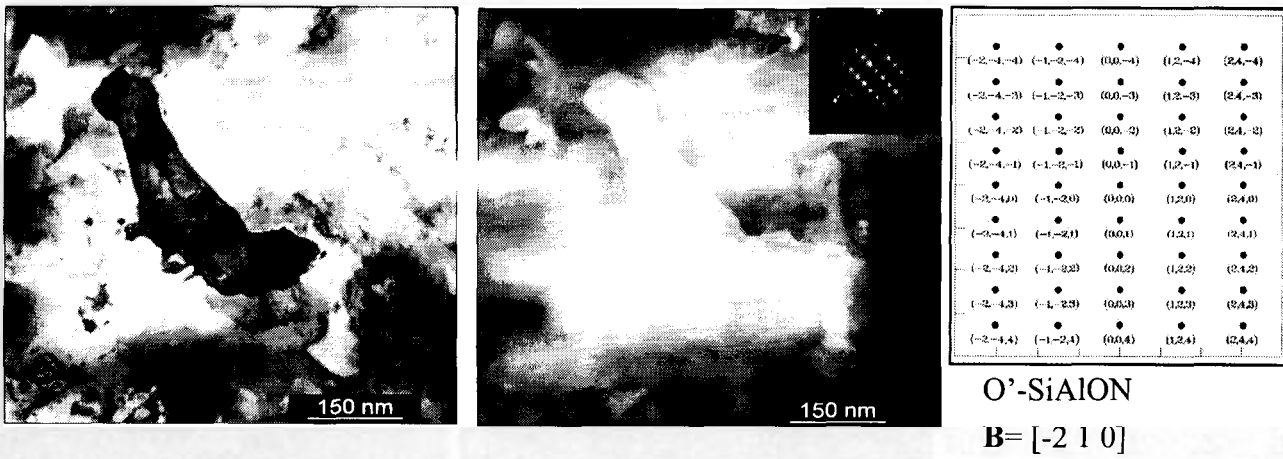


FIGURA 5.57- Micrografias de MET de campo claro e campo escuro de grãos adjacentes com estrutura da fase O'-SiAlON, amostra 2M-P(Si/Al).

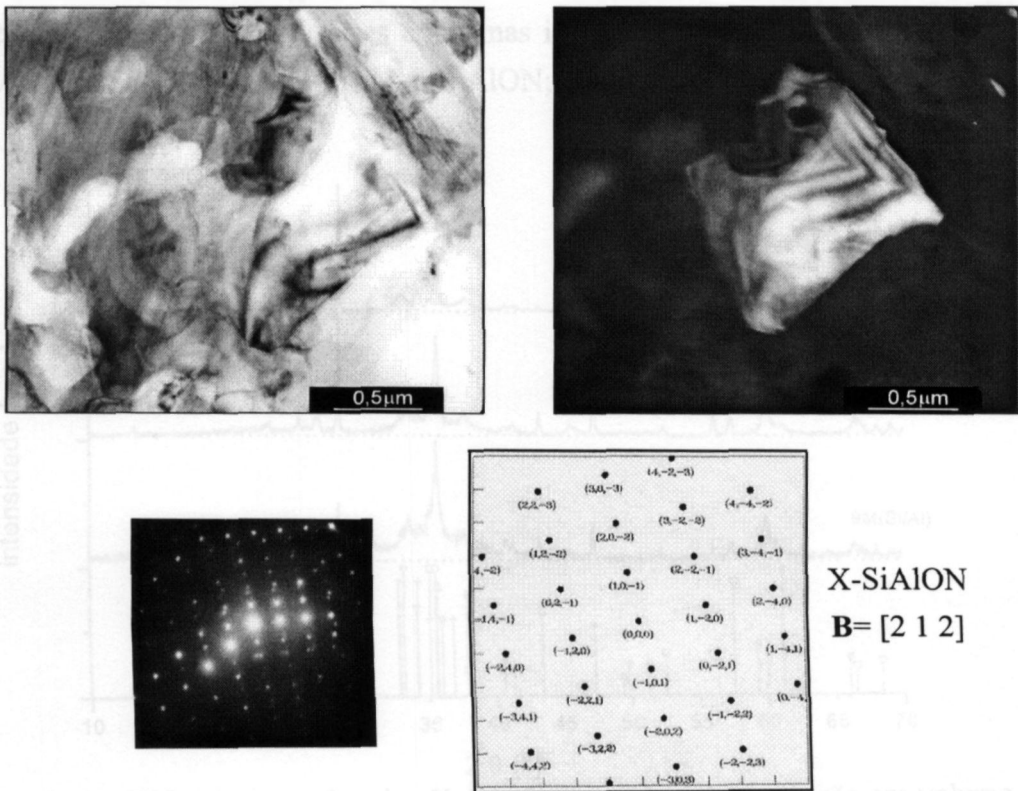


FIGURA 5.58- Micrografias de MET de campo claro e campo escuro de região com estrutura da fase X-SiAlON, amostra M(Si/3Al).

A fase Al_4O_4C apresenta estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede: $a=9,23 \text{ \AA}$ $b=8,64 \text{ \AA}$ e $c=5,77 \text{ \AA}$ e na FIG.5.59 são mostradas imagens de campo claro e campo escuro e o padrão de difração eletrônico de grão com essa estrutura.

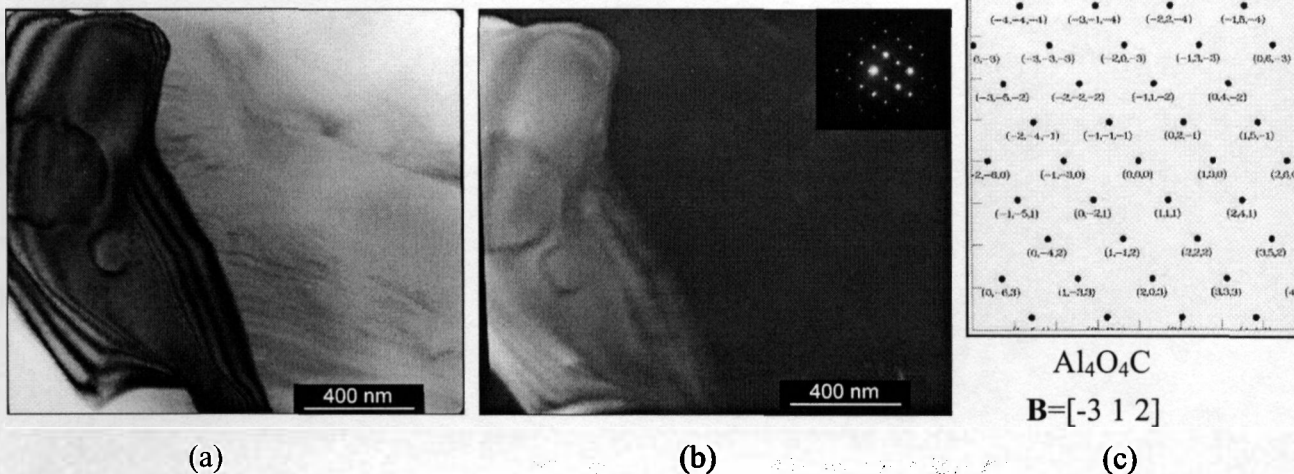


FIGURA 5.59- Micrografias de MET de grão com estrutura da fase Al_4O_4C , amostra 2M-P(Si/Al) : (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) padrão de difração indexado por DIFPAT.

Espumas obtidas por irradiação de feixe de elétrons

Difratogramas de raios X das espumas com carga pirolisadas a $1400^\circ C/1h$, 9M(Si/Al), 8M(Si/Al) e 6M(Si/Al) são mostrados na FIG.5.60. A presença de 10% em volume de carga já é suficiente para promover reações, favorecendo a formação de fases cerâmicas cristalinas. Com o aumento da concentração de carga a banda referente à matriz amorfa de $SiOC/SiO_2$ torna-se menos perceptível. As fases cristalinas identificadas para as espumas pirolisadas a $1400^\circ C/1h$ são: Si; $\beta-SiC$; Al_2O_3 ; AlN; $\beta-SiAlON$; politipóide-SiAlON ($SiAl_5O_2N_5$).

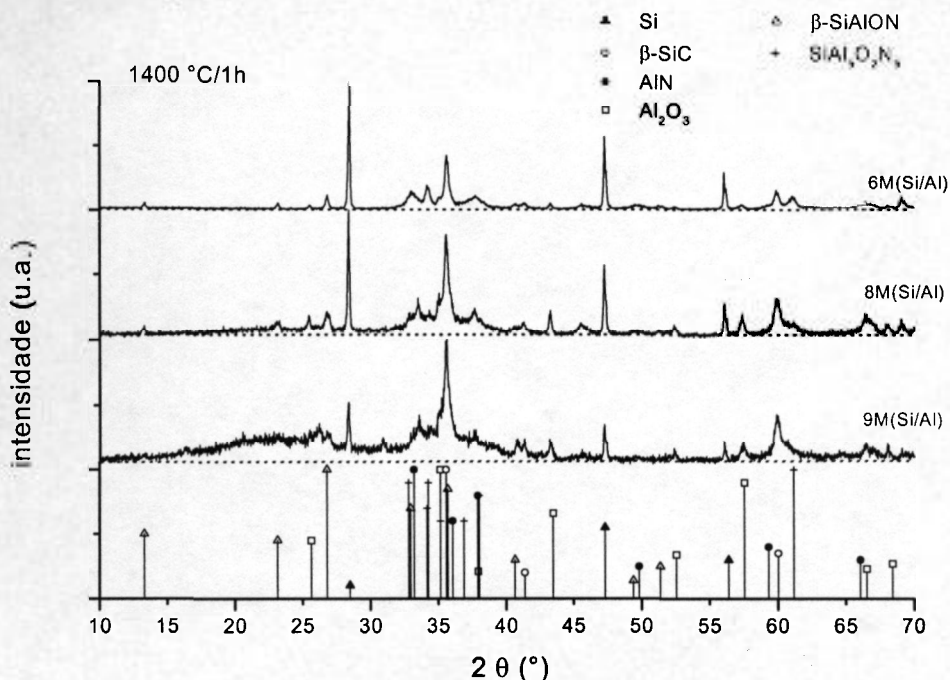


FIGURA 5.60 – Difratogramas de raios X das espumas com concentração em volume de PMS variando de 100 a 60% vol. e razão de carga de Si:Al de 1:1, pirolisadas a $1400^\circ C/1h$.

Nas espumas pirolisadas a 1500°C/1h (FIG. 5.61), os picos de Si não são observados, e as outras fases cristalinas são as mesmas identificadas a 1400°C/1h.

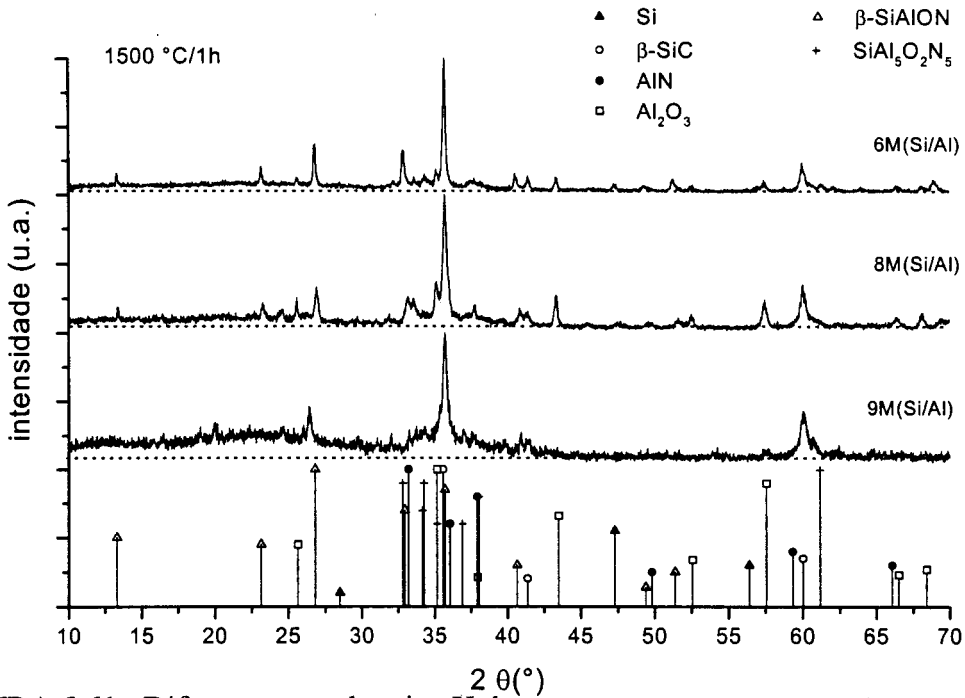


FIGURA 5.61– Difratomogramas de raios X das espumas com concentração em volume de PMS variando de 100 a 60% vol. e razão de carga de Si:Al de 1:1, pirolisadas a 1500°C/1h.

A influência da composição da carga na formação das fases pode ser observada nos difratogramas de raios X das espumas com 80% vol. de polímero, pirolisadas a 1500 °C/1h (FIG. 5.62). Em todas amostras contendo Al há picos referentes a Al₂O₃. Na amostra 8M-Si foi identificada a fase Si₂ON₂.

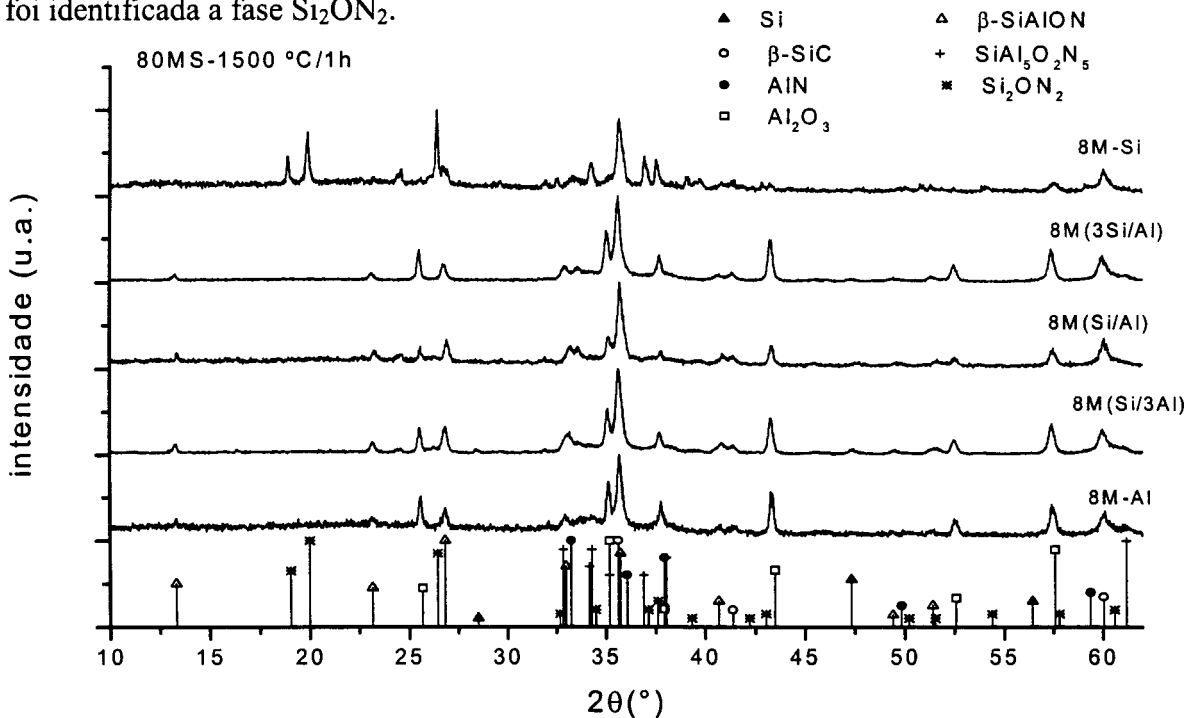


FIGURA 5.62– Difratomogramas de raios X da espumas com 80% em vol. de PMS variando a composição da carga de Si e Al pirolisadas a 1500°C/1h.

A espuma 8M(Si/Al), pirolisada a 1500°C/1h, foi analisada por MET e regiões cristalinas foram facilmente encontradas. Na FIG. 5.63 são mostradas duas micrografias de campo claro, com os padrões de difração associados e a identificação pelo programa DIFPAT. A fase mostrada na FIG. 5.63a é indexada como β -SiC $B = [1\ 0\ 0]$ e a FIG. 5.63b como a fase politipóide 15R com eixo zonal $B = [-4\ 1\ 3\ 1]$.

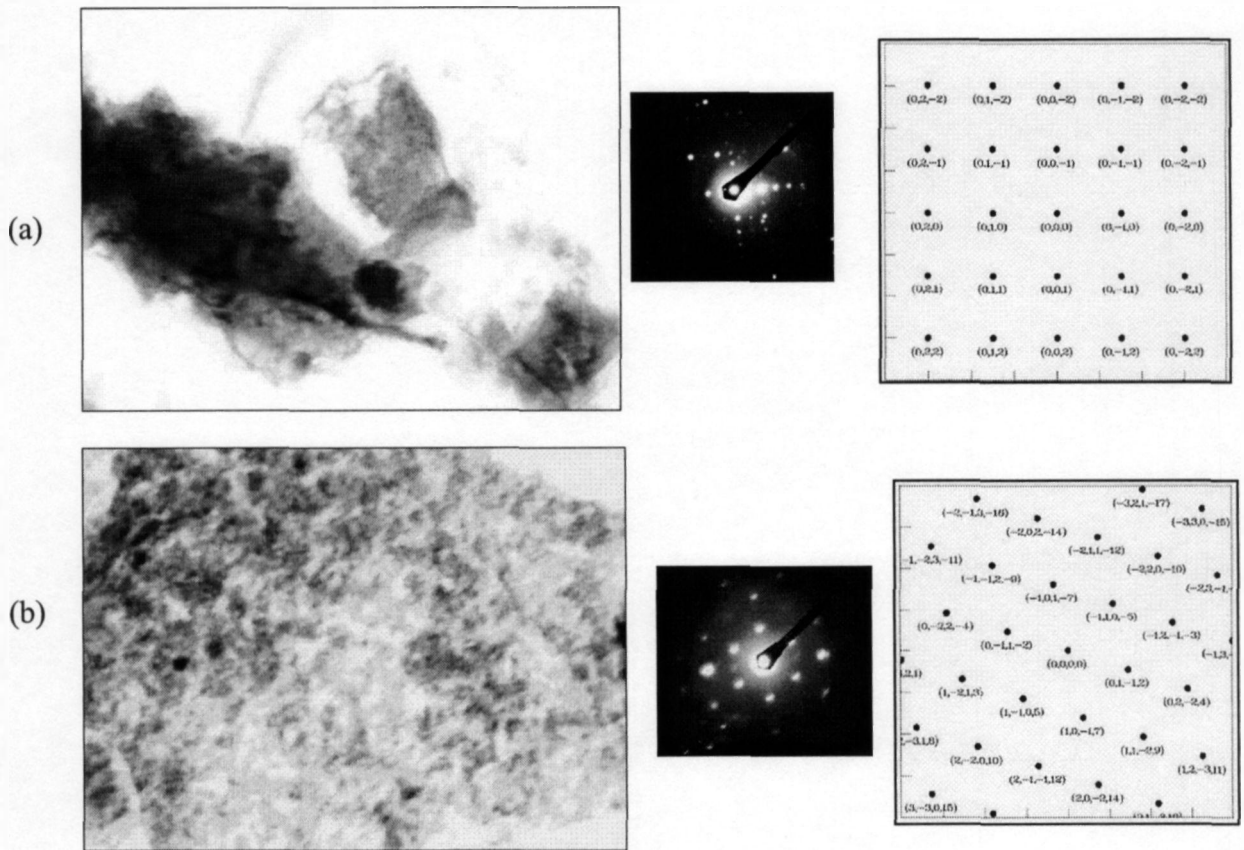


FIGURA 5.63- Micrografias de MET da espuma 8M(Si/Al) pirolisada a 1500°C/1h e o padrão de difração eletrônico de cada região: (a) β -SiC; (b) politipóide 15R.

5.4 Caracterização das amostras obtidas por prensagem

Os resultados obtidos são apresentados em duas seções de acordo com a carga utilizada: a primeira refere-se aos resultados das peças que contêm cargas de Si e Al_2O_3 e a segunda aos resultados das peças com carga de Si, Al e SiC.

A apresentação dos resultados tem como roteiro a seqüência do processamento das amostras:

- ✓ Caracterização das amostras após compactação;
- ✓ Caracterização das amostras após pirólise.

5.4.1 Pastilhas com carga de Si/ Al_2O_3

A massa específica aparente das pastilhas 6M(Si/AlO) determinada após compactação a quente é $2,03 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$. Este resultado se aproxima da massa específica teórica da mistura, $2,05 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo utilizada a regra das misturas e consideradas as seguintes densidades: Si- $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$; Al_2O_3 - $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$; fase polimérica (PMS)- $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$. Na FIG. 5.64 é mostrada uma micrografia de MO da superfície polida da pastilha compactada. Observa-se a distribuição da carga na matriz polimérica e a ausência de porosidade, estando de acordo com o resultado de massa específica aparente.

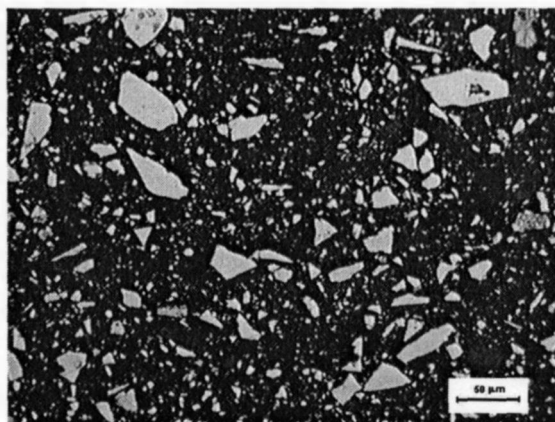


FIGURA 5.64- Micrografias de MO da superfície polida da amostra 6M(Si/AlO) após prensagem.

Amostras com composição 6M(Si/AlO) foram pirolisadas em temperaturas entre 1450 e 1600°C , sendo os valores de massa específica aparente, porosidade aparente, retração linear e variação de massa apresentados na TAB. 5.8.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre um pequeno decréscimo nos valores de massa específica e aumento de porosidade. A porosidade destas amostras é relativamente alta ($\approx 18\%$) quando comparada a dos materiais cerâmicos obtidos pelo método convencional de sinterização. O aumento da porosidade em função da temperatura é oposto ao que ocorre normalmente em processos de sinterização tanto por estado sólido como via fase

líquida [8,9]. Entretanto, os valores de retração linear são inferiores aos tipicamente encontrados para os materiais sinterizados via estado sólido a base de óxidos ou via fase líquida para materiais covalentes (≈ 15 a 20%) [165,175].

TABELA 5.8– Resultados de massa específica aparente, porosidade aparente, variação de massa e variação dimensional linear das pastilhas 6M(Si/AlO) pirolisadas em diferentes temperaturas (valor médio e desvio padrão de 4 pastilhas).

Condições de pirólise	ρ (g/cm ³)	Porosidade (%)	Varição Linear (%) (-)	Varição de Massa (%) (-)
1450°C/2h	2,50 \pm 0,04	17,4 \pm 0,8	8,5 \pm 0,7	10,3 \pm 0,7
1500°C/2h	2,47 \pm 0,02	17,7 \pm 0,9	10,4 \pm 0,6	11,6 \pm 0,8
1600°C/1h	2,41 \pm 0,03	19,5 \pm 0,7	11,1 \pm 0,5	11,4 \pm 0,6

A microestrutura das superfícies de fratura foi observada por MEV. Na FIG. 5.65 são mostradas algumas imagens da fratura da amostra pirolisada a 1500°C/2h.

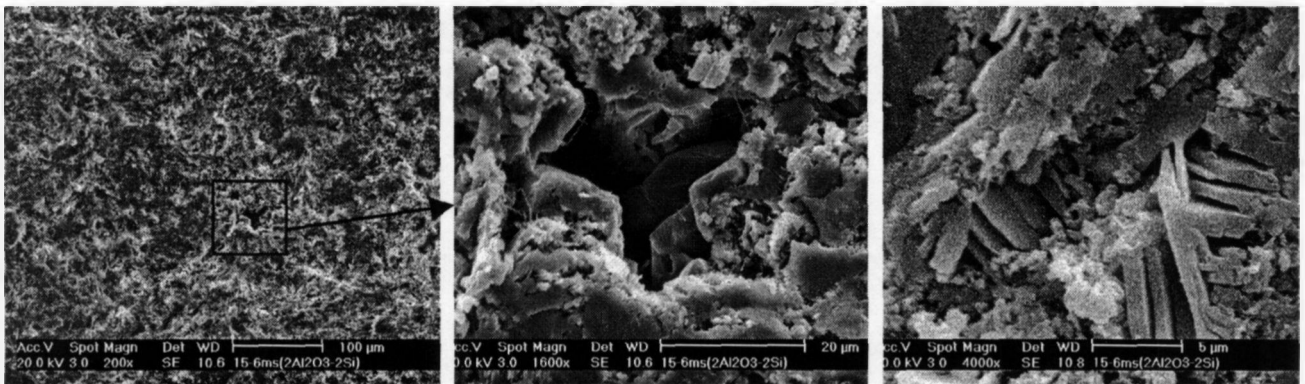


FIGURA 5.65- Micrografias de MEV de superfície de fratura da amostra 6M(Si/AlO) pirolisada a 1500°C/1h.

A microdureza das pastilhas foi medida após pirólise a 1500°C/2h utilizando a técnica de indentação Vickers com carga de 4,5N. Foi determinado o valor médio de $8,6 \pm 1,8$ GPa, para 10 indentações. Este resultado é relativamente baixo quando comparado a materiais cerâmicos para aplicação estrutural, como Al₂O₃ (16-19 GPa), SiC (21-25 GPa) e Si₃N₄ (HPSN:14-18 GPa e RBSN: 4-7 GPa) [166]. A grande dispersão no resultado deve estar relacionada à porosidade, dificuldades experimentais para se obter superfícies sem arrancamentos de partículas e a presença de regiões com diferentes fases cerâmicas e, portanto com diferentes valores de dureza. Na FIG. 5.66 são mostradas imagens de MO com micro-indentações na superfície polida da amostra. Pode-se observar que a indentação foi realizada em uma região mais clara que corresponde a uma determinada fase no sistema Si-Al-O-N-C.

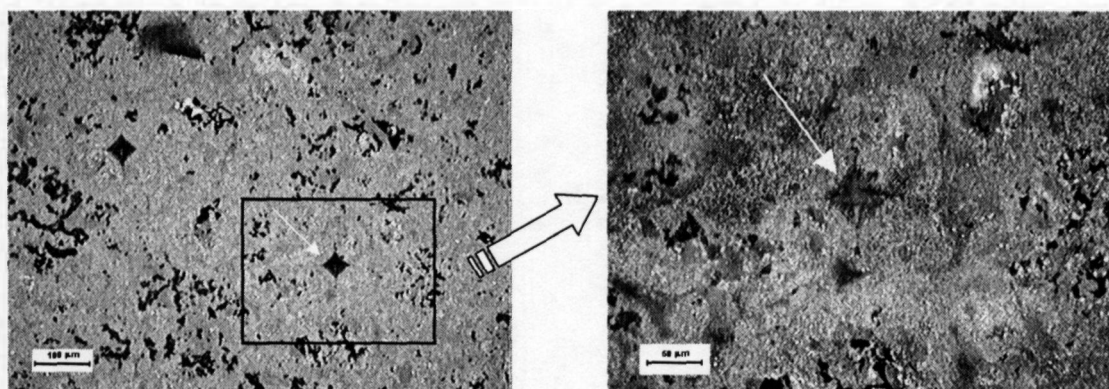


FIGURA 5.66- Micrografias de MO da superfície polida da amostra 6M(Si/AlO) pirolisada a 1500°C/2h com detalhe da indentação Vickers.

5.4.2 Pastilhas com carga de Si/Al

Na TAB. 5.9 são apresentados os valores de massa específica aparente das pastilhas após prensagem. Para comparação, estão listadas também os valores teóricos para cada mistura, determinados pela regra das misturas.

