



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

***OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS REFORÇADOS COM  
CARBETOS REFRAATÓRIOS A PARTIR DE PRECURSORES  
POLIMÉRICOS***

**YGOR ALEXANDRE DE AQUINO FONSÊCA**

**Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar**

**Natal RN – Julho de 2006**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

***OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS REFORÇADOS COM  
CARBETOS REFRAATÓRIOS A PARTIR DE PRECURSORES  
POLIMÉRICOS***

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

**YGOR ALEXANDRE DE AQUINO FONSÊCA**

Natal RN, Julho de 2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS REFORÇADOS COM  
CARBETOS REFRAATÓRIOS A PARTIR DE PRECURSORES  
POLIMÉRICOS**

YGOR ALEXANDRE DE AQUINO FONSÊCA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

Sendo aprovada em sua forma final.

---

Prof. Dr. Wilson Achar – Orientador

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Marco Antonio Schiavon

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas

---

Prof. Dr. Franciné Alves da Costa

*"Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras martelando sua rocha talvez 100 vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas todas as que vieram antes."*

*J. Riis.*

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais e irmãos, por todo o apoio concedido durante a minha vida. A minha noiva, Mariana, por está presente nos momentos mais difíceis desta minha caminhada.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado forças, sabedoria e um destino a ser cumprido.

Ao meu orientador, Wilson Acchar, pela sua confiança e seu interesse em mostrar e abrir caminhos para que eu continue nesta trajetória, e pelo seu apoio incondicional nas minhas decisões.

Ao Prof<sup>o</sup> Uílame Umbelino Gomes, coordenador do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais pelo apoio concedido e pela utilização do espaço físico onde foi realizada esta pesquisa.

Aos meus pais, por sempre terem me dado incentivo para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje;

A Prof<sup>a</sup> Neyde Tomazin Floreto, pela sua atenção, amizade e disponibilidade do Laboratório de Metalografia da UFRN;

Aos amigos do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais da UFRN, em especial aos que acompanharam o meu trabalho desde o início e estiveram sempre ao meu lado, Antônio Carlos, Eduardo Galvão, Elialdo Chibério, Marcus Diniz, Priscylla Cynthia e Wagner Lopes.

Aos Bolsistas, Fernando Barcelos e Clawsio Cruz, pela ajuda nas etapas experimentais do trabalho.

Aos Funcionários do departamento de Física Teórica e Experimental e ao amigo Márcio Mendes por me auxiliar na análise dos difratogramas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, por possibilitar a realização das análises de DRX, MEV e ajuda financeira nos congressos.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq pelo apoio financeiro, através da concessão de bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

	Pág
<b>Capítulo 1</b>	
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	17
<b>Capítulo 2</b>	
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	21
2.1 - Materiais Compósitos	21
2.1.1 - Compósitos de matriz cerâmica (CMC)	22
2.1.2 - Compósitos cerâmicos reforçados com carbetos refratários.	24
2.2 - Polímeros de Silício (Siliconas)	27
2.2.1 - Produção de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos.	30
2.2.2 – Pirólise de polímeros com adição de carga reativa	34
<b>Capítulo 3</b>	
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b>	40
3.1 - Materiais	40
3.2 - Metodologia	41
3.2.1 – Distribuição Granulométrica	42
3.2.2 - Preparação da composição	44
3.2.3 - Compactação à morno ( <i>warm pressing</i> )	45
3.2.4 - Análises térmicas	48
3.2.4.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)	48
3.2.4.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)	48
3.2.5 - Pirólise	49
3.2.6 - Infiltração	51
3.2.7 - Densidade e Porosidade	51

3.2.8 Resistência mecânica	52
3.2.9 - Difratometria de raios-X	53
3.2.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54

## **Capítulo 4**

<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>56</b>
4.1 - Análises térmicas (TGA e DTA)	56
4.1.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)	56
4.1.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)	57
4.2 - Difratometria de raios-X	59
4.3 - Densidade e Porosidade	64
4.4 - Resistência mecânica	65
4.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67

## **Capítulo 5**

<b>5 – CONCLUSÕES</b>	<b>75</b>
-----------------------	-----------

## **Capítulo 6**

<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>
--------------------------------------	-----------



## LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1: Tipos mais comuns de reforço em materiais compósitos (adaptado de Chawla, 1993).	22
Figura 2: Classificação dos materiais compósitos cerâmicos.	23
Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de deflexão de trincas (Fantozzi e Olagnon, 1990).	24
Figura 4: Modelo esquemático do mecanismo de tenacificação de compósitos através de tensão residual partícula/matriz (Adaptado de Campbell e El-Rahaiby, 1995).	26
Figura 5: Notação Utilizada para os polímeros siloxanos (Parbhoo et al, 1999).	28
Figura 6: Representação esquemática de um segmento de polidimetilssiloxano (Adaptado de Hardman, 1983).	28
Figura 7: Esquema do processamento de produtos cerâmicos a partir da pirólise de polímeros precursores (Adaptado de Greil, 1995).	31
Figura 8: Ilustração das principais transformações que ocorrem na formação de uma cerâmica a partir da pirólise de organometálicos (Adaptado de Schiavon, 2002).	34
Figura 9: Esquema da AFCOP (Greil, 1995).	35
Figura 10: Efeito das cargas reativa e inerte na variação dimensional do material (Adaptado de Greil).	36
Figura 11: Efeito da temperatura no aspecto interno dos corpos conformados por <i>warm pressing</i> (Konetschny et al, 1999).	37
Figura 12: Seqüência do desenvolvimento experimental usado para preparação e consolidação do compósito cerâmico reforçado com carbetos refratários.	41
Figura 13: Distribuição Granulométrica do pó de Al determinado por dispersão a laser.	42
Figura 14: Distribuição Granulométrica do pó de Nb determinado por dispersão a laser.	43

Figura 15: Distribuição Granulométrica do pó de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> determinado por dispersão a laser.	43
Figura 16: Matriz de compactação usada para compactar a mistura do compósito cerâmico reforçado com carbetos refratários.	45
Figura 17: (a) vista isométrica da estrutura interna do dispositivo confeccionado e (b) sua vista frontal com o detalhe da matriz de compactação.	46
Figura 18: Dispositivo confeccionado para prensagem a morno ( <i>Warm Pressing</i> ). Controle automático (PID).	47
Figura 19: Detalhe do processo de compactação com a matriz.	47
Figura 20: Amostras a verde do compósito cerâmico obtidas após a compactação a morno.	48
Figura 21: Forno tubular MAITEC FTE-1600/H utilizado para a pirólise das amostras compactadas dos pós do compósito cerâmico.	49
Figura 22: Evolução da temperatura em função do tempo de sinterização a 1200 e a 1400°C.	50
Figura 23: Amostras dos compósitos cerâmicos reforçados com carbetos refratários consolidados por pirólise em atmosfera de argônio.	50
Figura 24: (a) –Máquina Zwick/Roel Z2.5 para ensaios mecânicos utilizada no presente trabalho. (b) – Detalhe do dispositivo na realização de ensaio de flexão em 4 pontos.	53
Figura 25: Figura 25: Análise termogravimétrica da composição estudada (CMC), (He, 5°C/min).	56
Figura 26: Análise térmica diferencial da amostra estudada (CMC), (He, 5°C/min).	58
Figura 27: Difrátograma de raios –x dos compósitos pirolisados a 1200 e 1400°C.	59
Figura 28: Diagrama esquemático da formação de compósitos alumina-aluminatos (Garcia et al, 1997).	61
Figura 29: Difrátograma de raios –x dos compósitos com e sem infiltração com o ICZ pirolisados a 1200°C.	62
Figura 30: Difrátograma de raios –x dos compósitos com e sem infiltração com LZSA pirolisados a 1400°C.	63

Figura 31: Resistência mecânica dos compósitos cerâmicos com e sem infiltração.	65
Figura 32: Micrografia da superfície de fratura da amostra do compósito cerâmico CMC. (a) Pirolisado à 1200°C. (b) Ampliação de uma região de (a); (c) Pirolisado e infiltrado com ICZ; e (d)Ampliação de uma região de (c).	67
Figura 33: Micrografia da superfície de fratura da amostra do compósito cerâmico CMC. (a) Pirolisado à 1400°C. (b) Ampliação de uma região de (a); (c) Pirolisado e infiltrado com LZSA; e (d) Ampliação de uma região de (c).	68
Figura 34: (a). Micrografia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 1200°C. (aumento de 100X). (b) Mapeamento do Al por EDS. (c) Mapeamento do Nb por EDS. (d) Mapeamento do Si por EDS.	70
Figura 35: (a). Micrografia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 1400°C. (aumento de 100X). (b) Mapeamento do Al por EDS. (c) Mapeamento do Nb por EDS. (d) Mapeamento do Si por EDS.	71
Figura 36: (a). Micrografia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 1200°C e infiltrada. (aumento de 100X). (b) Mapeamento do Zr por EDS. (c) Micrografia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 1400°C e infiltrada. (d) Mapeamento do Zr por EDS.	72

## LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 1: Exemplos de materiais cerâmicos reforçados com partículas.	25
Tabela 2: Polímeros com base de Si e suas respectivas fórmulas (adaptada de Riedel e Dressler, 1996).	30
Tabela 3: Composição da mistura utilizada	44
Tabela 4: Densidade e porosidade aparente dos compósitos cerâmicos pirolisados e infiltrados.	64

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AFCOP	Pirólise controlada de polímeros com adição de carga reativa
TGA	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial
PID	Proporcional-integral-diferencial
r-X	Raios-X
PDMS	Polidimetilssiloxano
PSZ	Polissilazano
D4Vi	1,3,5,7 tetrametil – 1,3,5,7 tetravinilciclotetrasiloxano
PMHS	Poli(metilhidrogeniosiloxano)
$2\theta$	Ângulo de difração de Raios-X
XRD	Difração de Raios-x
CMC	Compósitos de matriz cerâmica
MMC	Compósitos de matriz metálica
PMC	Compósitos de Matriz Polimérica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
KV	Kilovolts
u.a	Unidades Aleatórias
ICZ	In-Ceram Zircônia
LZSA	Vitrocerâmica do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

## RESUMO

Neste trabalho foram produzidos compósitos de matriz cerâmica baseados em  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reforçados com NbC, a partir da reação de hidrossilação entre os oligômeros  $\text{D}_4\text{Vi}$  (1,3,5,7 tetrametil – 1,3,5,7 tetravinilciclotetrasiloxano) e D1107 - Poli(metilhidrogeniosiloxano), misturados com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como carga inerte, Nb e Al como aditivos reativos. Após a mistura e compactação em  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (*warm pressing*), as amostras foram pirolisadas à  $1200$  e  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  e infiltradas com ICZ e LZSA respectivamente, e caracterizadas térmica, física e estruturalmente através de análises térmicas (TG e DTA), identificação de fases cristalinas por difratometria de raios-x, densidade e porosidade, resistência mecânica à flexão e superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura. O Rendimento cerâmico obtido para a composição estudada à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  foi de 95%. As fases formadas após a pirólise foram identificadas como sendo  $\text{Al}_3\text{Nb}$ ,  $\text{NbSi}_2$  e NbC os compósitos apresentaram porosidade aparente variando de 15 a 32 por cento e resistência mecânica a flexão, de 32 a  $37,5\text{MPa}$ . Após a análise da superfície de fratura observou-se uma dispersão homogênea de fases, com algumas regiões de aspecto amorfo e cristalino. As amostras que foram submetidas a ciclo de infiltração apresentaram uma camada próxima a superfície com reduzido número de poros em relação ao volume total.

## ABSTRACT

In this work, were produced ceramic matrix composites based in  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced with NbC, by hydrosilylation reaction between  $\text{D}_4\text{Vi}$  and poly(methylhydrosiloxane) mixed with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as inert filler, Nb and Al as reactive filler. After the mixture and compactation at  $80^\circ\text{C}$  (warm pressing), the samples were pyrolysed at  $1200$  and  $1400^\circ\text{C}$  and infiltrated with ICZ and LZSA respectively, and thermally, physical and structurally characterized by X-ray diffraction, density and porosity, flexural mechanical strength and fracture surface by scanning electron microscopy. The yield ceramic obtained after pyrolysis for studied composition at  $1200^\circ\text{C}$  was 95%. The obtained phases had been identified as being  $\text{Al}_3\text{Nb}$ ,  $\text{NbSi}_2$  and NbC. The composite material presented apparent porosity varying of 15 up to 32% and mechanical flexural strength of 32 up to  $37,5\text{MPa}$ . After the fracture surface analysis, were observed a phases homogeneous dispersion, with some domains of amorphous and crystalline aspect. The samples that were submitted the infiltration cycle presented a layer next the surface with reduced pores number in relation to the total volume.

# ***Capítulo 1***

---

## *1. Introdução*



## 1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem havido um significativo crescimento correlacionado à pesquisas na área de ciência e engenharia de materiais, onde se compreende uma gama de estudos dos materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos. O sinergismo existente entre o desenvolvimento tecnológico, necessidades econômicas e aspectos ambientais é responsável pela grande mudança observada na melhoria e otimização das propriedades dos materiais existentes.

Dentro dos quatro elementos principais em que se baseia esta área de pesquisa (composição, estrutura, processamento e propriedades), as técnicas de processamento têm sido objeto de intensas inovações. O estudo de novos métodos de processamento promove a possibilidade de se encontrar eficientes formas de produção com melhor qualidade e menor custo.

Os materiais cerâmicos possuem características intrínsecas como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão e a capacidade de suportarem altas temperaturas, além de outras características específicas presentes em alguns desses materiais como supercondutividade, condutividade iônica, propriedades nucleares, dentre outras. Por esta razão, vem se tornando fortes concorrentes a uma infinidade de aplicações nas mais diversas áreas. Em contrapartida, nos métodos tradicionais de processamento destes materiais, normalmente são requeridas altas temperaturas e várias etapas até o seu estágio final. Isto produz um aumento considerável no custo do produto final. Desta forma, o desenvolvimento de novos métodos de síntese e processamento destes materiais é cada vez mais necessário, principalmente no sentido de se reduzir a temperatura de sinterização na fabricação e o número de etapas necessárias para obtenção do produto final.

Nessa direção, tem sido estudados nas últimas décadas, novos métodos de obtenção de materiais cerâmicos baseados na utilização de precursores organometálicos como os polímeros de silício. Este método baseia-se na pirólise destes polímeros precursores cerâmicos, que, ao serem submetidos a temperaturas elevadas,

sofrem processo de mineralização perdendo sua característica orgânica e sendo convertido à um material cerâmico.

Esta técnica possui muitas vantagens, entre elas a possibilidade de se obter materiais com alta pureza, componentes com geometrias variadas, em temperaturas mais baixas que as usuais e com propriedades específicas.

Em termos gerais, a técnica de processamento de materiais cerâmicos a partir da pirólise de polímeros inicia-se com a preparação do polímero a partir de monômeros ou oligômeros, seguindo-se com a conformação e cura à temperaturas que variam com o tipo de polímero a ser utilizado e finalmente, a pirólise em atmosfera inerte ou reativa. No entanto, após a pirólise, geralmente se observa perda de massa e correspondente retração, porosidade e fragmentação do produto final, sendo, portanto, inconvenientes para a produção de corpos cerâmicos com boa resistência mecânica e estabilidade dimensional. Entretanto, uma forma que vem sendo empregada com bastante sucesso no sentido de se minimizar estes efeitos é a adição de uma fase e/ou atmosfera reativa com os produtos da decomposição do polímero precursor. Além disso, pode-se obter após a pirólise, fases desejadas que podem conferir maior resistência mecânica e propriedades específicas ao produto final.

Neste trabalho corpos cerâmicos foram produzidos a partir da pirólise da mistura do oligômero D4Vi (1, 3, 5, 7 – tetravinil - 1,3,5,7 - tetrametilciclotetrasiloxano) e do homopolímero D1107 (polimetilhidrogeniossiloxano), Al e Nb como cargas reativas e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como carga inerte. Para a compactação, foi necessário o desenvolvimento de um equipamento que permitisse a prensagem à temperatura de 80°C, essencial para a formação da rede reticulada do polímero. Após a compactação, as amostras foram pirolisadas à temperaturas de 1200 e 1400°C seguidas de infiltração com vitrocerâmica LZSA e In – Ceram Zircônia, com o intuito de se reduzir a porosidade originada após a pirólise e, desta forma, aumentar sua resistência mecânica.

As amostras obtidas foram caracterizadas por meio de Análises térmicas (DTA - Análise Térmica Diferencial e TGA – Termogravimétrica), DRX - Difractometria de Raios-X. Também foram realizadas nas mesmas, caracterização física como densidade aparente e porosidade pelo método de Arquimedes e resistência à flexão em quatro pontos. Finalmente, após o ensaio de resistência a flexão, foi observada a superfície de

fratura e mapeamento da amostra por meio da técnica de MEV - microscopia eletrônica de Varredura.

Este trabalho encontra-se dividido da seguinte forma: inicialmente é feita uma fundamentação teórica do tema estudado; a segunda parte descreve a metodologia e as técnicas de análise empregadas no desenvolvimento desta pesquisa; na terceira parte são mostrados os resultados obtidos e as discussões pertinentes e, finalmente, as conclusões obtidas a partir dos resultados.

## **Capítulo 2**

---

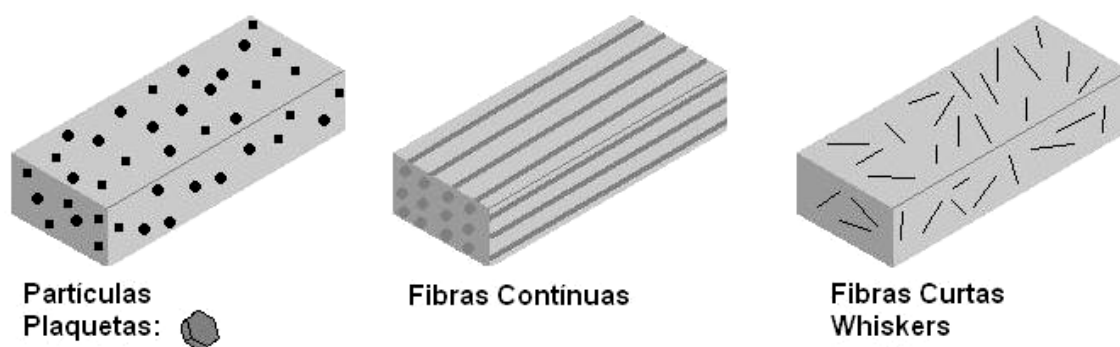
### *2. Revisão Bibliográfica*

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Materiais Compósitos

Os materiais compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais distintos unidos por uma interface, com o objetivo de adquirir uma propriedade particular. As combinações podem ser de materiais de mesma classe como, por exemplo, duas cerâmicas ou dois metais, ou materiais de classes diferentes como um vidro e um polímero (Kelly, 1988). Hoje na indústria mundial, vários tipos de elementos já são fabricados com materiais compósitos devido as suas características mistas que unem propriedades de metais, cerâmicas e polímeros (Komeya e Matsui, 1994). Uma importante característica dos materiais compósitos é a possibilidade de se obter uma propriedade específica como eletromagnetismo, expansão térmica, alta rigidez e resistência específica de modo tal que seria impossível de se obter utilizando um dos componentes individualmente. (kelly, 1988).