TABELA 5.9- Resultados de massa específica aparente das pastilhas após prensagem e valores calculados pela regra das misturas (valor médio e desvio padrão de 5 pastilhas).

<i>Pastilhas</i>	<i>ρ (g/cm³)</i>	
	<i>teórica</i>	<i>Geométrica</i>
6M (Si/3Al)	1,76	1,66 ± 0,06
M-P (Si/Al)	1,72	1,69 ± 0,03
6M (Si/Al)	1,72	1,65 ± 0,05
4M(Si/Al)-30SiC	2,13	1,88 ± 0,06

Estes resultados de massa específica após a compactação são provenientes da boa molhabilidade da fase polimérica (PMS), que funde durante a compactação e envolve as partículas de carga antes que se iniciem os mecanismos de reticulação, que tornam o polissiloxano um termorrígido. Esta característica confere ao corpo a verde baixa porosidade e resistência mecânica suficiente para ser cortado, torneado e perfurado, obtendo-se peças com formatos complexos sem que estas quebrem, trinquem ou lasquem.

As pastilhas com 30% vol. de SiC apresentaram massa específica a verde de $\approx 88\%$ em relação à teórica, o que pode estar relacionado à diminuição da fase polimérica. Mesmo

assim, a massa específica a verde é bem superior a das amostras obtidas pelo processo convencional de prensagem de pós, que não atingem valores superiores a 65% do valor teórico [165].

Para análise da distribuição da carga metálica na matriz polimérica, foram observadas as superfícies polidas das pastilhas compactadas por microscopia óptica (FIG.5.67). As amostras 6M(Si/Al) e 6M(Si/3Al) apresentam distribuição homogênea da fase metálica e ausência de porosidade, estando de acordo com resultados de massa específica aparente (TAB.5.9). Observa-se também um leve contraste entre o Al, partículas mais arredondadas e com tom mais claro, e o Si com tom mais acinzentado e partículas facetadas.

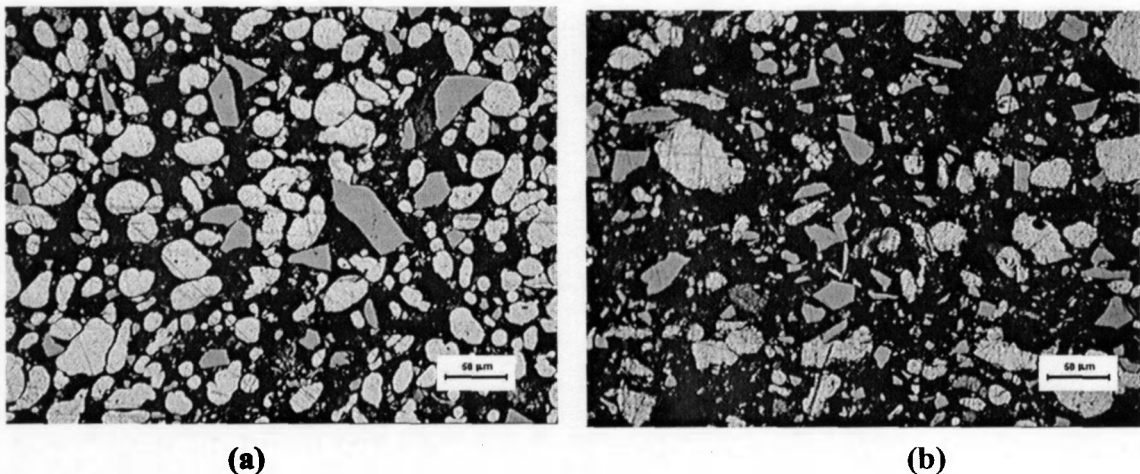


FIGURA 5.67- Micrografias de MO da superfície polida das amostras prensadas a verde: (a) amostra 6M(Si/3Al); (b) amostra 6M(Si/Al).

Na TAB.5.10 são apresentados os resultados de massa específica aparente, porosidade aparente e variação linear das pastilhas pirolisadas a 1500°C/2h em N₂. Os valores apresentados correspondem a uma média de quatro amostras de cada composição.

TABELA 5.10- Resultados de massa específica aparente, porosidade aberta e variação dimensional linear das pastilhas pirolisadas a 1500°C/2h em N₂ (valor médio e desvio padrão de 3 pastilhas).

pastilhas	ρ (g/cm ³)		Porosidade (%)	Variação Linear (%) (-)
	Geométrica	Hidrostática		
6M (Si/3Al)	2,14 ± 0,04	2,23 ± 0,08	24 ± 2	3,3 ± 0,6
M-P(Si/Al)	2,16 ± 0,07	2,26 ± 0,06	22 ± 2	3,9 ± 0,8
6M (Si/Al)	2,13 ± 0,03	2,19 ± 0,06	26 ± 2	3,6 ± 0,2
4M(Si/Al)-30SiC	2,13 ± 0,05	2,15 ± 0,09	30 ± 3	1,4 ± 0,2

Os resultados de massa específica e porosidade não apresentam variação significativa. A maior massa específica com o menor valor de porosidade é apresentado pela pastilha M-P(Si/Al), mostrando a influência da concentração adicional de carbono no processo de pirólise.

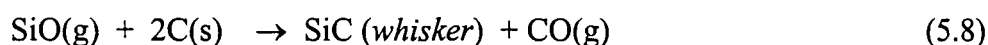
De acordo com a caracterização das fases cristalinas por DRX (FIG. 5.44), as pastilhas pirolisadas nesta temperatura são constituídas basicamente das mesmas fases cristalinas, porém em proporções diferentes em função da concentração inicial das cargas e da composição polimérica, o que justifica a variação nos valores de massa específica e porosidade.

A porosidade determinada é relativamente alta, variando de 22 ± 2 % para a amostra M-P (Si/Al) até 30 ± 3 para a amostra 4M(Si/Al)-30SiC. A decomposição do polímero com liberação de compostos voláteis até aproximadamente 1000°C e as reações que dão origem a espécies gasosas (SiO e CO) acima de 1000°C são os processos responsáveis pela formação da porosidade.

Foram determinados baixos valores de retração (TAB.5.10), inferiores aos tipicamente encontrados nos processos de sinterização convencional (15 a 25%). Este aspecto é um ponto favorável para a aplicação destas composições em dispositivos que exijam formatos complexos, obtendo-se peças *near-net-shape* [102]. A variação linear é isotrópica para todas as composições. A baixa retração está relacionada à formação de fases de maior volume, resultantes das reações entre a carga, produtos de decomposição do polímero e atmosfera de N_2 . Com a introdução de Al no sistema há a formação de fases no sistema SiAlON (β -SiAlON e politipóide SiAlON) e AlN (FIG.5.42 e 5.44). A formação de AlN promove uma expansão volumétrica, compensando a retração da fase polimérica.

A observação em MEV de superfície de fratura das amostras pirolisadas a 1500°C confirma a presença de grande volume de porosidade, e evidencia detalhes da morfologia interna dos poros. Na FIG.5.68 são mostradas micrografias com baixo aumento para visualização da distribuição da porosidade e micrografias com aumentos maiores, podendo-se observar estruturas internas a porosidade, como: “whiskers”, fibras e plaquetas.

O mecanismo de formação de “whisker” está relacionado ao processo no qual o material é transportado por fase vapor durante o processo de tratamento térmico [205]. Estes whiskers formados podem ser de SiC ou SiAlON de acordo com os resultados de DRX (FIG.5.44). O carbono livre presente aumenta a pressão parcial de CO que favorece a formação de “whiskers” de SiC de acordo com a Eq. 5.8 [189,205]:



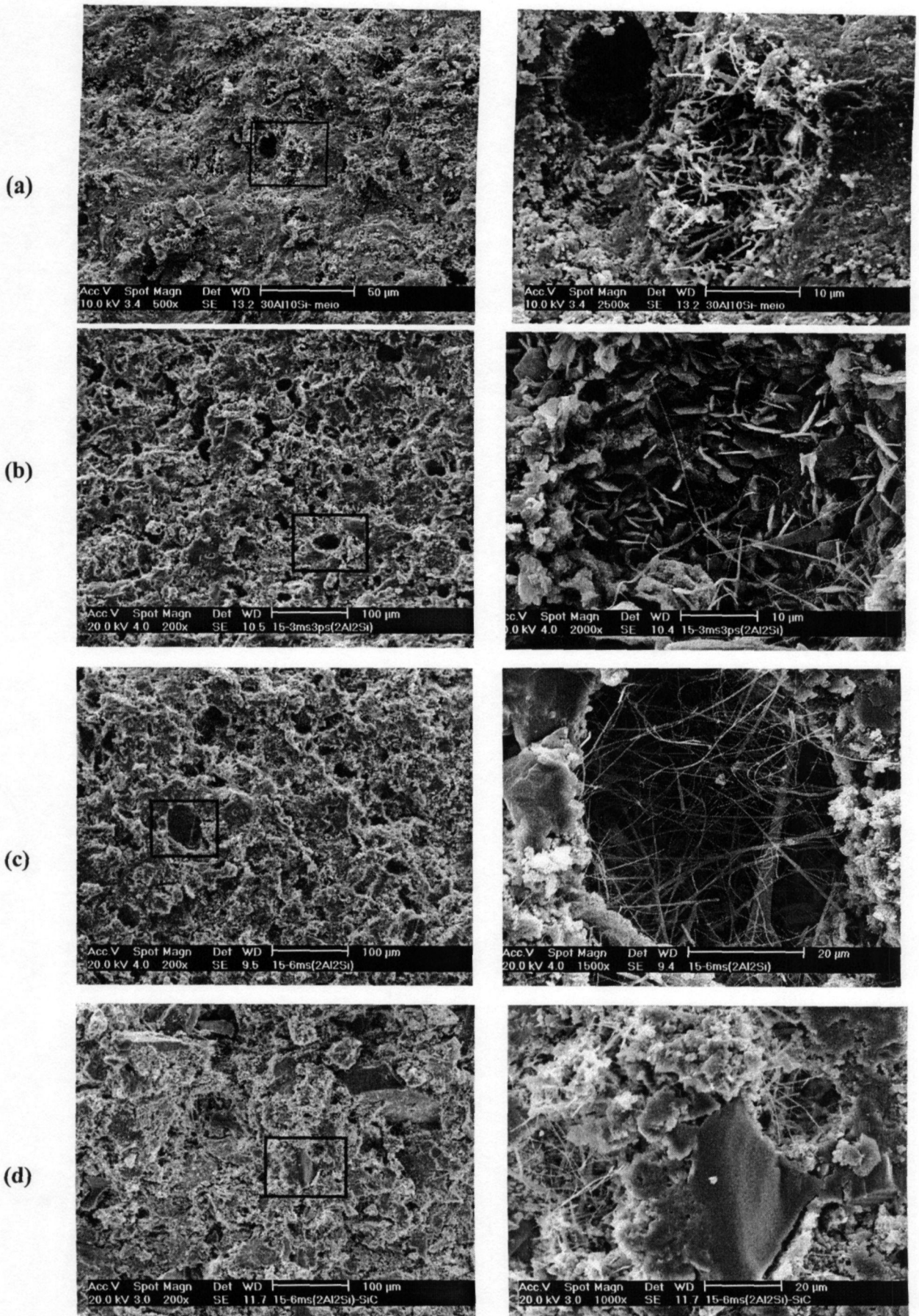


FIGURA 5.68- Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras pirolisadas a 1500°C/2h: (a) 6M(Si/3Al); (b) M-P(Si/Al); (c) 6M(Si/Al); (d) 4M(Si/Al)-30SiC.

“Whiskers” de Si₃N₄ e SiAlON podem ser nucleados na superfície do silício por meio de mecanismos sólido-líquido-vapor (SLV) em temperaturas acima de 1400°C ou também por redução carbotérmica da sílica com nitretação simultânea. Este último, por meio de reação em fase gasosa entre o SiO(g) e N₂. A morfologia destes “whiskers” é bem similar ao observado na amostra 6M(Si/Al), FIG. 5.68, com um emaranhado de fitas [205]. Da mesma maneira, as plaquetas observadas devem ser formadas a partir de fase vapor, podendo ser politipóides-SiAlON que foram formados da interação do AlN com SiO(g) [189].

Para se avaliar o efeito da temperatura de pirólise nas características gerais das amostras, foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, de 1350°C/2h, a 1600°C/1h. As amostras submetidas a estas pirólises foram: 6M(Si/Al); M-P(Si/Al); 4M(Si/Al)-30SiC e os resultados estão apresentados na TAB. 5.11. No gráfico da FIG. 5.69 estão agrupados os valores de porosidade aparente e variação de massa em função da temperatura.

TABELA 5.11- Resultados de massa específica aparente, porosidade aberta, variação de massa e variação linear das pastilhas com razão Si:Al de 1:1, pirolisadas em diferentes tratamentos térmicos.

pastilhas	ρ (g/cm ³)			Porosidade (%)			Variação de Massa (%) (positiva)			Variação Linear (%)(negativa)		
	Temperatura °C			Temperatura °C			Temperatura °C			Temperatura °C		
	1350	1450	1600	1350	1450	1600	1350	1450	1600	1350	1450	1600
M-P (Si/Al)	2,0	2,3	2,3	22	20	22	6,5	14,0	17,7	0,7	2,4	1,5
6M (Si/Al)	2,0	2,3	2,3	24	22	26	7,7	16,8	19,4	0,6	1,6	1,2
4M(Si/Al)-30SiC	2,1	2,2	2,2	29	27	30	3,2	11,1	14,5	0,5	0,5	1,1

Uma leve redução nos valores de porosidade ocorre com a elevação de temperatura de 1350°C para 1450°C, voltando a aumentar com as temperaturas mais altas. Os resultados de porosidade determinados na temperatura de 1600°C são praticamente os mesmos das amostras pirolisadas a 1500°C.

A redução da porosidade com a maior taxa de aumento de massa na faixa de temperatura entre 1350 e 1450°C está relacionada à significativa redução de Si que ocorre nesta faixa de temperatura, com a formação de fases nos sistema SiAlON, como pode ser observado por DRX (FIG.5.42). A porosidade, formada inicialmente com a perda de massa em temperaturas mais baixas, em razão da degradação do polissiloxano (FIG.5.12), é reduzida pela formação de fases resultantes da reação da carga com a atmosfera de N₂. Estas reações são facilitadas após a temperatura de fusão do Si (1414°C)

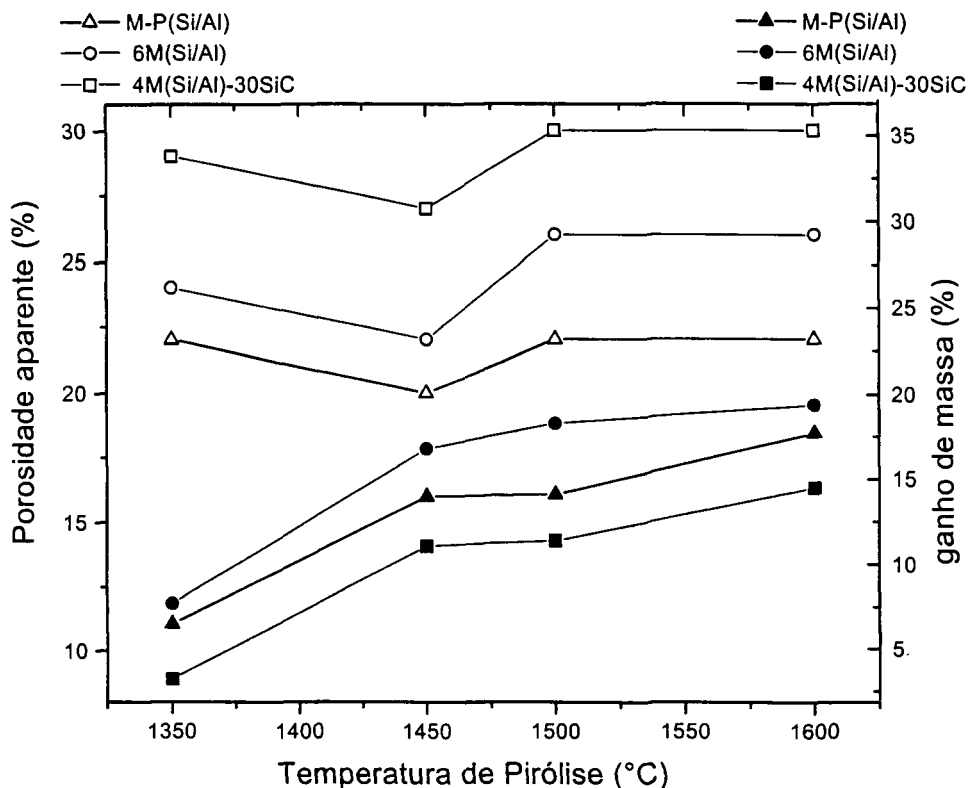
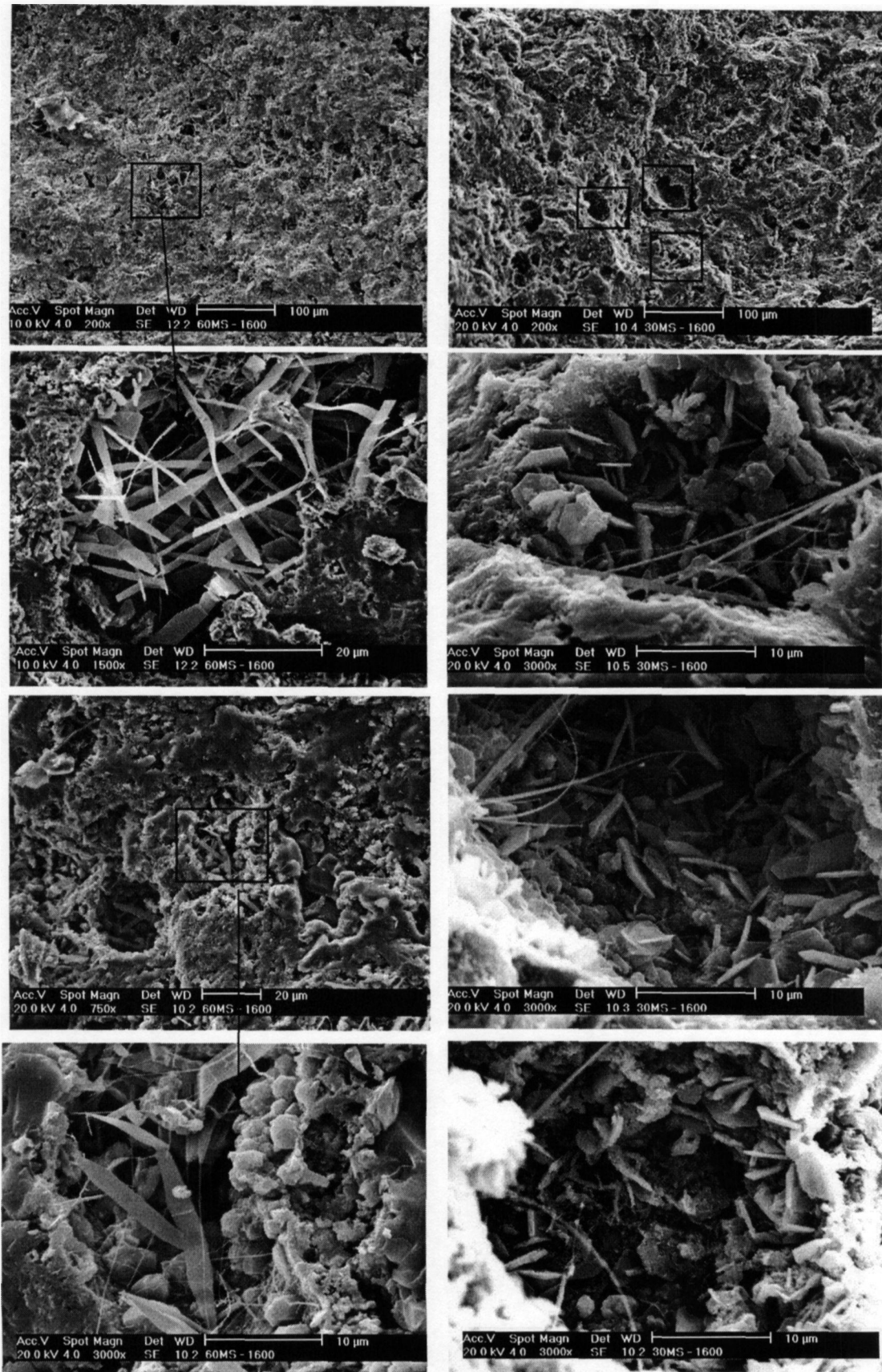


FIGURA 5.69- Gráfico de porosidade e variação de massa em função da temperatura para as amostras com relação de carga de Si e Al de 1:1.

O aumento da temperatura de pirólise ($>1450^{\circ}\text{C}$) provoca um aumento de porosidade e a variação de massa permanece constante. Estes efeitos são atribuídos à formação de fases voláteis de $\text{SiO}(\text{g})$ e $\text{CO}(\text{g})$, que ocorrem no sistema na presença de Si, carbono livre e fase amorfa de SiO_2 , como foi observado para as espumas com carga de Si pirolisadas a 1500°C (FIG. 5.17). As fases cristalinas presentes nas amostras obtidas nos tratamentos acima de 1450°C são praticamente as mesmas (FIG. 5.42), o que leva a supor que as reações com o Si ocorrem via vapor e o excedente da reação é arrastado pelo fluxo da atmosfera de pirólise, aumentando a porosidade e reduzindo a massa, que permanece constante devido à presença do Al.

A amostra 4M(Si/Al)-30SiC apresenta os maiores valores de porosidade e menores valores de ganho de massa, uma vez que a porcentagem de carga ativa, responsável pelas reações de ganho de massa é menor nesta amostra. A variação dimensional para esta amostra é pequena, $\approx 1\%$ a 1600°C (TAB. 5.11). A possibilidade de conformação de peças cerâmicas, com formatos complexos e pouca variação dimensional, compostas por partículas de SiC agregadas por uma fase no sistema Si-Al-O-N-C, apresenta grande aplicabilidade em peças e dispositivos refratários [198]. As demais amostras com relação 1:1 de Si e Al também apresentam baixa variação dimensional, observado em todos tratamentos térmicos.

Foi verificada a formação de estruturas na forma de “whiskers”, fibras e plaquetas nos poros maiores das pastilhas pirolisadas a $1600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$, assim como já tinha sido observado nas amostras pirolisadas a 1500°C (FIG. 5.70).



(a)

(b)

FIGURA 5.70- Micrografias de MEV da superfície de fratura das amostras pirolisadas a 1600 °C/1h: (a) 6M(Si/Al); (b)M-P(Si/Al).

As alterações nas características das amostras, como porosidade e variação de massa em função das diferentes temperaturas de pirólise, estão relacionadas com complexos mecanismos que ocorrem durante a conversão da mistura polímero-carga ativa em material cerâmico. Porém toda esta transformação se passa sem que o formato da peça seja alterado, mantendo até mesmo pequenos detalhes.

A microdureza da pastilha 6M(Si/Al) foi determinada após pirólise a 1500°C/2h utilizando a técnica de indentação Vickers, com carga de 4,5N, obtendo-se valor médio de 6,1 ± 0,7 GPa, a partir de 10 indentações.

5.4.3 Considerações quanto às amostras obtidas por prensagem

A técnica de compactação de misturas de polissiloxano e cargas mostrou-se de fácil execução com bons resultados. Materiais cerâmicos multifásicos puderam ser facilmente processados, empregando-se prensagem a quente (170°C) de misturas de polissiloxanos e cargas de Si/Al₂O₃ e Si/Al, seguida de pirólise em temperaturas da ordem de 1500°C em atmosfera de N₂.

Os corpos termicamente prensados apresentaram boa resistência mecânica, permitindo corte e usinagem. Os discos foram cortados, perfurados com brocas tão finas quanto 1 mm e torneados com rosca de parafuso.

Na FIG. 5.71 é mostrado um grupo de peças após a pirólise do material precursor à base de polissiloxano e carga ativa de Si e inerte de Al₂O₃. Pode-se observar a variedade de formatos que este processo possibilita, desde discos com espessura fina (<1mm) com pequenos orifícios até rosca de parafuso. Também são mostradas duas peças com maior detalhamento.

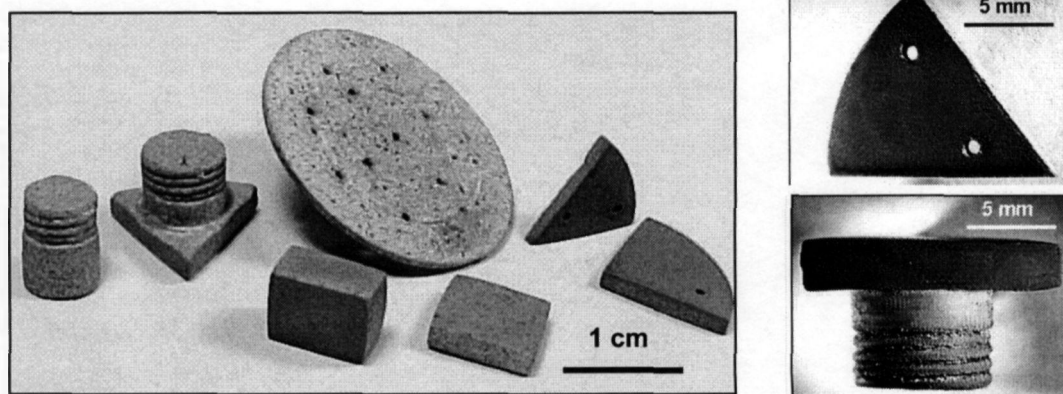


FIGURA 5.71- Amostras cerâmicas no sistema Si-Al-O-N-C obtidas por prensagem à quente da mistura de polissiloxano e carga de Si e Al₂O₃ (composição 6M(Si/AlO)), cortadas, usinadas e perfuradas e convertidas em material cerâmico após pirólise a 1500°C/2h.

As fases cerâmicas predominantes nestas peças são: β -SiC, Al_2O_3 , mulita e fases no sistema SiAlON (β -SiAlON, O'-SiAlON e X-SiAlON). A porosidade destas peças está em torno de 18% e a retração linear após o processo de pirólise está em torno de 10%. A micro dureza Vickers destes materiais ficou em torno de 8,5 GPa.

Na FIG. 5.72 são mostradas duas imagens relativas ao grupo de amostras com carga ativa de Si e Al e inerte de SiC. Na FIG. 5.72a são ilustradas as peças prensadas, antes da pirólise, e a FIG. 5.72b após a pirólise a $1500^\circ C/2h$. Estas últimas estão completamente convertidas em um material cerâmico multifásico no sistema Si-Al-O-N-C, tendo sido mantido o formato original livre de trincas e deformações.

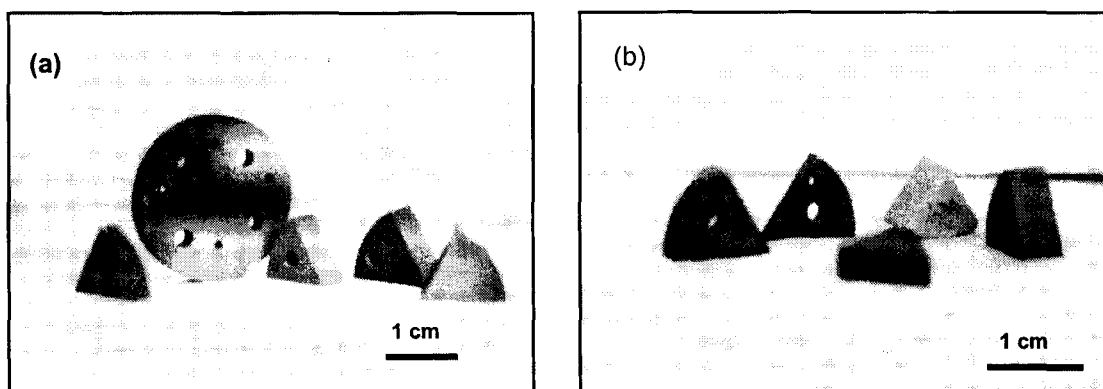


FIGURA 5.72-Amostras na forma de pastilhas: (a) conformadas por prensagem à quente das misturas de polissiloxano e carga ativa de Si e Al, cortadas e perfuradas; (b) após pirólise a $1500^\circ C/2h$, já convertidas em material cerâmico.