Uma forma conveniente de se classificar os diferentes tipos de materiais compósitos está ligada ao tipo de material da matriz. Dessa forma podem ser classificados como compósitos de matriz polimérica (PMCs), compósitos de matriz metálica (MMCs) e compósitos de matriz cerâmica (CMCs). O reforço, que pode ser constituído de um polímero, metal ou cerâmica, pode estar na forma de fibras (contínuas ou curtas), whiskers, partículas e plaquetas (Chawla, 1993). Na Figura 1 são mostrados os tipos mais comuns de reforço e sua forma de dispersão na matriz. É importante ressaltar que, no caso de compósitos reforçados com fibras, existe uma infinidade de arranjos bi e tridimensionais destas, em diversas geometrias, visando proporcionar melhoras nas propriedades em determinadas direções (Ko, 1989).



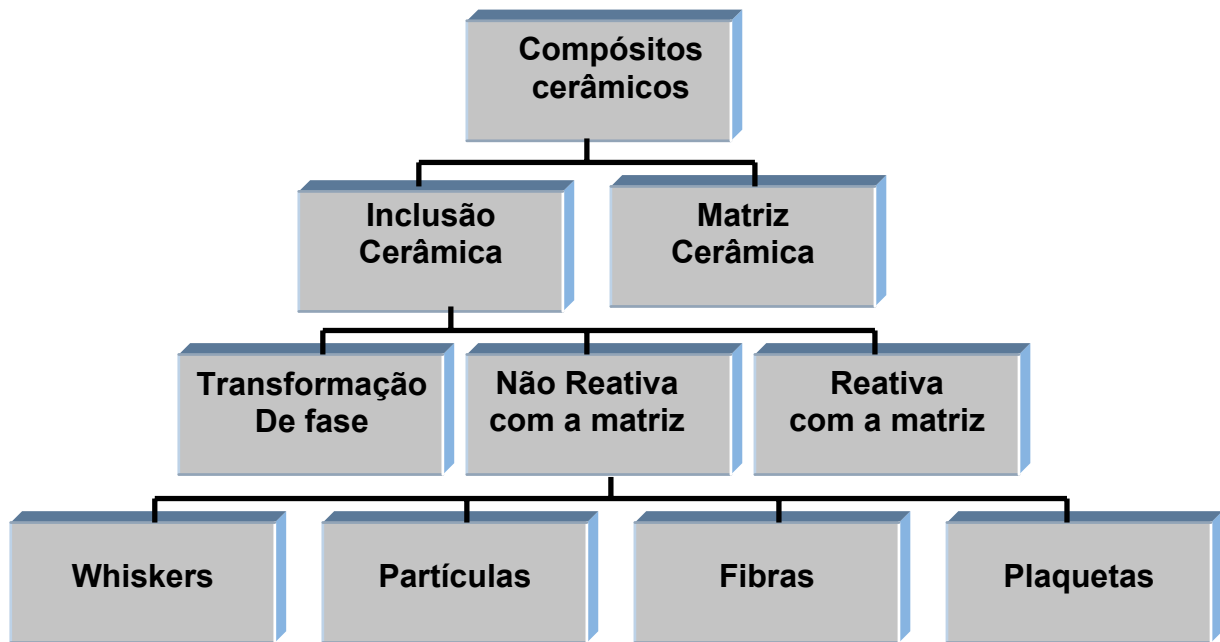
**Figura 1: Tipos mais comuns de reforço em materiais compósitos (adaptado de Chawla, 1993).**

No que diz respeito aos campos de aplicações dos PMCs, MMCs e CMCs, a grande vantagem deste último é determinada pela temperatura máxima em que este pode ser submetido. Sua estabilidade térmica, em conjunto com outras propriedades intrínsecas dos materiais cerâmicos como, alta dureza, alto módulo de elasticidade, baixa densidade (quando comparado aos metais) e baixo coeficiente de expansão e condutividade térmica, torna-os candidatos únicos a uma infinidade de aplicações de engenharia.

### **2.1.1 - Compósitos de matriz cerâmica (CMC)**

Os materiais compósitos de matriz cerâmica (CMC) são bem conhecidos na literatura e são normalmente empregados em aplicações que exigem além de uma boa resistência mecânica, resistência a oxidação, abrasão, e a altas temperaturas. Os CMC's tem sido desenvolvidos com o objetivo de aumentar a resistência mecânica e a tenacidade do material monolítico em virtude da grande fragilidade inerente aos materiais cerâmicos (Curtin, 1991).

A forma de se classificar um CMC está normalmente ligada ao tipo de inclusão ou mecanismo de reforço utilizado. Na Figura 2 é mostrado um fluxograma com os tipos de reforços normalmente encontrados nos compósitos de matriz cerâmica.



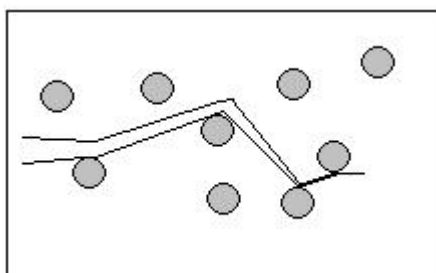
**Figura 2: Classificação dos materiais compósitos cerâmicos.**

Como pode se observar, o primeiro mecanismo de reforço que pode ser utilizado para aumentar a tenacidade de um material cerâmico monolítico é a adição de uma inclusão cerâmica com transformação de fase. O exemplo mais encontrado na literatura é a adição de zircônia ( $ZrO_2$ ), em virtude da sua transformação martensítica da sua fase tetragonal para monoclinica. Durante essa transformação, que pode ser provocada pelo acúmulo de tensões provenientes de uma propagação de trinca, há uma expansão do volume dessas partículas, que causa uma força em sentido contrário ao da propagação da trinca e, portanto, dissipando energia da mesma, reforçando o material. No entanto, o mais comum tipo de reforço geralmente encontrado nos CMC's está associado à adição de inclusão não reativa com a matriz; esta inclusão pode estar na forma de whiskers, partículas, fibras e plaquetas. O desenvolvimento destes CMC's tem melhorado significativamente a tenacidade à fratura das cerâmicas e outras propriedades mecânicas, químicas e térmicas. Dentre estes materiais pode-se destacar os compósitos de alumina reforçada com partículas de carbeto de titânio (TiC) (Minyoung *et al*, 1988), carbeto de nióbio (NbC) (Acchar *et al*, 2005), Nitreto de titânio (TiN) (Rak *et al*, 1998), carbeto de silício (SiC) entre outros, os quais tem melhorado suas propriedades devido a diversos mecanismos, entre eles o impedimento de propagação trincas, inibição de crescimento de grão, aumento da estabilidade térmica e resistência à oxidação.

Finalmente, uma outra forma de inclusão utilizada como reforço para CMC's está associada à adição de uma fase reativa com a matriz com o objetivo de formar uma nova fase. Como por exemplo, pode-se citar a adição de ítria ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) à alumina formando, desta forma, o compósito  $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$  (Chawla, 1993; Alkebro *et al* 2000).

### 2.1.2 - Compósitos cerâmicos reforçados com carbetos refratários.

Diversos são os estudos que reportam o uso de carbetos refratários como reforço para matrizes cerâmicas. Normalmente esses carbetos se apresentam na forma de partículas e o mecanismo de tenacificação ocorre pela deflexão da trinca, ou seja, a sua mudança de trajetória quando a mesma se propaga pela microestrutura do material policristalino. Quando este material é composto por mais de uma fase com propriedades elásticas diferentes, por exemplo, partículas de alta dureza ou alta resistência como no caso dos compósitos cerâmicos, a deflexão de trinca é um mecanismo predominantemente atuante (Chawla, 1993), estando normalmente presente em compósitos  $Al_2O_3-TiC$  (Wahi. e Lischner, 1980). Na Figura 3 é mostrada uma representação esquemática da deflexão de trinca por partículas. A seguir, na Tabela 1, são mostradas algumas propriedades de importantes materiais cerâmicos reforçados com partículas.



**Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de deflexão de trincas (Fantozzi e Olagnon, 1990).**

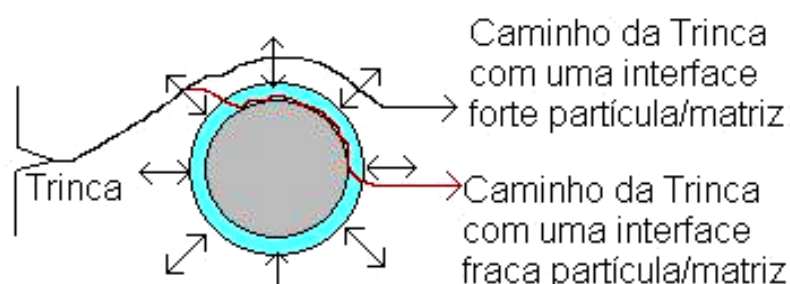


**Tabela 1: Exemplos de materiais cerâmicos reforçados com partículas.**

<b>Material</b>	<b>Resistência a Flexão (MPa)</b>	<b>Tenacidade a Fratura MPa m<sup>1/2</sup></b>	<b>Referencia</b>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 30% SiC	520	6.7	Rolfson <i>et al</i> , 1987
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420	4	Liu e Ownby, 1991
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizada + 30% wt TiC	480	4.4	Cutler <i>et al</i> , 1988
Alumina prensada à quente + 30% wt TiC	583	4.5	Cutler <i>et al</i> , 1988
SiC	360	3	McMurtry <i>et al</i> , 1987
SiC-16vol % TiB <sub>2</sub>	478	6.8-6.9	McMurtry <i>et al</i> , 1987
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NbC prensado à quente	-	4.4	Acchar <i>et al</i> , 2005

Um outro mecanismo de reforço de particular relevância quando se trata de compósitos cerâmicos e bastante conhecido na literatura é o de ponte na trinca (*crack bridging*), este ocorre quando uma trinca se propaga no material e o reforço, geralmente na forma de plaquetas, whiskers e fibras contínuas (Richerson, 1992), atua causando tensões na superfície da trinca, contrárias a abertura da mesma e isto reduz o fator de intensidade de tensão (Evans e Meeking, 1986). Existe também o mecanismo de tensão residual. Este resulta da diferença no coeficiente de expansão térmica e módulo elástico entre a matriz e a fase de reforço durante o resfriamento e após o tratamento térmico. Se o coeficiente de expansão térmica da matriz for menor do que o coeficiente de expansão térmica da fase de reforço, durante o resfriamento ocorrerá acúmulo de tensões trativas na fase de reforço e uma zona de tensões ao redor da mesma será formada. Quando uma trinca atingir essa zona de tensão, poderá ser orientada em direção à partícula de reforço

contornando-a ou ter sua direção alterada devido ao campo de tensões. Essa trajetória será determinada pela interface partícula/matriz. Entretanto, nos dois casos há o desvio na trajetória da trinca até que o plano da trinca esteja em uma posição normal ao plano de tração e, conseqüentemente, dissipação de energia da mesma. Na Figura 4 é mostrada uma representação esquemática do mecanismo de tensão residual, a partir da Figura pode-se observar o desvio da trajetória da trinca e sua dependência com a magnitude da interface partícula/matriz.



**Figura 4: Modelo esquemático do mecanismo de tenacificação de compósitos através de tensão residual partícula/matriz (Adaptado de Campbell e El-Rahaiby, 1995).**

O carbeto de nióbio (NbC) possui propriedades semelhantes as do TiC e apresenta-se como um material de reforço bastante promissor para matrizes cerâmicas e metálicas e outras aplicações industriais como revestimento de reatores nucleares e catalisadores para a indústria química (Roth *et al*, 1980). Possui excelentes propriedades físico-químicas como alto ponto de fusão (3600°C), dureza vickers acima de 2000 Kg/mm<sup>2</sup> ( $\approx 94$  HRa) , módulo de elasticidade (340GPa) e coeficiente de expansão térmica ( $6,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a 1000°C, compatível com o coeficiente de expansão térmica da alumina ( $6 - 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) (Lyakishev *et al*, 1984). O NbC apresenta uma estrutura eletrônica baseada em ligações Nb-C de caráter covalente, iônico e metálico simultaneamente. A natureza destas ligações explica a coexistência de propriedades cerâmicas e metálicas neste material (Hayami *et al*, 1996). Em relação a outros carbetos como TiC, TaC ou ZrC, que exibem alta dureza em temperatura ambiente, o NbC mantém sua alta dureza em temperaturas acima de 500°C (Dernovsek *et al*, 2000). Além disso,

aproximadamente 92% das reservas mundiais de nióbio estão concentradas no território brasileiro (Chaves, 2002). Este fato justifica a necessidade de pesquisas que venham a desenvolver novas aplicações e conseqüentemente, agregar valor à este material.

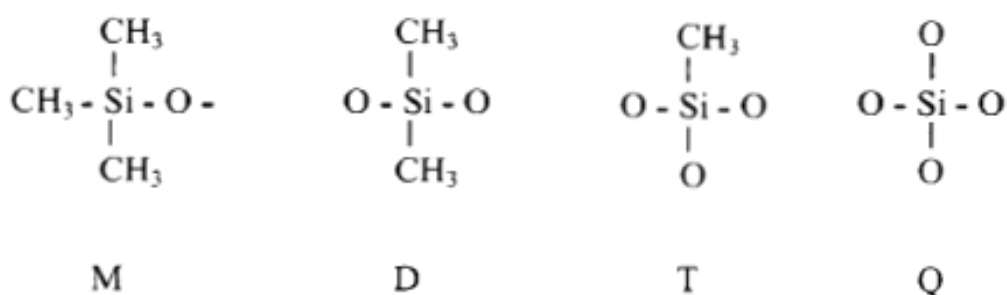
O desenvolvimento de compósitos cerâmicos baseados em alumina reforçados com carbetos refratários como o TiC e NbC, no entanto, necessitam de altas temperaturas de processamento, a utilização da técnica de prensagem a quente, *hot pressing*, e aditivos de sinterização (Burden *et al*, 1988; Chae *et al*, 1993; Chae *et al*, 1995). A produção Industrial de NbC utiliza-se de misturas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C e aquecimento em temperaturas acima de 1800°C. Portanto, o estudo de novas técnicas de processamento, que permitam que estes materiais sejam produzidos em temperaturas mais baixas torna-se de grande relevância tecnológica e econômica.

Em contraste com as técnicas de processamento comumente utilizadas na produção destes materiais, novas técnicas têm sido desenvolvidas nos últimos anos e que possibilitam a produção destes em temperaturas mais baixas que as usuais, entre outras vantagens. Dentre estas, pode se destacar a pirólise de polímeros precursores cerâmicos. Este método tem sido utilizado para produzir componentes cerâmicos para as mais diversas aplicações como tubos (Melcher *et al*, 2003), chapas planas (Crommer *et al*, 2002), materiais de engenharia de alta temperatura e estabilidade oxidativa (Soraru e Suttor, 1999), e compósitos baseados em aditivos inertes como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, etc., e aditivos reativos como Ti, Cr, Mo, B, Nb, Ta, MoSi<sub>2</sub>, etc., que podem reagir com a atmosfera utilizada na pirólise e/ou com os produtos da decomposição da polímero precursor para formar carbetos, óxidos, etc. Estes aditivos tem sido empregados com sucesso para reduzir a retração ocasionada pela conversão polímero/cerâmica, formar fases desejadas e melhorar as propriedades mecânicas do material (Scheffler *et al*, 2005).

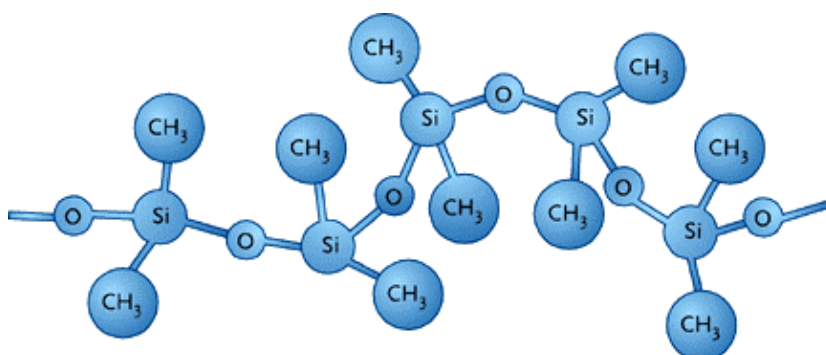
## **2.2 - Polímeros de silício (siliconas)**

Silicona é o nome genérico de uma classe única de polímeros consistindo de uma cadeia principal formada por átomos de silício e oxigênio (Now, 1968). A

ligação Si-O, chamada ligação siloxano, confere ao polímero o nome polissiloxano. O mais conhecido siloxano é baseado no polidimetilssiloxano (PDMS),  $(-[(CH_3)_2SiO]_n-)$ . Todavia, existe uma grande variedade de estruturas de polissiloxanos que podem ser sintetizadas a partir de uma simples estrutura linear para uma complexa estrutura tridimensional que pode ser utilizada para uma gama de aplicações específicas (Kendrick *et al*, 1989). A notação usualmente utilizada para as estruturas dos siloxanos leva em consideração o número de átomos de oxigênio ao redor do átomo de silício. Esta notação utiliza as letras M, D, T e Q para representar quando o átomo de silício está ligado com um, dois, três ou quatro átomos de oxigênio, respectivamente (Parbhoo *et al*, 1999). Na Figura 5 e 6 é observada esta notação e uma representação esquemática de uma molécula de polidimetilssiloxano, respectivamente.



**Figura 5: Notação Utilizada para os polímeros siloxanos (Parbhoo *et al*, 1999).**



**Figura 6: Representação esquemática de um segmento de polidimetilssiloxano (Adaptado de Hardman, 1983).**

Quando um grupo organofuncional substitui um grupo M, D, T ou Q, outra notação é utilizada. Os grupos mais comuns encontrados podem ser simbolizados como: Alquil (R), hidrogênio (H), fenil (Ph), hidroxil (OH) e vinil (Vi).