Estas peças são compostas basicamente pelas fases cerâmicas: β -SiC, AlN, β -SiAlON e politipóide-SiAlON. A porosidade destas peças está em torno de 24% e a retração linear durante o processo de pirólise foi de $\sim 3,5\%$. A micro-dureza Vickers está em torno de 6,0 GPa.

5.5 Caracterização dos substratos

Neste item são apresentados os resultados das caracterizações gerais realizadas nos substratos após pirólise. Ele é subdividido em três secções de acordo com a composição da carga.

5.5.1 Substratos com carga de Si/SiC

Na TAB. 5.12 estão listados os resultados de massa específica aparente, porosidade e variação dimensional dos substratos pirolisados a 1400°C/2h em atmosfera de N₂. Na TAB.5.13 estão apresentados os resultados de massa específica e porosidade para os substratos 4M(Si/3SiC) e 4M(Si/SiC) pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de argônio (Ar) e nitrogênio (N₂).

TABELA 5.12- Massa específica aparente, porcentagem de porosidade e variação dimensional dos substratos com carga de Si/SiC pirolisados a 1400°C/2h em N₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).

<i>Substrato</i>	ρ (g/cm ³)	<i>Porosidade</i> (%)	<i>Varição Linear (%)</i> (negativa)
4M-SiC	2,18 ± 0,02	27,1 ± 0,6	8 ± 2
4M-Si	2,18 ± 0,02	9,3 ± 0,5	--
4M(Si/3SiC)	2,16 ± 0,01	19,7 ± 0,5	11 ± 2
M-P(Si/3SiC)	2,26 ± 0,01	20,5 ± 0,5	10 ± 3
4M(Si/SiC)	2,27 ± 0,01	17,0 ± 0,4	2,0 ± 0,5

Os substratos com mistura de carga de Si/SiC pirolisados a 1400 °C/2h apresentaram porosidade elevada. A maior porosidade é observada no substrato com somente carga inerte, 4M-SiC, e a menor porosidade no substrato com carga ativa de Si, 4M-Si. De acordo com o DRX destas amostras (FIG.5.23 e 5.24) a carga de Si reage com a atmosfera de N₂ formando Si₂ON₂ que compensa a porosidade formada pela liberação das fases voláteis. Em função disto o substrato com maior concentração de Si, 4M(Si/SiC) apresenta massa específica maior e menor porosidade em relação aos substratos com menor concentração de Si.

TABELA 5.13- Massa específica aparente e porosidade dos substratos com carga de Si/SiC pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de Ar e N₂ (valor médio de 4 substratos).

<i>substrato</i>	<i>Ar</i>		<i>N₂</i>	
	ρ (g/cm ³)	% P	ρ (g/cm ³)	% P
4M(Si/3SiC)	2,20 ± 0,02	16 ± 1	2,27 ± 0,02	21,0 ± 0,8
4M(Si/SiC)	2,23 ± 0,02	10 ± 1	2,51 ± 0,02	11,8 ± 0,9

Nos substratos pirolisados a 1500°C/2h, a redução da porosidade em função do aumento na concentração de Si é ainda mais significativa. Neste tratamento, todo o Si é consumido na formação das fases β -SiC e Si₂ON₂, conforme os resultados de DRX mostrados na FIG.5.25. A presença destas fases, que têm a sua formação intensificada acima do ponto de fusão do Si (1414 °C), explica a menor porosidade encontrada nos substratos com adição de Si pirolisado em N₂.

Os substratos pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de Ar apresentam valores de porosidade inferiores aos dos substratos pirolisados em atmosfera de N₂. Esta menor porosidade pode estar associada à formação de fase líquida, gerada da fusão do Si metálico, que preenche parte da porosidade. A observação da superfície destes substratos, juntamente com os difratogramas (FIG.5.26) contribuem para esta explicação. No substrato 4M(Si/SiC) é identificado o Si e a micrografia apresenta grãos aparentemente ligados por uma fase líquida.

Os menores valores de retração são observados nos substratos com maior concentração de Si, o que indica que a reação da carga de Si com a atmosfera de pirólise e com os produtos de decomposição do polímero compensaram os efeitos de retração da matriz polimérica.

5.5.2 Substratos com carga de Si/Al₂O₃

Na TAB. 5.14 são apresentados os resultados de massa específica, porosidade aparente e variação dimensional dos substratos pirolisados a 1400°C/2h em N₂. Os resultados são apresentados em três grupos, de acordo com a composição da carga: Al₂O₃, mistura de Si:Al₂O₃, com relação 1:3 e 1:1. Na TAB. 5.15 estão apresentados os resultados de massa específica e porosidade para os substratos pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de argônio (Ar) e nitrogênio (N₂).

TABELA 5.14- Resultados de massa específica aparente, porosidade aparente e variação dimensional linear para os substratos com carga de Si e Al₂O₃ pirolisados a 1400°C/2h em atmosfera de N₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).

<i>Razão de Si:Al₂O₃</i>	<i>Substrato</i>	<i>ρ (g/cm³)</i>	<i>% Porosidade</i>	<i>Variação linear (%) (negativa)</i>
0:1	4M-AIO	2,39 ± 0,06	28,7 ± 0,7	7 ± 2
1:3	4M(Si/3AIO)	2,55 ± 0,06	20,3 ± 0,9	8 ± 2
	2M-P(Si/3AIO)	2,68 ± 0,01	16,6 ± 0,3	8 ± 2
1:1	4M(Si/AIO)	2,58 ± 0,03	18,1 ± 0,5	12 ± 2
	2M-P(Si/AIO)	2,56 ± 0,03	19,3 ± 0,6	13 ± 2
	M-P(Si/AIO)	2,59 ± 0,01	16,0 ± 0,4	14 ± 3
	M-2P(Si/AIO)	2,62 ± 0,01	13,0 ± 0,2	12 ± 2

TABELA 5.15- Resultados de massa específica aparente e porcentagem de porosidade para substratos com carga de Si e Al₂O₃ pirolisados a 1500°C/2h em atmosfera de N₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).

Razão de Si:Al ₂ O ₃	substrato	Ar		N ₂	
		ρ (g/cm ³)	% P	ρ (g/cm ³)	% P
1:3	4M(Si/3AlO)	2,53 ± 0,02	20,3 ± 0,7	2,60 ± 0,02	20,8 ± 0,8
	2M-P(Si/3AlO)	2,56 ± 0,01	21,0 ± 1,0	2,62 ± 0,01	22,1 ± 0,7
1:1	2M-P(Si/AlO)	--	--	2,67 ± 0,01	12,7 ± 0,8
	M-P(Si/AlO)	2,40 ± 0,03	25,0 ± 2,0	2,66 ± 0,03	16,0 ± 1,0
	M-2P(Si/AlO)	2,36 ± 0,01	26,0 ± 2,0	2,63 ± 0,05	17,0 ± 2,0

Nestes substratos a porosidade também foi reduzida pela presença de Si, nas duas temperaturas de pirólise. Na pirólise a 1400°C/2h a elevada porosidade do substrato 4M- AlO de 28,7%, com a introdução de Si no sistema passou para 16,6% e 11% nos substratos 2M-P(Si/3AlO) e M-2P(Si/AlO), respectivamente. Este fato está ligado a formação de fases que apresentam um aumento de volume específico em relação ao volume inicial do Si, reduzindo a porosidade formada pela decomposição da fase polimérica. De acordo com a análise dos difratogramas de raios X (FIG.5.30 e FIG.5.31) na temperatura de 1400°C, além da presença considerável de Si metálico, há a formação de fases β -SiC e Si₂ON₂, que são responsáveis pela redução da porosidade, assim como ocorreu nos substratos com carga de Si/SiC.

A 1500°C a porosidade dos substratos pirolisados em N₂ também diminui em função do aumento da concentração de Si na carga. Porém para os substratos pirolisados em Ar ocorre o contrário. A elevada porosidade e o aumento da porosidade em função da concentração de Si podem estar associados a formação de SiO durante o processo de pirólise e o arraste deste pelo fluxo de argônio da atmosfera de pirólise.

A concentração de carbono dos substratos, alterada pelas proporções de PMS e PPS, afeta os resultados de massa específica e porosidade. No tratamento térmico a 1400°C/2h, o aumento de carbono promove um leve aumento na massa específica e redução na porosidade. Até aproximadamente 1200°C o carbono é liberado para o sistema na forma de espécies voláteis, CH₄ e C₆H₆. Estas espécies voláteis podem atuar na redução da camada de SiO₂ das partículas de Si durante o processo de pirólise, facilitando as reações de formação de Si₂ON₂ [28,141]

A 1500°C o aumento da concentração de carbono nos substratos resultou em redução da massa específica e aumento na porosidade, ou seja, um efeito contrário ao que foi observado nos substratos pirolisados a 1400°C. Nesta temperatura é observada a presença de mulita, de acordo com o difratogramas de raios X dos substratos pirolisados a 1500°C em N₂ (FIG.5.32 e FIG.5.33) e também nos substratos pirolisados em Ar com maior concentração de carbono (FIG.5.34 e FIG.5.35). Portanto, a redução da massa específica está associada à

formação de mulita que ocorre com o aumento da concentração de C_{livre} e que está relacionado a formação de fases voláteis de SiO e CO, gerando maior porosidade.

A avaliação da variação dimensional dos substratos pirolisados a 1400°C (TAB.5.14) indicou que todos os substratos retraíram entre 7% e 13%. A retração dos substratos foi influenciada pela presença de Si e o aumento da concentração deste. A introdução de Si modifica a estrutura da fase amorfa de SiOC, possibilitando a formação de β -SiC. Desta maneira a maior retração nos substratos com adição de Si, pode estar associada à transformação da matriz de SiOC, passando de um estado amorfo para cristalino.

Os substratos em três camadas formados pelo *sandwich* do substrato 4M(Si/AlO) envolvido pelo substrato 2M-P(Si/3AlO) apresentaram boa resistência mecânica ao manuseio, após reticulação e após pirólise nas atmosferas de Ar e N₂. Não foi observada laminação nem destacamento entre as camadas após pirólise. Na TAB. 5.16 estão apresentados os resultados de massa específica aparente e a porosidade dos substratos em multicamadas.

TABELA 5.16- Resultados de massa específica aparente (método hidrostático e geométrico) e porosidade para os substratos em três camadas (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).

<i>Atmosfera de Pirólise</i>	ρ (g/cm ³)		<i>Porosidade (%)</i>
	<i>Geométrica</i>	<i>Hidrostática</i>	
<i>Argônio (1500 °C/2h)</i>	2,36 ± 0,07	2,54 ± 0,01	21,1 ± 1
<i>Nitrogênio</i>	<i>1400°C/2h</i>	2,51 ± 0,04	12,2 ± 0,3
	<i>1500 °C/2h</i>	2,54 ± 0,07	12,7 ± 0,3

A massa específica aparente do substrato pirolisado em N₂ é maior com menor porosidade em relação ao substrato pirolisado em Ar, assim como foi determinado nos substratos de mesma composição de camada única (TAB.5.14 e TAB.5.15).

Pode-se observar na FIG.5.73 a diferença de morfologia e porosidade das camadas dos substratos de acordo com a atmosfera em que foram pirolisados. A camada central do substrato pirolisado em Ar, com maior concentração de Si, apresenta-se bastante porosa. Esta mesma camada central apresenta-se mais densa no substrato pirolisado em N₂, devido à reação do Si com o N₂, formando Si₂ON₂. São mostradas nesta mesma Figura ampliações das camadas do substrato pirolisado em N₂, dando um maior detalhamento da microestrutura diferenciada em função da composição do substrato.

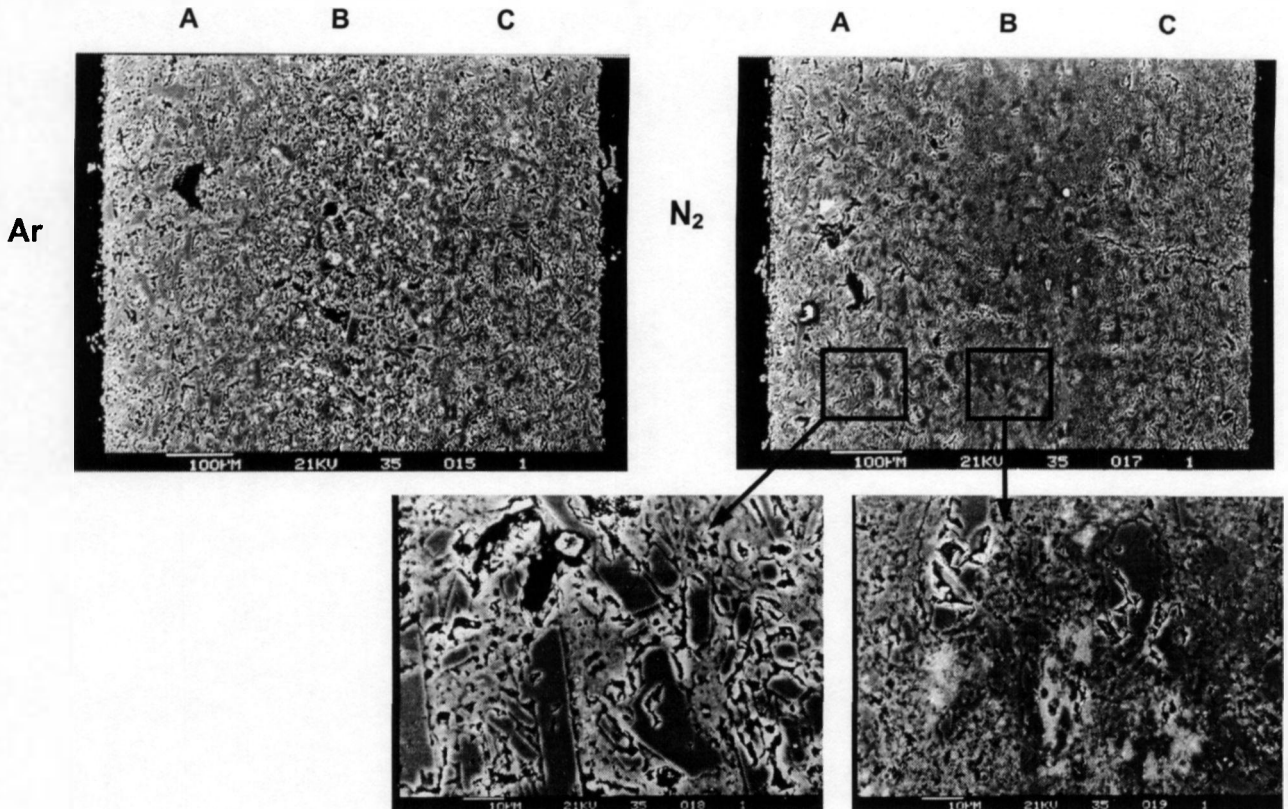


FIGURA 5.73 - Micrografias de MEV dos substratos em camadas pirolisados a 1500°C/2h em Ar e N₂; camadas A e C: 2M-P(Si/3AlO) e camada B: 4M(Si /AlO); micrografias com detalhamento de cada camada do substrato pirolisado em N₂.

Pela variação dos componentes da carga em cada camada, sejam eles no sistema Si/SiC ou Si/Al₂O₃, e a razão entre estes componentes pode se obter substratos em multicamadas com fases diferentes e variação na porosidade. O controle da porosidade em cada camada é de particular interesse no desenvolvimento das tecnologias de separação e de membranas [149-151]. A partir dos resultados apresentados tem-se que o processo de AFCOP adaptado a obtenção de substratos em multicamadas por *tape casting* mostrou-se promissor na obtenção de camadas com variação na porosidade, podendo ser aplicados como membranas.

5.5.3- Substratos com carga de Si/Al

Foram determinadas a massa específica aparente e porosidade dos substratos após pirólise a 1500°C/2h em atmosfera de N₂ (TAB. 5.17).

A porosidade dos substratos com carga de Si e Al é relativamente alta, ficando em torno de um valor médio de 25%. Este resultado é bem próximo da porosidade encontrada nas amostras de composição similar obtidas por prensagem (TAB.5.10). Porém, comparada com a porosidade dos demais substratos com carga de Si:SiC e Si:Al₂O₃, tem-se uma porosidade significativamente maior, ficando abaixo apenas da porosidade dos substratos com carga inerte 4M-SiC e 4M-AlO (TAB.5.12 e TAB.5.14).

TABELA 5.17- Resultados de massa específica aparente e porcentagem de porosidade aparente dos substratos com carga de Si/Al pirolisados a 1500°C/2h em N₂ (valor médio e desvio padrão de 4 substratos).

<i>Substratos</i>	ρ (g/cm ³)	<i>Porosidade (%)</i>
(2M-P)-4Al	2,42 ± 0,03	15,2 ± 0,9
4M(Si/3Al)	2,34 ± 0,02	24,3 ± 0,4
2M-P(Si/Al)	2,25 ± 0,02	25,3 ± 0,9
4M(Si/Al)	2,27 ± 0,02	25,4 ± 0,9

A porosidade total, bem como a distribuição de porosidade é bastante similar nas três composições com mistura de carga 4M(Si/Al), 4M(Si/3Al) e 2M-P(Si/Al), como pode ser observado nas distribuições cumulativas de tamanho equivalente de poros obtidas por porosimetria de mercúrio, FIG. 5.74.

A distribuição dos poros nas amostras pode ser observado nas micrografias de superfície de fratura dos três substratos com carga de Si e Al (FIG.5.75). Observa-se a grande semelhança da microestrutura com a das amostras prensadas (FIG. 5.68 e FIG.5.70) e a formação de “whiskers” e plaquetas na região interna dos poros.

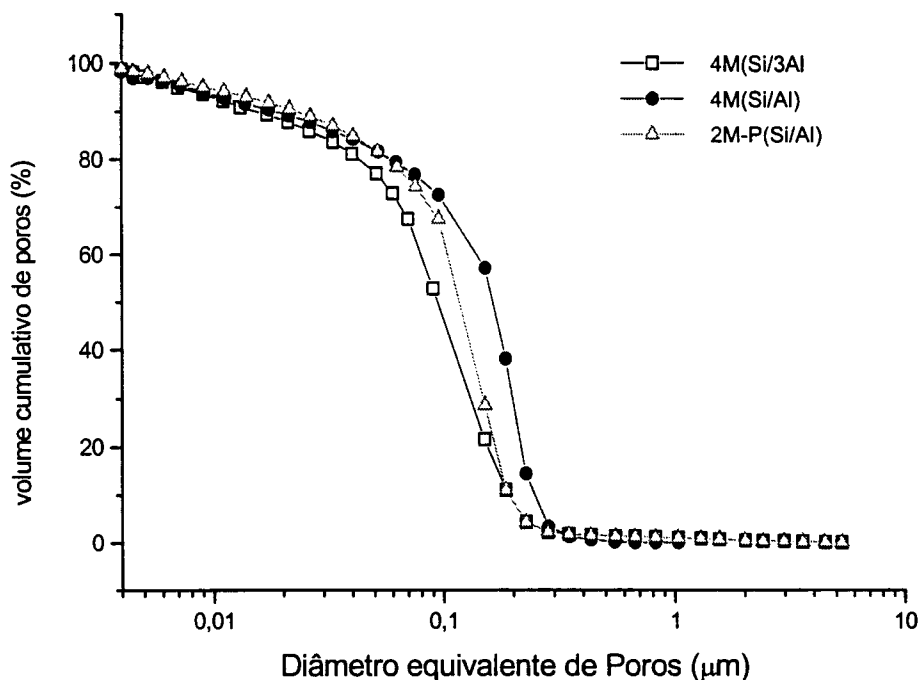


FIGURA 5.74- Volume Cumulativo de Poros em função do tamanho equivalente de poros.

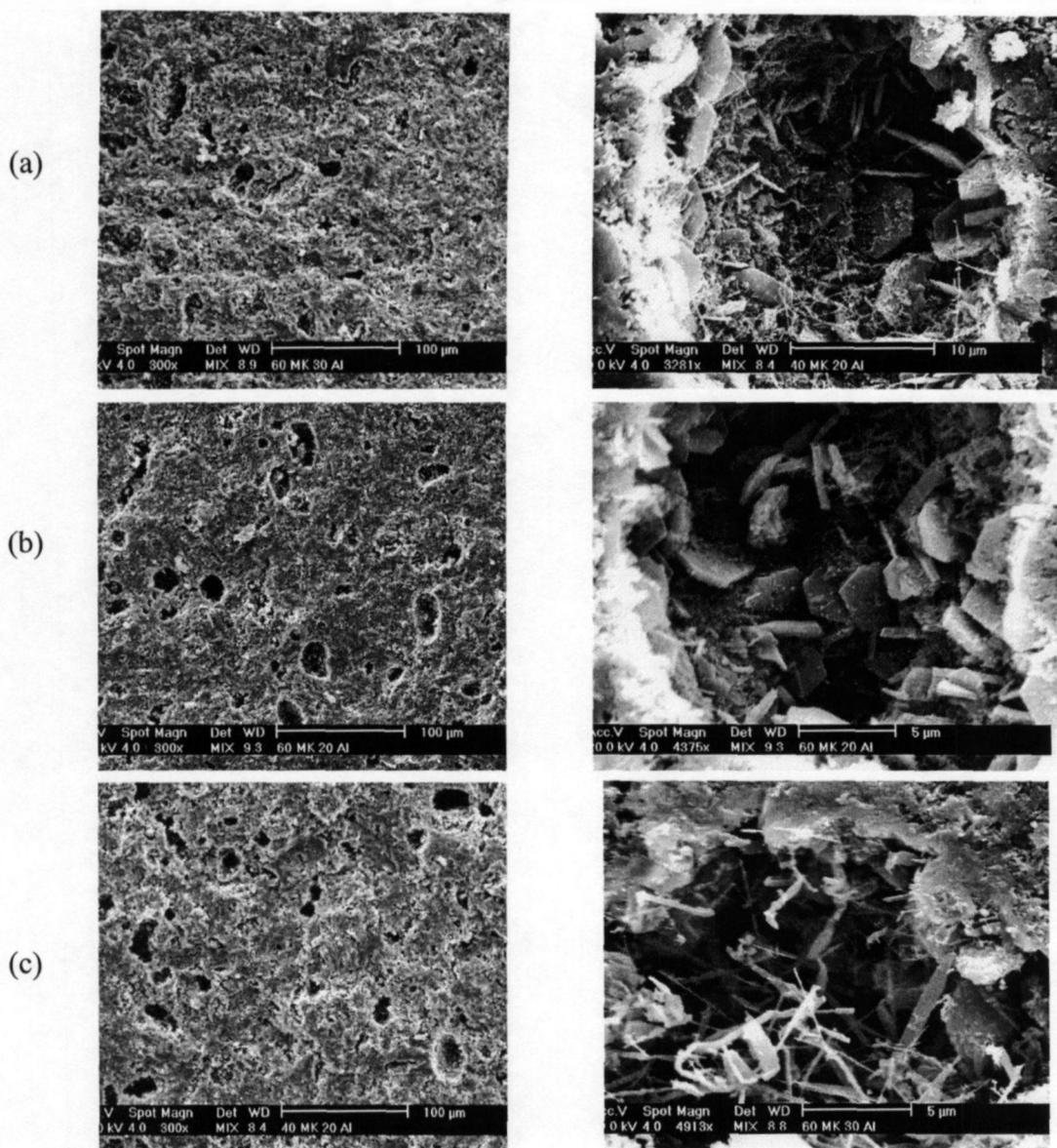


FIGURA 5.75- Micrografias (MEV) da superfície de fratura dos substratos: (a) 4M(Si/Al); (b) M-P(Si/Al); (c) 4M(Si/3Al).

5.5.4 Propriedades térmicas dos substratos

Foram realizadas medidas de difusividade térmica e determinação da capacidade térmica em diferentes substratos pirolisados a 1400°C/2h. Foram analisadas 5 composições diferentes, listadas na TAB.5.18, juntamente com os dados de massa específica e de porosidade aparente.

Na FIG.5.76 são mostrados os gráficos com os resultados da determinação das propriedades térmicas dos substratos 4M(Si/SiC), 4M(Si/AlO) 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 (FIG.5.24 e FIG.5.31).

TABELA 5.18 - Massa específica aparente e porosidade dos substratos pirolisados a 1400 °C/2h em N₂, utilizados para medida de difusividade térmica.

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

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 [162,166]. 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 (Cp) 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.

Os maiores valores de condutividade térmica (*K*) é observado 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/AIO) apresentam valores inferiores, na ordem de 3 a 6 W/m.K. Estes valores são relativamente baixos, bem inferiores àqueles encontrados para a Al₂O₃, 38 W/m.K, SiC ≈ 110 W/m.K [166] e AlN (≈200 W/m.K) à temperatura ambiente [168-171], que são materiais usualmente empregados como substratos para circuitos eletrônicos. A baixa condutividade térmica capacita estes materiais a serem empregados como isolantes térmicos [166,198].

O comportamento da condutividade térmica destes substratos em função da temperatura é levemente crescente, o que pode ser explicado pela presença de fase amorfa. No material amorfo, que possui estrutura desordenada, o caminho livre médio dos fônons não varia muito com o aumento da temperatura e os valores de capacidade térmica tem um efeito determinante nos valores de condutividade térmica [198].

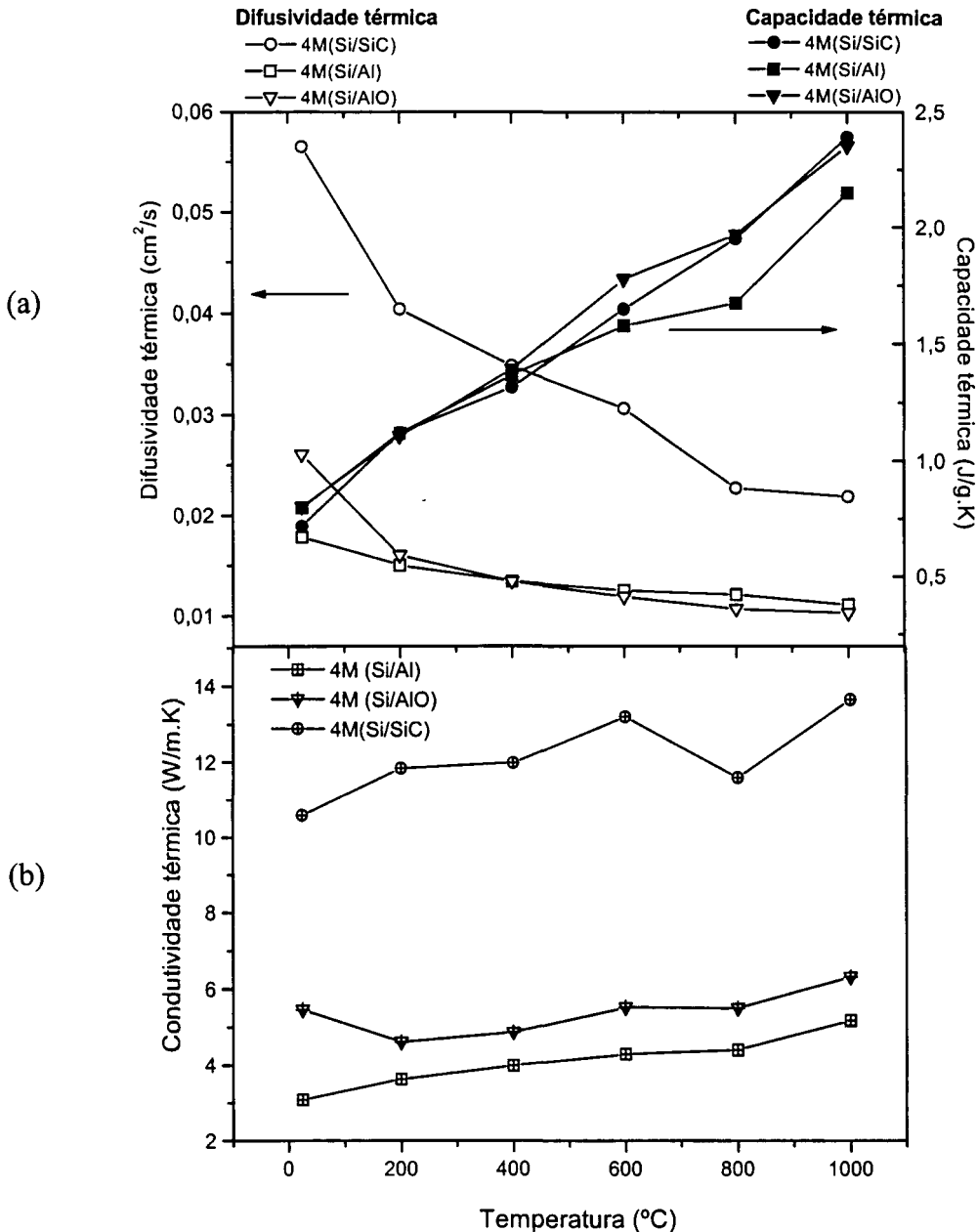


FIGURA 5.76- Gráficos das propriedades térmicas dos substratos 4M(Si/SiC), 4M(Si/AlO) e 4M(Si/Al) pirolisados a 1400°C/2h: (a) difusividade térmica e capacidade térmica; (b) condutividade térmica.