Os polissiloxanos foram os primeiros polímeros de utilidade prática obtidos a partir de compostos organometálicos e são hoje sintetizados em larga escala. A seguir estão listadas algumas das principais propriedades dos polissiloxanos (Owen, 1990):

- Cadeias Flexíveis devido a rotação livre em torno das ligações;
- Grande volume livre;
- Alta permeabilidade a gases;
- Forma física líquida à temperatura ambiente;
- Baixa temperatura de transição vítrea;
- Baixa tensão superficial;
- Resistência térmica e à oxidação;
- Insolubilidade em água.

A grande importância que se tem atribuído a estes polímeros são devido as suas propriedades elétricas, hidrofóbicas, de resistência térmica (em virtude das fortes ligações Si-O), sua estabilidade e fácil manuseio na atmosfera ambiente, etc. e por isso tem reservado a sua utilização em diversas aplicações, como por exemplo, em isoladores resistentes ao calor, materiais cirúrgicos, adesivos e revestimentos selantes (Hardman, 1983). Todavia, nas últimas décadas têm sido pesquisado e desenvolvido uma nova gama de aplicações para estes materiais, dentre as quais podemos citar a sua utilização como precursores de cerâmicas baseadas em carbetos de silício (SiC) e oxicaberto de silício (SiCO), as quais apresentam propriedades como alta estabilidade térmica e química em relação ao SiO<sub>2</sub>, resistência ao choque térmico, baixa densidade, alta dureza e alto módulo de Young, o que faz com que estes materiais sejam aplicados em materiais estruturais de alta temperatura (Gmelin, 1984; Greil 1995).

Esta classe de polímeros organometálicos de silício não se restringe aos polissiloxanos, pois desde então, vários polímeros de silício e outros metais de

transição, têm sido desenvolvidos para a produção das mais diversas cerâmicas (polímeros com base de Al, Ti, B, entre outros). Na Tabela 2 são mostrados os cinco grupos de polímeros de silício utilizados como precursores cerâmicos. A composição química de cada um deles influencia diretamente no tipo de material cerâmico a ser produzido após a pirólise.

**Tabela 2: Polímeros com base de Si e suas respectivas fórmulas (adaptada de Riedel e Dressler, 1996).**

Polímero	Fórmula do Polímero
Polissiloxanos	$[-R^1R^2Si-O-]_n$
Polisilsesquioxanos	$[RsiO_{1,5}]_n$
Polissilanos	$[-R^1R^2Si-]_n$
Policarbossilanos	$[-R^1R^2Si-CH_2-]_n$
Polissilazanos	$[R^1R^2Si-NH-]_n$

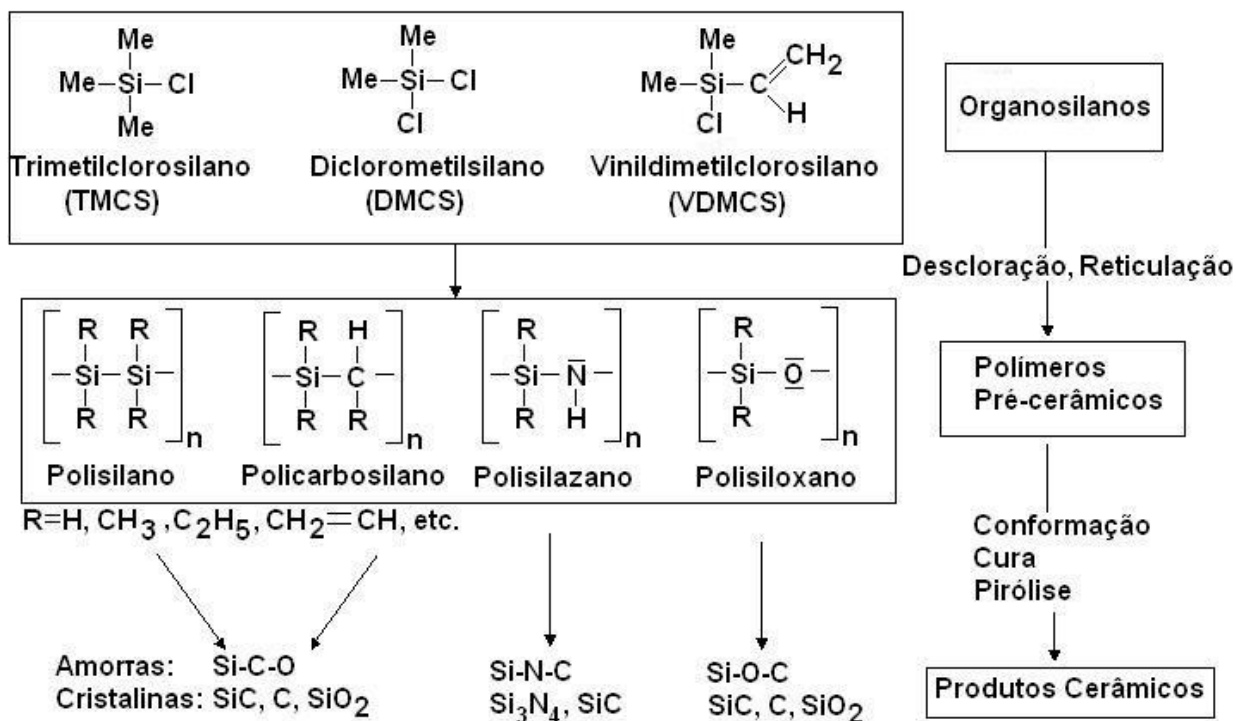
Onde R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> são H, CH<sub>3</sub> (metil), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (fenil) ou CH=CH<sub>2</sub> (vinil)

### 2.2.1 - Produção de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos

A metodologia para o processamento de cerâmicas e compósitos de matriz cerâmica à partir de polímeros precursores tem sido intensamente investigada nos últimos anos. Esta técnica apresenta muitas vantagens como baixa temperatura de processamento, composições cerâmicas com estequiometrias bem controladas, possibilidade de produção de componentes com geometrias variadas e tecnologias near-net-shape (Greil, 1995). Muitos polímeros precursores também chamados de pré-cerâmicos, tem sido descobertos desde 1960 com os trabalhos de Ainger e Herbert (1960) e de Chantrell e Poper (1965), nos quais foram reportadas as produções de cerâmicas não óxidas. A primeira conversão de polímeros organometálicos em cerâmicas foi desenvolvida por Verbeek, Winter e Mausmann (Verbek, 1973; Verbek e Winter, 1974; Winter *et al*, 1974) na Alemanha no início da década de 70 na manufatura de fibras cerâmicas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC de pequeno diâmetro para aplicação em altas temperaturas. Aproximadamente em 1976, Yajima e colaboradores (Yajima *et al*, 1978), reportaram o desenvolvimento de uma fibra

cerâmica de SiC derivada de um policarbossilano. Desde então, significantes melhoras tem sido obtidas com a produção de uma ampla variedade de cerâmicas.

A metodologia envolvida no processamento de cerâmicas a partir de precursores poliméricos se inicia com a síntese do polímero precursor. Compostos cloro organossilanos são usados para produzir polímeros pré-cerâmicos como polissiloxanos, polissilanos, policarbossilanos e polissilazanos (Yajima *et al*, 1976, Wills *et al* 1983). A reação básica envolve a descloração dos monômeros cloro silanos. Estes monômeros são produzidos na indústria de silicone, são baratos, disponíveis no mercado e facilmente purificados por destilação (Moreto *et al*, 1989). Na Figura 7 são mostrados os principais tipos de polímeros precursores cerâmicos derivados de monômeros com diferentes funcionalidades. A estrutura do polímero pode ser modificada de homopolímeros e copolímeros lineares à altamente reticulados, que podem ser utilizados para controlar propriedades do polímero e do produto cerâmico formado (Shiling *et al*, 1983).

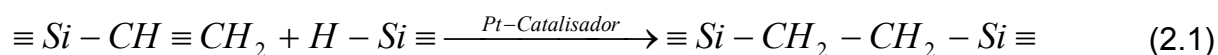


**Figura 7: Esquema do processamento de produtos cerâmicos a partir da pirólise de polímeros precursores (Adaptado de Greil, 1995).**

O processo de reticulação do polímero é essencial para que o mesmo mantenha a forma quando aquecido e a porosidade aberta, impedindo que elas se fechem e formem bolhas internas devido à liberação dos gases durante o processo de pirólise (Riedel *et al*, 1992). Polímeros altamente reticulados com altas densidades de ligações cruzadas são, em geral, mais termorresistentes por causa de sua estrutura molecular que dificulta a eliminação de grupos finais, pequenas moléculas e qualquer acontecimento que promova a despolimerização e perda de massa a baixas temperaturas (Michalczyk *et al*, 1993). Como consequência direta do aumento da densidade de ligações de um precursor, tem-se o aumento do rendimento cerâmico. Em um polissiloxano este parâmetro indica o caminho em que a degradação do polímero irá ocorrer (Schiavon *et al*, 2002).

Este processo de reticulação é baseado em reações de condensação ou adição. As reações de condensação podem ocorrer de duas formas: utilizando-se a atmosfera para reações de hidrólise que promovem a reticulação das cadeias do polímero, ou as reações ocorrem diretamente entre polímeros com diferentes grupos funcionais. O processo de cura por adição requer energia adicional para que ocorra a reação, essa energia pode ser fornecida através de calor ou radiação UV. Este é um processo rápido no qual não são formados subprodutos.

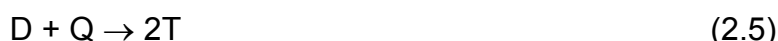
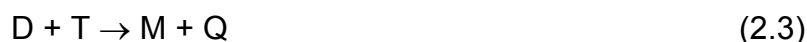
Um bom exemplo do processo de cura e reticulação por adição termicamente induzida pode ser baseado em reações de hidrossililação entre grupos vinílicos e grupos Si-H dos polissiloxanos na presença de um catalisador de platina (Pt) como mostra a reação descrita na equação (1). Observa-se que o grupo contendo a ligação Si – H reage com a ligação C ≡ C ou, dependendo do polímero, a ligação C = C.



Após o término da reação, a estrutura reticulada teoricamente não apresenta nenhum grupo reativo.

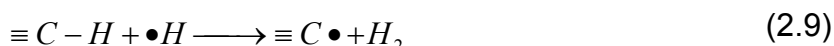
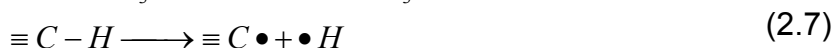
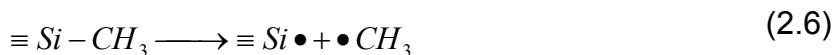


Após a moldagem e cura do polímero, o mesmo é submetido a pirólise. Esta etapa pode ser conduzida em atmosfera inerte ou reativa, tendo um importante papel na formação do material final, em temperaturas que variam de 500 a 1600°C. Geralmente o mecanismo da pirólise envolve várias etapas distintas: Uma primeira perda de massa é observada nas temperaturas entre 200 e 400°C, decorrente da perda de H<sub>2</sub>O. Entre 400 e 600 °C ocorre a redistribuição das ligações Si-O e Si-C, concomitante com liberação de voláteis como C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, podendo ocorrer perda de segmentos constituídos de siloxanos cíclicos (Bois *et al*, 1994). Estas reações de redistribuição dos sítios Si-O e Si-C ocorrem segundo as equações 2 a 5 a seguir (Corriú *et al*, 1992; Bois *et al*, 1994; Radovanovic *et al*, 1999):



Onde M = C<sub>3</sub>SiO; D = C<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>; T = CSiO<sub>3</sub>; Q = SiO<sub>4</sub> e C = SiC<sub>4</sub>

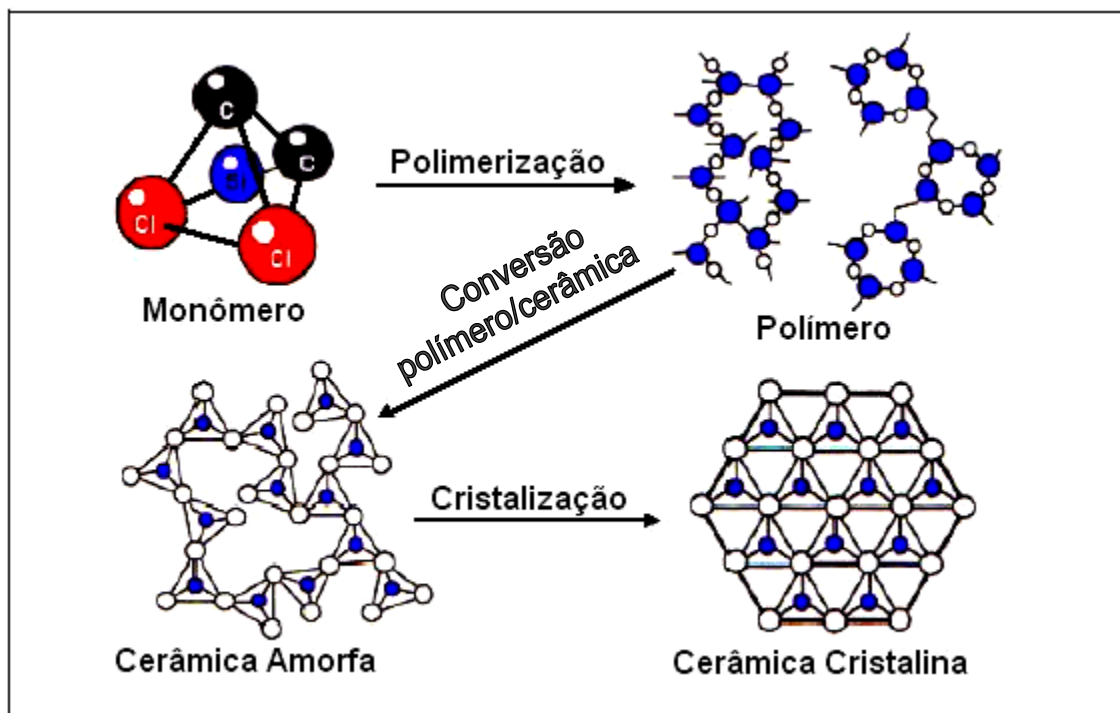
Com o aumento da temperatura começa a ocorrer a formação da fase carbono grafite. A evolução do metano e hidrogênio com a formação do carbono grafite pode ser descrita pela pirólise do metil derivado do precursor siloxano pelas reações descritas nas equações 6 a 9, onde a formação de Si-C-Si e de carbono livre no material cerâmico provavelmente resultam da combinação de diferentes ≡Si• e ≡C•. (Bois *et al*, 1994; Sorarú, 1994)



Com o aumento da temperatura, de 600°C até 1000 - 1200°C aproximadamente, ocorre a mineralização ou ceramização do material, onde se obtém oxicarbeto ou oxinitreto de silício amorfo, com uma pequena porcentagem de

carbono livre. Somente a temperaturas maiores acima de 1200°C é que começa a se observar a formação de pequenos cristais de  $\beta$ SiC. (Brequel *et al*, 1999)

Na Figura 8 são mostradas as principais transformações que ocorrem durante a obtenção de um produto cerâmico a partir da pirólise de polímeros organometálicos.



**Figura 8: Ilustração das principais transformações que ocorrem na formação de uma cerâmica a partir da pirólise de organometálicos (Adaptado de Schiavon, 2002).**

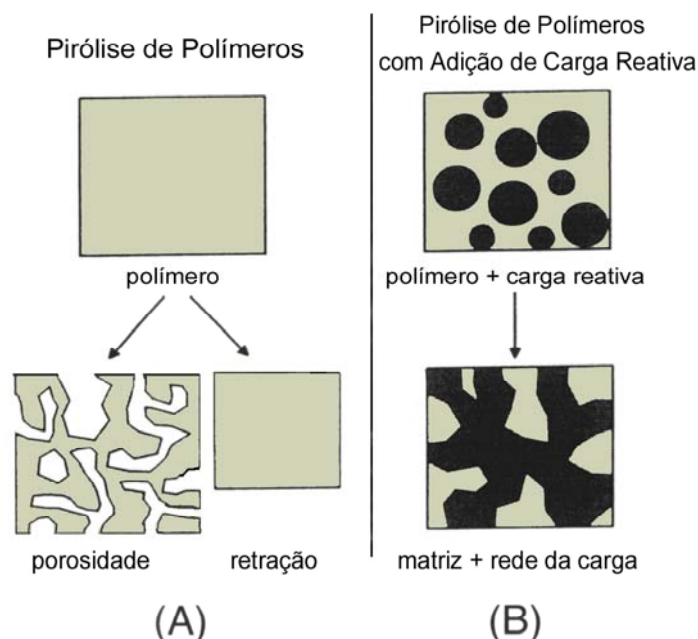
A cinética da degradação térmica dos polímeros organometálicos tem sido largamente estudada por vários autores, sendo que a cada novo polímero que é sintetizado ou nova carga que é adicionada ao polímero, novos estudos são realizados para se investigar o processo de transformação polímero/cerâmica.