Na FIG.5.77 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.5.78 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 Al₂O₃.

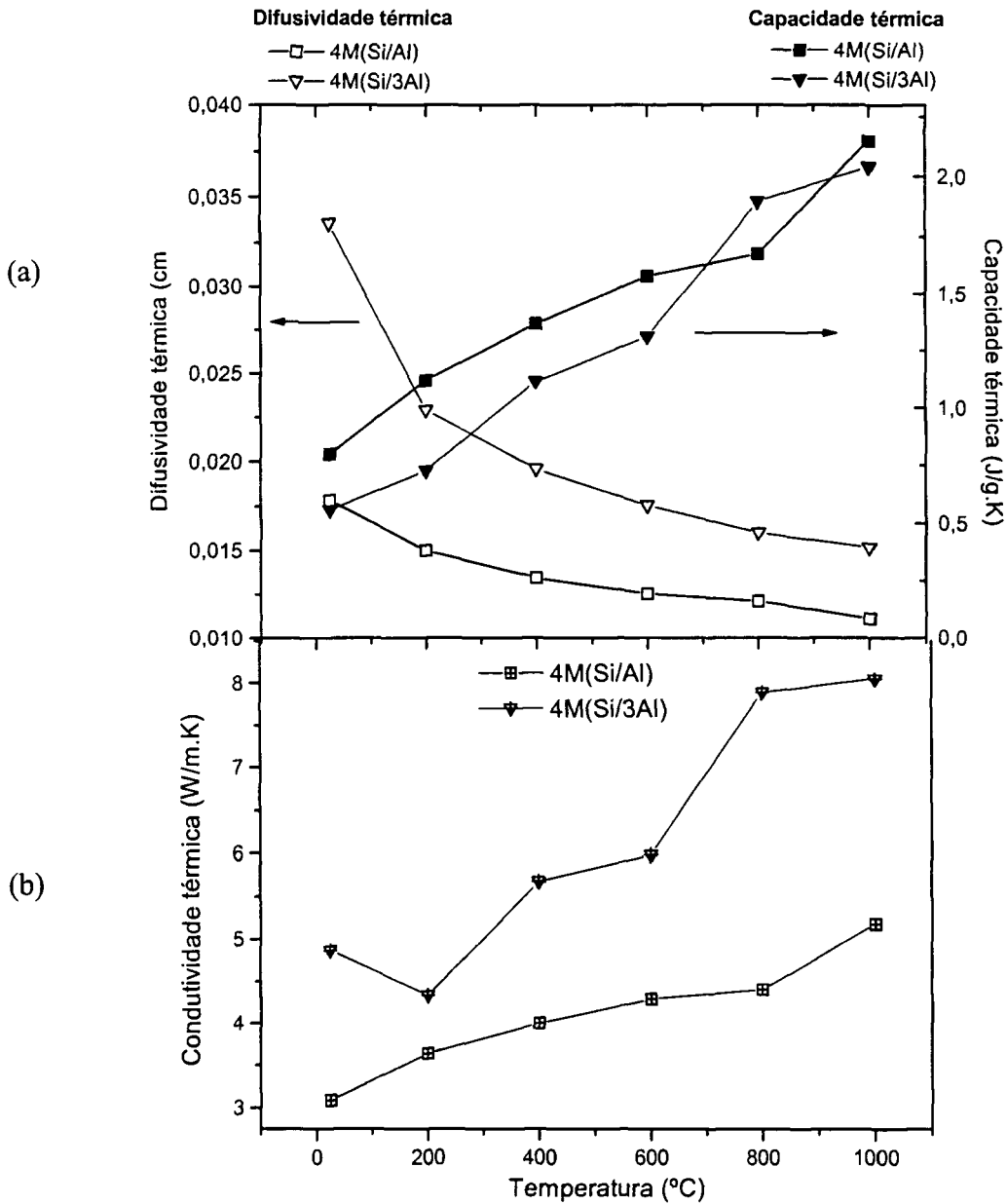


FIGURA 5.77- Gráficos das propriedades térmicas dos substratos com carga de Si e Al, 4M(Si/Al) e 4M(Si/3Al) pirolisados a 1400°C/2h: (a) difusividade térmica e capacidade térmica; (b) condutividade térmica.

As fases cristalinas dos dois substratos analisados com carga de Si e Al são praticamente as mesmas, com variações nas concentrações de cada uma (FIG. 5.46 e FIG.5.47). 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.5.77).

O comportamento das propriedades térmicas dos substratos 4M(Si/AlO) e M-2P(Si/AlO) não apresenta variações significativas em função da concentração de carbono nos substratos. 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.

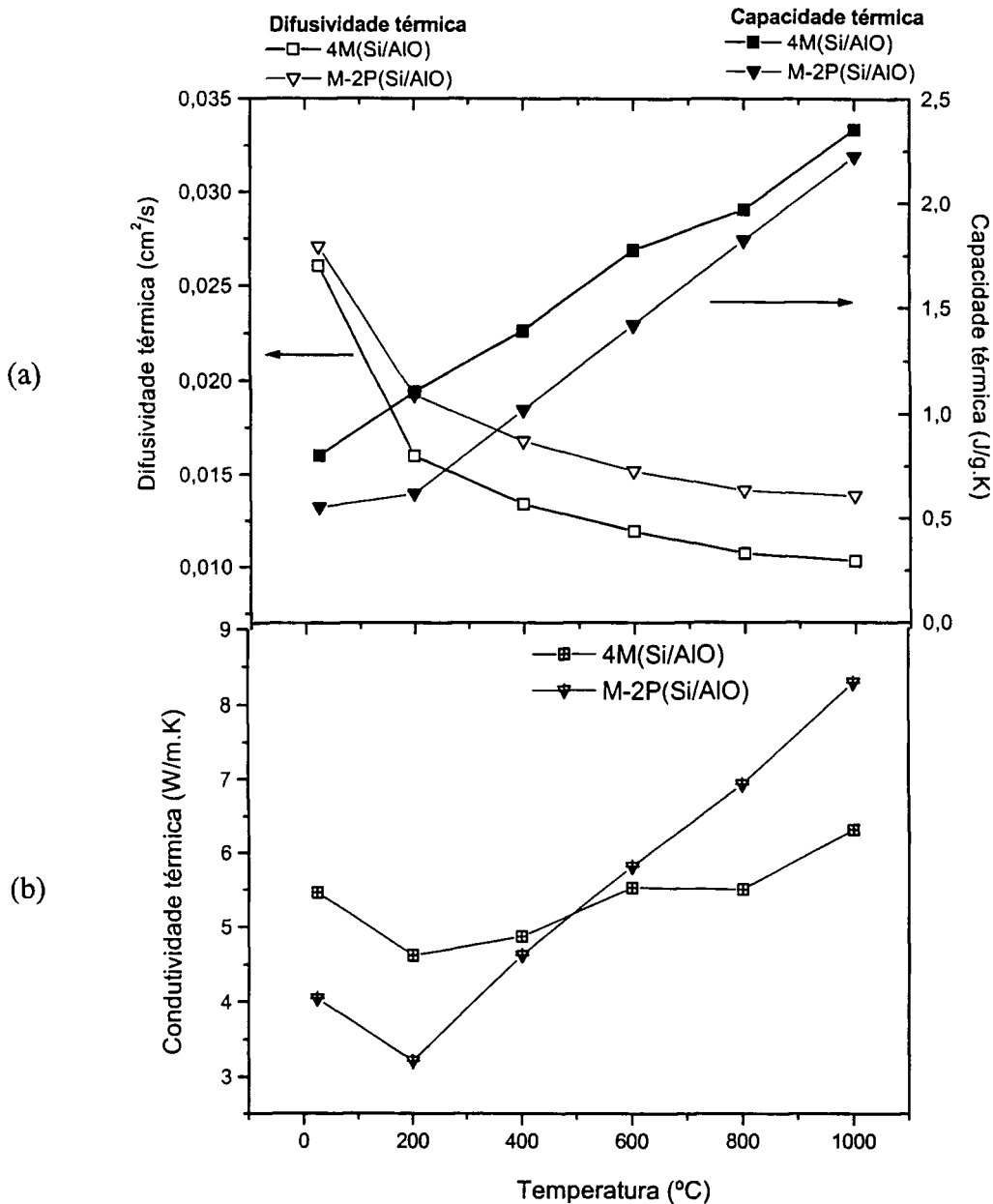


FIGURA 5.78- Gráficos das propriedades térmicas dos substratos com carga de Si e Al₂O₃, 4M(Si/AlO) e M-2P(Si/AlO) pirolisados a 1400°C/2h: (a) difusividade térmica e capacidade térmica; (b) condutividade térmica.

Na FIG.5.79 são mostradas as curvas de dL/Lo em função da temperatura dos substratos com carga de Si:Al pirolisados a 1500°C/2h e do substrato comercial de alumina.

Na TAB. 5.19 são apresentados os valores de coeficiente de expansão térmica (α) de cada substrato calculado a partir dos pontos das curvas. Observa-se que as curvas dos substratos de composição M-P(Si/Al) e 4M(Si/Al) praticamente se sobrepõem, apresentando coeficiente de expansão térmica inferior ao do substrato 4M(Si/3Al), que por sua vez também apresenta um α menor que o substrato de alumina.

Este resultado é de grande relevância numa possível aplicação destes materiais como substratos de circuitos elétricos, que devem apresentar baixo coeficiente de expansão térmica [124]. Outra possível aplicação destes materiais é como revestimento de superfícies que sejam expostas a temperaturas elevadas [198]. 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.

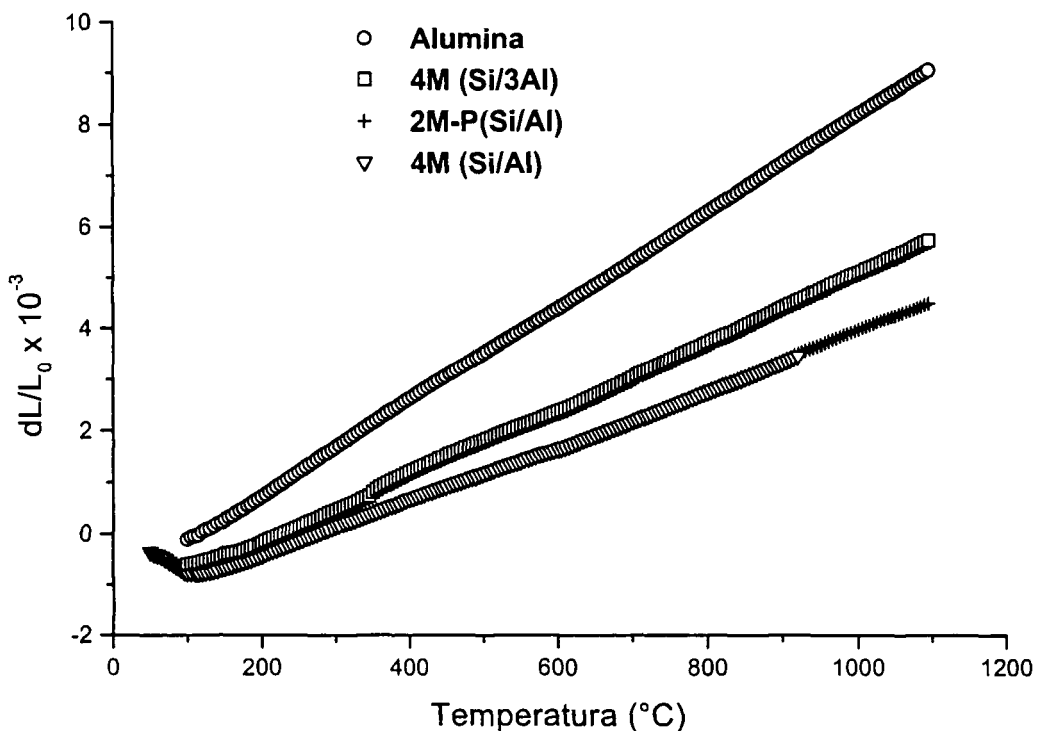


FIGURA 5.79- Curvas de dL/L_0 em função da temperatura de substratos de alumina, e substratos com carga de Si/Al pirolisados a 1500°C/2h (taxa de aquecimento= 5 °C/min).

TABELA 5.19- Resultados de coeficiente de expansão térmica dos substratos pirolisados a 1500°C/2h, determinados pelo gráfico de expansão linear em função da temperatura.

Substrato	CET ($\times 10^6$ °C ⁻¹)
Alumina comercial	9,3
4M (Si/3Al)	6,5
2M-P (Si/Al)	5,5
4M (Si/Al)	5,3

5.5.5 Considerações quanto às amostras obtidas por *tape casting*

A técnica de *tape casting* aplicada às suspensões preparadas com polissiloxanos e cargas ativa e inerte, seguida de pirólise apresentou ótimos resultados quanto à viabilidade de sua utilização.

Os substratos cerâmicos obtidos não apresentaram deformação ou empenamento, sem trincas visíveis a olho nu após pirólises em atmosferas de Ar e N₂, em temperaturas relativamente baixas da ordem de 1400°C.

Na FIG. 5.80 são mostrados alguns grupos de substratos pirolisados a 1500°C/2h em N₂. Estão presentes substratos cerâmicos que continham inicialmente carga de Al₂O₃, substratos em multicamadas processados com carga de Si e Al₂O₃ e com a mistura de carga ativa de Si e inerte de SiC.

Os substratos com carga de Si/SiC foram convertidos completamente a substratos cerâmicos em temperaturas da ordem de 1500°C, apresentado as fases β-SiC, Si₂ON₂ e α-SiC proveniente da carga inicial de SiC. A porosidade destes substratos está em torno de 10 a 25 %, dependendo da concentração da carga, polissiloxano e temperatura de pirólise. A condutividade térmica do substrato 4M(Si/SiC) pirolisado a 1400°C/2h em N₂ está na faixa de 10 a 14 W/m. K.

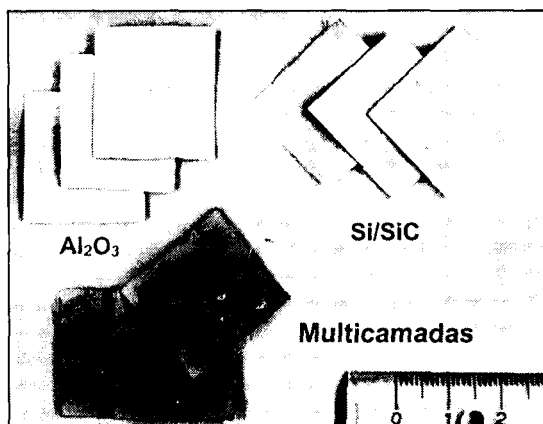


FIGURA 5.80— Substratos pirolisados a 1500°C/2h com carga de Al₂O₃, mistura de Si e SiC e em multicamadas (composições apresentadas na TAB. 4.3).

Na FIG. 5.81 são mostrados dois grupos de substratos referentes à carga de Si e Al₂O₃, um antes da pirólise e outro grupo com substratos pirolisados a 1500°C/2h em N₂, já convertidos em substratos cerâmicos com fases β-SiC, Si₂ON₂, Al₂O₃ e mulita. Estes substratos apresentaram porosidade de 13 a 26% dependendo da temperatura e da atmosfera de pirólise. A condutividade térmica destes substratos pirolisados a 1400°C/2h em N₂ está na faixa de 3 a 8 W/m.K.

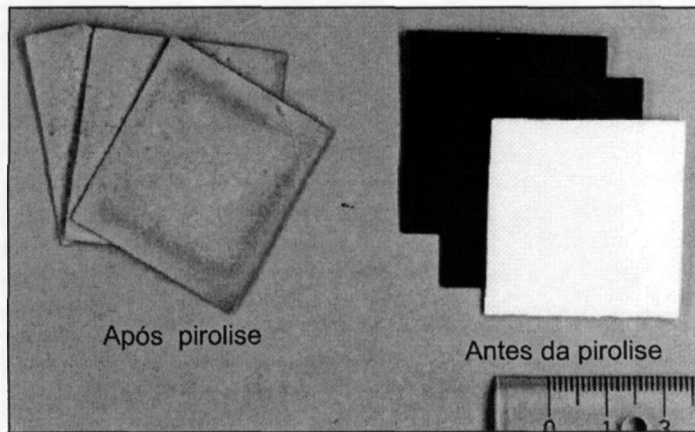


FIGURA 5.81- Substratos processados com carga de Si mais Al_2O_3 e somente Al_2O_3 (composições apresentadas na TAB. 4.3). Grupo de substratos da direita não estão pirolisados; grupo da esquerda foi pirolisado a $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Na FIG. 5.82 são mostrados substratos processados com carga ativa de Si e Al. Os substratos sem pirolisar possuem coloração escura em razão da carga metálica de Si e Al. Os substratos pirolisados a $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$ são convertidos completamente em materiais cerâmicos multifásicos compostos basicamente das fases: $\beta\text{-SiC}$, AlN , $\beta\text{-SiAlON}$, politipóide-SiAlON e Al_2O_3 , apresentando porosidade em torno de 24%. Estes substratos apresentaram coeficiente de expansão térmica inferior a do substrato comercial de alumina e condutividade térmica na faixa de 3 a 8 W/m.K.

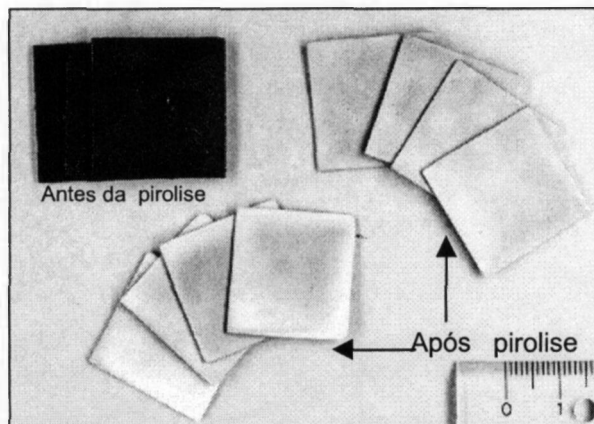


FIGURA 5.82- Substratos processados com carga de Si e Al (composições apresentadas na TAB. 4.3), antes da pirolise e pirolisados a $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$ em N_2 .

Foi possível, portanto, obter substratos cerâmicos numa grande gama de composições de fases pela variação das cargas e dos polissiloxano, utilizando-se o mesmo princípio de processamento (AFCOP).

5.6 Irradiação por feixe de elétrons

Os resultados das caracterizações das amostras deste item são apresentados em duas seções que compreendem:

- ✓ Resultados da etapa de investigação do efeito da radiação ionizante utilizando doses de 1, 7 e 14 MGy em amostras prensadas, com e sem adição de catalisador e substratos;
- ✓ Resultados das caracterizações das amostras na forma de espuma: determinação da dose otimizada de radiação; caracterização das espumas 10M e com carga de Si/Al;

5.6.1 Etapa inicial: efeito da radiação ionizante

Para avaliar o efeito da radiação ionizante nos compostos multifásicos obtidos por AFCOP, foram realizados vários experimentos em diferentes amostras, já estudadas nos itens anteriores (pastilhas e substratos). Os resultados e discussão são apresentados de acordo com a presença ou não de catalisador nas amostras submetidas a radiação.

5.6.1.1 Amostras com catalisador: pastilhas e substratos

As amostras submetidas à radiação por feixe de elétrons, pastilhas e substratos, foram caracterizadas para avaliar o efeito da radiação ionizante nas características do material após pirólise. Foram realizadas as seguintes caracterizações: morfologia, massa específica aparente, porosidade aberta e fases cristalinas formadas. Estes dados foram comparados aos compósitos não irradiados.

Pastilhas sem carga

A modificação estrutural em função da irradiação das pastilhas sem carga foi investigada por FTIR. Na FIG. 5.83 são mostrados os espectros da pastilha 10M antes e após a irradiação a 14MGy. As bandas vibracionais identificadas foram baseadas nos números de onda para vibrações de interesse para análise de FTIR de polissiloxanos (TAB. 5.2).

O espectro da pastilha submetida à irradiação na dose de 14 MGy apresenta modificações nas bandas de vibração de algumas ligações em relação ao espectro da amostra não irradiada. As principais alterações são: redução da intensidade relativa da banda de absorção da ligação Si-H (estiramento 2160 cm^{-1}); redução das bandas de ligação Si-CH₃ (deformação próximo de 800 cm^{-1} e estiramento próximo de 700 cm^{-1}); redução da banda de ligação Si-O (estiramento a 1116 cm^{-1}); redução da banda de anel fenila (550 cm^{-1}); eliminação da banda C-H do fenil e vinil (estiramento a 3061 cm^{-1}).

Estas alterações na estrutura do material polimérico indicam que a incidência da radiação no material envolve a cisão das ligações Si-CH₃, Si-H, Si-O e C-H. Estas cisões formam radicais poliméricos que são fundamentais na reticulação induzida por radiação ionizante, na presença de ar e em temperatura ambiente [53,55].

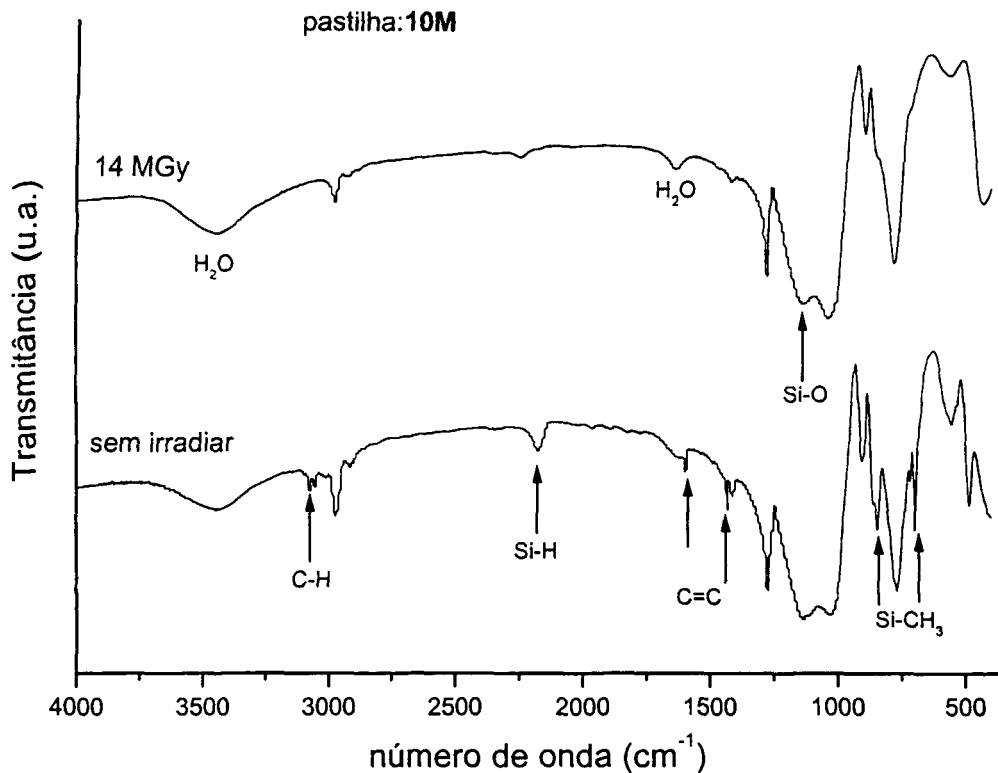


FIGURA 5.83- Espectros de FTIR da pastilha sem carga (10M) prensada com catalisador, sem irradiar e após irradiação na dose de 14 MGy.

Estas pastilhas foram caracterizadas por DRX e FTIR após pirólise a 1500°C/2h. Não foram observadas modificações nos difratogramas das amostras em função da irradiação. Os difratogramas apresentaram bandas típicas de material amorfo, como é observado na FIG.5.19. Estas bandas se encontram centradas nas posições 2θ , que correspondem aquelas dos picos de maior intensidade das fases cristalinas SiO₂ - cristobalita ($2\theta=21,9^\circ$) e β -SiC ($2\theta=35,6$ e $60,0^\circ$). Na análise de FTIR foram identificados os mesmos grupos vibracionais dos espectros das pastilhas pirolisadas a 1500°C sem irradiar (FIG. 5.18)

Com base nestes resultados, tem-se que apesar da modificação estrutural inicial dessas amostras em função da radiação, não há diferenças significativas na estrutura após pirólise a 1500 °C/2h, ao menos pelas técnicas de caracterização de DRX, TGA e FTIR, aqui utilizadas.

Pastilhas e substratos com carga de Si e Al

Na FIG.5.84 são mostrados os difratogramas da pastilha 6M(Si/Al) sem irradiar e irradiada em várias doses, após pirólise a 1500°C. Comparando-se os difratogramas não é evidenciada alteração significativa nas fases presentes. Nota-se que as fases cristalinas são as mesmas, independente da dose de radiação. Porém, a pastilha irradiada a 14 MGy apresenta intensidade relativa dos picos das fases β -SiAlON e Al₂O₃ diferente das demais pastilhas. A formação de mais Al₂O₃ com a redução de β -SiAlON deve estar relacionada com as reações da carga com a fase amorfa, que apresenta estrutura diferenciada em razão da irradiação da fase polimérica. Apenas com doses mais elevadas (14 MGy) a modificação na estrutura do

polímero devido à irradiação foi suficiente para influenciar na formação das fases durante a pirólise.