### 2.2.2 - Pirólise de polímeros com adição de carga reativa

O processo de pirólise de polímeros com carga reativa - AFCOP ("Active Filler Controlled Pyrolysis of Polymers"), consiste na mistura de pós de metais ou intermetálicos ao polímero antes do processo de cura. Neste processo a carga

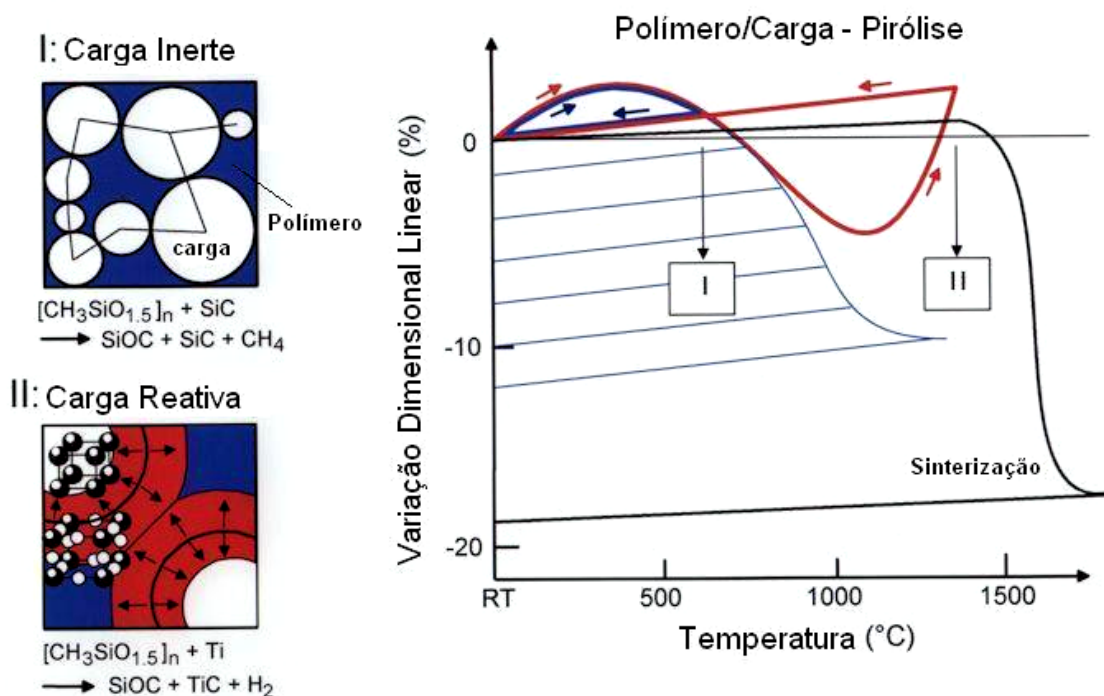
reativa reage com a fase carbono livre e com os gases decorrentes da decomposição do polímero durante a etapa de pirólise. Esta técnica surgiu como alternativa às dificuldades decorrentes da grande mudança de densidade entre o polímero ( $1\text{g/cm}^3$ ) e o produto cerâmico ( $\text{SiOC} \approx 2\text{g/cm}^3$ ,  $\text{SiC} \approx 3,1\text{g/cm}^3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4 \approx 3\text{g/cm}^3$ ). Esta variação de densidade provoca uma grande retração linear que chega a 80% em alguns casos (Greil, 1998). Dependendo das propriedades do polímero precursor, ao invés de uma forte retração linear temos uma alta porosidade ou uma mistura destes dois efeitos.

O objetivo desta técnica é reduzir a perda de massa do corpo através da reação entre a carga reativa e parte dos gases liberados, além de reduzir drasticamente o efeito da mudança de densidades. Isto ocorre porque praticamente todos os carbetos e nitretos de metais de transição são menos densos que os próprios metais, promovendo uma compensação de densidades que em conjunto com a redução da perda de massa, reduzem o efeito porosidade residual/retração linear (Greil e Seibold, 1992; Greil, 1995). Na Figura 9 a seguir é mostrado o esquema da técnica AFCOP.



**Figura 9: Esquema da AFCOP (Greil, 1995).**

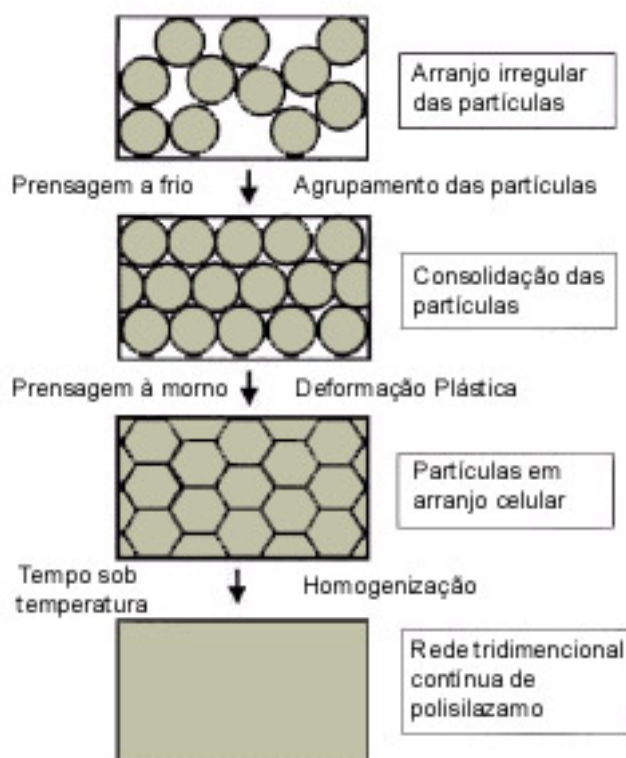
No entanto, as cargas adicionadas podem ser de natureza reativa, que reage com os gases da decomposição e com a fase carbono livre, e de natureza inerte, que homogeneiza a distribuição das partículas de carga reativa, por redução dos efeitos de sedimentação durante o processo de pirólise (Greil, 1995). Esta sedimentação pode provocar uma tensão residual devido a uma reação não homogênea. Outra função da carga inerte é ajustar propriedades como elasticidade, expansão térmica, resistência elétrica, etc. além de oferecer um grau de liberdade adicional na formação das propriedades mecânicas. Na Figura 10 a seguir é mostrada uma relação das variações dimensionais de uma mistura polímero/carga inerte e polímero/carga reativa. Para a mistura polímero/carga inerte, observa-se inicialmente uma dilatação linear, pelo aumento da temperatura e posteriormente uma retração proveniente da degradação do polímero, sendo que a retração linear total depende da temperatura máxima a que a mistura foi submetida. Entretanto, na mistura polímero/carga reativa observa-se que, em uma dada temperatura começa a ocorrer uma compensação desta retração devido a formação de uma fase carbeto, de menor densidade que o próprio metal.



**Figura 10: Efeito das cargas reativa e inerte na variação dimensional do material. (Adaptado de Greil)**

A partir disto, diversos sistemas foram investigados utilizando polissiloxanos como precursores poliméricos agregados com diversos pós como, por exemplo, Al (Michalet *et al* 2001), Nb (Dernovsek *et al*, 2000; Acchar e Wolf, 2001, Acchar *et al*, 2003), Ti (Martin e Muller, 1999), W (Martin *et al*, 1999) Mo (Emy *et al*, 1993) e etc.

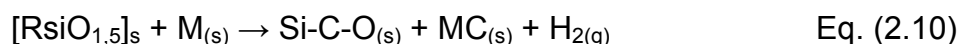
A etapa de conformação da mistura polímero + carga pode ser feita mediante o emprego das mais variadas técnicas de conformação disponíveis: moldagem, extrusão, prensagem, etc. Uma das técnicas de conformação comumente utilizadas baseia-se na aplicação simultânea de pressão e temperatura, que promove a reticulação do polímero, formando corpos verdes de boa resistência e porosidade aberta controlada. (Schiavon *et al*, 2002 a). Esta técnica é conhecida como prensagem a morno (*warm pressing*) e a grande vantagem que ela proporciona é devido ao agrupamento, deformação e consolidação das partículas do polímero formando um corpo verde homogêneo que facilita a formação da rede tridimensional. A Figura 11 a seguir esquematiza o efeito da temperatura no aspecto interno dos corpos conformados por *warm pressing*.



**Figura 11: efeito da temperatura no aspecto interno dos corpos conformados por *warm pressing* (Konetschny *et al*, 1999).**

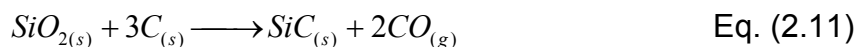
Na pirólise de polímeros com adição de carga reativa, o processo é similar ao que ocorre na pirólise convencional de polímeros e normalmente se utiliza as mesmas atmosferas (Ar e He como inertes e N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e CH<sub>4</sub> como reativas). Dependendo da reatividade da carga, a reação com os compostos da decomposição do polímero pode iniciar-se a 400°C (Greil e Seibold, 1991).

De acordo com a equação 10 a seguir, pode-se observar a provável formação da fase carbeto, resultando em um significativo aumento do rendimento cerâmico.



Onde R pode ser um grupo metil, fenil ou vinil e M é a carga reativa.

Vários estudos encontrados na literatura reportam a cristalização de partículas de SiC a partir da redução carbotérmica, que ocorre a partir de 1400°C, segundo a reação global, descrita na equação x a seguir: (Belot *et al*, 1994; Greil, 1998).



Em temperaturas acima de 1000 °C, são formados radicais silício concomitantemente com radicais carbono, pela quebra das ligações do polímero precursor. Este íons silício podem reagir com o metal formando silicetos de estrutura M<sub>x</sub>Si<sub>x-2</sub>: Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e Nb<sub>3</sub>Si (Dernovsek *et al*, 2000; Acchar e Wolff, 2002), Mo<sub>2</sub>C e MoSi<sub>3</sub> (kaindl *et al*, 1999), e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (Martin e Muller, 1999), W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e WSi<sub>2</sub> (Martin *et al*, 1999), de acordo com as reações propostas por Greil e Seibold, 1992:



Onde, M é a carga reativa.

## **Capítulo 3**

---

---

### *3. Materiais e Métodos*

## 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 - Materiais

#### Polímeros Organometálicos

O oligômero de silicônica, (D<sub>4</sub>Vi) - 1,3,5,7-tetrametil 1,3,5,7-tetrametiltetrasiloxano e o homopolímero (D1107) – Polimetilhidrogeniossiloxano fornecidos pela empresa Dow Corning, foram utilizados na forma fluida.

#### Pós de alumina ( $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e alumínio (Al) em pó

O pó de alumina ( $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> APC-2011 SG) com área superficial de 1,5 m<sup>2</sup>/g e o alumínio em pó foram ambos fornecidos pela Alcoa.

#### Pó de nióbio (Nb)

O pó de nióbio metálico foi obtido pela empresa Aldrich Chem. Co com pureza de 99,8%.

#### In-Ceram Zircônia (ICZ)

O in-Ceram Zircônia, composto por 67% de óxido de alumínio e 33% de óxido de zircônia, foi adquirido pela empresa VITA.

#### Frita LZSA

Vitrocerâmica baseada no sistema LiO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Catalisador

O complexo de platina, dicloro – 1,3 – divinil – 1,1,3,3 – tetrametildisiloxano platina (II), obtido da Dow Corning.

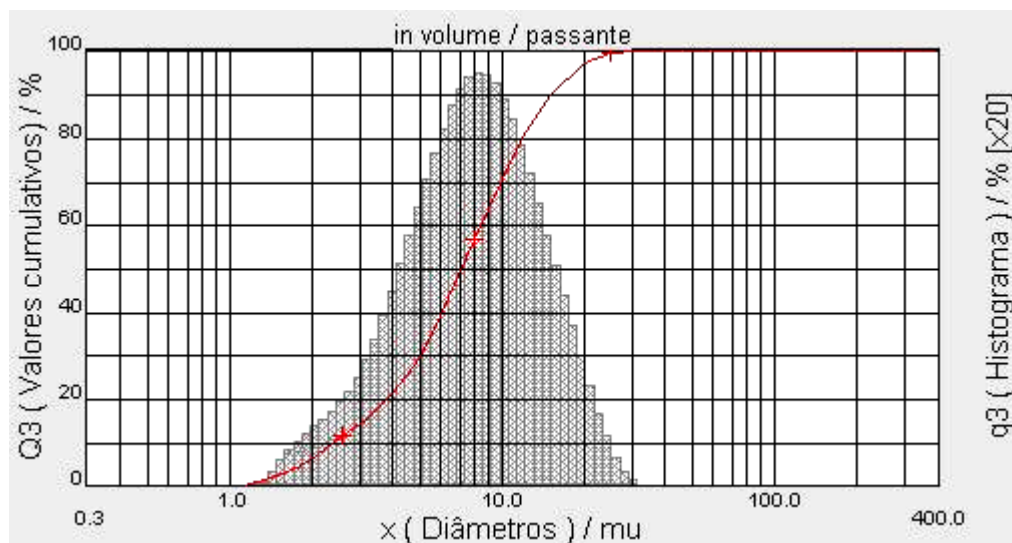




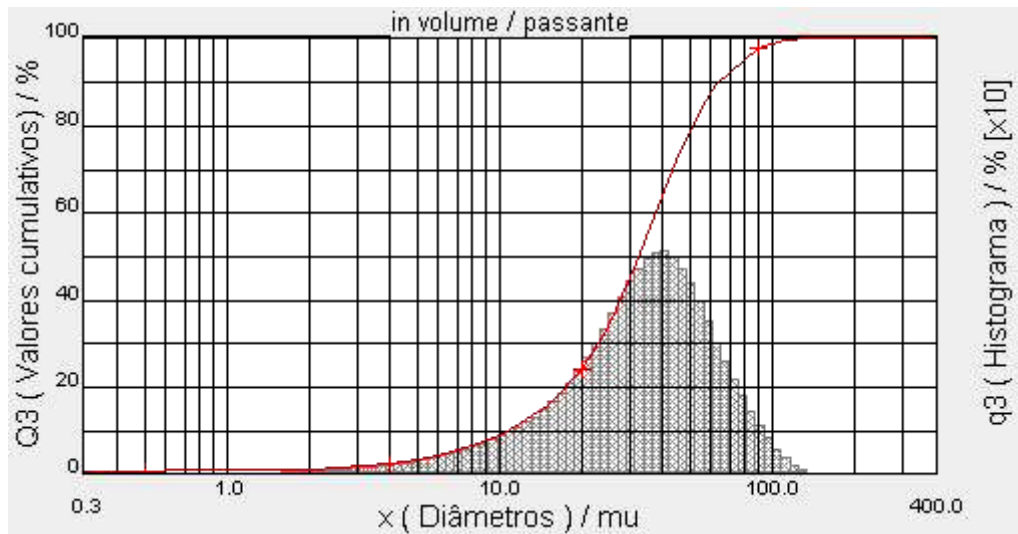
### 3.2.1 – Distribuição Granulométrica

Os pós de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Al e Nb foram submetidos à análise granulométrica em um granulômetro a laser CILAS 920L, com faixa de medição de 0,3 a 400 microns. A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho. As medidas são realizadas em soluções líquidas contendo material particulado em suspensão, sendo a contagem efetuada via microcomputador acoplado com interface serial e os resultados são expressos em curvas de distribuição granulométrica das partículas.

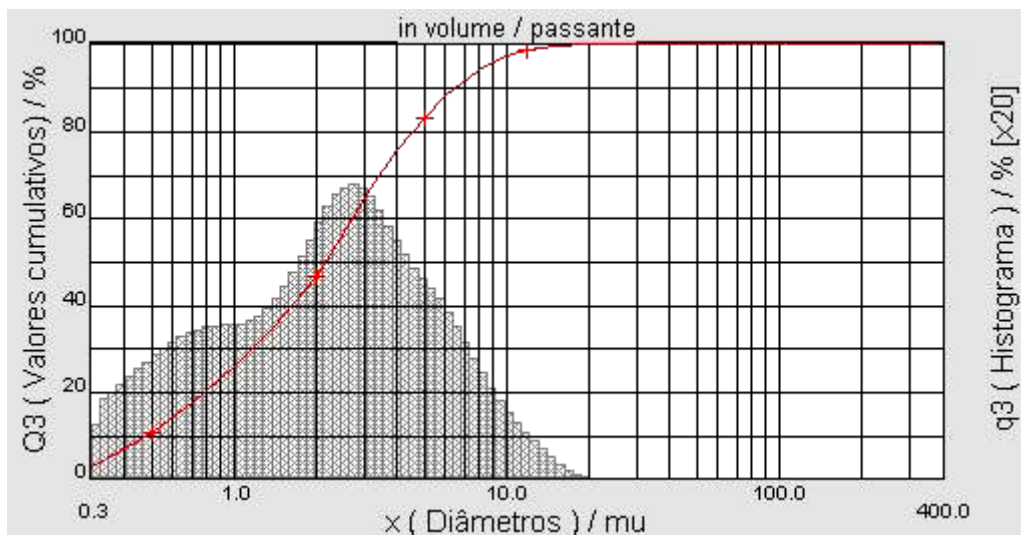
A figura 13 mostra a distribuição granulométrica do pó de alumínio usado para preparar o compósito cerâmico.



**Figura 13: Distribuição Granulométrica do pó de Al determinado por dispersão a laser.**



**Figura 14: Distribuição Granulométrica do pó de Nb determinado por dispersão a laser.**



**Figura 15: Distribuição Granulométrica do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  determinado por dispersão a laser.**

Os pós apresentaram os seguintes valores de diâmetro médio de partícula: Al (8,09  $\mu\text{m}$ ), Nb (35,91 $\mu\text{m}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,93 $\mu\text{m}$ ). Além disso, verifica-se que a distribuição das frequências relativas segue uma tendência unimodal, com exceção do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Isto tende a promover um melhor empacotamento das partículas, contribuindo para o processo de sinterização das fases cerâmicas (Richerson, 1992). Além disso, no processo de pirólise com adição de carga reativa e inerte, a quantidade e a distribuição de tamanho de partículas destas cargas, influencia na obtenção de um equilíbrio entre a retração e a porosidade do produto cerâmico formado (Greil e Seibold, 1992).

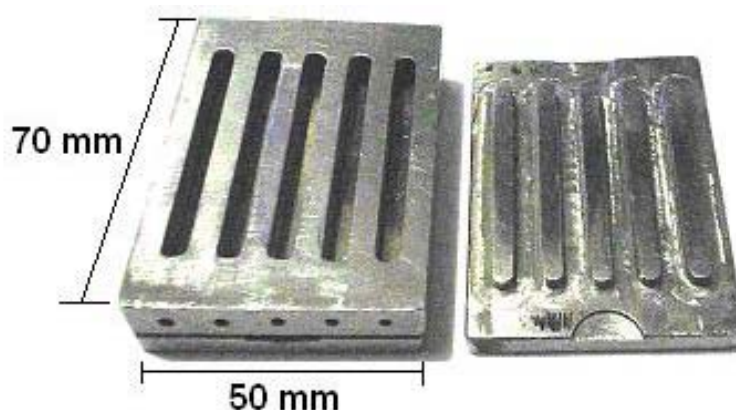
### 3.2.2 - Preparação da composição

A composição das amostras foi determinada baseando-se em resultados anteriormente reportados na literatura [Schiavon *et al*, 2005]. A Tabela 3 mostra a porcentagem em massa dos materiais utilizados. A Figura 16 mostra a matriz de compactação dos corpos de prova produzidos. Ela foi projetada pelo grupo de materiais e possui a vantagem de confecção de cinco amostras simultaneamente.

**Tabela 3: Composição da mistura utilizada**

Material	% em peso	% total em peso.
D <sub>4</sub> Vi	10,1	
D1107	8,9	19
Catalizador	1*	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	
Nb	25	81
Al	36	

\* O catalisador foi utilizado em uma quantidade de 1% do peso total de polímero.



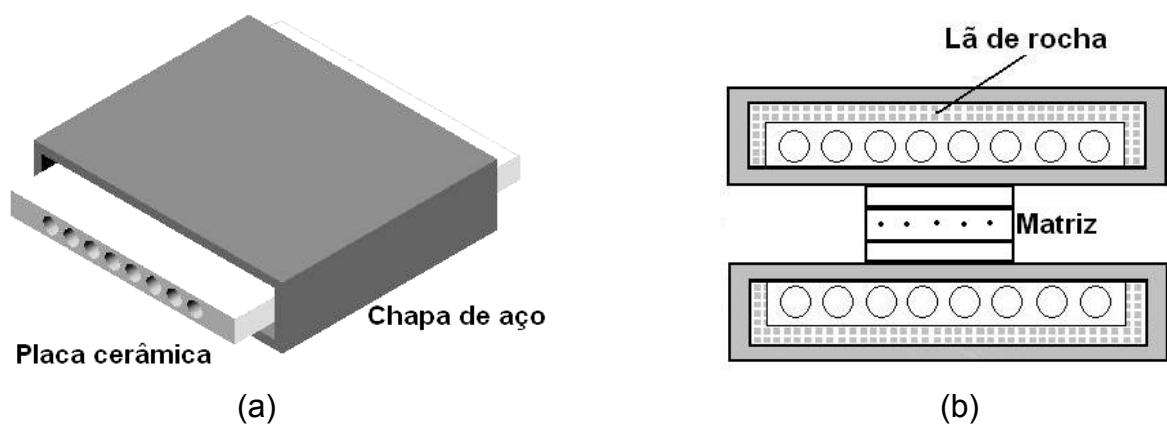
**Figura 16: Matriz de compactação usada para compactar a mistura do compósito cerâmico reforçado com carbetos refratários.**

Com a composição definida, foram pesados em um béquer de vidro, os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Nb e Al e homogeneizados manualmente com o auxílio de um bastão de vidro. O oligômero D4Vi e o homopolímero D1107 foram inseridos em um béquer de teflon juntamente com o catalisador e homogeneizados com um agitador magnético por um intervalo de 1 hora. Esse tempo é suficiente para homogeneizar a mistura e produzir uma viscosidade suficiente para ser vertida no béquer de vidro contendo os pós e então misturados manualmente por aproximadamente 30 minutos. A mistura é inserida na matriz de compactação assim que sua viscosidade atinge a consistência de uma pasta, com o auxílio de uma espátula de aço inox. Para facilitar a extração das amostras após a compactação, um desmoldante da arotec em forma de spray foi aplicado na matriz.

### **3.2.3 - Compactação à morno (*warm pressing*)**

Para a compactação das amostras à temperatura de aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  sob uma pressão de 40MPa, foi necessário o desenvolvimento de um equipamento, capaz de fornecer calor durante o processo de compactação, pois não havia equipamento com as especificações necessárias no mercado. Este foi construído durante a execução deste trabalho e pode ser visualizado na Figura 17. Para a sua construção, utilizou-se de chapas de aço 1020 de 6mm de espessura para a sustentação mecânica, 2 placas cerâmicas com furos longitudinais, resistência Ni-Cr

(resistividade elétrica,  $\rho = 1100 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$  e potência específica de  $1,3 \times 10^{-6} W/cm^2$ ) em forma de espiral, de modo a se obter o maior comprimento possível interno aos furos longitudinais das placas cerâmicas, e conseqüentemente, dissipar potência suficiente para elevar a temperatura e transmiti-la por condução, a matriz. Para isolamento das áreas externas e sem contato com a matriz, foi utilizada lã de rocha na área interna do equipamento que, por sua vez, foi revestido com folhas de alumínio de 1mm de espessura. As Figuras 17 a e 17 b ilustram a estrutura interna do dispositivo confeccionado.



**Figura 17: (a) vista isométrica da estrutura interna do dispositivo confeccionado e (b) sua vista frontal com o detalhe da matriz de compactação.**

As resistências Ni-Cr foram colocadas nos furos longitudinais das placas cerâmicas e conectadas em série. Para o controle da temperatura utilizou-se de um controlador (PID) NOVUS N 2000 com variável de entrada (temperatura) medida a partir de um termopar tipo K (cromel-alumel). Para se constatar gradiente térmico entre a região superior, inferior e central da matriz utilizou-se de 3 termopares calibrados e localizados respectivamente nestas regiões e a partir das medições, observou-se um gradiente de temperatura inferior a  $3^{\circ}C$ . A temperatura máxima medida foi de  $300^{\circ}C$ , mais do que suficiente para a de  $80^{\circ}C$  desejada. Este equipamento foi acoplado a uma prensa hidráulica disponível no laboratório, conforme mostrado nas Figuras 18 e 19.



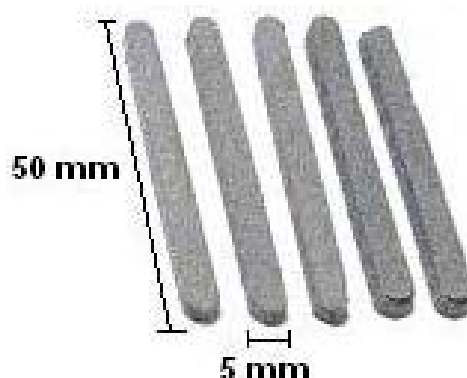
**Figura 18: Dispositivo confeccionado para prensagem a morno (*Warm Pressing*). Controle automático (PID)**



**Figura 19: Detalhe do processo de compactação com a matriz.**

Amostras compactadas são mostradas na Figura 20. Elas apresentam um bom acabamento superficial e boa resistência a verde. Após esta etapa, selecionaram-se amostras para a caracterização térmica por meio de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG). Para isso foi necessário que a mesma se apresentasse na forma de pó. Duas amostras foram então quebradas e reduzidas a

pó com o auxílio de um almofariz de aço inox. As amostras restantes foram conduzidas ao processo de pirólise.



**Figura 20: Amostras a verde do composto cerâmico obtidas após a compactação a morno.**

### 3.2.4 - Análises Térmicas

#### 3.2.4.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica, o material a ser estudado é aquecido de forma controlada e sua massa é monitorada a partir de uma termobalança. Deste modo, é possível determinar o ganho ou perda de massa de um material em função da temperatura ou de um intervalo de tempo (Smallman e Bishop, 1999). Esta análise é de extrema importância para se avaliar o rendimento cerâmico do composto formado após a pirólise e auxiliar no entendimento do processo de degradação e mineralização do polímero.

A análise termogravimétrica foi efetuada em um analisador TGA1H (Shimadzu) até 1200°C em atmosfera de hélio com uma taxa de aquecimento de 5°C/min

#### 3.2.4.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial é uma técnica que revela as mudanças que ocorrem durante o aquecimento de uma amostra a partir da liberação ou absorção de energia. Neste processo, a amostra do material a ser estudado e



uma amostra de um material química e termicamente inerte (material de referência) são aquecidos a uma determinada taxa e a partir da diferença de temperatura entre eles, pode-se determinar a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) que ocorre na amostra em função de um aquecimento ou resfriamento controlado, associando-se desta forma a prováveis reações que estejam ocorrendo na amostra estudada (Smallman e Bishop, 1999).

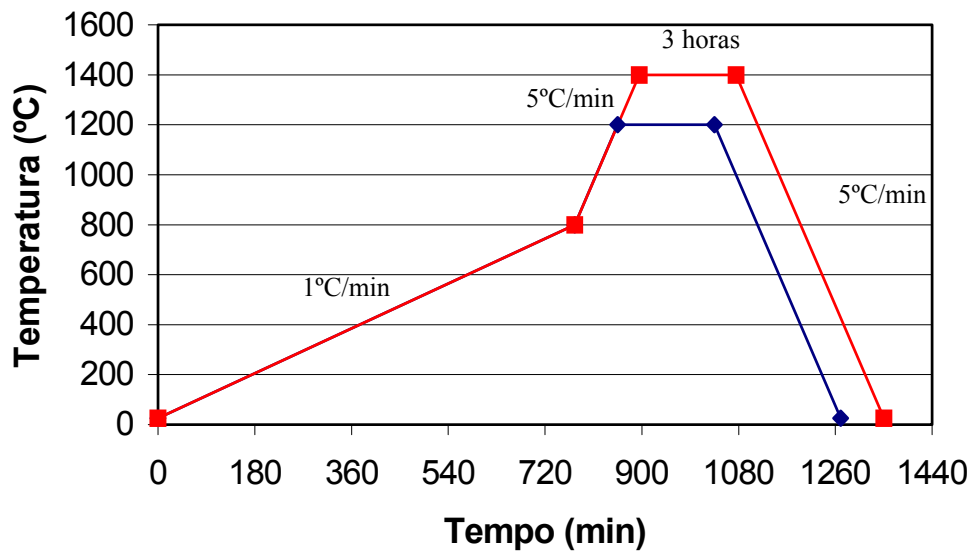
A análise de DTA foi realizada em um analisador térmico diferencial DTA50 da Shimadzu. As análises foram realizadas até a temperatura de 1200°C em atmosfera de hélio com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

### 3.2.5 - Pirólise

A pirólise dos compósitos foi realizada em forno resistivo tubular MAITEC FTE-1600/H (Figura 21), sob atmosfera de argônio com fluxo de 100 cm<sup>3</sup>/min a 1200 e 1400 °C. Na Figura 22 é mostrada a evolução da temperatura em função do tempo do processo de pirólise para as duas temperaturas utilizadas.

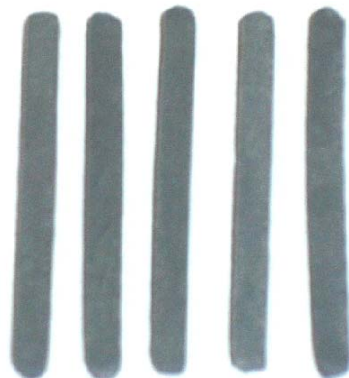


**Figura 21: Forno tubular MAITEC FTE-1600/H utilizado para a pirólise das amostras compactadas dos pós do compósito cerâmico.**



**Figura 22: Evolução da temperatura em função do tempo de sinterização a 1200 e a 1400°C.**

De acordo com a Figura 22, até a temperatura de 800°C utilizou-se uma taxa de aquecimento de 1°C/min para evitar trincas provenientes da rápida liberação dos gases. A partir desta temperatura, a taxa foi elevada para 5°C/min seguida de uma isoterma de 3 horas para ambas as temperaturas. O resfriamento até a temperatura ambiente também foi controlado à taxa de 5°C/min. Após a etapa de pirólise, os corpos apresentaram boas características superficiais e manteve a forma dimensional (Figura 23).



**Figura 23: Amostras dos compósitos cerâmicos reforçados com carbeto refratário consolidadas por pirólise em atmosfera de argônio.**

### 3.2.6 - Infiltração

O procedimento utilizado para reduzir a porosidade das amostras dos compósitos cerâmicos após a pirólise, consistiu em depositar uma camada de material na superfície das amostras e que, ao ser aquecido, fundisse e penetrasse no interior da mesma, preenchendo os poros do compósito trazendo, desta forma, melhorias nas suas propriedades mecânicas. Para as amostras pirolisadas à 1200°C, utilizou-se o In-Ceram zirconia (ICZ), enquanto que, para as amostras pirolisadas à 1400°C utilizou-se o material vitrocerâmico LZSA. Este procedimento consistiu em misturar os respectivos pós com uma quantidade de água suficiente para formar uma pasta e, com o auxílio de um pincel, depositar uma camada de aproximadamente 2 mm de espessura em toda a superfície das amostras. Posteriormente, os compósitos pirolisados a 1200°C misturados com o ICZ foram submetidos à um novo ciclo de aquecimento, que foi conduzido em atmosfera de argônio à taxa de 5°C/min até a temperatura de 1150°C, seguido por uma isoterma de 30 minutos e, finalmente, resfriamento a temperatura ambiente a taxa de 5°C/min. Os compósitos pirolisados a 1400°C misturados com o LZSA também foram submetidos ao mesmo ciclo de aquecimento, porém, na temperatura máxima de 1250°C. Neste procedimento foram utilizados 5 amostras em cada temperatura e observou-se uma certa penetração do material na amostra após o aquecimento; o excesso foi retirado com o auxílio de uma lixa 600.

### 3.2.7 - Densidade e Porosidade

As medidas de densidade e de porosidade aparente das amostras dos compósitos foram efetuadas usando o princípio de Arquimedes. Esta técnica consiste em se medir a massa dos corpos de prova secos ( $M_s$ ), a massa dos corpos saturados com água destilada ( $M_u$ ) e à massa dos corpos imersos em água destilada ( $M_i$ ). Para a execução deste ensaio foi necessária a utilização de uma balança de precisão e um aparato apoiado na mesma, de modo que permitisse realizar todas as medições relativas a amostra. A Densidade aparente é medida em  $\text{g/cm}^3$ , enquanto que a porosidade aparente é medida em porcentagem. O cálculo utilizado para a quantificação dessas grandezas pode ser visualizado nas equações 3.1 e 3.2.

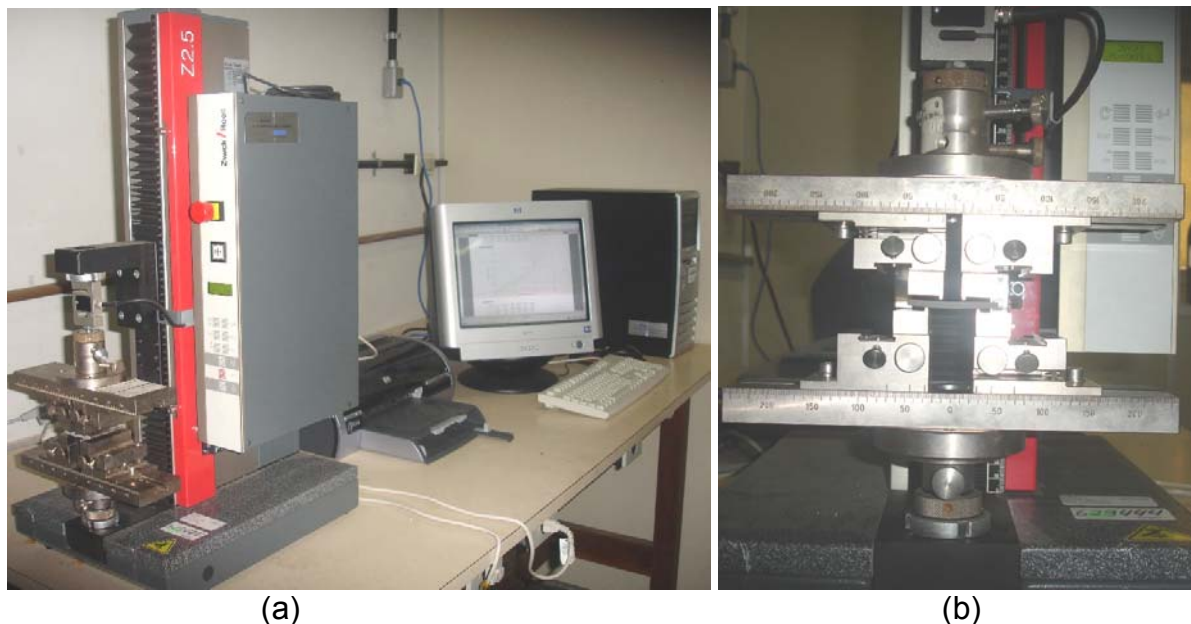
$$\text{Densidade aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (3.1)$$

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Neste ensaio foram utilizadas dez amostras pirolisadas a 1200 e a 1400°C e cinco amostras infiltradas com o ICZ e o LZSA.

### 3.2.8 - Resistência mecânica

A resistência mecânica ou tensão de ruptura à flexão (TRF) refere-se à resistência mecânica por flexão simples em três pontos ou quatro pontos. É uma técnica bastante utilizada na caracterização de materiais cerâmicos e compósitos de matriz cerâmica. Os ensaios de TRF neste estudo foram realizados nas amostras por meio de um equipamento modelo Zwick/Roel Z2.5 (Figura 24a e 24b), acoplado a um computador. Os valores foram determinados pelo método de flexão em quatro pontos nas amostras pirolisadas a 1200°, 1400°C e infiltradas. Foram utilizadas 10 amostras pirolisadas em cada temperatura e 5 amostras infiltradas com LZSA e ICZ. O ensaio foi realizado com base na norma ASTM C1161-94 com velocidade de aplicação da carga de 0,5 mm/min.



**Figura 24: (a) –Máquina Zwick/Roel Z2.5 para ensaios mecânicos utilizada no presente trabalho. (b) – Detalhe do dispositivo na realização de ensaio de flexão em 4 pontos.**

### 3.2.9 - Difratomia de raios-X

A utilização da técnica de difração de raios-x é de grande importância na caracterização de sólidos cristalinos e foi utilizada com o intuito de se verificar as fases cristalinas formadas após a pirólise. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios-x, sobre a amostra, segundo um ângulo  $\theta$ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura cristalina, localizados nos planos cristalográficos  $d_{h k l}$ , devem satisfazer a Lei de Bragg, de acordo com a equação 3.3:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.3)$$

onde:

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente;

$d$  = distância interplanar;

$\theta$  = ângulo de incidência do feixe.

Para as análises, utilizou-se o difratômetro de raios-X modelo XRD – 6000 da Shimadzu nas seguintes condições: radiação cobre  $K\alpha$ , no intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .

### **3.2.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV é um equipamento extremamente útil na caracterização de materiais, que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Nesta análise, um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE - imagem de elétrons retroespalhados, ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elemental de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente. No presente trabalho foram realizados MEV nas superfícies de fratura dos compósitos após o ensaio de flexão e mapeamento dos elementos existentes para observar tanto a homogeneidade das fases formadas quanto a eficácia da técnica de infiltração.