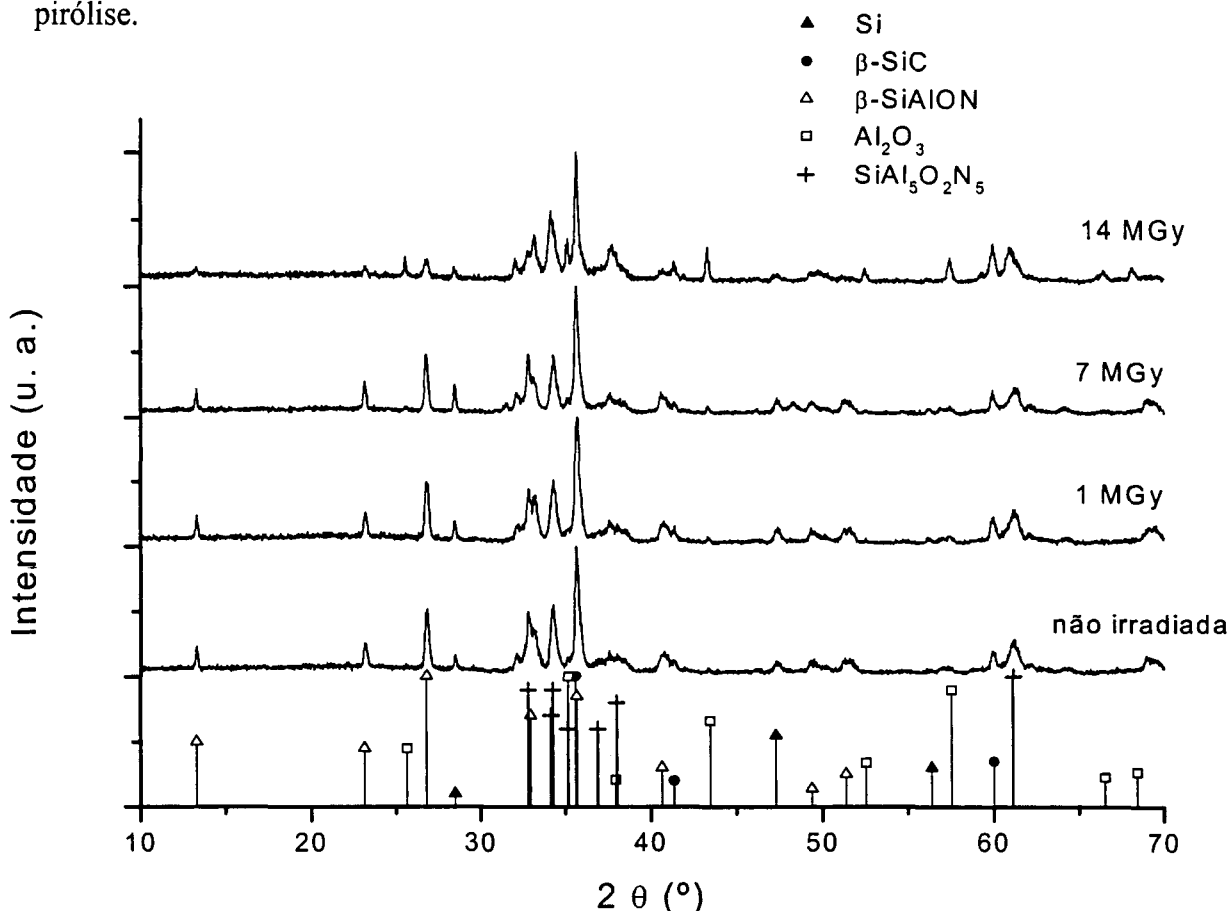


FIGURA 5.84- Difratoigramas de DRX da pastilha com carga e catalisador, 6M(Si/Al), irradiada a doses de 1, 7 e 14 MGy e sem irradiar após pirólise em atmosfera de N_2 a $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Os resultados de massa específica aparente, porosidade, variação de massa e dimensional das pastilhas com carga, 6M(Si/Al) e M-P(Si/Al) sem irradiar e irradiadas com doses de 1 e 7 MGy pirolisados a $1500^\circ\text{C}/30\text{min}$ em N_2 , estão apresentados na TAB.5.20. Na TAB.5.21 estão apresentados os resultados da pastilha 6M(Si/Al) e substratos 4M(Si/3Al) e 2M-P(Si/Al) sem irradiar e irradiados a dose de 14 MGy, pirolisados a $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$ em N_2 . Nesta Tabela, também estão apresentados os valores de variação de massa após irradiação a dose de 14 MGy e pré-pirólise a $500^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Não são observadas modificações significativas nos valores de massa específica e de porosidade das pastilhas em função da irradiação e intensidade de dose. No entanto, tem-se que a variação de massa (positiva para estas amostras) diminui gradativamente com o aumento da dose de radiação para a amostra 6M(Si/Al), e para amostra com mistura de polímeros, M-P(Si/Al), ocorre o contrário. Outro fato a ser notado é o aumento de retração das amostras pirolisadas em razão da irradiação inicial das pastilhas.

TABELA 5.20- Massa específica aparente, porosidade aberta, variação de massa e dimensional linear das pastilhas com carga e catalisador sem irradiar e irradiadas com dose de 1 e 7 MGy, pirolisadas a 1500°C/30 min em N₂.

<i>pastilhas</i>	<i>Dose (MGy)</i>	ρ_{aparente} (g/cm ³)	<i>Poros. (%)</i>	<i>% Variação de Massa(+)</i>	<i>% Variação linear (-)</i>
6M(Si/Al)	0	2,0	27	17	0,4
	1	2,2	26	14	4,1
	7	2,1	27	11	5,2
M-P(Si/Al)	0	2,1	22	10	0,9
	1	2,2	24	11	4,0
	7	2,3	22	19	5,4

A aplicação de radiação ionizante nas amostras modifica a estrutura inicial da fase polimérica (FIG.5.83) e aumenta a reticulação entre as cadeias, gerando maior densidade de ligações entre os elementos que compõem a fase polimérica, Si, C e O e maior rendimento cerâmico (FIG.5.11). Esta modificação influencia na estrutura do vidro de SiOC formado durante a pirólise, o que por sua vez afeta nas reações com a carga e atmosfera de pirólise. O PMS e PPS possuem composição e estruturas diferentes e apresentam comportamento diferenciado na interação com a radiação ionizante, o que explica o efeito contrário quanto à variação de massa em função da irradiação.

TABELA 5.21- Massa específica aparente, porosidade aberta, variação de massa após irradiação a dose de 14 MGy, após pré-pirólise a 500°C/4h e após pirólise a 1500°C/2h.

<i>Forma</i>	<i>código</i>	<i>Dose (MGY)</i>	ρ_{aparente} (g/cm ³)	<i>Porosidade (%)</i>	<i>Variação de Massa (%)</i>		
					<i>14MGy (-)</i>	<i>500 °C/4h (-)</i>	<i>1500 °C/2h (+)</i>
<i>Pastilha</i>	6M(Si/Al)	0	2,1	26	---	2,1	18,4
		14	2,2	25	0,36	3,2	16,5
<i>Substrato</i>	4M(Si/3Al)	0	2,33 ± 0,03	26,3 ± 0,6	---	2,8 ± 0,2	22,7 ± 0,8
		14	2,43 ± 0,02	23,8 ± 0,1	0,14 ± 0,02	2,6 ± 0,1	21,0 ± 0,9
	2M-P(Si/Al)	0	2,34 ± 0,02	25,1 ± 0,9	---	3,6 ± 0,4	21,0 ± 0,7
		14	2,43 ± 0,01	22,5 ± 0,1	1,06 ± 0,03	2,7 ± 0,3	21,5 ± 0,8

O aumento da retração em função da dose de radiação para as duas pastilhas está relacionado com a maneira diferenciada em que ocorrem as alterações durante a mineralização da fase polimérica, em função da modificação estrutural dos polissiloxanos. No entanto, para uma melhor caracterização dos vidros de SiOC derivados dos polissiloxanos irradiados são necessárias técnicas mais específicas, como espectroscopia Raman e ressonância magnética nuclear (NMR). A análise destas modificações por estas técnicas ajudaria a explicar os resultados de variação de massa em função da irradiação.

Para os substratos pirolisados a 1500°C/2h é observado aumento na massa específica e decréscimo na porosidade nas amostras submetidas à irradiação com dose de 14 MGy. A modificação da estrutura dos polissiloxanos e a maneira diferenciada de mineralização, modificando a estrutura da fase de SiOC, em razão da aplicação de radiação ionizante, são os responsáveis pela alteração nas características dos substratos pirolisados.

Foram observadas por MEV as superfícies de fratura das pastilhas irradiadas em diferentes doses após pirólise a 1500°C/2h. Na FIG.5.85 são mostradas micrografias da amostra 6M(Si/Al) sem irradiar e irradiada com doses de 1, 7 e 14 MGy e na FIG.5.86 micrografias da amostra M-P(Si/Al) irradiada com doses de 1 e 7 MGy. Praticamente não houve modificação na microestrutura das pastilhas em virtude do efeito da radiação, ou mesmo quanto a intensidade de dose; estas se apresentam de forma bem semelhante, com grande volume de porosidade, assim como as pastilhas e substratos analisados nos itens 5.4.2 e 5.5.3, respectivamente, com formação de "whiskers" e plaquetas nos poros maiores.

5.6.1.2 Amostras sem catalisador: espumas

Três grupos de micrografias de MEV ilustram a morfologia da pastilha 10M sem catalisador, irradiada com dose de 7MGy (FIG.5.87a) e após pirólise em Ar (FIG.5.87b) e em N₂ (FIG.5.87c). Estas pastilhas preparadas sem catalisador expandiram durante a interação do feixe de elétrons com as pastilhas, formando espumas. Esta expansão ocorre devido à liberação de componentes voláteis de baixa massa molar, como hidrogênio, metano e água [56,57,206].

Pode-se observar na FIG.5.87a os poros interconectados da espuma irradiada, porém há poucos canais nas paredes das células; há regiões onde a parede fica mais fina e possivelmente se torna, durante a pirólise, um canal para outra célula. Esta afirmação pode ser confirmada na FIG. 5.87b, onde se tem um detalhe do orifício da parede da espuma pirolisada a 1500°C/2h em Ar. As bordas estão viradas como se a parede tivesse sido rompida.

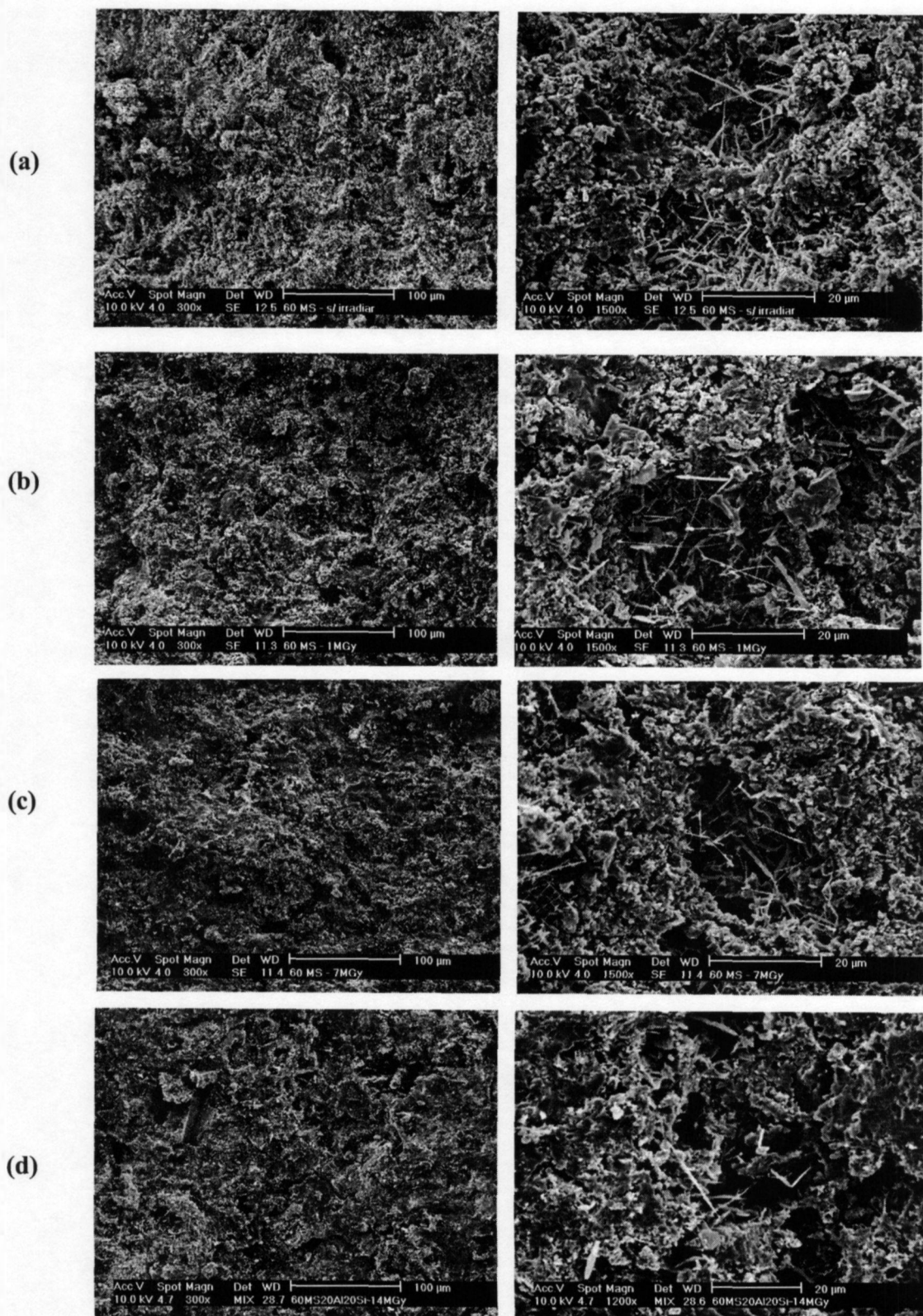


FIGURA 5.85 - Micrografias de MEV da pastilha 6M(Si/Al): (a) sem irradiar; (b) irradiada com dose de 1MGy ; (c) irradiada com dose de 7 MGy; (d) irradiada com dose de 14 MGy.

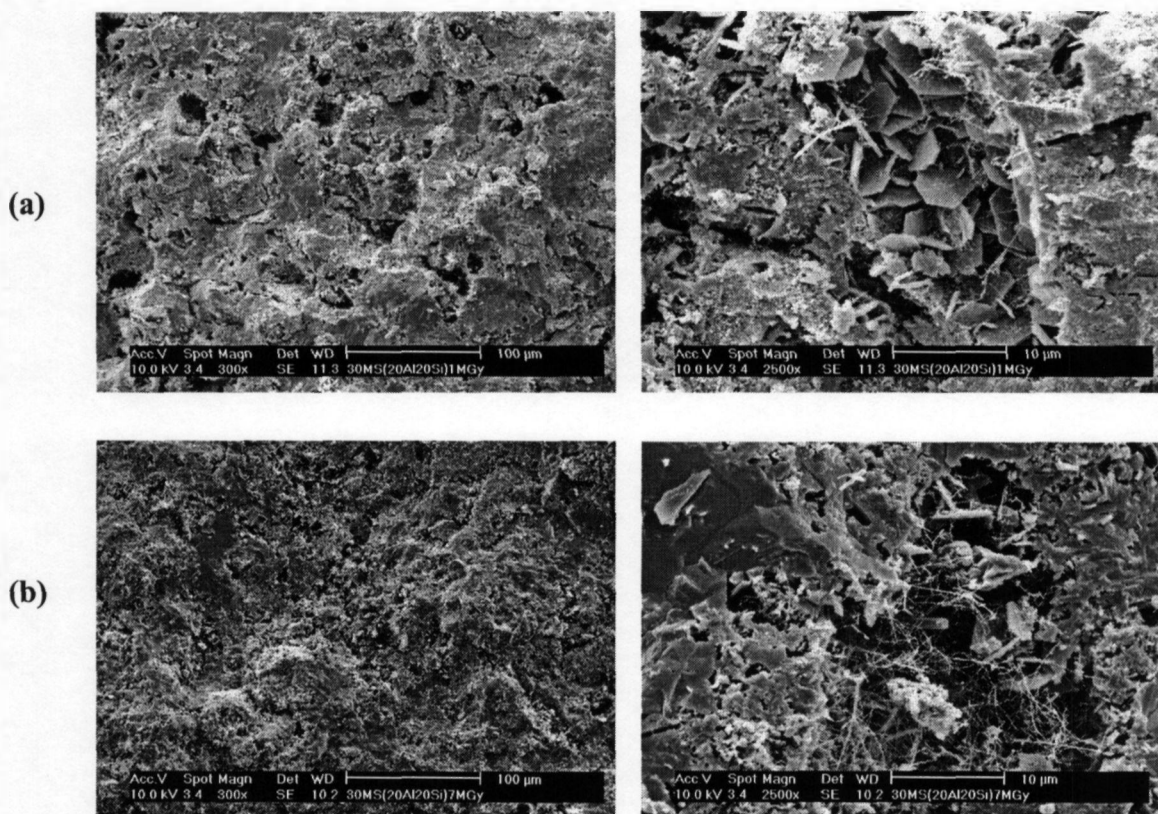


FIGURA 5.86- Micrografias de MEV da pastilha M-P (Si/Al): (a) irradiada com dose de 1MGy ; (b) irradiada com dose de 7 MGy.

As espumas expandidas a partir da mistura de PMS e carga ativa de Si e Al apresentam microestrutura diferenciada de acordo com a composição e a atmosfera de pirólise. Na FIG.5.88 são mostradas micrografias da espuma 7M(Si/Al) pirolisada em Ar e N₂. Observa-se menor quantidade de poros, devido a menor concentração de polímero, e uma morfologia mais irregular. Na FIG. 5.8a, pode-se observar trincas e porosidade nas paredes das células da espuma pirolisada a 1500°C/2h em Ar. Na espuma pirolisada a 1500°C/2h em N₂ (FIG.5.88b) há a formação de fibras que se espalham nos macroporos.

A distribuição de tamanho de poros das espumas 10M e 7M(Si/Al) pirolisadas a 1500 °C/2h em atmosfera de Ar foi analisada por porosimetria de intrusão de mercúrio, (FIG.5.89). Observa-se uma distribuição na região de poros de 30 a 300 µm para a amostra 10M. Para a amostra 7M(Si/Al) a distribuição é mais larga, apresentando também porosidade numa escala micrométrica inferior da ordem de 0,3 a 3 µm. Estes resultados estão de acordo com as observações feitas por MEV, com a espuma de 10M sem porosidade nas paredes e as espumas 7M(Si/Al) apresentando trincas e micro porosidade nas paredes das células. Na TAB.5.22 são apresentados os dados de porosidade total e massa específica aparente, obtidos da análise de porosimetria.

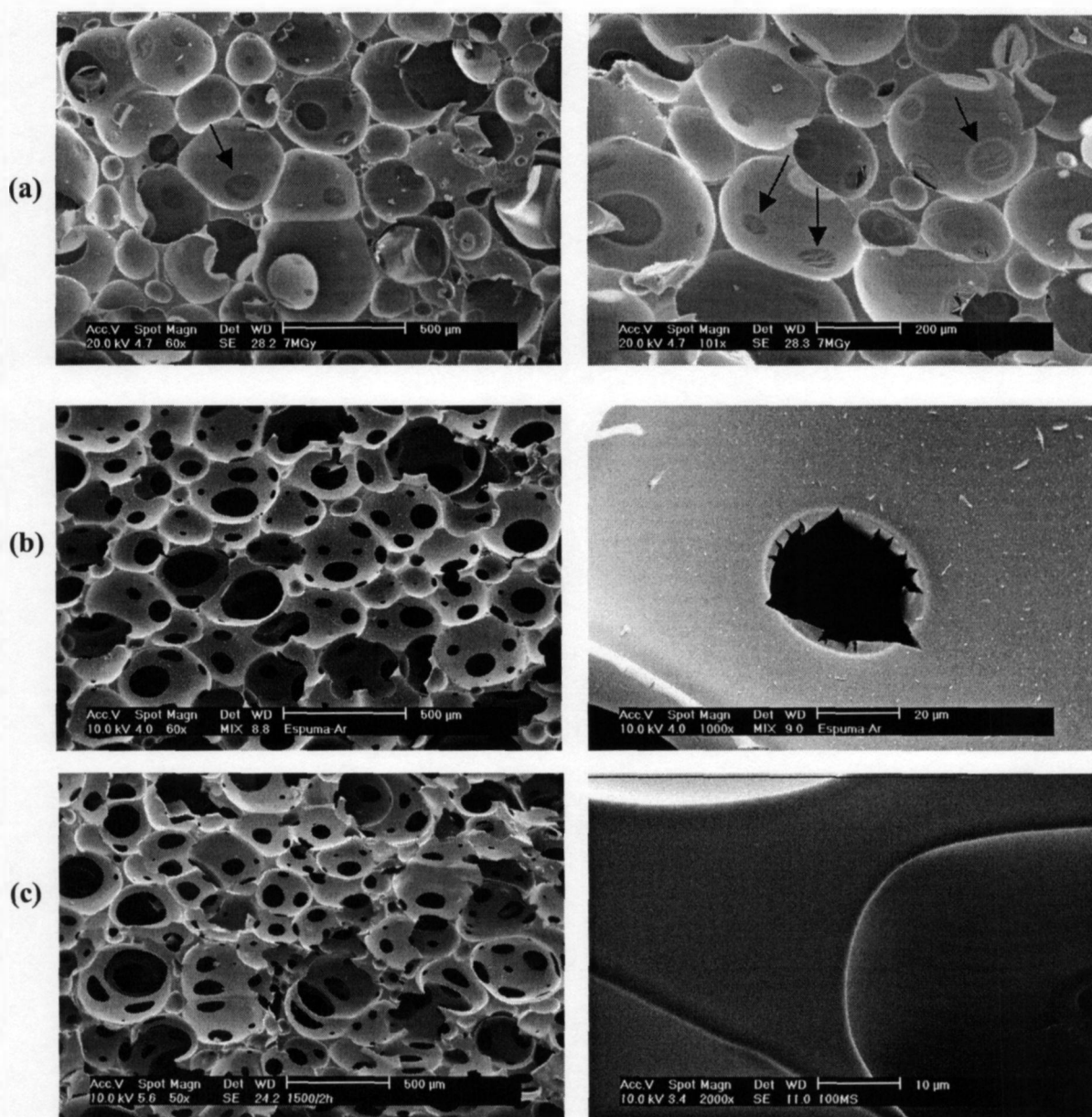


FIGURA 5.87 - Micrografias de MEV das espumas de SiOC derivadas de polissiloxano: (a) após irradiação a dose de 7 MGy; (b) pirolisada a 1500°C/2h em Ar; (c) pirolisada a 1500°C/2h em N₂.

TABELA 5.22- Dados da estrutura das espumas obtidos por porosimetria de intrusão de mercúrio das espumas 10M e 7M(Si/Al) pirolisadas a 1500°C/2h em Ar.

<i>espuma</i>	<i>% Poros. total</i>	<i>ρ_{volumétrica} (g/cm³)</i>	<i>ρ_{parente} (g/cm³)</i>	<i>Tamanho médio de poro (μm)</i>
10M	84,4	0,50	3,2	103
7M(Si/Al)	82,1	0,71	3,9	74

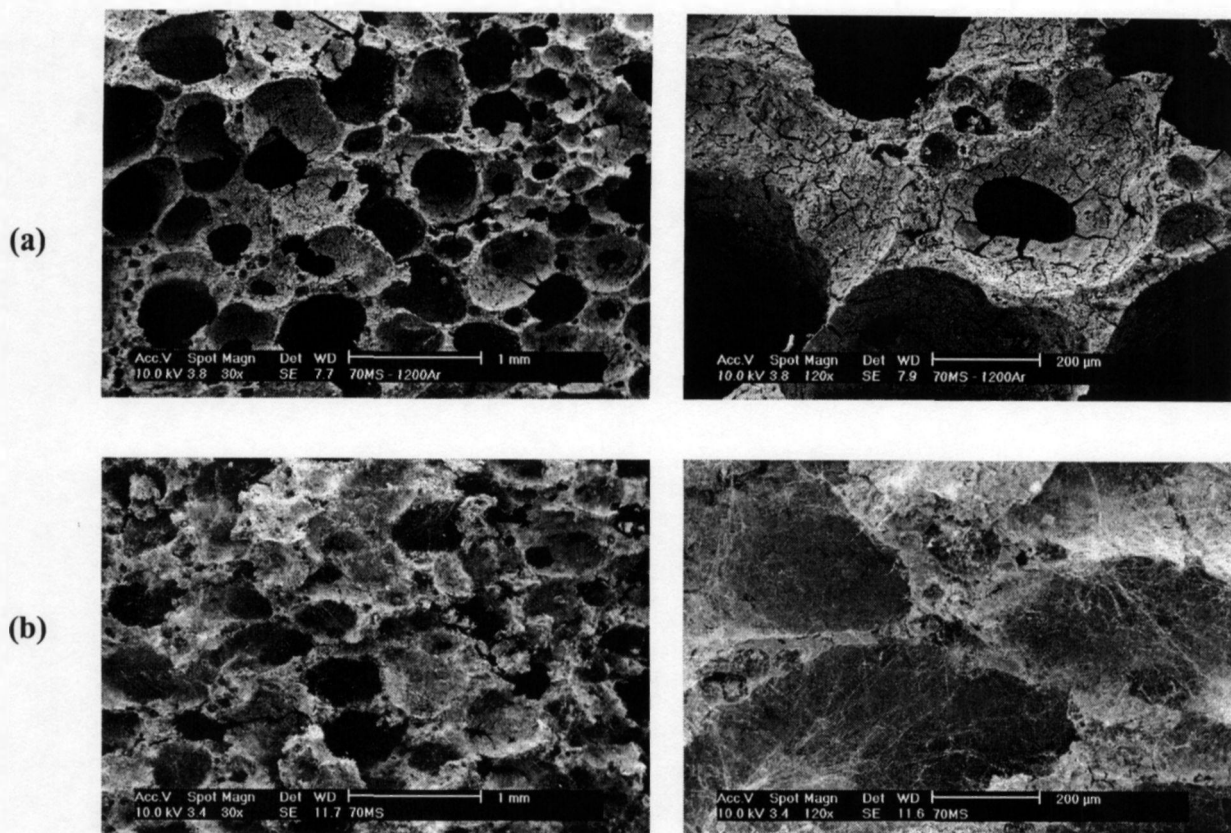


FIGURA 5.88 - Micrografias de MEV da espuma 7M(Si/Al) irradiada a dose de 7MGy: (a) pirolisada a 1500°C/2h em Ar; (b) pirolisada a 1500°C/2h em N₂.

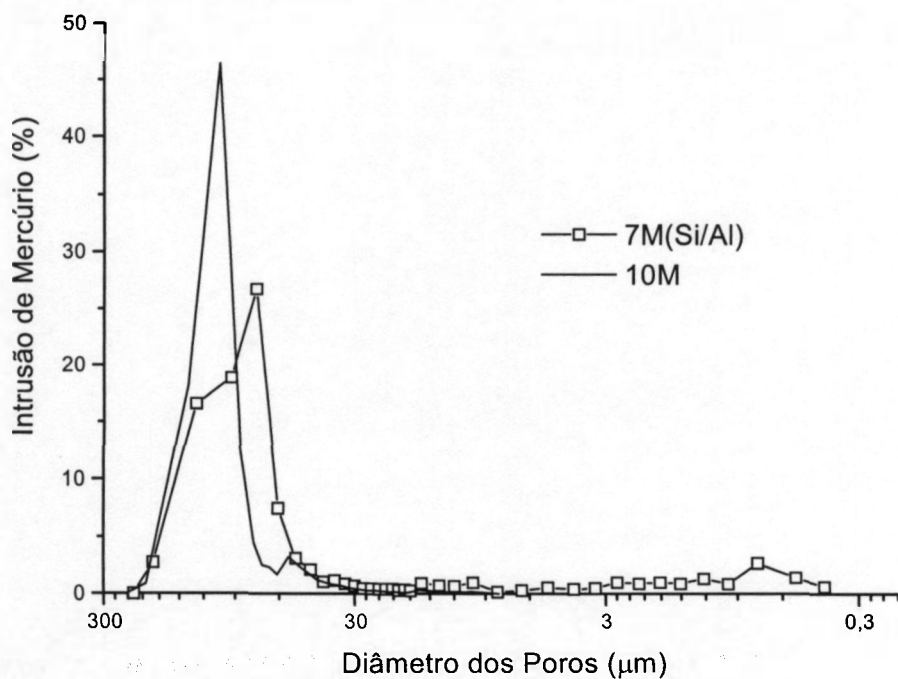


FIGURA 5.89 - Curvas de distribuição de diâmetro equivalente de poros das amostras 10M e 7M(Si/Al) pirolisadas a 1500°C/2h em atmosfera de Ar, obtidas por porosimetria de intrusão de mercúrio.

5.6.2 Obtenção de espumas

Este item é uma extensão do item anterior com resultados mais detalhados da obtenção das amostras no formato de espuma.. Este item é dividido em duas seções:

- ✓ a primeira compreende os resultados das análises que levaram à escolha da dose de radiação adotada para todas as composições com a introdução de carga de Si e Al;
- ✓ a segunda apresenta os resultados das caracterizações realizadas nas espumas pirolisadas de PMS e da mistura de PMS mais carga de Si e Al.

5.6.2.1 Determinação da dose otimizada de radiação

A reticulação de polímeros por radiação é um dos principais campos de pesquisa da “Química das Radiações” [48, 50-55]. Quando polímeros são sujeitos a radiação ionizante, a reticulação e a cisão das cadeias principais estão entre os efeitos químicos observados. O efeito dominante, reticulação ou cisão, depende fortemente da estrutura do polímero. Em geral, quanto mais flexível a cadeia polimérica mais facilmente ocorrem as reações de reticulação e quanto mais rígida, mais fácil as reações de cisão. A reticulação por condensação é o processo responsável pela formação da porosidade no PMS, devido a liberação de subprodutos voláteis, como metano, etano, vapor de água e hidrogênio.

Para se determinar a dose de radiação, em que o PMS apresenta a maior reticulação com o maior rendimento cerâmico, as pastilhas de PMS foram submetidas a diferentes doses de radiação, de 1 a 9 MGy. As amostras, que adquirem o aspecto de espumas após o processo de irradiação foram caracterizadas quanto à modificação estrutural por FTIR, quantidade de reticulação por extração por solvente e perda de massa durante a conversão polímero-cerâmica por TG até a temperatura de 900°C.