## **Capítulo 4**

---

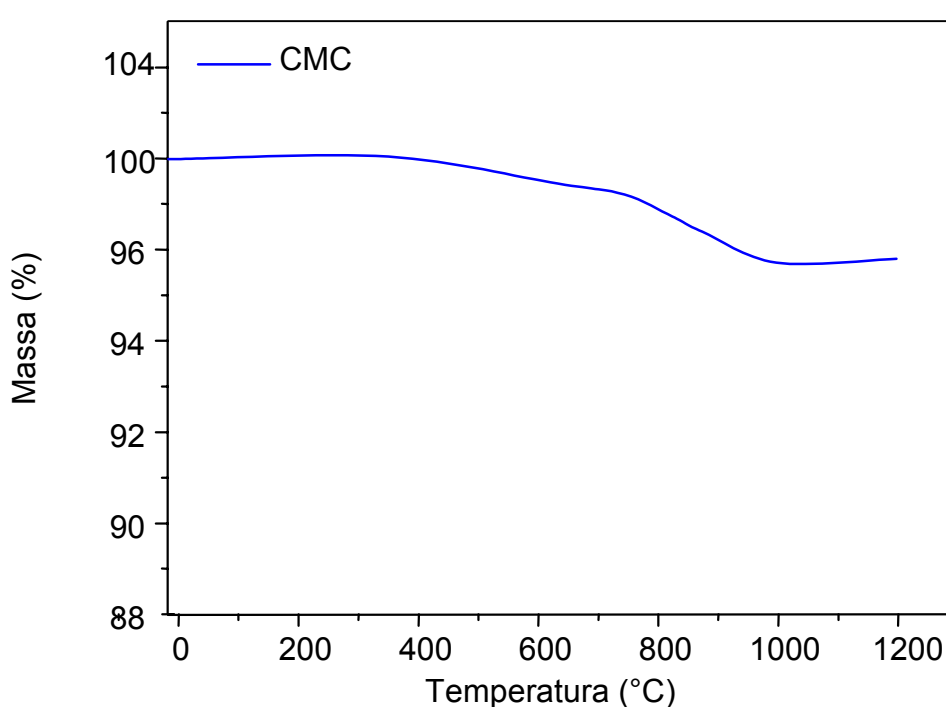
### *4. Resultados e Discussão*

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Análises Térmicas (TGA e DTA)

#### 4.1.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva obtida a partir da análise termogravimétrica pode ser visualizada na Figura 25:



**Figura 25: Análise termogravimétrica da composição estudada (CMC) (He, 5°C/min).**

A análise da curva permite identificar duas etapas de perda de massa. A primeira, que se inicia em aproximadamente 440°C e se estende até 690°C, sugere um alto grau de reticulação do polímero e pode estar correlacionada a liberação de orgânicos voláteis como o CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, além de prováveis perdas de siloxanos cíclicos. Nesta fase também pode ter se iniciado o processo de mineralização do polímero. A segunda etapa, entre 690 e 930°C, está associada à continuidade do processo de mineralização, ocorrendo a quebra de ligações Si-C, C-H, C-C e Si-CH<sub>3</sub>, e gerando radicais ≡Si• e ≡C• que



devem reagir com a carga reativa adicionada. Nesta etapa ocorre reações de redistribuição entre os sítios de Si, gerando o oxicarbeto de silício ( $\text{SiC}_x\text{O}_y$ ). Estas reações estão descritas nas equações 2 a 5 do capítulo 2.

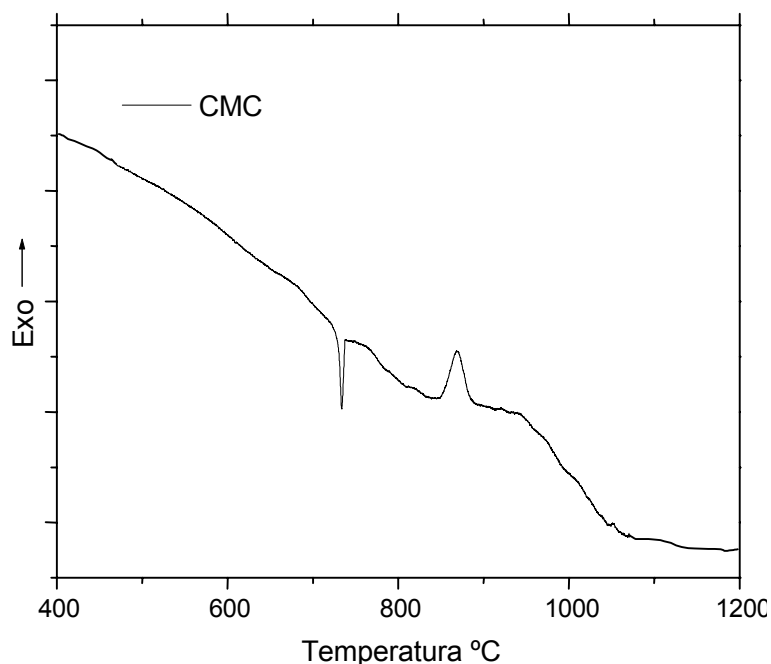
A partir desta curva pode-se ainda, quantificar o rendimento cerâmico, que é descrito como a razão entre a massa final após a conversão polímero+carga/cerâmica ( $m(\text{C})$ ) e a massa inicial da mistura ( $m(\text{P})$ ), como mostrado na equação 4.1. O  $m(\text{G})$  corresponde a massa de voláteis que são oriundos do processo de degradação do polímero. (Greil, 1995; Schiavon *et al*, 2000)

$$\alpha = \frac{m(\text{C})}{m(\text{P})} = 1 - \frac{m(\text{G})}{m(\text{P})} \quad (4.1)$$

De acordo com o gráfico da Figura 25, observa-se um rendimento cerâmico de aproximadamente 95%. Experiências anteriores mostraram um rendimento de 86% quando a composição possuía apenas uma mistura de D4Vi e PMHS (Schiavon *et al*, 2005). Este valor, portanto, é considerado satisfatório, uma vez que resulta da formação de uma estrutura policíclica no material. Isto impede a ocorrência de rearranjos inter ou intracadeias e reduzem a formação de voláteis, evitando, desta forma, uma perda de massa mais acentuada (Redondo *et al*, 2001). Além das reações entre a carga reativa e os produtos da degradação do polímero precursor cerâmico.

#### 4.1.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Figura 26 mostra a curva da análise térmica diferencial do compósito cerâmico de composição CMC.

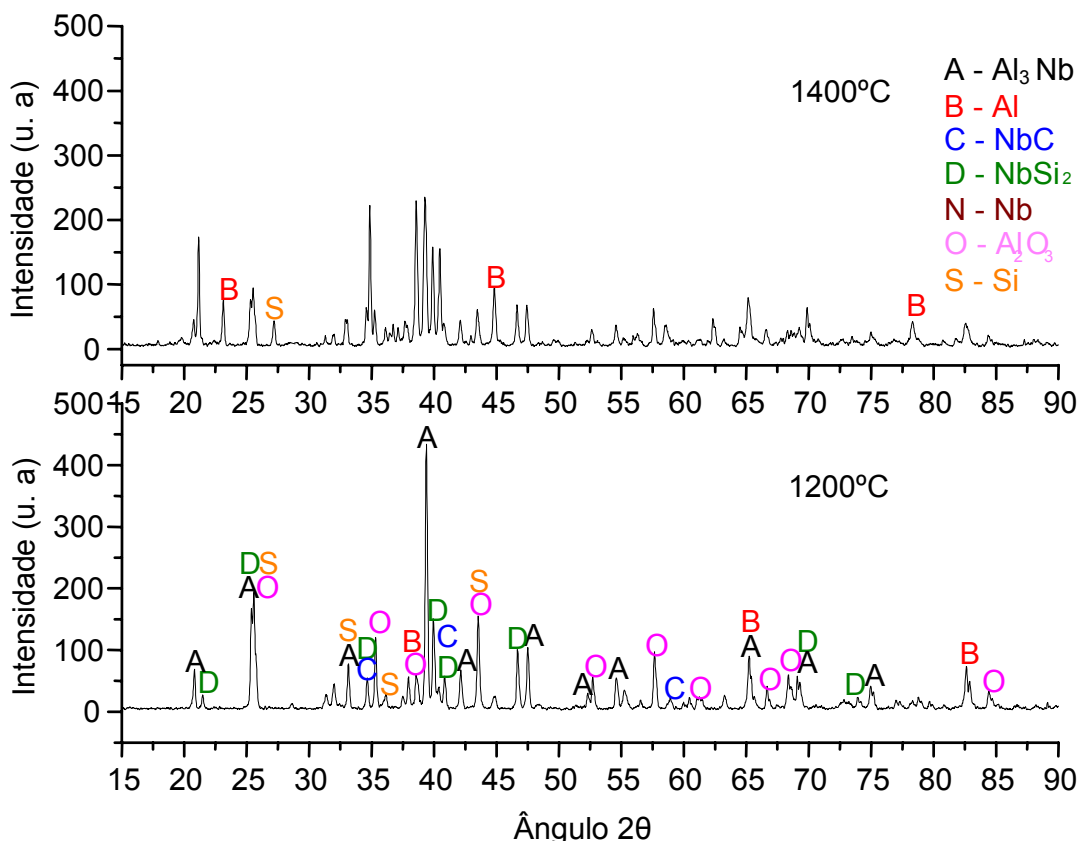


**Figura 26: Análise térmica diferencial da composição estudada (CMC) (He, 5°C/min).**

Na análise desta curva deve-se levar em conta que os eventos de perda ou ganho de massa que ocorrem, são concomitantes com variações na entalpia da amostra analisada. Inicialmente é observado um declínio da curva no sentido endotérmico, que coincide aproximadamente com a região antes do início da primeira perda acentuada de massa, que deve estar relacionado a volatilização dos segmentos de siloxanos cíclicos que ficaram retidos na estrutura. Na região após o início da perda de massa, aproximadamente em 710°C, ocorre um pico endotérmico que está provavelmente ligado à fusão do alumínio presente na composição. A quebra das ligações C-H; C-C e Si-C e Si-CH<sub>3</sub> bem como o processo de mineralização do polímero, podem ser responsáveis pela tendência endotérmica da curva. O pico exotérmico situado ainda na região próxima à temperatura de 880°C pode estar associado a reações entre as cargas reativas e os produtos da decomposição do polímero precursor, bem como as reações de reorganização dos sítios de Si.

## 4.2 - Difractometria de raios-X

Nos difratogramas mostrados na Figura 27, que correspondem às amostras pirolisadas a 1200°C e 1400°C, observa-se a formação das fases cristalinas  $\text{Al}_3\text{Nb}$ , com grande intensidade,  $\text{NbC}$  e  $\text{NbSi}_2$ . Estas fases foram formadas pelas reações entre as cargas reativas, e entre as cargas reativas e os produtos da decomposição do polímero precursor de acordo com as equações 2.10 a 2.14 descritas anteriormente no capítulo 2 e na equação 4.2 a seguir (Pretórios *et al*, 1991):



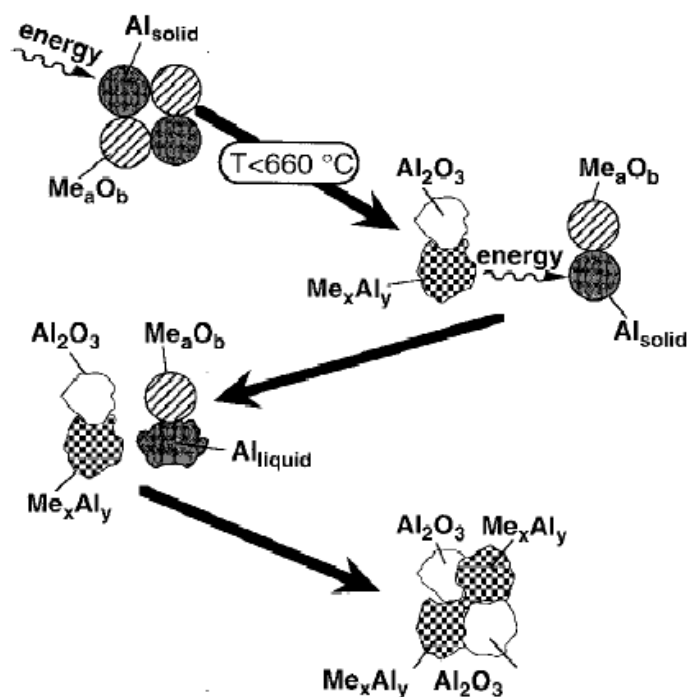
**Figura 27: Difractograma de raios -x dos compostos cerâmicos pirolisados a 1200 e 1400°C.**

Picos de difração das fases  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também são detectados. O Alumínio remanescente se justifica pelo fato de o mesmo não ter reagido totalmente, tanto com o nióbio, ao formar a fase  $\text{Al}_3\text{Nb}$ , como também com a rede do polissiloxano. Trabalhos publicados na literatura mostraram a presença de  $\text{Si}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em uma mistura composta por  $\text{Al}$ ,  $\text{Nb}$  e polissiloxano pirolisado a 1200°C, isto sugere a

ocorrência de reações de oxi-redução entre o Al e a rede do polissiloxano (Schiavon *et al*, 2005). No presente trabalho, embora o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  esteja inicialmente presente na composição, foi observado picos de silício (Si), o que não exclui a possibilidade da ocorrência destas reações citadas.

Comparando os difratogramas da Figura 27 (1200 e 1400°C), observa-se um aumento da intensidade dos picos referentes a fase  $\text{NbSi}_2$ , e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e uma diminuição da intensidade dos picos da fase  $\text{Al}_3\text{Nb}$ , sugerindo que a temperatura mais elevada, de 1400°C, favoreceu a reação do Nb com o Si ou com o C, em detrimento do Al. Este fato é substancialmente reforçado pelo aumento da intensidade dos picos referentes a presença do Al puro e da fase cristalina NbC, no difratograma da amostra pirolisada a 1400°C. É importante ressaltar que nesta temperatura as amostras apresentaram um excesso de Al na sua superfície inferior e na placa de alumina utilizada como suporte, indicando que parte da fase líquida deste composto migrou por efeito da gravidade e que a concentração em peso utilizada de alumínio foi excessiva.

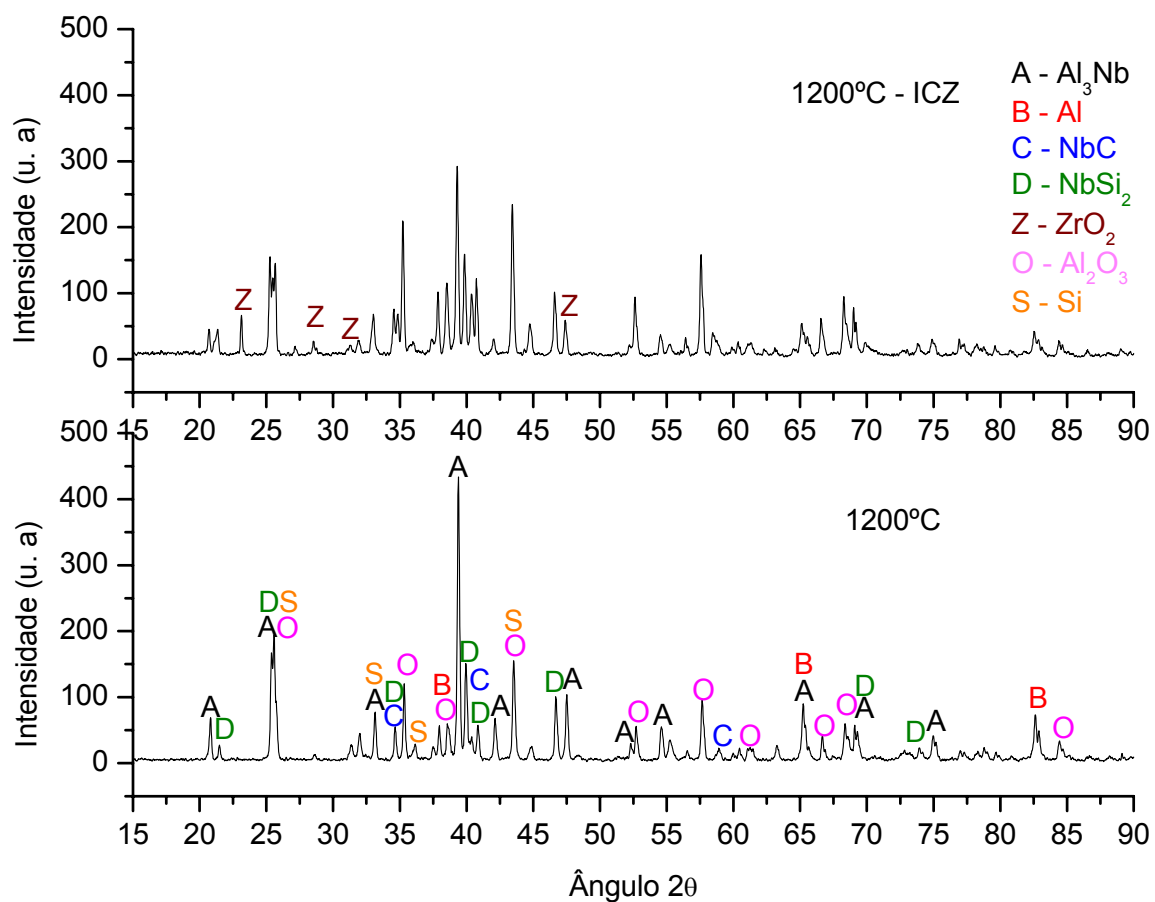
Ainda nos difratogramas da Figura 27 a presença de óxidos de Nb não foi detectada por DRX. Este fato sugere a eficiência do Al na prevenção da formação destes óxidos, uma vez que, à alta temperatura o mesmo reagiria com o oxigênio presente, com o Nb ou até mesmo com a fase óxida formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_3\text{Nb}$  de acordo com esquema da Figura 28:



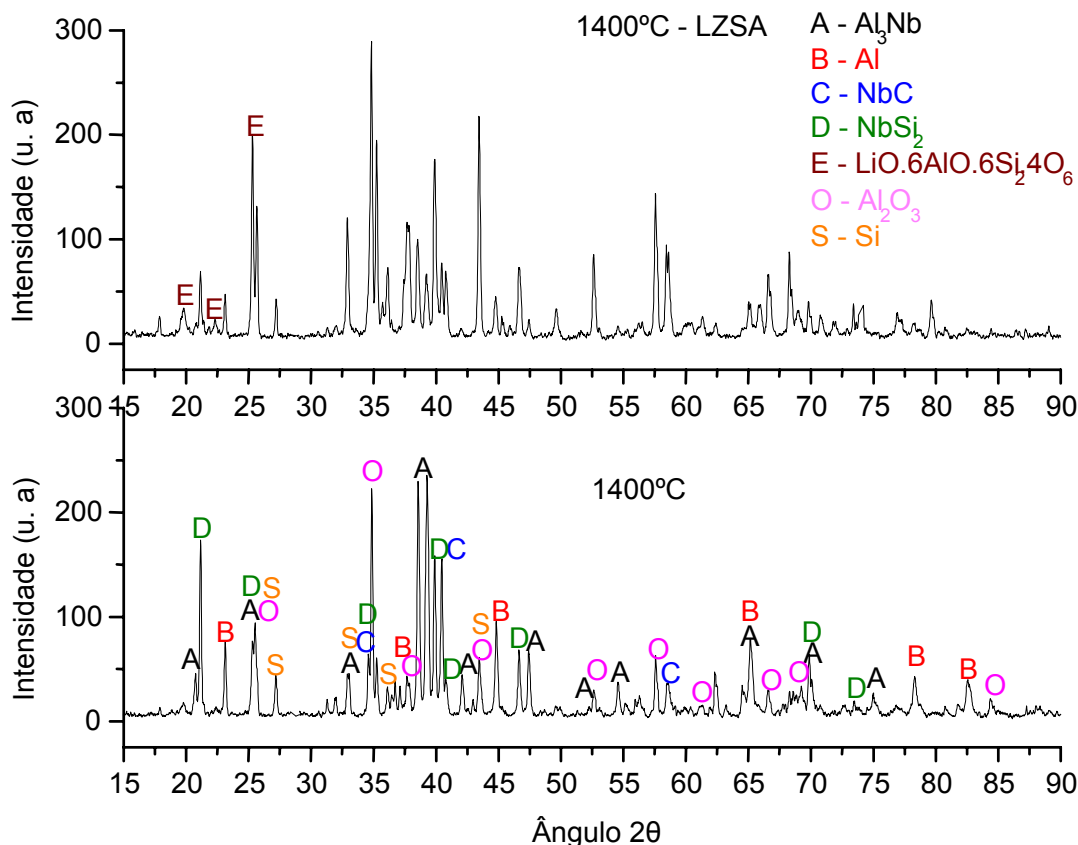
**Figura 28:** Diagrama esquemático da formação de compósitos alumina-aluminatos (Garcia *et al*, 1997).