Na FIG. 5.90 são mostrados os espectros de FTIR das amostras de PMS irradiadas nas doses de 0; 1; 3,5; 5; 7 e 9 MGy. De uma maneira geral, os espectros são similares, apresentando algumas diferenças nos espectros das espumas submetidas a doses superiores a 3,5 MGy.

A principais alterações na estrutura em função da dose de radiação são: redução da intensidade relativa da banda de comprimento de onda 690 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação Si-C que, quase não observada nos espectros das amostras irradiada com doses de 7 e 9 MGy; redução da banda relativa a ligação Si-CH₃ (857 cm^{-1}); redução da intensidade relativa da banda relativa a ligação Si-O (1180 cm^{-1}); aparecimento de uma banda a $\approx 895\text{ cm}^{-1}$ nos espectros das amostras irradiadas acima da dose de 3,5 MGy.

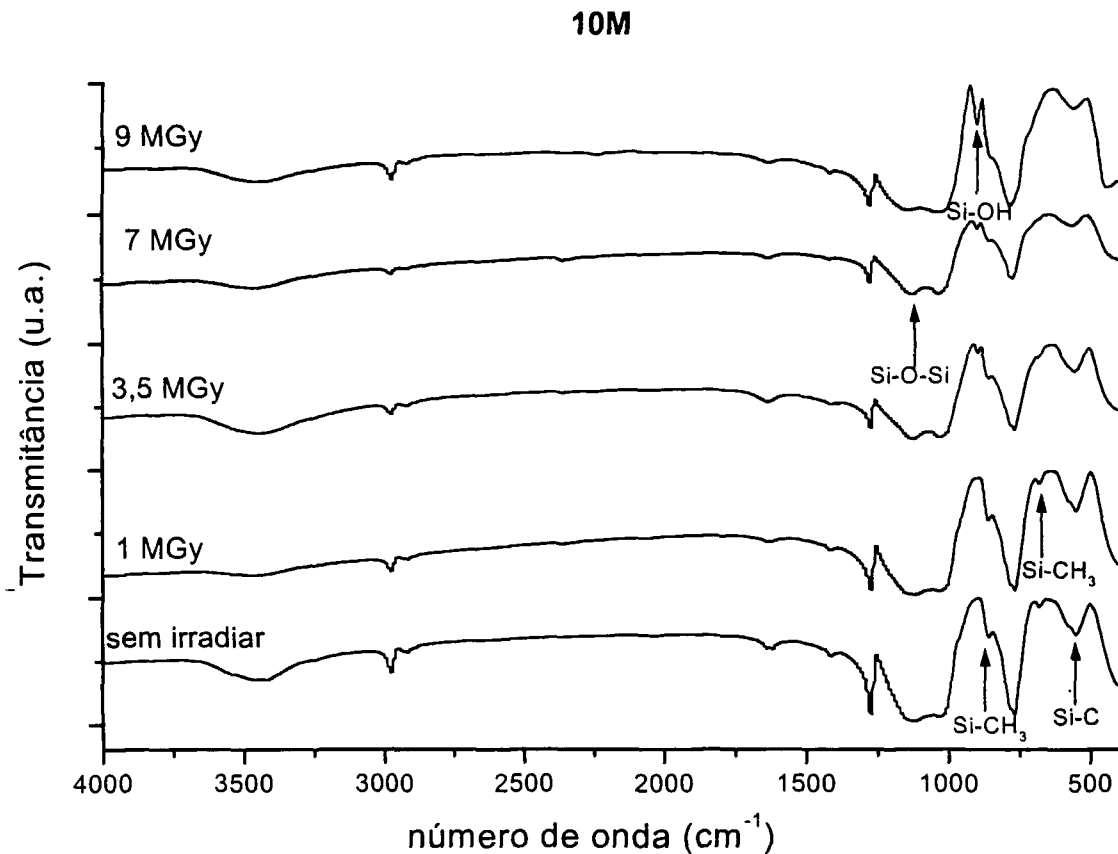


FIGURA 5.90- Espectros de FTIR de amostras de poli(metilsilsesquioxano) submetidas a diferentes doses de radiação por feixe de elétrons.

A formação da banda a $\approx 895 \text{ cm}^{-1}$, referente a ligação Si-OH, pode ser explicada, de acordo com os trabalhos de Delman et. al.[207], como sendo devido à substituição da banda a 860 cm^{-1} , que corresponde à ligação Si-CH₃. Assim, a aparição desta banda deve estar associada à oxidação dos grupos metila e a formação de grupos hidroxila.

Para determinar a porcentagem de reticulação obtida em cada dose de radiação, foi utilizado o método de extração por solventes, TAB. 5.23.

TABELA 5.23- Porcentagem de reticulação das espumas irradiadas em diferentes doses, determinada por extrator Soxhlet utilizando tolueno como solvente.

<i>Dose de radiação (MGy)</i>	<i>% de Reticulação</i>
1,0	0
3,5	95,2 ± 0,9
7,0	98,5 ± 0,6
9,0	99,1 ± 0,3

Foram analisadas amostras de PMS sem reticulação, que serviram como padrão de controle da análise. Estas amostras solubilizaram completamente em tolueno durante o ensaio. As amostras irradiadas com dose de 1 MGy não apresentaram o aspecto de espuma e foram totalmente solubilizadas, indicando que esta dose não provoca reticulação no PMS.

Com o aumento da dose para 3,5 MGy a reticulação aumentou para 95,2%, indicando que neste intervalo de dose ocorre a maior parte dos fenômenos de interação da radiação ionizante com o poli(metilsilsesquioxano). Esta interação promove elevada reticulação do poli(metilsilsesquioxano) e expansão do material.

Com a dose de 7 MGy a espuma está praticamente toda reticulada (98,5%). O aumento na dose de radiação aumenta também a concentração de moléculas rompidas por cisão. Este processo, que ocorre simultaneamente ao de reticulação, degrada o polímero. As amostras irradiadas com dose acima de 7 MGy apresentam uma tonalidade amarelada que pode ter sido ocasionada pela degradação do PMS por cisão.

A análise de perda de massa das espumas obtidas sob irradiação em várias doses foi realizada por TG em atmosfera de ar sintético (FIG. 5.91). O processo de irradiação altera a estrutura do polímero, devido à reticulação das cadeias que por sua vez influencia o comportamento de perda de massa durante a pirólise.

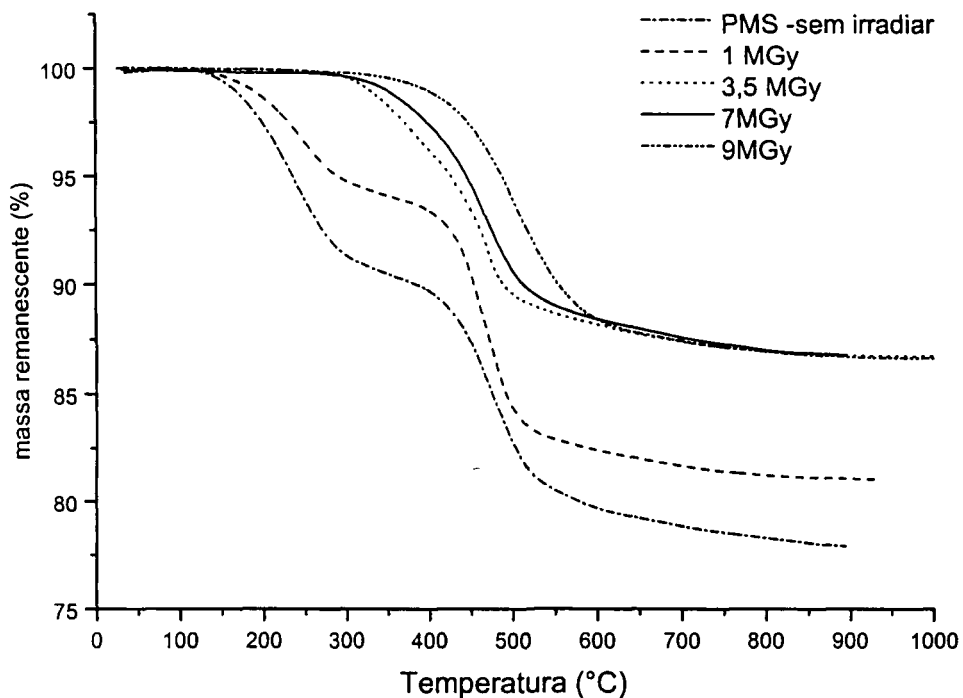


FIGURA 5.91- Curvas de análise termogravimétrica (TG) do PMS submetido a diferentes doses de radiação por feixe de elétrons (taxa de aquec.: 10 °C/min, ao ar, Tmax= 900°C).

A temperatura inicial de perda de massa é alterada em função do aumento na dose de radiação, passando para temperaturas mais elevadas. Esta temperatura variou numa faixa de ~150 °C, para o polímero sem irradiar, a 400°C, para a espuma irradiada com dose de 9 MGy.

Os materiais irradiados com doses superiores a 3,5 MGy apresentaram um incremento em torno de 10% do resíduo cerâmico, em relação ao material não irradiado. O material obtido após irradiação com dose de 1 MGy apresentou comportamento intermediário entre a amostra não irradiada e a irradiada com dose de 3,5 MGy. As curvas referentes às amostras irradiadas com doses de 3,5; 7 e 9 MGy apresentam comportamento semelhante e o mesmo resíduo final de 87,5 %.

De acordo com estes resultados pode-se dizer que na amostra irradiada com dose de 1 MGy teve início o processo de reticulação, constatado pelo aumento no resíduo cerâmico e comportamento intermediário na curva, porém, com esta dose não foi suficiente para formar uma rede tridimensional de cadeias reticuladas que impedisse a sua solubilização completa em tolueno no ensaio por extrator Soxhlet (TAB. 5.23). As espumas com elevada reticulação, acima de 95%, apresentam o mesmo comportamento durante a análise de TG, independentemente da dose de radiação, com modificação na curva de TG apenas quanto à temperatura de início de perda de massa.

Considerando-se estes resultados iniciais, uma análise de custos de radiação por feixe de elétrons (TAB.5.24) e a possibilidade de aplicação de processo contínuo para formação da espuma, foi estipulada a dose de 5 MGy como dose padrão a ser utilizada nas demais amostras, com e sem carga. Com esta dose ocorre uma alta taxa de reticulação, levando a um elevado rendimento cerâmico e provavelmente não é necessário manter as amostras fixas sob o feixe, o que possibilitaria irradiações contínuas com viabilização comercial do processo.

As amostras com diferentes concentrações de PMS e variação na composição da carga foram irradiadas com dose de 5MGy e pirolisadas em atmosfera de N₂ nas temperaturas de 1400 e 1500 °C/1h para as demais caracterizações.

TABELA 5.24 - Custo de irradiação calculada em função do tempo de irradiação (taxa de dose = 2,8 kG/s). Informações fornecidas pelo Centro de Tecnologia das Radiações (CTR-IPEN) em janeiro/2003.

<i>Dose (MGy)</i>	<i>Custo (R\$)</i>	<i>Tempo de irradiação</i>
3,5	56,00	20min e 50s
5,0	79,00	29min e 46s
6,0	95,00	35min e 43s
7,0	111,00	41min e 40s
9,0	143,00	53min e 35s

5.6.2.2 Caracterização das espumas irradiadas com dose de 5MGy

Foi determinada a perda de massa das amostras devido ao processo de irradiação com dose de 5MGy (TAB.5.25). A perda de massa que ocorre durante o processo de irradiação é causada pela liberação de voláteis, como H₂O e C₂H₅OH em função da reticulação por condensação do PMS.

TABELA 5.25- Variação de massa (negativa) após irradiação com dose de 5MGy.

<i>composição</i>	<i>espumas</i>	<i>variação de massa após irradiação 5MGy (%) (-)</i>
Si:Al - 1:1	10M	2,62 ± 0,07
	9M(Si/Al)	2,21 ± 0,06
	8M(Si/Al)	1,56 ± 0,05
	6M(Si/Al)	1,10 ± 0,04
80% vol.PMS	8M-Si	1,42 ± 0,03
	8M(3Si/Al)	1,43 ± 0,05
	8M(Si/3Al)	1,52 ± 0,03
	8M-Al	1,60 ± 0,04

Os valores de perda de massa determinados após irradiação para as espumas com razão de carga Si:Al de 1:1 estão de acordo com o obtido para amostra 10M, em proporções relativas de polissiloxano. Dessa maneira, pode-se admitir que a presença da carga, nas suas várias concentrações e composições, não altera significativamente o processo de reticulação, observado pela quantidade de gases liberados durante a reação radiolítica. Porém é observado um aumento de perda de massa em razão do aumento da concentração de Al na espuma (80%vol.PMS). Este fato indica que a interação do Al com o feixe de elétrons influencia no processo de reticulação e cisão do PMS aumentando a evolução de compostos voláteis.

Na TAB. 5.26 são apresentados os resultados de massa específica aparente das amostras prensadas, das espumas após irradiação e após pirólise a 1400°C/1h e 1500°C/1h, já convertidas em espumas cerâmicas.

O aumento de volume promovido pelas reações de reticulação é praticamente o dobro para amostras 6M(Si/Al) e seis vezes maior para as amostras 10M, indicando que o processo é bem eficiente na formação de espumas, promovendo elevada expansão com porosidade interconectada. As espumas do grupo 8M, com 80% em vol. de PMS e diferentes concentrações de carga de Si e Al, apresentam valores de massa específica após expansão praticamente iguais, $\approx 0,27 \text{ g/cm}^3$.

TABELA 5.26 Massa específica aparente das amostras prensadas, expandidas sob feixe de elétrons e pirolisadas a 1400 e 1500°C/1h.

espumas	ρ_{prensada}	$\rho_{\text{irradiada}}$	$\rho_{\text{pirolisada}}$	$\rho_{\text{pirolisada}}$
	1ton (g/cm ³)	5MGy (g/cm ³)	1400°C/1h (g/cm ³)	1500°C/1h (g/cm ³)
10M	1,18 ± 0,05	0,18 ± 0,03	0,26 ± 0,03	0,32 ± 0,02
9M(Si/Al)	1,30 ± 0,07	0,23 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,35 ± 0,03
8M(Si/Al)	1,43 ± 0,06	0,28 ± 0,02	0,30 ± 0,04	0,34 ± 0,02
6M(Si/Al)	1,53 ± 0,03	0,74 ± 0,04	0,80 ± 0,04	1,14 ± 0,03
8M-Si	1,32 ± 0,06	0,28 ± 0,03	0,42 ± 0,05	0,41 ± 0,03
8M(3Si/Al)	1,33 ± 0,05	0,27 ± 0,03	0,34 ± 0,02	0,35 ± 0,02
8M(Si/3Al)	1,42 ± 0,05	0,27 ± 0,03	0,30 ± 0,02	0,35 ± 0,04
8M-Al	1,43 ± 0,04	0,28 ± 0,02	0,29 ± 0,01	0,45 ± 0,05

Na FIG.5.92 são mostradas micrografias de MEV de superfície de fratura das espumas com diferentes concentrações de fase polimérica, 9M(Si/Al), 8M(Si/Al) e 6M(Si/Al) após irradiação com dose de 5MGy. Pode-se observar a porosidade interconectada com rompimento das paredes das células nas espumas com 90 e 80% de PMS. A estrutura da espuma 6M(Si/Al) é formada mais por canais de paredes espessas do que por células interconectadas, de acordo com o valor de massa específica em torno de duas a três vezes maior a das espumas 8M(Si/Al) e 9M(Si/Al), respectivamente. Imagens de MEV da espuma 10M após irradiação foram mostradas na FIG.5.87a.

A massa específica das espumas aumenta durante pirólise, em razão da retração do material e do aumento de massa causado pela reação das cargas com a atmosfera de N₂ (TAB.5.26). A retração relativa nas espumas pirolisadas a 1400°C varia de $\approx 31\%$, para a amostra 10M, a 7% para amostra 6M(Si/Al). A presença da carga ativa, Al e Si, diminui a retração da espuma e permite um aumento de massa, pela absorção de N₂ da atmosfera de pirólise.

A massa específica aparente das espumas com maior concentração de Si do grupo 8M, 8M-Si e 8M(3Si/Al) na temperatura de 1400°C é maior em relação às demais espumas deste grupo. Porém, com o aumento da temperatura de pirólise a massa específica destas espumas manteve praticamente os mesmos valores. Estes resultados estão relacionados com as reações que ocorrem em diferentes etapas do processo de pirólise. A maior massa específica das espumas com maior concentração de Si a 1400°C está relacionada à formação da fase Si₂ON₂, além de uma alta concentração de Si metálico adicionado como carga (FIG.5.60 e FIG.5.62). Acima desta temperatura, quando se atinge a temperatura de fusão do Si, intensificam-se as reações com formação de fases gasosas, que são arrastadas pelo fluxo da atmosfera de

pirólise, fazendo com as espumas com maior concentração de Si apresentem maiores valores de perda de massa (TAB.5.26 e FIG.5.17). Dessa maneira, os valores de massa específica aparente para estas espumas não são alterados com o aumento da temperatura de pirólise, 1500°C, devido à ocorrência de maior perda de massa simultaneamente com a retração volumétrica referente à fase amorfa.

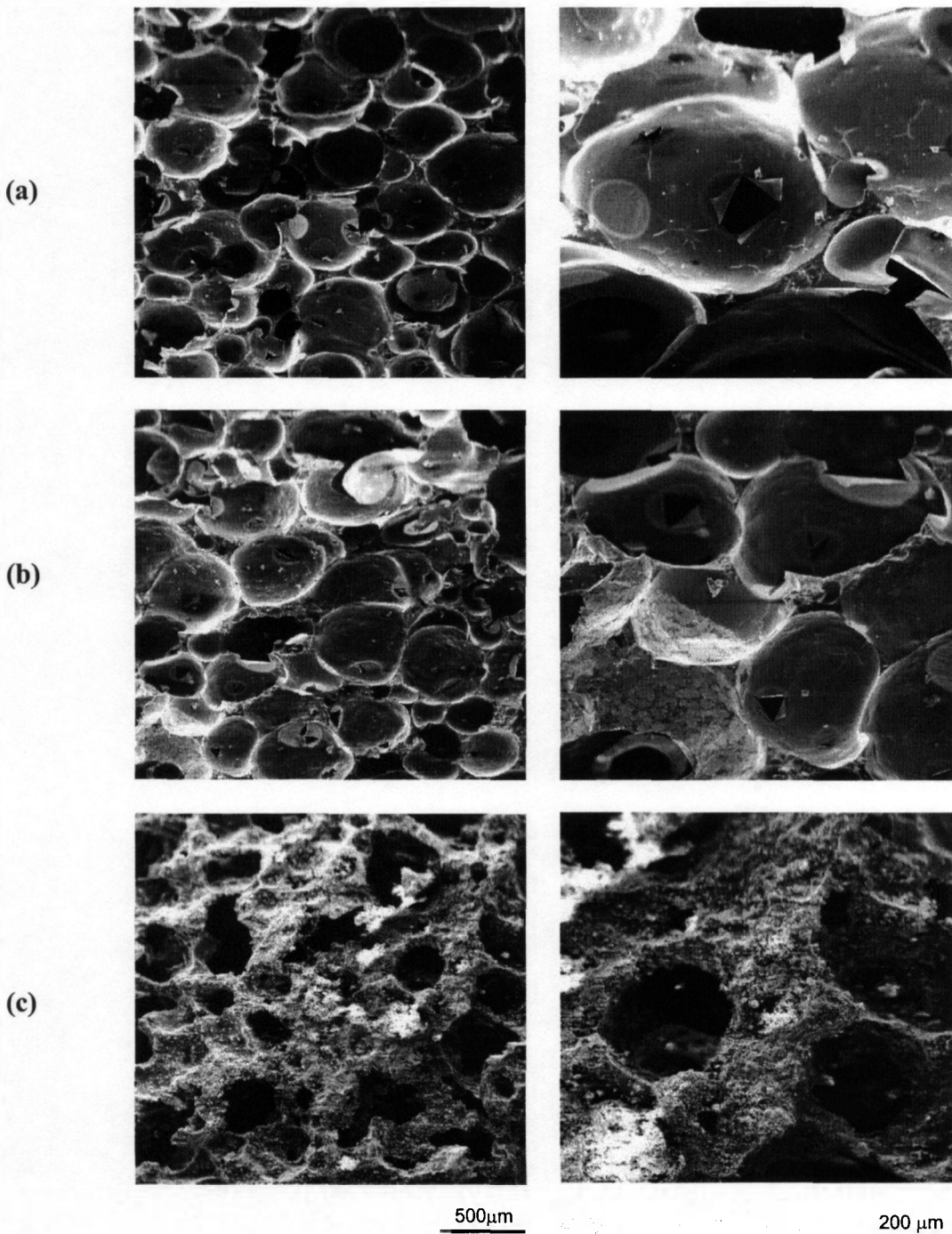


FIGURA 5.92- Micrografias de MEV das espumas após irradiação com dose de 5MGy: (a) 9M(Si/Al); (b) 8M(Si/Al); (c) 6M(Si/Al).

Na pirólise a 1500°C as espumas com maiores concentrações de Al, 8M-20Al e 8M(Si/3Al) apresentam aumentos significativos nos valores de massa específica em relação às espumas pirolisadas a 1400°C. A espuma 6M(Si/Al) também apresentou considerável aumento de massa específica, em torno de 42% em relação à mesma composição pirolisada a 1400°C. Este aumento está relacionado com a formação de fases no sistema SiAlON e redução do Si (FIG.5.60 a FIG.5.62), aumento de ganho de massa nas amostras com maiores concentrações de Al (TAB.5.6 e FIG.5.17), além da retração da fase polimérica.

Na FIG.5.93 são mostradas micrografias de MEV das espumas com diferentes concentrações de PMS, após pirólise a 1400 e 1500°C. Observa-se uma modificação gradual na microestrutura, com o aumento da concentração de carga, os poros tornam-se gradativamente menos regular. Na amostra 6M(Si/Al), a microestrutura não é mais típica de uma espuma, mas sim de um material com canais alongados e de material pirolisado.

A espuma 10M apresenta células interconectadas com presença de canais e junções (*struts*), aparentemente bem densas formadas por fase amorfa de SiOC/SiO₂ e nanopartículas de β-SiC, de acordo com as caracterizações apresentadas no item 5.3.1. Observa-se pela FIG.5.93a que a morfologia da espuma pirolisada a 1500°C apresenta células de menor diâmetro e com maior quantidade de canais nas paredes, comparativamente a espuma pirolisada a 1400°C. Estas características da morfologia podem estar relacionadas a maior retração e maior perda de massa, que são observadas nas espumas pirolisadas a 1500°C.

As espumas com carga não apresentam diferenças significativas em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico. Observa-se no geral células não uniformes, formação de trincas e superfície irregular das paredes das células.

Foi avaliada a resistência mecânica a compressão da espuma 10M após irradiação e após pirólise a 1200°C/1h e 1500°C/1h. Os resultados estão apresentados na TAB. 5.27, juntamente com os valores de massa específica.

Pelos resultados, tem-se que as amostras pirolisadas a 1200°C apresentam resistência mecânica quase 10 vezes maior a da sem pirolisar (0,64 para 6,8 MPa) para quase o dobro de massa específica (0,19 para 0,32 g/cm³). No entanto, para a espuma pirolisada a 1500°C, a resistência mecânica é reduzida em torno de duas vezes a determinada para a espuma pirolisada a 1200°C, apesar das massas específicas serem próximas. Esta redução deve estar associada a devitrificação das paredes das células e a formação de micro porosidade em razão da decomposição térmica que é intensificada em temperaturas acima de 1400°C.

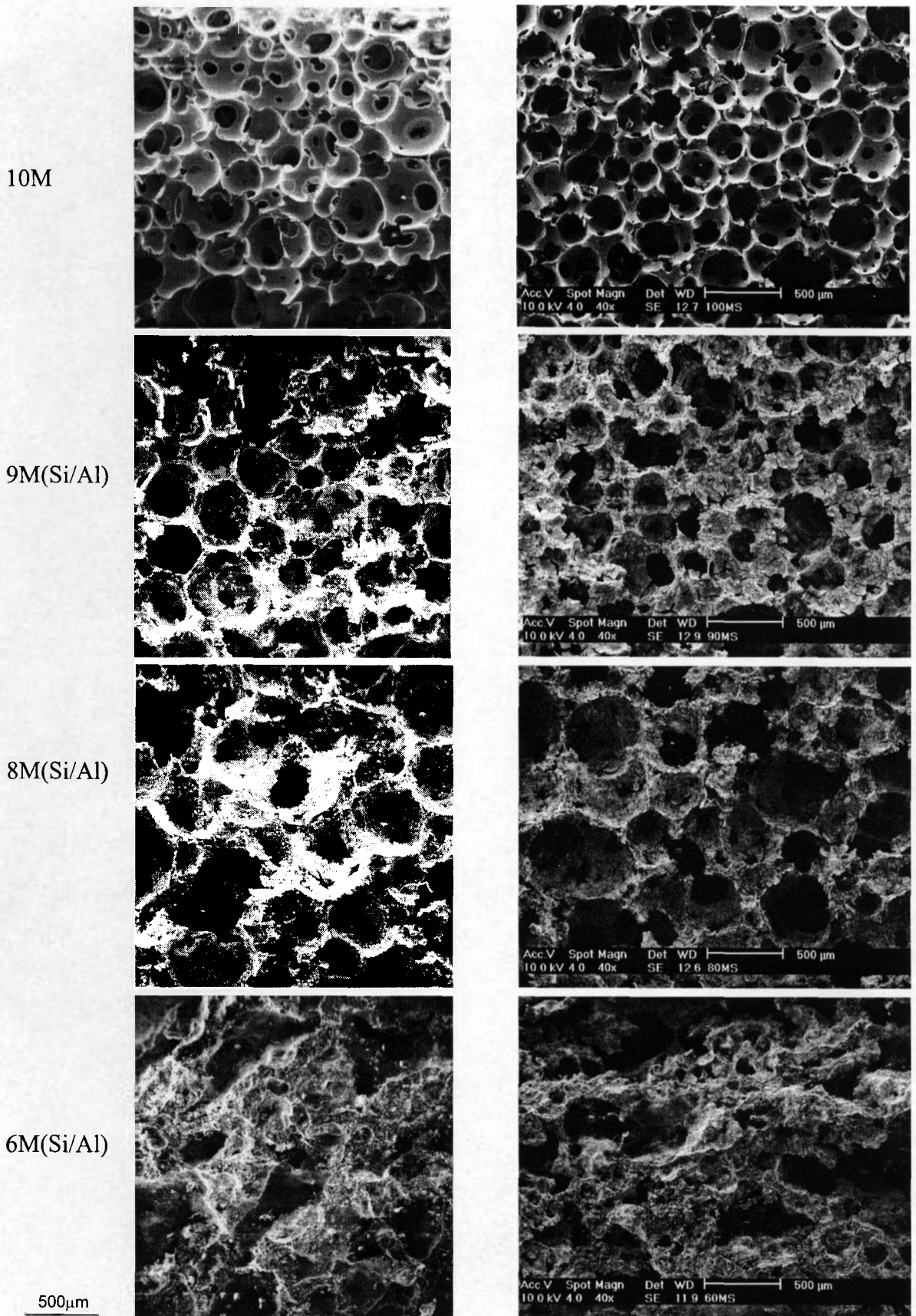


FIGURA 5.93 - Micrografias de MEV da fratura das espumas com diferentes concentrações de PMS: (a) após pirólise a 1400°C/1h; (b) após pirólise a 1500°C/1h.

TABELA 5.27- Massa específica aparente e resistência mecânica a compressão das espumas 10M.

<i>Etapa do processo</i>	ρ (g.cm^{-3})	σ_c (MPa)
Após irradiação a 5MGy	$0,19 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,09$
Após pirólise a 1200°C/1h	$0,32 \pm 0,02$	$6,80 \pm 0,80$
Após pirólise a 1500°C/1h	$0,31 \pm 0,03$	$3,60 \pm 0,40$

Os resultados de resistência mecânica da espuma sem pirolisar e pirolisada a 1200°C/1h foram comparados com resultados obtidos da literatura [156] de espumas de composição similar de SiOC, determinados com a mesma metodologia. O processo de obtenção destas espumas consiste da formação direta de espumas a partir de soluções de poliuretano e polímero precursor, obtendo-se espumas com massa específica que variam de 0,27 a 0,56 g/cm³. Por este processo a espuma com massa específica de $0,3 \pm 0,1$ g/cm³ apresenta valor de resistência mecânica de $1,3 \pm 0,5$ MPa. Este resultado, é o dobro do determinado para a espuma obtida por irradiação com feixe de elétrons (TAB.5.27). Após pirólise a 1200°C a resistência mecânica para uma espuma com massa específica de $0,40 \pm 0,01$ g/cm³ é de $6,0 \pm 1,0$ [156], ou seja, inferior ao determinado para a espuma obtida sob irradiação pirolisada nas mesmas condições e com massa específica menor (TAB.5.27).

5.6.3 Considerações quanto a obtenção das espumas

O processo de obtenção de espumas cerâmicas a partir de amostras de PMS irradiado com feixe de elétrons mostrou-se bastante promissor. Espumas foram obtidas a partir da expansão de amostras prensadas na forma de pastilhas e barrinhas sem catalisador, seguindo-se pirólise em atmosfera controlada. Foram obtidas espumas de vidro de SiOC e espumas com fases cerâmicas no sistema Si-Al-O-N-C. A resistência mecânica à compressão da espuma 10M pirolisada a 1200 °C é superior à similar encontrada na literatura [156] para uma massa específica menor (6,8 MPa com 0,32 g.cm⁻³).

Na FIG. 5.94 são mostradas algumas amostras prensadas sem carga (pastilhas e barrinhas brancas) e com carga de Si e Al (tons de cinza diferentes de acordo com a composição da carga). Também é mostrada a disposição das amostras na forma de pastilhas no porta-amostra antes de ser submetido à irradiação por feixe de elétrons.

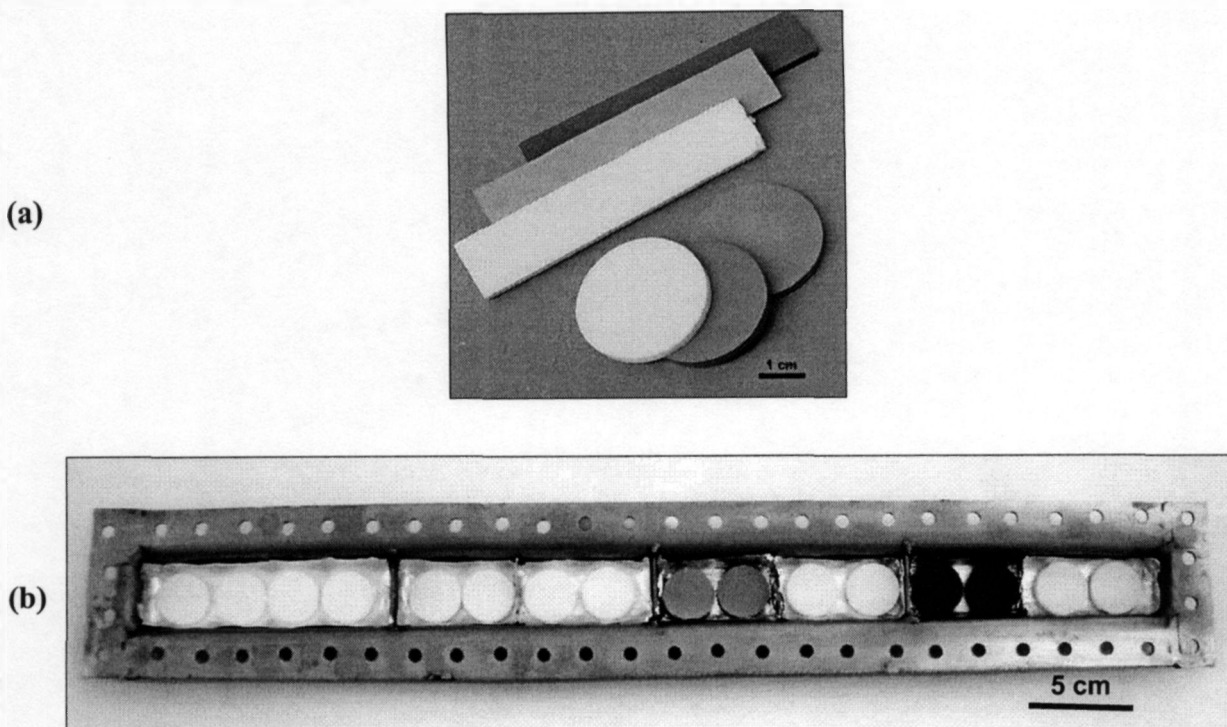


FIGURA 5.94- (a) imagem das pastilhas de PMS e da mistura de PMS e carga ativa prensadas uniaxialmente; (b) pastilhas posicionadas no porta amostra para serem submetidas à irradiação ionizante sob feixe de elétrons.

Durante a irradiação a resina de polimetilssiloxano reticula por condensação e libera produtos gasosos como etano e água o que faz com que a resina expanda, formando a porosidade. Na FIG. 5.95 são mostradas algumas espumas expandidas de PMS e de PMS mais carga de Si e Al. Também é mostrada uma imagem do porta-amostra após irradiação. Observa-se que as amostras perdem o formato inicial, em razão da expansão e do amolecimento causado pelo aquecimento durante o processo de irradiação. Foi determinada uma dose otimizada de 5MGy, que confere as espumas alta porcentagem de reticulação e resíduo cerâmico.

Na FIG.5.96 são mostradas algumas espumas, 10M e 9M(Si/Al) pirolisadas a 1500 °C/1h em atmosfera de N_2 , que apresentam estrutura de células abertas bem definidas nas espumas sem carga, sofrendo alteração na morfologia e distribuição dos poros com a introdução de carga.

As espumas são escuras em razão da presença de carbono livre e das fases no sistema Si-Al-O-N-C. As espumas de SiOC são formadas em temperaturas tão baixas quanto 1200 °C, apresentando resistência mecânica a compressão superior a das espumas de similar composição obtidas por outro processo. Para as espumas com carga de Si e Al são necessárias temperaturas da ordem de 1450°C para que toda a carga seja convertida em material cerâmico na forma de carbetos e oxinitretos.

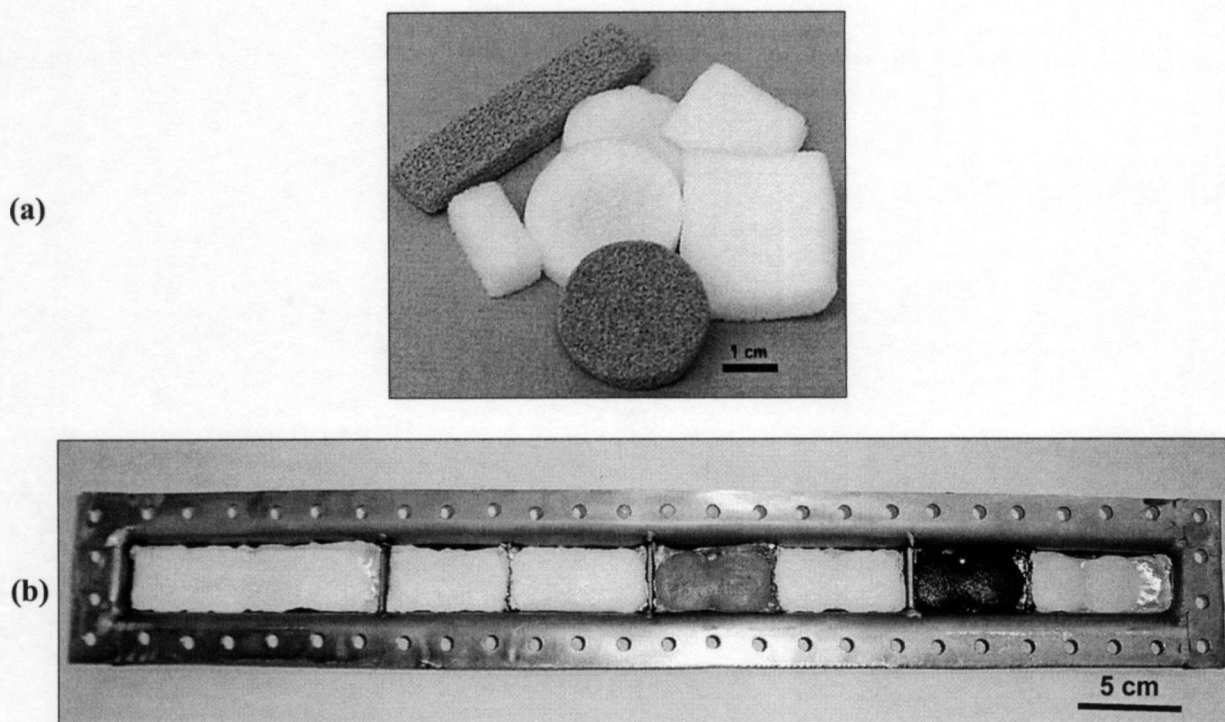


FIGURA 5.95- (a) imagem das espumas expandidas de PMS e da mistura de PMS e carga ativa irradiadas com dose de 5 MGy e espumas expandidas a partir de pastilhas posicionadas no porta amostra após serem irradiadas com dose de 5 MGy.

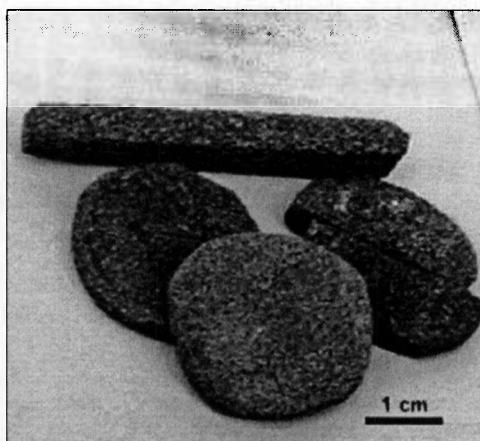


FIGURA 5.96-Imagem das espumas de PMS já convertidas em material amorfo de SiOC e fases no sistema Si-Al-O-N-C após pirólise.

6 CONCLUSÕES

Conclusão geral: foram obtidos materiais cerâmicos de grande interesse no sistema Si-Al-O-N-C, empregando o processo de pirólise controlada de polímeros e cargas (AFCOP) para misturas de polissiloxanos e cargas de Si, SiC, Al₂O₃ e Al. Foi demonstrada a versatilidade do processo com o desenvolvimento de técnicas de conformação para a obtenção de peças em três formatos diferentes: pastilhas, substratos e espumas.

Conclusões específicas: as conclusões mais relevantes deste trabalho são apresentadas abaixo na forma de itens, procurando-se relacioná-las ao comportamento das diferentes composições de polissiloxano/carga na conversão para material cerâmico durante a pirólise e às técnicas de conformação empregada.

- ✓ **Polissiloxanos:** a perda de massa dos polissiloxanos durante a pirólise é influenciada pelo processo de obtenção das amostras, devido à reticulação diferenciada. A maior perda de massa dos polissiloxanos se dá até a temperatura de 800°C devido à liberação de CH₄ e C₆H₆, para o PMS e PPS, respectivamente. As amostras pirolisadas a 1400°C e 1500°C possuem fase amorfa de SiOC com regiões com agregados policristalinos, identificados por MET como nanopartículas de β-SiC, na amostra de PMS. A concentração diferenciada de carbono nos polímeros tem um papel importante nas reações durante a pirólise quando combinado as cargas, como foi observado para a formação de mulita nas amostras com adição de Si/AlO com maior concentração de carbono e maior formação de politipóides nas amostras com adição de Si/Al.
- ✓ **Polissiloxano com carga de Si/SiC:** neste sistema é constatada a grande influência do Si nas reações que ocorrem durante o processo de pirólise, sendo formadas as fases β-SiC e o Si₂ON₂ em pirólises em atmosfera de N₂, em temperaturas acima de 1400°C. Na pirólise a 1500°C todo o Si é consumido na formação destas fases. Quanto maior a concentração de Si menor é a porosidade.
- ✓ **Polissiloxano com carga de Si/Al₂O₃:** A 1400°C há grande quantidade de fase amorfa e partículas de Si. Nas pirólises realizadas a 1500°C em N₂ o Si é totalmente consumido para a formação de novas fases, tanto nas pastilhas quanto nos substratos. Com este sistema ficou clara a influência das características físicas das matérias primas na

formação das fases cerâmicas. Nas pastilhas, pó de Al_2O_3 mais fino e Si mais grosso do que os utilizados nos substratos, são formadas fases no sistema SiAlON (β -SiAlON, O'SiAlON e X-SiAlON) e nos substratos, com partículas de Al_2O_3 mais grossas e de Si mais finas, é formado o Si_2ON_2 e a Al_2O_3 permanecendo sem reagir, além das demais fases comuns nos dois processos (β -SiC e mulita).

- ✓ Polissiloxano com carga de Si/Al: Neste sistema, diferentemente dos demais, a carga exerce forte influência nas reações abaixo de $1000^\circ C$ com a presença do Al, torna o material altamente reativo, provocando um aumento de massa nestas amostras em temperaturas acima de $800^\circ C$. Nos três tipos de amostra, as fases formadas em pirólise a $1500^\circ C$ são praticamente as mesmas: β -SiC; AlN; Al_2O_3 ; β -SiAlON; politipóide-SiAlON. Além destas, foram observadas fases minoritárias por MET não identificadas por DRX, como X-SiAlON, O'SiAlON e Al_4CO_4 . Há uma considerável modificação na microestrutura e nas fases formadas nas amostras pirolisadas a 1350 e $1450^\circ C$, indicando que a fusão do Si ($1414^\circ C$) facilita as reações para a formação das fases que contem o Si. Foi observada elevada porosidade nestas amostras (pastilhas e substratos), levando a propor que fases gasosas têm um importante papel nas reações que envolvem o Si e o Al durante a pirólise. Este fato é confirmado pela presença de "whiskers" e plaquetas nos poros, que são formados por processos envolvendo fases gasosas, e pelo aumento de perda de massa em função do aumento de concentração de Si nas espumas com 80% vol. de PMS.

Assim o comportamento individual de cada carga no sistema pode ser sintetizado como:

SiC: atua como carga inerte dispersa na matriz amorfa de SiOC;

Al_2O_3 : até a temperatura de $1400^\circ C$ atua como carga inerte, porém dependendo do tamanho médio de partícula e da temperatura de pirólise, reage com os produtos de decomposição do polímero gerando outras fases, como a mulita.

Al: reage com a atmosfera de N_2 em temperaturas abaixo de $1000^\circ C$ formando AlN e AlON;

Si: reage com o carbono do polímero formando β -SiC, com a atmosfera de N_2 formando Si_2ON_2 . Quando combinado com o Al são geradas fases politipóide 12H e 15R.

- ✓ Conformação por prensagem: este método se mostrou de fácil execução com aplicação de temperaturas relativamente baixas, obtendo-se peças com formatos complexos e pequena variação dimensional. A elevada porosidade pode ser interessante em aplicações como peças refratárias, filtros ou membranas.
- ✓ Conformação por *tape casting*: a combinação da técnica de *tape casting* com o processo de pirólise controlada de polímeros e carga mostrou-se eficiente na eliminação da etapa

de queima de orgânicos, que é necessária no *tape casting* convencional. Com este método pode-se obter placas delgadas com espessura inferiores a 700 μm e pequenas variações dimensionais e produzir substratos em multicamadas pela superposição de suspensões. Os substratos apresentaram baixa condutividade térmica e os de carga inicial de Si/Al baixo coeficiente de expansão térmica. Novamente a elevada porosidade pode ser uma característica que possibilite a aplicação destes substratos como membranas e filtros cerâmicos.

- ✓ Irradiação das amostras por feixe de elétrons: a aplicação de radiação ionizante no poli(silsesquioxano) possibilitou, além da formação de espumas, a modificação estrutural de amostras de substratos e pastilhas. Foi determinada uma dose otimizada de 5 MGy para obtenção das espumas que apresentaram reticulação em torno de 98% e expansão de seis vezes para a amostra de PMS sem carga. A espuma de SiOC obtida por este processo, após pirólise a 1200°C em N₂, apresenta resultado de resistência mecânica a compressão superior ao encontrado na literatura.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Caracterização das suspensões utilizadas na técnica de *tape casting*, como viscosidade e taxa de reticulação dos polímeros;
2. Investigação das possibilidades de variação de porosidade das espumas pela alteração da atmosfera de irradiação (vácuo, argônio), utilização de outros polissiloxanos ou a introdução de agentes que retardem ou acelerem o processo de reticulação por condensação;
3. Análise dos efeitos da radiação ionizante nos polissiloxanos por técnicas como NMR e espectroscopia Raman e relacioná-los com o processo de pirólise;
4. Investigação do efeito da radiação ionizante em outros precursores poliméricos, como o polissilazanos.
5. Estudo mais aprofundado de cada sistema de carga utilizado, analisando com mais detalhe a evolução das fases formadas, utilizando-se análises termogravimétricas em temperaturas acima de 1000°C, cálculos termodinâmicos e difração de raios X com refinamento Rietveld.
6. Caracterização da permeabilidade das espumas e dos sistemas considerados interessantes como aplicação em filtros ou membranas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHARLES, A. Silicon Carbide. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 78, n. 6, p. 76, 1999
2. RILEY, F. L. Silicon nitride and related materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, p. 245-265, 2000.
3. JACK, K. H. Review: SiAlONs and related nitrogen ceramics. *J. Mater. Sci.*, v. 11, p. 1135-1158, 1996
4. KEPPELER, M.; REICHERT, H-G.; BROADLY, J.M.; TURN, G.; WIEDMAN, I.; ALDINGER, F. High temperature mechanical behaviour of liquid phase sintered silicon carbide. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.18, p.521-526, 1998.
5. PAN, Y. ; JIANG, D.; QIU, J.; KAWAGOE, M.; MORITA, M. In-situ characterization of SiC-AlN multiphase Ceramics. *J. Mater. Sci.*, v.34, n. 21, p. 5357-60, 1999.
6. KRISTIC, V. D. Production of fine, High-Purity beta Silicon Carbide Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, n. 1, p.170, 1992.
7. ISHII, T.; SANO, A.; IMAI, I. α -Si₃N₄ Powder Produced by Nitriding Silica Using Carbothermal Reduction. Silicon Nitride-1, edited by Shigeyuki Somiya, Elsevier Sci. Publ., London, p.59-69, 1990.
8. IZHEVSKY, V. A.; GENOVA, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A. H. A. Liquid -phase sintering of SiC-based ceramics. *Key Eng. Mater.*, v.189-191, p. 172-80, 2001.
9. MARCHI, J.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J.C. Densification studies of silicon carbide based ceramics with yttria, silica and alumina as additives. *Mater. Res.*, v. 4, p. 231-236, 2000.
10. 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.
11. BILL, J.; ALDINGER, F. Precursor-Derived Covalent Ceramics. In: BILL, J.; WAKAI, F.; ALDINGER, F. (Ed). *Precursor-Derived Ceramics-Synthesis, Structures and High Temperature Mechanical Properties*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1999, p.33-51.
12. RICE, R.W. Ceramic from Polymer Pyrolysis, Opportunities and Needs- A Materials Perspective. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.62, p. 889-892, 1983.
13. WANG, Z-C.; ALDINGER, F.; RIEDEL, R. Novel Silicon-Boron-Nitrogen Materials Thermally Stable up to 2200°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 84, n.10, p. 2179-83, 2001.
14. 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.

15. TOURY, B.; DURIEZ, C.; CORNU, D.; MIELE, P.; VINCENT, C.; VAULTIER, M.; BONNETOT, B., Influence of Molecular Precursor Structure on the Crystallinity of Boron Nitride. *J. Sol. Stat. Chem.*, v. 154, p. 137-140, 2000
16. YAJIMA, S.; HAYASHI, J.; OMORI, M.; OKANURA, K., Development of tensile strength silicon carbide fiber using organosilicon polymer precursor. *Nature*, v. 261, p. 683, 1976.
17. WALTER, S.; SUTTOR, D.; ERNY, T.; HAHN, B.; GREIL, P. Injection Moulding of Polysiloxane/Filler Mixtures for Oxycarbide Ceramic Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 16, p. 1996.
18. GREIL, P. Polymer derived engineering ceramics. *Adv. Eng. Mat.*, v.2, p.339, 2000.
19. BILL, J.; HEIMANN, D. *J. Europ. Ceram. Soc.*, v.16, p. 1115, 1996.
20. COLOMBO, P.; FOGATO, O.; MARTUCCI, A.; VILLORESI, P. Silicon Carbide Films by laser pyrolysis of polycarbosilane. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n.1, p. 224-26, 2001.
21. CHEW, K. W.; SELLINGER, A.; LAINE, R. M. Processing aluminum nitride-silicon carbide composites via polymer infiltration and pyrolysis of polymethylsilane, a precursor to stoichiometric silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 4, p. 857-866, 1999.
22. KOHYAMA, A.; KATANI, M.; KATOH, Y.; NAKAYASU, T.; SATO, M.; YAMAMURA, T.; OKAMURA, K. High-performance SiC/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers. *J. Nucl.Mat.*,v. 283-287, p. 565-569, 2000.
23. RAK, Z. S. A Process for C/SiC Composites Using Liquid Polymer Infiltration. *J. Am. Ceram. Soc.* v.84, n.10, p. 2235-39, 2001.
24. LIEW, L. A.; ZHANG, W.; BRIGHT, M. V.; AN, L.; DUNN, M. L.; RAJ, R. Fabrication of SiCN ceramic MEMS using Injectable polymer-precursor technique. *Sens. Actua.*, v. A89, p.64-70, 2001.
25. COLOMBO, P.; MODESTI, M. Silicon oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 3, p. 573-578, 1999.
26. NANGREJO, M.R.; BAO, X. J.; EDIRISINGHE, M. J. Preparation of silicon carbide-silicon-nitride composite foams from pre-ceramic polymers. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, p. 1777-1785, 2000.
27. SCHIAVON, M. A.; PARDINI, L.C.; YOSHIDA, I.V. P. Processing of Monolithic Ceramic Bodies from Polysiloxane Precursor. *Key Eng. Mater.*, v.48, p.189, 2001.
28. COLOMBO, P.; SGLAVO, V.; PIPPEL, E.; WOLTERS DORF, J. Joining of reaction-bonded silicon carbide using a pre-ceramic polymer. *J. Mater. Sci.*, v.33, p. 2405, 1998.
29. GREIL, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.* v.78, p. 835, 1995.
30. GREIL, P. Polymer-Filler Ceramics with Hierarchical Microstructures. *Key Eng. Mat.*, v. 159-160, p.339-346, 1999.
31. GREIL, P. Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics. *Key Eng. Mat.*, v. 132-136, p. 1981-1984, 1997.

32. KAINDL, A.; LEHNER, W.; GREIL, P.; KIM, D.J. Polymer-filler derived Mo₂C Ceramics. *Mat. Sci. Eng.*, v. A260, p.101-107, 1999.
33. 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.
34. MICHALET, T.; PARLIER, M.; ADDAD, A.; DUCLOS, R. Formation at low temperature with low shrinkage of polymer/Al/Al₂O₃ derived mullite. *Cer. Intern.*, v.27, p. 315-319, 2001
35. 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.
36. ROCHA, R. M.; GREIL, P.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. Complex-Shaped Ceramic Composites by Machining Compact Polymer –Filler Mixture. In: FOURTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY (IV-PTECH), 19-21 de novembro, 2003, Guarujá, SP. *Anais...São Paulo, S.P.*, 2003.
37. ROCHA, R. M.; SCHFFLER, M.; GREIL, P.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. Substratos de Compósitos Cerâmicos no Sistema Si-Al-O-N-C Preparados com Precursores Poliméricos. XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS MATERIAIS (XVI-CBECIMAT), novembro 2000, São Pedro, S.P. *Anais...São Paulo, S.P.*, 2000.
38. ROCHA, R. M.; MOURA, E. A. B.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. Obtenção de Espumas Cerâmicas no Sistema Si-Al-O-C-N a partir de Polissiloxano Irradiado com Feixe de Elétrons. XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS (XVII-CBECIMAT, novembro 2002, Natal, R.N. *Anais...São Paulo, S.P.*, 2002.
39. ROCHA, R. M.; MOURA, E. A. B.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. Espumas Cerâmicas Obtidas a partir da Pirólise de Polissiloxano e Carga ativa de Al e Si. 47º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, junho, 2003, João Pessoa-P.B. *Anais...São Paulo: Cerâmica*, 2003.
40. ULRICH, H. *Introduction to Industrial Polymers*. New York, N. Y.: Hanser Publishers, 1982. cap.17, Silicones and Other Inorganic Polymers. p.131-140.
41. Inorganic Polymers and Silicones
Disponível em: <<http://www.psrc.usm.edu>>
Acesso em :12. abr. 2002.
42. ROYSTON, R. M. *Serendipity: Accidental Discoveries in Science*. New York, N. Y. : John Wiley & Sons, 1989.
43. MANO, E. B. *Introdução a polímeros*. São Paulo, S.P: Edgard Blucher, 1985.
44. STEVENS, M. P. *Polymer chemistry- An introduction*. New York, N. Y.: Oxford University, 1990.
45. SEYMOR, R.B. *Structure-property relationships in polymer science*. New York, N. Y.: Plenum, p.57-72, 1984.

46. HARDMAN, B.; TORKELSON, A. Silicones. In: KROSCHVITZ, J. I. (Ed.) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1989, v.15, p. 205-308.
47. MCGINNISS, V. D. G. Cross-Linking with Radiation. In: KROSCHVITZ, J. I. (Ed.) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1986, v.4., p. 418-450.
48. CLOUGH, R. Enhancing Polymres with radiation. *Nuclear News*, v. 8, p. 32-37, april, 2000.
49. CHIEN, A.; MAXWELL, R.; CHAMBERS, D.; BALAZA, B.; LEMAY, J. Characterization of radiation-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites. *Rad. Phys. Chem.*, v.59, p.493-500, 2000.
50. CHATTERJEE, A. Interaction of Ionizing Radiation with Matter. In: FARHATAZIZ, M.; RODGERS, A. J. (Eds) *Radiation Chemistry Principles and Applications*. New York, N.Y. : VCH Publishers, 1987, p. 1-28.
51. DELIDES, C. G.; SHEPHERD, I. W. Dose effects in the crosslinking of irradiated polysiloxane. *Rad. Phys. Chem.*, v.10, p.379-385, 1977.
52. KINSTLE, J. F. Electron-Beam Curing of Polymeric Materials. In: Hoyle, C. E.; Kinstle, J.F. (Ed) *Radiation Curing of Polymer Materials*. Washington: Am. Chem. Soc. 1990, p.17-23.
53. YASCO, K. *Reticulação de Polidimetilsiloxano comercial (Siolpren(supR) HV3/522) induzida com radiação ionizante*. 1997. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo
54. SCOTT, G. *Mechanisms of polymer degradation and stabilization*. New York, N. Y.: Elsevier Applied Science, 1990.
55. CLOUGH, R. Radiation – resistant polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York, N.Y.: Wiley-Interscience, 2ed., v.13, p. 667-708, 1988.
56. MENHOFER, H.; ZLUTICKY, J.; HEUSINGER, H. The influence of irradiation temperature and oxygen on crosslink formation and segment mobility in gamma-irradiated polydimethylsiloxanes. *J.Rad. Phys. Chem.*, v.33, n. 6, p. 561-566, 1989.
57. HILL, D. J. T.; PRESTON, C. M. L.; SALISBURY, D. J.; WHITTAKER, A. K. Molecular weight changes and scission and crosslinking in poly(dimethylsiloxane) on gamma radiolysis. *Rad. Phys. Chem.*, v.56, p.347-352, 1999.
58. ALIEV, R. Effect of dose rate and oxygen on radiation crosslinking of silica filled fluorosilicone ruber. *Rad. Phys. Chem.*, v.62, p.11-17, 2001.
59. IDESAKI, A.; NARISAWA, M.; OKAMURA, K.; SUGIMOTO, M.; SEGUSHI, T. Application of electron beam curing for silicon carbide fiber synthesis from blend polymer of polycarbosilane and polyvinylsilane. *Rad. Phys. Chem.*, v. 60, p. 483-487, 2001.
60. OSBORNE, M.C.; HUBBARD, C. R.; SNEAD,L.L.; STEINER, D. Neutron irradiation effects on the density, tensile properties and microstructural changes in Hi-Nicalon(TM) and Sylramic (TM) SiC fibers, *J. Nuclear Mater.* v. 253, p. 67-77, 1998.
61. SEGUCHI, T. New trend of radiation application to polymer modification-irradiation in oxygen free atmosphere and at elevated temperature. *Rad. Phys. Chem.*, v. 57, p. 367-371, 2000.