Os resultados obtidos nesta análise estiveram em concordância com os observados por Schiavon, no qual utilizou-se da mistura de polissiloxanos (D4Vi e PMHS), Al, Nb e  $Al_2O_3$  em composições semelhantes a deste trabalho, porém, comparando com outros trabalhos em que se utilizou polímeros pré-cerâmicos e Nb como carga reativa, não houve a formação de óxidos de nióbio como dito anteriormente (Dernovsek *et al*, 2000; Acchar e Wolf, 2001).

Nas Figuras 29 e 30 a seguir, são mostrados os difratogramas de raios-x dos compósitos pirolisados sem e com infiltração com ICZ e pirolisados a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e dos compósitos sem e com infiltração com LZSA e pirolisados a  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.



**Figura 29: Difratoograma de raios  $x$  dos compostos cerâmicos com e sem infiltração com o ICZ pirolisados a 1200°C.**



**Figura 30: Difratograma de raios  $x$  dos compósitos com e sem infiltração com LZSA pirolisados a 1400°C.**

Comparando os difratogramas dos compósitos da Figura 29, observa-se um aumento da intensidade dos picos referentes a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e um aparecimento de uma nova fase cristalina,  $\text{ZrO}_2$ . De acordo com o fabricante do produto, o ICZ é composto de 67% de óxido de alumínio e 33% de óxido de zircônia, portanto era de se esperar um aumento da intensidade dos picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , justificando também a ocorrência da fase  $\text{ZrO}_2$ . Nos difratogramas dos compósitos da Figura 30, também se observa um aumento da intensidade de determinados picos do compósito infiltrado com a vitrocerâmica LZSA. Estes picos coincidem com os de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  já identificados. Segundo a literatura, as fases cristalinas que poderiam ser encontradas seriam as fases espodumênio ( $\text{Li}_0.6\text{Al}_0.6\text{Si}_2.4\text{O}_6$ ),  $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  (Montedo 2005). Estas fases cristalinas são obtidas mediante determinados tratamentos térmicos, estes consistem em temperaturas de sinterização relativamente baixas, que variam de 650 a 900°C. Portanto, apenas a fase espodumênio foi identificada neste difratograma. As demais fases cristalinas podem

ter se formado, mas apresentaram intensidades dos picos muito pequenas que podem ter se sobreposto aos picos já existentes no material sem a infiltração.

### 4.3 - Densidade e porosidade

Na Tabela 4 são encontrados os resultados dos ensaios de porosidade e densidade aparente dos compósitos obtidos após a pirólise e infiltrados com vitrocerâmica LZSA e o In-Ceram Zircônia.

**Tabela 4: Densidade e porosidade aparente dos compósitos cerâmicos pirolisados e infiltrados.**

Amostras	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão	Porosidade Aparente (%)	Desvio Padrão
CMC 1200°C	2,22	0,0412	32,85	0,7125
CMC 1200°C Infiltrado	2,23	0,0382	28,76	0,5236
CMC 1400°C	2,20	0,0354	30,66	0,8137
CMC 1400°C Infiltrado	2,25	0,0235	15,67	0,9325

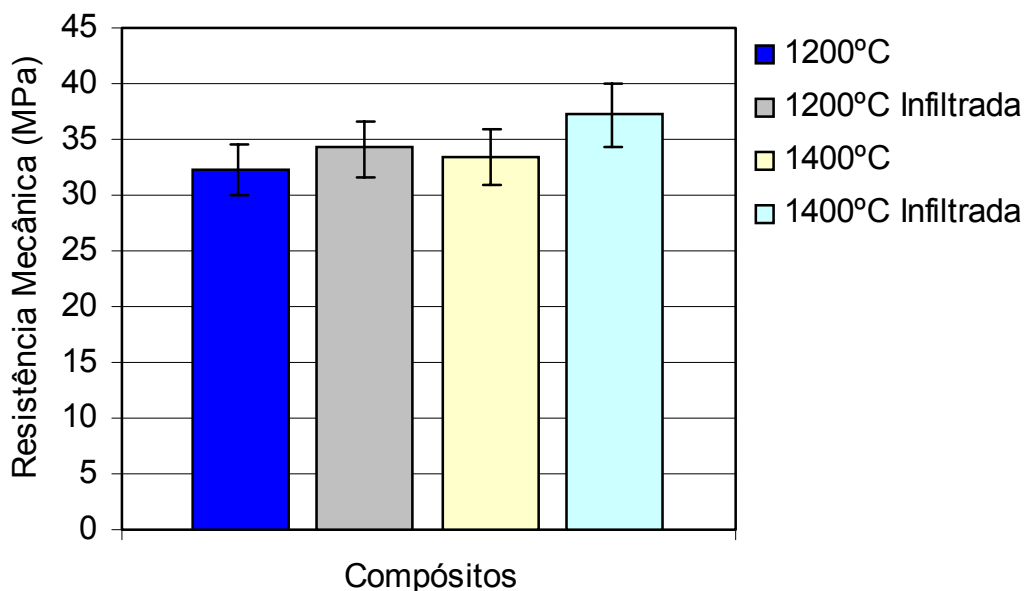
De acordo com a Tabela 4 pode-se observar que as amostras apresentaram valores de porosidade na faixa de 15 a 32% aproximadamente. Os compósitos pirolisados a 1400°C e sem infiltração tiveram uma redução da sua porosidade, porém uma redução da densidade, em relação aos pirolisados a 1200°C. Isto se deve ao fato de a porosidade medida por esta técnica, avaliar apenas os poros comunicantes com a superfície (porosidade aparente), portanto, espera-se que os compósitos pirolisados a 1400°C obtenham em seu interior, uma maior quantidade de poros fechados. Um fato bastante relevante já comentado nas discussões de difratometrias de raios-x e que pode explicar a medição desses valores é a existência de pontos de alumínio metálico na superfície inferior e na placa cerâmica que serviu como porta amostras. Desta forma, embora tenha ocorrido uma melhor densificação do compósito e formação das fases provenientes da reação da carga reativa com os produtos da decomposição da rede do polissiloxano, formaram-se alguns vazios deixados pela quantidade remanescente de alumínio (Al) que fundiu e migrou por efeito da gravidade.



Observa-se também que, os compósitos infiltrados com o ICZ obtiveram uma diminuição da porosidade, e aumento da densidade, uma vez que, a infiltração pode ter sido eficiente apenas na região um pouco abaixo da superfície, não conseguindo se infiltrar em todo o volume do material, o que será melhor observado na microscopia eletrônica de varredura. O compósito pirolisado a 1400°C e infiltrado com a vitrocerâmica LZSA, obteve uma diminuição mais significativa da porosidade, uma vez que a mesma formou uma camada vítrea na superfície da amostra, proporcionando assim, uma sensível impermeabilização. Estes resultados obtidos são pioneiros não havendo, desta forma, trabalhos reportando esta possibilidade de melhora nas propriedades destes compósitos mediante a infiltração dos materiais utilizados. Estudos posteriores estão sendo desenvolvidos no sentido de se aumentar o número de ciclos de infiltração e obter uma diminuição mais significativa da porosidade.

#### 4.4 - Resistência Mecânica

A Figura 31 mostra os resultados de resistência mecânica dos corpos de prova dos compósitos cerâmicos com e sem infiltração com ICZ ou LZSA.

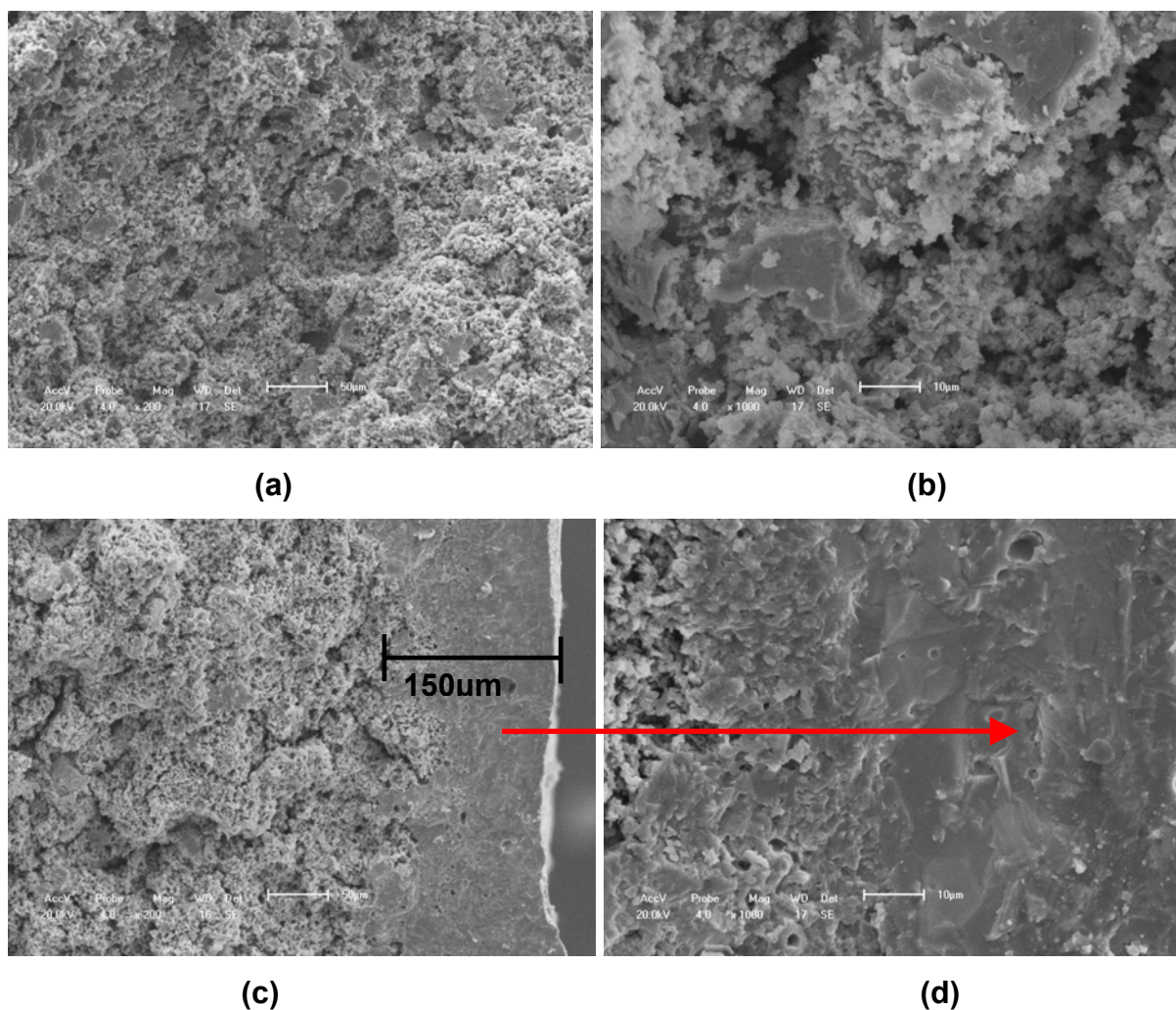


**Figura 31: Resistência mecânica dos compósitos cerâmicos com e sem infiltração.**

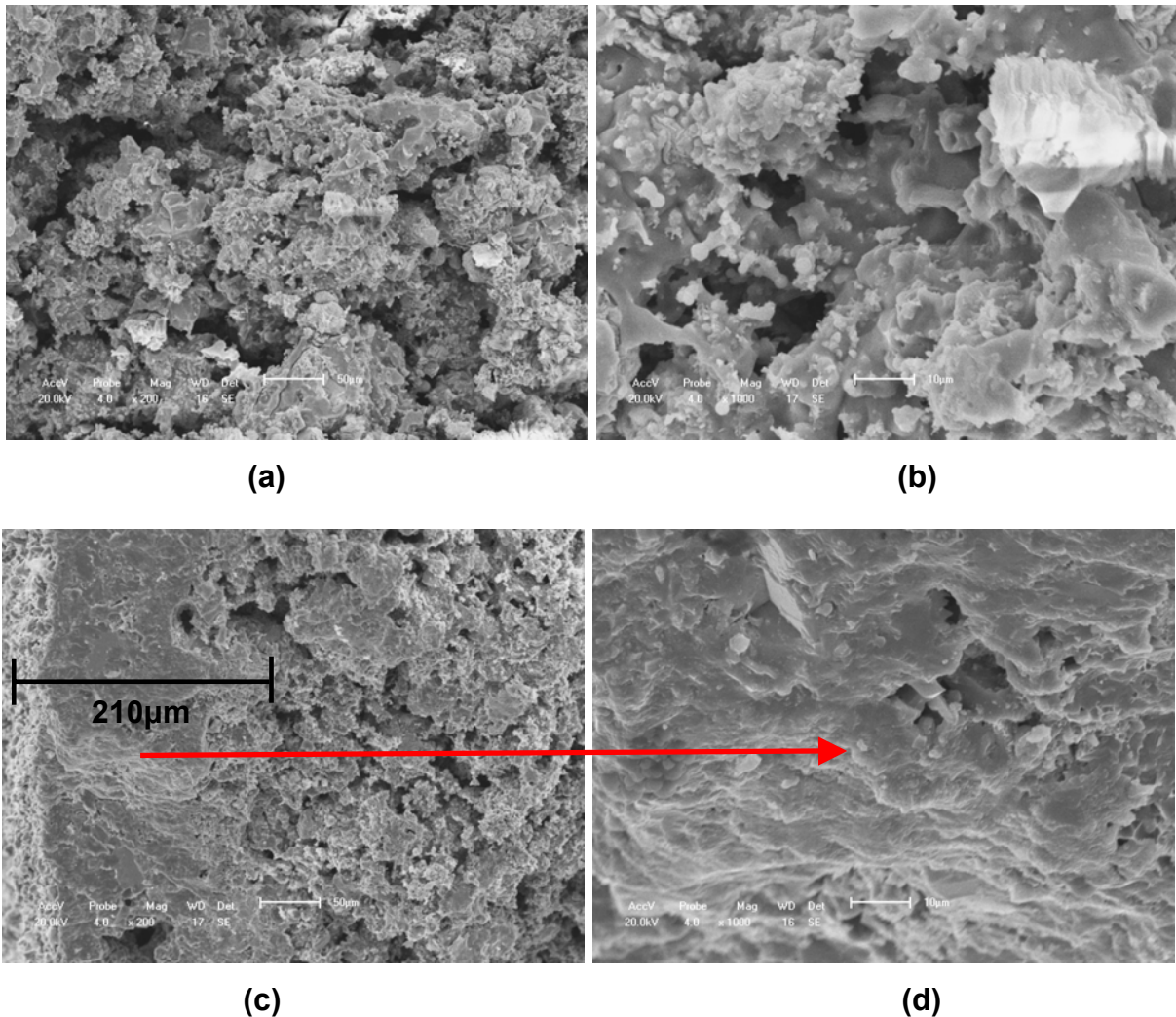
A resistência mecânica das amostras dos compósitos cerâmicos estão situados na faixa de 32 a 37,5 aproximadamente, conforme visto na figura 31. Estes resultados estão em concordância com os de porosidade e densidade mencionados anteriormente. Porém, observou-se que a infiltração favoreceu um pequeno aumento da resistência mecânica pela diminuição da porosidade dos mesmos. Este aumento não foi tão significativo, uma vez que, após o processo de infiltração, houve um preenchimento apenas dos poros mais próximos da superfície, o que será comprovado com a microscopia eletrônica de varredura. No processo de degradação e mineralização do polímero é comum surgir trincas internas no material, devido a evolução dos voláteis, contribuindo para uma apreciável redução da sua resistência mecânica. A utilização da carga reativa, portanto, deve ter reduzido a provável formação dos vazios e trincas, além da formação da fase de reforço (carbetos). Evidentemente a melhoria obtida ainda está longe de ser suficiente para que este material possa ser empregado em aplicações que exijam alta resistência mecânica e a abrasão, mas este estudo abre uma nova perspectiva de investigação que é a infiltração dos corpos pirolisados.