62. STEPANIK, T.M.; SAUNDERS, C.B.; LOPATA V.J.; BARNARD, J. W.; EWING, D. E. Electron Beam Technology: Turning the corner towards sustainable industrial applications. In: *World Wise' 99- "Sustainable Infrastructure: Emerging Technologies for the New Millenium*. Winnipeg, Canada, 6-8 dez, 1999.
63. NARULA, C. K. *Ceramic precursor technology and its applications*. New York, N. Y.: MARCEL DEKKER, 1995.
64. NARISAWA, M.; OKAMURA, K. Polymer Pyrolysis. In: Lee, B. I.; Pope, E. J. A. (Ed) *Chemical Processing of ceramics*. New York, N.Y.: MARCEL DEKKER, 1994. p. 375-394.
65. SEYFERTH, D.; BRYSON, N.; WORKMAN, D. P.; SOBON, A. Preceramic Polymers as Reagents in the preparation of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, n. 10, p. 2687-89, 1991.
66. CHANTRELL, P. G.; POPPER, P. Inorganic Polymers for Ceramics. In: Popper, P. (Ed) *Special Ceramics*. New York, N. Y.: Academic Press, 1965, p.67.
67. WINTER, G.; VERBEEK, W.; MAUSMANN, M. Production of Shaped articles of Silicon carbide and Silicon Nitride, Ger. Pat. No 2243537, maio 16, 1974 (U.S. Pat. No 3892583).
68. YAJIMA, S.; HASEGAWA, Y.; OKAMURA, K.; MATSUZAWA, T. Development of High-Tensile-Strength Silicon Carbide Fibre Using an Organosilicon Polymer Precursor. *Nature.*, v.273, p.525, 1978.
69. YAJIMA, S. Special Heat- Resising Materials from Organometallic Polymers. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.62, n. 8, p. 893-903, 1983.
70. WILLS, R. R.; MARKLE, R. A.; MUKHERJE, S.P. Siloxanes, silanes and silazanes in the preparation of ceramics and glasses. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 62, n.8, p. 904-911, 1983.
71. SCHILLING JR., C. L.; WESSON, J. P.; WILLIAMS, T. C. Polycarbosilane precursors for Silicon Carbide. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 62, n. 8, p. 912-915, 1983.
72. BALDUS, P.; WAGNER, O.; JANSEN, M. Synthesis of Advanced Ceramics in the system Si-B-N and Si-B-N-C employing novel precursor compounds. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 271, 821, 1992.
73. GOZZI, M. F.; YOSHIDA, V.P., Structural evolution of a poly(methylsilane)/tetraallylsilane mixture into silicon carbide, *Eur. Polym. J.*, v. 33, n. 8, p. 1301-1306, 1997.
74. KAKIMOTO, K.; WAKAI, F. Synthesis of Si-C-O Bulk Ceramics with various chemical compositions from Polycarbosilane. *J.Am. Ceram. Soc.*, v.82, n. 9, p. 2337-41, 1999.
75. BUTCHERREIT, E.; NICKEL, K. G.; MÜLLER, A. Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics: Oxidation Kinetics. *J.Am. Ceram. Soc.*, v.84, n. 10, p. 2184-88, 2001.
76. RADOVANOVIC, E.; GOZZI, M. F.; GONÇALVES, M. C.; YOSHIDA, I. V. P. Silicon oxycarbide glasses from silicone networks. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 248, p. 37-48, 1999.
77. SCHIAVON, M. A. *Polissiloxanos e polissilazanos como precursores de materiais cerâmicos e suas aplicações na obtenção de compósitos de matriz cerâmica*. 2002. Tese (Doutorado)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

78. SCHIAVON, M. A.; SORARU, G. D. ; YOSHIDA, V. P. Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 304, p. 76-83, 2002.
79. WAN, J.; GASH, M. J.; MUKHERJEE, A. K. Silicon carbonitride ceramics produced by pyrolysis of polymer ceramic precursor. *J. Mater. Res.*, v. 15, n. 8, p.1657-1660, 2000.
80. JONES, R.; SZWEDA, A.; PETRAK, D. Polymer derived ceramic matrix composites, *Composites: Part A*, v. 30, p. 569-575, 1999.
81. ZIEGLER, G.; SUTTOR, D. Engineering Ceramics from Preceramic Polymers. *Key Eng. Mater.*, v. 161-163, p. 103-106, 1999.
82. ISHIHARA, S.; ALGINGER, F.; WAKAI, F. High temperature deformation of Precursor derived Si-C-N Ceramics. *Mat. Sci. Forum*, v. 304-306, p. 501-506, 1999.
83. KLEEBE, H. J.; SUTTOR, D.; MÜLLER, H.; ZIEGLER, G. Decomposition-Crystallization of Polymer-Derived Si-C-N Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.8, n.11, 2971-77, 1998.
84. WAN, J.; GASH, M. J.; MUKHERJEE, A. K. Silicon carbonitride ceramics produced by pyrolysis of polymer ceramic precursor. *J. Mater. Res.*, v. 15, n. 8, p.1657-1660, 2000.
85. SEITZ, J.; BILL, J.; EGGER, N.; ALGINGER, F. Structural Investigations of Si/C/N-Ceramics from Polysilane Precursors by Nuclear Magnetic Resonance. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 16, p. 885-891, 1996.
86. SCHMIDT, H.; BUHLER, P.; GREIL, P. Pyrolytic conversion of poly(methylsiloxane) to silicon(oxy)carbide ceramics, 4th Europ. Ceram. Soc. Conf., Riccione/Italy, Oct.1995.
87. MONTHIOUX, M.; DELVERDIER, O. Thermal Behaviour of (Organosilicon) Polymer-Derived Ceramics. V: Main Facts and Trends. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 16, p. 721-737, 1996.
88. TURQUAT, C.; KLEEBE, H. J.; GREGORI, G.; WALTER, S.; SORARU, G. D. Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-loss Spectroscopy Study of Nonstoichiometric Silicon-Carbon-Oxigem Glasse. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n. 10, p. 2189-96, 2001.
89. IWAMOTO, Y.; VÖLGER, W., KROKE, E.; RIEDEL, R. Crystallization Behaviour of Amorphous silicon carbonitride ceramics derived from organometallic precursors. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n. 10, p. 2170-78, 2001.
90. KURTENBACH, D.; MITCHELL, B. S.; ZHANG, H.; ADE, M.; MÜLLER, E. Crystallization kinetics of amorphous silicon carbide derive from polymeric precursors. *Thermochimica. Acta*, v.337, p. 155-161, 1999.
91. CORDELAIR, J. ; GREIL, P. Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, p.1947-1957, 2000.
92. 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.
93. 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.

94. ZHANG, H.; PANTANO, C.G. Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n. 4, p.958, 1990.
95. SCHIAVON, M. A.; REDONDO, S.A.U.; PINA, S. R. O.; YOSHIDA, I. V. P. Investigations on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses. *J. Non-Crystal. Sol.*, v.304, p. 92, 2002.
96. BOIS, L.; MAQUET, J.; BABONNEAU, F.; BAHLLLOUL, D. Structural characterization of Sol-Gel derived oxycarbide glasses. 2. Study of the thermal stability of the silicon oxycarbide phase. *Chem. Mater.*, v.7, p. 975, 1995.
97. HAHN, B.; WISSMANN, R.; GREIL, P. Electron paramagnetic investigation of carbon distribution in SiOC glasses. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.15, p. 1243-1244, 1996.
98. SORARU, G. D.; SUTTOR, D. High temperature stability of sol-gel-derived SiOC glasses. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, v. 14, p. 69, 1999.
99. SINGH, A. K.; PANTANO, C. G. Porous silicon oxycarbide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v., 79, p. 2696, 1996.
100. SORARU, G. D.; MODENA, S.; GUADAGNINO, E.; COLOMBO, P. Chemical durability of silicon oxycarbide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.85, n. 6, p. 1529-36, 2002.
101. SUTTOR, D.; KLEEBE, H. J.; ZIEGLER, G., Formation of Mullite from Filled Siloxanes. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n. 10, p. 2541-2548, 1997.
102. GREIL, P. Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.18, p. 1905-1914, 1998.
103. SORARU, G.D.; KLEEBE, H.J.; CECCATO, R.; PEDERIVA, L. Development of mullite-SiC nanocomposites by pyrolysis of filled polymethylsiloxane gels. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, p. 2509-2517, 2000.
104. GREIL, P.; SEIBOLD, M. Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication. *J. Mater. Sci.*, v.27, p. 1053-1060, 1992.
105. ERNY, T.; SEIBOLD, M.; JARCHOW, O.; GREIL, P. Microstructure Development of oxycarbide composites during active-filler-controlled polymer pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 1, p. 207-13, 1993.
106. SEIBOLD, M.; GREIL, P. Thermodynamics and Microstructural Development of Ceramic Composite Formation by Active Filler controlled Pyrolysis (AFCOP). *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 11, p. 105-113, 1993.
107. WEI, Q.; PIPPEL, E.; WOLTERS DORF, 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.
108. SCHEFFLER, M.; BUHLER, P.; GREIL, P. Influence of Al reactive filler on the carbon redistribution during pyrolysis of poly (siloxanes). In: EUROMAT 99, v. 12, Weinheim, Germany, 2000, *Proceedings...* Ceramics- Processing, Tribology and Wear. G. Müller (Ed), Wiley-VCH Verlag. GmbH.
109. GREIL, P. Polymere in der Deramiktechnologie. In: Reh, H.; Knuth, P. (Eds) *Das Keramiker Jahrbuch 2000, eine publikation von ceramic forum international*. Baden-Baden.: Göller Verlag., 2000, p. 13-28.
110. New Concepts of Ceramic Composite Processing.

Disponível em: <<http://www.wv.uni-erlangen.de:8080/ww3/ww3.html>>

Acesso em: 25. jun. 2003.

111. SCHIAVON, M. A.; RADOVANOVIC, E.; YOSHIDA, I. V. P. Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder. *Pow. Tech.*, v. 23, p. 2232-241, 2002.
112. ERNY, T.; SUTTOR, D.; GREIL, P., Properties of Novel Polymer Derived Ceramic Composites, 4th Europ. Ceram. Soc. Conf., *Proceedings...* Riccione/Italy, Oct.1995.
113. MARTIN, H. P.; MÜLLER, E.; DACHSELT, U. Formation process of mixed silicon and tungsten carbide from copyrolysis of polysilane and metallic tungsten: Part I. *J. Mater. Sci.*, v.34, p. 2665-2670, 1999.
114. MARTIN, H. P.; MÜLLER, E.; DACHSELT, U. Formation process of mixed silicon and tungsten carbide from copyrolysis of polysilane and metallic tungsten: Part II. *J. Mater. Sci.*, v.34, p. 2671-2678, 1999.
115. CORDELAIR, J.; GREIL, P. Electrical Characterization of Polymethylsiloxane/MoSi₂-Derived composite ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n. 10, p. 2256-59, 2001.
116. TERPSTRA, R. A.; PEX, P.P. A.; VRIES, A. H. *Ceramic Processing*, New York, N. Y.; Chapman & Hall, 1995.
117. HAUG, R.; WEINMANN, M.; BILL, J.; Aldinger, F. Plastic forming of preceramic polymers. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 19, p. 1-6, 1999.
118. GONON, M. F.; HAMPSHIRE, S. Comparison of two processes for manufacturing ceramic matrix composites from organometallic precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 19, p. 285-291, 1999.
119. SUTTOR, D.; ERNY, T.; GREIL, P. Fiber-reinforced ceramic-matrix composites with a polysiloxane/boron-derived matrix. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n. 7, p. 1831-40, 1997.
120. ZIEGLER, G.; RICHTER, I.; SUTTOR, D. Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix: processing, matrix formation and properties. *Composites: Part A*, v. 30, p. 411-417, 1999.
121. ICHIKAWA, H. Recent advances in Nicalon ceramic fibers including Hi-Nicalon type S. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, v.25, p. 523-528, 2000.
122. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century. The National Academy of Sciences- copyright 1998.
Disponível em:<<http://www.nap.edu/openbook/0309059968/html/37.html>>. Acesso em 19. jun 2002.
123. COLOMBO, P.; PERINI, K.; BERNARDO, E.; CAPETELLETTI, T.; MACCAGNAN, G. Ceramic Microtubes from preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.86, n. 6, p. 1025-27, 2003.
124. MISTLER, R. E. Tape Casting: Past, Present, Potential. *Am. Ceram. Soc. Bull.*,v.10, p. 82-87, 1998.
125. 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.

126. SHIGEGAKI, Y.; BRITO, M. E.; HIRAO, K.; TORIYAMA, M.; KANZAKI, S. β -SiAlON-Silicon nitride Multilayered Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n. 10, p. 991-94, 1997.
127. LENCÉS, Z.; SAJGAKIK, P.; TORIYAMA, M.; BRITO, M.E. Multifunctional $\text{Si}_3\text{N}_4/(\beta\text{-SiAlON}+\text{TiN})$ layered composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, p. 347-355, 2000.
128. OHJI, T.; SHEGEGAKI, Y.; MIYAJIMA, T.; KANZAKI, S. Fracture Resistance Behaviour of Multilayered silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n. 4, p. 2624-28, 1997.
129. TOK, A I.; BOEY, F.Y. C.; KHOR, K. A. Tape casting of high dielectric ceramic composite substrates for microelectronics application. *J. Mat. Proces. Tech.*, v. 89-90, p. 508-512, 1999.
130. SHIGEGAKI, Y.; BRITO, M. E.; HIRAO, K.; TORIYAMA, M.; KANZAKI, S. Processing of a Novel Multilayered silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 8, p. 2197-200, 1996.
131. TAVERNOR, A. W.; LI, H.P.S.; BELL, A. J.; STEVENS, R. Improved Compaction in Multilayer Capacitor Fabrication. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 19, p. 1691-1695, 1999.
132. PIWONSKI, M. A.; ROOSEN, A. Low pressure lamination of ceramic green tapes by gluing at room temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 19, n. 2, p. 263-270, 1999.
133. DAS, N.; BANDYOPADHYAY, S.; CHATTOPADHYAY, D.; MAITI, H. S. Tape-cast ceramic membranes for microfiltration application. *J. Mater. Sci.*, v.31, n.19, p. 5221-5225, 1996.
134. CHAN, K. K.; BROWNSTEIN, A. M. Ceramics membranes- growth prospects and opportunities. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, n. 70, p. 703, 1991.
135. DAS, N.; MAITI, H. S. Formation of pore structure in tape-cast alumina membranes-effects of binder content and firing temperature. *J. Membrane Sci.*, n.140, p. 205-212, 1998.
136. DAS, N.; MAITI, H. S. Effect of size distribution of the starting powder on the pore size and its distribution of tape cast alumina microporous membranes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 19, n. 2, p. 341-345, 1999.
137. YUPING. T.; DONGLIANG, J.; GREIL, P. Tape casting of aqueous Al_2O_3 slurries. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, p. 1691-1697, 2000.
138. DESCAMPS, M.; RINGUET, G.; LEGER, D.; THIERRY, B. Tape-casting: Relationship between organic constituents and the physical and mechanical properties of tapes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 15, p. 357-362, 1995.
139. MORENO, R. The role of Slip Additives in Tape-Casting Technology: Part I-Solvents and Dispersants. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.71, n. 10, p. 1521-1531, 1992.
140. MORENO, R. The role of Slip Additives in Tape-Casting Technology: Part II-Binders and Plasticizers. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.71, n. 11, p. 1647-1657, 1992.
141. MELCHER, R.; CROMME, P.; SCHEFFLER, M.; GREIL, P. Centrifugal casting of thin-walled ceramic tubes from preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 86, n. 7, p. 1211-13, 2003.

142. SHERMAN, A. J.; TUFFIAS, R. H.; KAPLAN, R. B. Refractory Ceramic foams: A novel, high-temperature structure. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 70, n.6, p. 1025-29, 1991.
143. NETTLESHIP, I. Applications of Porous Ceramics. *Key Eng. Mat.*, v. 122-124, p. 305-24, 1996.
144. LEE, L. L.; TSAI, D.-S. A hydrogen -permselective silicon oxycarbide membrane derived from polydimethylsilane. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 10, p.2796-800, 1999.
145. SEPULVEDA, P. Gelcasting Foams for Porous Ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 76, n.10, p. 61-65, 1997.
146. COLOMBO, P. Ceramic Foams: Fabrication, Properties and Applications. *Key Eng. Mater.*, v. 206-213, p. 1913-18, 2002.
147. SCOTT, S.C. E.; MINNEAR, W. P. Processing of Porous Ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 71, n. 11, p. 1674-82, 1992.
148. ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S. Reaction bonding of open cell SiC-Al₂O₃ composites. *Mater. Res. Bull.*, v. 36, p. 2003-2015, 2001.
149. KSAKABE, K.; LI, Z. Y.; MAEDA, H.; MOROOKA, S. Preparation of supported composite membranes by pyrolysis of polycarbosilane for gas separation at a high temperature. *J. Membr. Sci.*, v. 103, p. 175-80, 1995.
150. SHELEKHIM, A. B.; GROSGOGGAT, E. J.; HWANG, T. S. Gas separation properties of a new polymer/inorganic composite membrane. *J. Membr. Sci.*, v.66, p. 129-41, 1999.
151. SCHIMIDT, H.; GRATHWOHL, G. Development of ceramic membranes and adsorbents from silicon-organic precursors. *Chem. Eng. Technol.*, v. 23, p. 959-64, 2000.
152. TSUBAKI, J.; MORI, H.; AYAMA, K.; HOTTA, T.; NAITO, M., Characterized microstructure of porous Si₃N₄ compacts prepared using pyrolysis of polysilazane. *J. Membr. Sci.*, v.129, p. 1-8, 1997.
153. BHADURI, S. B.; QIAN, Z. B.; Processing properites correlations of composite ceramic foams. *J. Mater. Synth. Proc.*, v.3, n.6, p. 361-69, 1995.
154. COLOMBO, P. Novel processing of silicon oxycarbide ceramic foams. *Adv. Engin. Mater.*, v. 3-4, p. 203-205, 1999.
155. PENG, H. X.; EVANS, J. R. G.; BUSFIELD, J. J. C. Microstructure of ceramic foams. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, p. 807-813, 2000.
156. COLOMBO, P.; HELLMANN, J.R.; SHELLEMAN, D. L. Mechanical Properties of Silicon Oxycarbide Ceramic Foams. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 84, n. 10, p.2245-51, 2001.
157. COLOMBO, P.; GAMBARYAN-ROISMAN, T.; SCHEFFLER, M.; BUHLER, P.; GREIL, P. Conductive ceramic foams from preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 84, n. 10, p.2265-68, 2001.
158. TAKAHASHI, T.; MÜNSTED, H.; COLOMBO, P.; MODESTI, M. Thermal evolution of foamed blend of silicone resin and polyurethane from preceramic to ceramic foam. *J. Mater. Sci.*, v.36, p. 1627-39, 2001.
159. COLOMBO, P., GRIFFONI, M.; MODESTI, M. Ceramic foams from a pre-ceramic polymer and polyurethanes: preparation and morphological investigations. *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, v. 13, p. 195-99, 1998.

160. GAMBARYAN-ROISMAN, T.; SCHEFFLER, M.; TAKAHASHI, T.; BUHLER, P.; GREIL, P. Formation and properties of Poly(siloxane)derived ceramic foams. In: EUROMAT 99, v. 12, p. 247-51, Weinheim, Germany, 2000, *Proceedings... ceramics-Processing, Tribology and Wear*. G. Müller (Ed), Wiley-VCH Verlag. GmbH.
161. HAMPSHIRE, S. Nitride 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*. Weinheim: VCH, 1994, p.121-171.
162. 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*. Weinheim: VCH, 1994, p.175-265.
163. KEPPELER, M.; REICHERT, H.G.; BROADLEY, J. M.; Thurn, G.; Wiemann, I. High temperature mechanical behaviour of liquid phase sintered silicon carbide. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 18, p. 521-526, 1998.
164. DUTTA, S. Densification and properties of α -silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, n. 10, p.C-269-C-270, 1985.
165. MARCHI, J. *Sinterização via fase líquida de cerâmicas a base de carbeto de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos*. 2003. Tese (Doutorado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
166. LEE, W.E.; RAINFORTH, W. M. *Ceramic Microstructures: Property control by processing*. London: Chapman & Hall, 1994, p.388-451.
167. JACK, K. H. Nitrogen ceramics for Engine Applications. *Mater. Sci. For.*, v. 325-326, p. 255-262, 2000.
168. BOROM, M. P.; SLACK, G. A.; SZYMAZEK, J. W. Thermal conductivity of commercial aluminum nitride. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 52, n. 11, p.852-56, 1972.
169. JARRIGE, J.; LECOMPTE, J. P.; MULLOT, J.; MÜLLER, G. Effect of oxygen on the thermal conductivity of aluminium nitride ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 17, p. 1891-1895, 1997.
170. JACKSON, T.B.; DONALDSON, K. Y.; HASSELMAN, D.P. H. Temperature dependence of the thermal diffusivity/conductivity of aluminium nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 8, p.2511-14, 1990.
171. SHEPPARD, L. M. Aluminum nitride: a versatile but challenging material. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 69, n. 11, p. 1801-1812, 1990.
172. 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.
173. BOEY, F. Y. C.; SONG, X.L.; GU, Z. Y.; TOK, A. AlON phase formation in a tape-cast Al₂O₃/AlN composite. *J. Mater. Proces. Tech.*, v. 89-90, p. 478-480, 1999.
174. KATZ, R. N. Applications of silicon nitride based ceramics. *Industrial Ceramics*, v.17, p. 158-164, 1997.
175. GENOVA, L. A. *Efeito das variáveis de processamento nas características microestruturais e mecânicas do nitreto de silício*. 2003. Tese (Doutorado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

176. TIEN, T.Y. Use of phase diagrams in the study of silicon nitride ceramics. In: ALPER, A.M. (Ed) *Phase diagrams in advanced ceramics*. New York, Y. N.: Academic Press, 1995, cap.4, p. 127-156.
177. 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.
178. BANDYOPADHYAY, S. The in situ formation of Sialon composite phases. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 17, p. 929-934, 1997.
179. WHITE, G. V.; EKSTRÖN, T.; BARRIS, G.C.; BROWN, I. W.N. A range of SiAlONs by carbothermal reduction and nitridation. of the International symposium of innovative processing and synthesis of ceramics glasses and composites. American Ceramic Society. Ohio, may 3-6, *Proceedings...* p.107-118, 1998.
180. BANDYOPADHYAY, S.; PETZOW, G. Formation of multiphase SiAlON ceramic, *Mat. Chem. Phys.*, v. 61, p. 9-13, 1999.
181. LEE, J. G.; CUTLER, I. B. Sinterable Sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 58, p. 869-71, 1979.
182. MAZZONI, A. D.; AGLIETI, E.F. Mechanism of the carbonitrinding reaction of SiO₂-Al₂O₃ minerals in the Si-Al-O-N system. *Applied Clay Sci.*, v. 12, p. 447-461, 1998.
183. MAZZONI, A. D.; AGLIETI, E.F. Carbonitrinding of andalusite: phases involved and reaction mechanism. *Mater. Chem.*, v. 49, p. 196-203, 1997.
184. MAZZONI, A. D.; AGLIETI, E.F. Aluminothermic reduction and nitriding of high silica materials (diatomite and bentonite) minerals. *Applied Clay Sci.*, v. 17, p. 127-140, 2000.
185. SOPICKA-LIZER, M.; TERPSTRA, R. A.; METSELAAR, R. Carbothermal production of β -sialon from alumina, silica and carbon mixture. *J. Mater. Sci.*, v. 30, p. 6363-69, 1995.
186. MACKENZIE, K. J. D.; TEMUJIN, J.; SMITH, M. E.; OKADA, K.; KAMESHIMA, Y. Mechanochemical processing of sialon compositions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.23, p. 1069-1082, 2003.
187. CHEN, W.W.; SUN, W. Y.; YAN, D. S. Effect of AlN-polytypoid on formation of elongated α - Sialon. *Mat. Lett.*, v. 42, p. 251-256, 2000.
188. CHEN, W.W.; LI, Y. W.; SUN, W. Y., YAN, D. S. Approach for improving homogeneity of Ln- α SiAlON-AlN-polytypoid composite ceramics. *Mat. Lett.*, v.44, p. 181-185, 2000.
189. QIU, J.Y.; TATAMI, J.; ZHANG, C.; KOMEYA, K.; MEGURO, T.; CHENG, Y.B. Influence of starting material composition and carbon content on the preparation of Mg- α SiAlON powders by carbothermal reduction-nitridation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 22, p. 2989-2996, 2002.
190. EKSTROM, T.; NYGREN, M. SiAlON Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, p.259-76, 1992.
191. SEEBER, A.J.; CHENG, Y.B. Thermal stability of mixed-cation α -Sialon ceramics. *Mat. Sci. Engin.*, v. A339, p. 115-123, 2003.
192. WANG, P.L.; SUN, W. Y.; YAN, D. S. Formation and densification of 21R AlN-polytypoid. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, p. 23-27, 2000.

193. WANG, P.L.; JIA, Y.X.; SUN, W. Y. Fabrication of 15R AlN-polytypoid ceramics. *Mat. Lett.*, v.41, p. 78-82, 1999.
194. LEE, C.S.; ZHANG, X.F.; THOMAS, G. Novel joining of dissimilar ceramics in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ system using polytypoid functional gradients. *Acta Mater.*, v. 49, p. 3775-3780, 2001.
195. THOMPSON, D. P.; KORGUL, P.; HENDRY, A. The structural characterization of Sialon polytypoids. In: Riley, F.L. (Ed). *Progress in Nitrogen Ceramics*. Netherlands, Nijhoff, The Hague, 1983, pp. 61-74
196. GRINS, J.; ESMAELZADEH, S.; SVENSSON, G.; SHEN, Z.J. High-resolution electron microscopy of a Sr-containing Sialon polytypoid phase. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.19, p.2723-2730, 1999.
197. WEIDMANN, G.; LEWIS, P.; REID, N. **Materials in Action Series: Structural Materials**. U. K., The Open University, p. 430, 1990.
198. RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, processing and use in design.*, New York, N. Y.: Marcel Dekker, 1992, p. 123-161.
199. SMITH A.L. *Analysis of Silicones*. New York Wiley, 1974.
200. SILVERSTEIN, R. M.; BASSILER, G. C.; MORRIL, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York, N. Y.: Wiley, 1991
201. STEVENS, N. S.M.; REZAC, M.E. Nanoporous organic/inorganic hybrid materials produced from poly(dimethylsiloxane). *Polymer*, v. 40, p. 4289-4298, 1999.
202. WESSON, J.P.; WILLIAMS, T. C. Organosilane polymers I. Poly(dimethylsilane). *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, v. 17, p. 2833-2843, 1979.
203. WESSON, J.P.; WILLIAMS, T. C. Organosilane polymers II. Poly(ethylmethyl-co-dimethylsilane). *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, v. 18, p. 959-65, 1980.
204. YU, S. H.; RIMAN, R. E.; DANFORTH, S. C.; LEUNG, R. Y.; CONXZY, S. T. Pyrolysis of poly(siloxane) preceramic polymers: effect of atmosphere on product chemistry. In: SHELDON, B. W.; DANFORTH, S. C. (Ed). *Silicon-based structural ceramics*. Honolulu, Hawaii: American Ceramic Society, 1994, p. 71-80.
205. PYZIK, A. J.; HAR, A. M. The use of phase studies in the development of whiskers and whisker-reinforced ceramics. In: ALPER, A.M. (Ed) *Phase diagrams in advanced ceramics*. New York, Y. N.: Academic Press, 1995, cap.5, p. 157-225.
206. MILLER, A. Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane I. crosslinking and gas yields. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 82, p.3519. 1960
207. DELMAN, A. D.; LANDY, M.; SIMMS, B. B., Photodecomposition of Polymethylsiloxane, *J. Polym. Sci.*, part A-1, v. 7 p. 3375-3386, 1969.