#### 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da superfície de fratura dos compostos cerâmicos pirolisados estão mostradas nas Figuras 32 e 33:



**Figura 32: Micrografia da superfície de fratura da amostra do composto cerâmico CMC. (a) Pirolisado à 1200°C. (b) Ampliação de uma região de (a); (c) Pirolisado e infiltrado com ICZ; e (d)Ampliação de uma região de (c).**



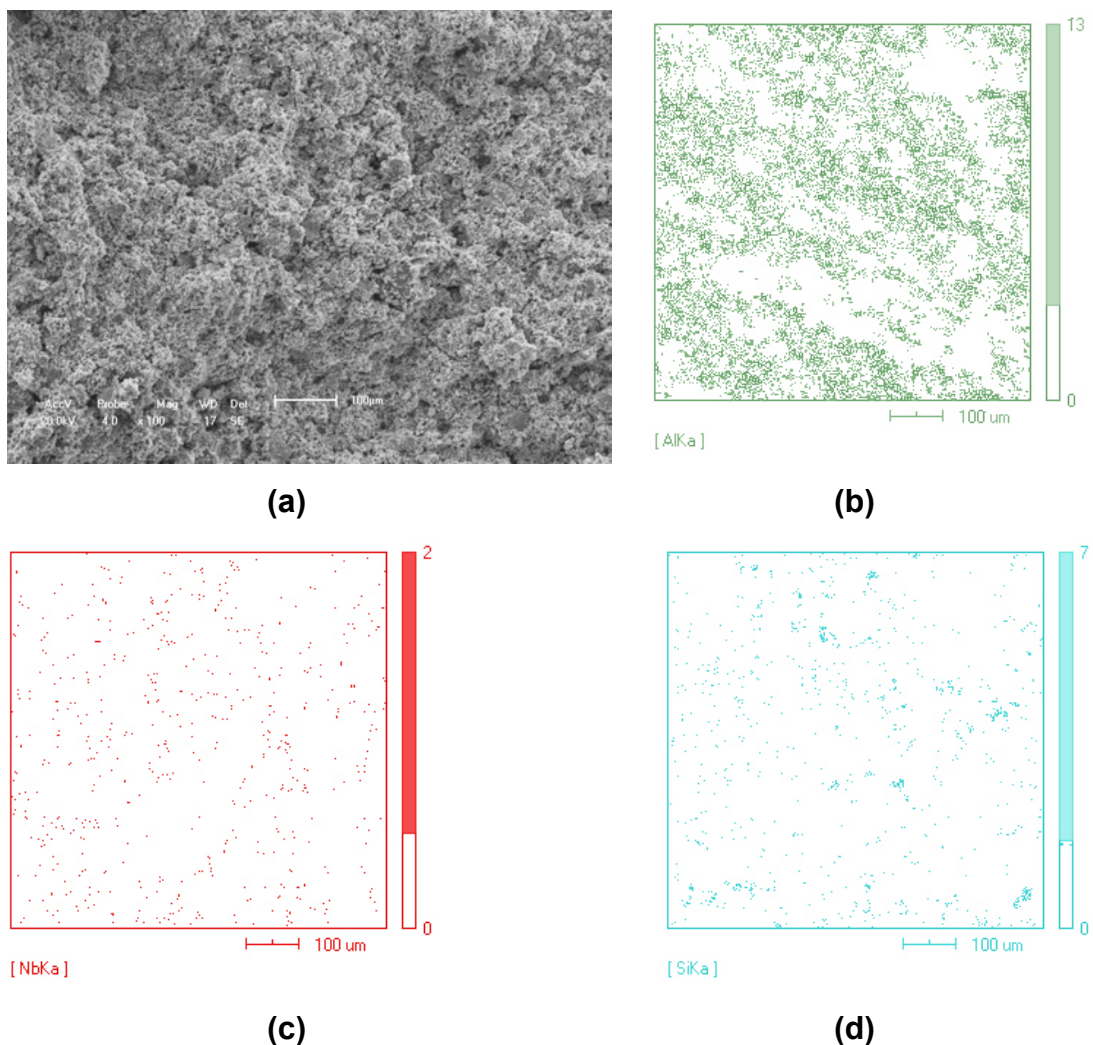
**Figura 33: Micrografia da superfície de fratura da amostra do compósito cerâmico CMC. (a) Pirolisado à 1400°C. (b) Ampliação de uma região de (a); (c) Pirolisado e infiltrado com LZSA; e (d)Ampliação de uma região de (c).**

Analisando a superfície de fratura da Figura 32 - a, observa-se a presença de poros e uma superfície de aspecto homogêneo, onde as fases dispersas na matriz de  $\text{SiOC}/\text{Al}_2\text{O}_3$  não são possíveis de se distinguir. Com um aumento de 1000X (Figura 32 - b), já se observa algumas regiões de caráter cristalino. A porosidade do compósito pirolisado a 1200°C foi reduzida após a infiltração com o ICZ, Figura 32 - c, porém, como era de se esperar, o ICZ não se infiltrou em todo o volume do material, apenas um pouco abaixo da superfície, onde nota-se claramente a diferença entre a região infiltrada pelo ICZ e a região não infiltrada. Todavia, com um aumento de 1000X observa-se que a região infiltrada possui um aspecto vítreo com reduzido número de poros.

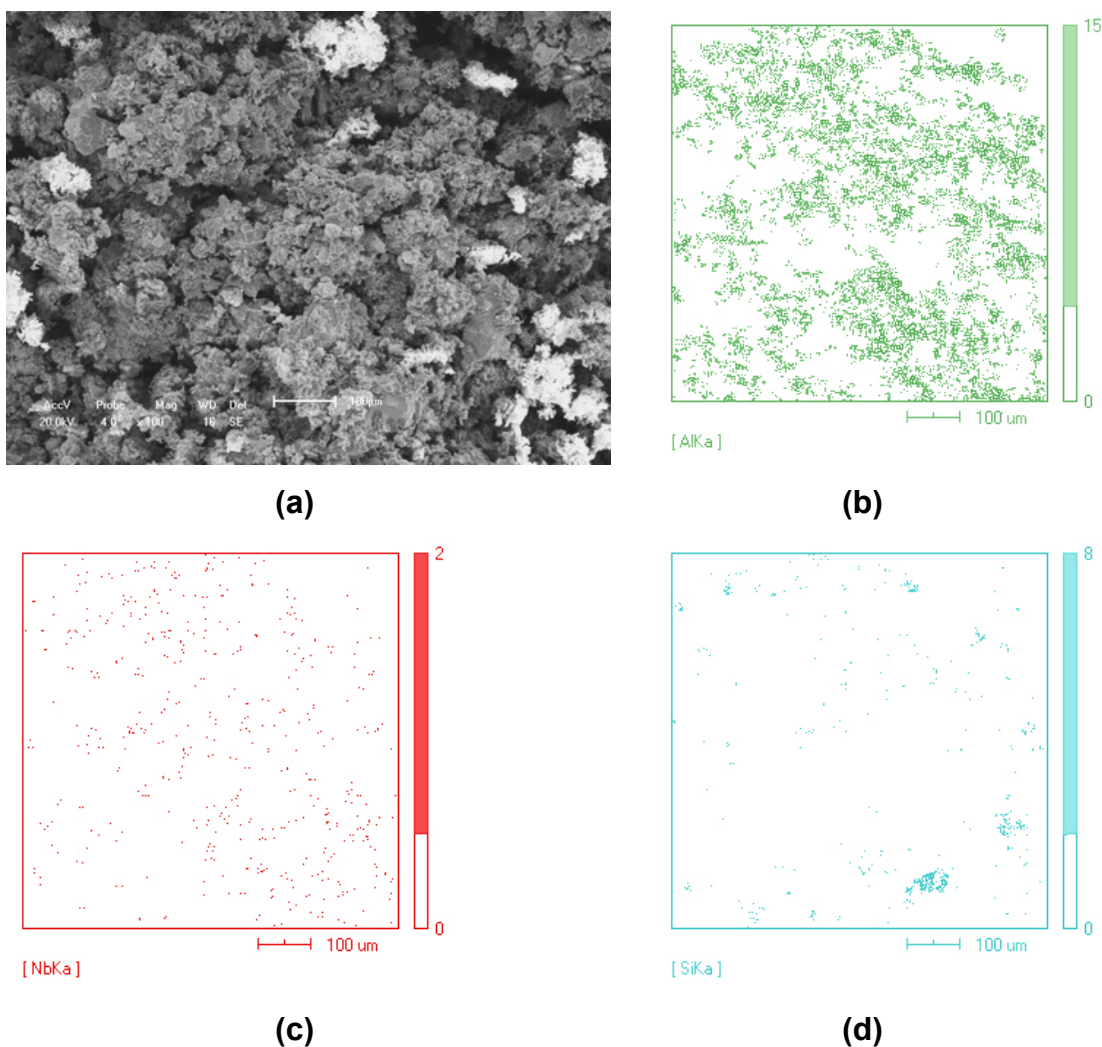
Na Figura 33 - a, que corresponde ao compósito pirolisado a 1400°C já se observa uma maior quantidade de poros e vazios e uma maior heterogeneidade de fases cristalinas e amorfas que ficam mais nítidas com um maior aumento de 1000X (Figura 33 - b). Como visto nos difratogramas, a esta temperatura ocorreu um aumento das intensidades dos picos relativos a  $\text{NbSi}_2$  e  $\text{NbC}$ . Na Figura 33 - c também se observa uma diferença na quantidade de vazios e poros entre a camada infiltrada com o LZSA e a camada não atingida por esta infiltração. De acordo com os resultados de porosidade anteriormente discutidos, esta camada vítrea promoveu uma impermeabilização da superfície do compósito, o que acabou reduzindo a sua porosidade aparente, porém, deixando o volume interior do material com grande quantidade de poros e vazios.

Os compósitos pirolisados a 1200 e 1400°C também foram analisados por espectroscopia de energia dispersiva, EDS considerando o mapeamento da linha  $K_\alpha$  dos elementos Al, Nb e Si. Estes mapeamentos são mostrados nas Figuras 34 a 36:

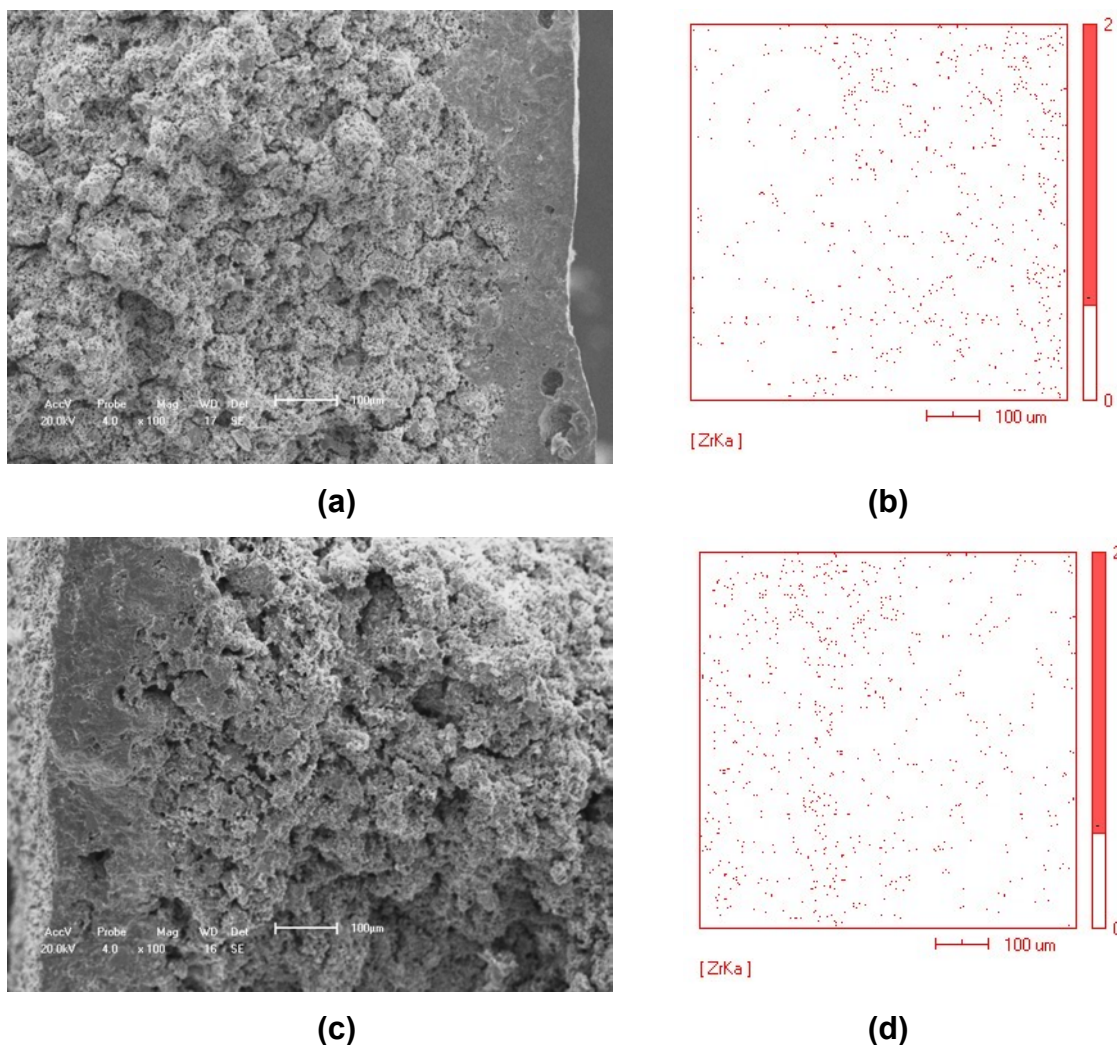




**Figura 34: (a). Micrografia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 1200°C. (aumento de 100X). (b) Mapeamento do Al por EDS. (c) Mapeamento do Nb por EDS. (d) Mapeamento do Si por EDS.**



**Figura 35: (a). Micrografia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 1400°C. (aumento de 100X). (b) Mapeamento do Al por EDS. (c) Mapeamento do Nb por EDS. (d) Mapeamento do Si por EDS.**



**Figura 36: (a). Micrografia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 1200°C e infiltrada. (aumento de 100X). (b) Mapeamento do Zr por EDS. (c) Micrografia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 1400°C e infiltrada. (d) Mapeamento do Zr por EDS.**

A análise das micrografias mostradas nas Figuras 34 e 35 permitem concluir que as fases cristalinas e amorfas formadas no material durante o processo de pirólise ficaram homoganeamente dispersas no material, com pequenos sítios de Si em algumas regiões. Observa-se também que, no compósito pirolisado a 1400°C ocorreu uma diminuição da quantidade de pontos (partículas) de Al, em relação ao compósito pirolisado a 1200°C, reforçando a idéia de que, a porosidade e vazios deixados no interior do material, correspondia em parte, ao excesso do alumínio que migrou para a superfície inferior.

Na análise da Figura 36 que corresponde ao mapeamento do elemento zircônio nas amostras infiltradas a 1200 e 1400°C, pode-se observar que na região



com menor número de poros e que foi atribuída à região efetivamente infiltrada com o ICZ e com LZSA, existe uma maior quantidade de pontos relacionados a este elemento. A partir das imagens pode se perceber também que o material de infiltração utilizado conseguiu penetrar na amostra um pouco além do que pode se verificar na micrografia da superfície de fratura, porém, sendo eficiente na redução da porosidade apenas nas regiões mais próximas a superfície, o que indica que uma pequena fração conseguiu ainda migrar para o interior da amostra. Mais uma vez se observa a perspectiva de otimização deste processo mediante o emprego de um sistema de vácuo e maior número de infiltrações que possibilite a infiltração em maior parte do volume da amostra.

## ***Capítulo 5***

---

---

### *5. Conclusões*

## 5 - CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos no presente trabalho, algumas conclusões podem ser sintetizadas como segue:

- A produção de compósitos cerâmicos reforçados com NbC a partir de precursores organometálicos pode ser realizada utilizando temperaturas mais baixas do que as usuais (1200 e 1400°C).
- As cargas reativas adicionadas tiveram papel fundamental para a obtenção de um rendimento cerâmico após pirólise, de 95%.
- A presença do alumínio mostrou-se eficiente na prevenção da formação dos óxidos de nióbio geralmente encontrados em outros trabalhos reportados na literatura.
- Em todos os compósitos, além da fase cristalina NbC desejada, outras fases cristalinas de NbSi<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Nb e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bem como, Si e Al foram encontradas. Os compósitos obtidos possuem fases cristalinas dispersas em uma matriz de SiCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Os compósitos apresentaram baixas resistências mecânica de 32 a 37,5 MPa, as quais são devidas à alta porosidade gerada após o processo de pirólise.
- A técnica de infiltração com o ICZ e LZSA foi eficiente na redução da porosidade, porém, não atingindo todo o volume do material, ficando dispersa em uma camada mais próxima a superfície.
- Na microscopia eletrônica de varredura pode-se observar a presença de uma microestrutura homogênea com relação aos elementos presentes, porém, formado por regiões de caráter amorfo e cristalino, podendo ser identificadas com um maior aumento.

## **Capítulo 6**

---

---

### *6. Referências Bibliográficas*

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Idesaki, Y. Miwa, Y. Katase, M. Narisawa, K. Okamura. *Ceramization process of polyvinylsilane as a precursor for SiC-based material*. Journal of Materials Science. V. 38 p. 2591 – 2596, 2003.
- A. Kaindl, W. Lehner, P. Greil, D.J. Kim. *Polymer-filler derives Mo<sub>2</sub>C ceramics*, *materials Science and Engineering*, V. A 20, p. 101-107, 1999.
- A. Kelly. *Mechanical and physical behaviour of metallic and ceramic composites*. Andersen, S.I. Ed. Riso, Denmark: Riso National laboratories, p. 75-88, 1988.
- A. P. Chaves. *Estado da arte em tecnologia mineral em 2002*. CT Mineral - Secretaria Técnica do Fundo Setorial Mineral/ Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2002.
- J. Alkebro, S. Begin-Colin, A. Mocellin, R. Warren. *Mechanical alloying of alumina-ytria powder mixture*. Journal of the European ceramic society. V.20, p. 2169-2174. 2000.
- B. Hardman, *Silicones*. Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Nova York, V. 1, 1983.
- B. Parbhoo, L.-A. O'hare and S. R. Leadley. *Fundamental aspects of adhesion technology in silicones*. Dow Coming Ltd, Barry, UK. The mechanics of adhesion.
- B. Rolfson, D. Richerson, A.C. Hurford. *High Thermal Conductivity Dispersion Strengthened Silicon Nitride, Final Rept.* DOE SBIR ER 80367, 1987.
- C. H. Mc Murtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghi, J. E. Garnier, *Microstructure and material properties of SiC-TiB<sub>2</sub> particulate composites*, *American Ceramic society Bulletin*. V. 66 (2), p. 325-329, 1987.
- C. X. Campbell, S.K. El-Rahaiby. *Databook of mechanical and thermophysical properties of particulate-reinforced ceramic matrix composites*. The American Ceramic Society, p. 3-7, 1995.
- C.L. Shiling, J.P. Wesson, T.C. Williams. *Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide*. American Ceramic Society bulletin. V. 62, P. 912, 1983.
- D. E. Garcia, S. Schicker, J. Bruhn, R. Janssen, N. Claussen. *Synthesis of*

- Novel Niobium Aluminide-Based Composites*. Journal of American Ceramic Society. V. 80 [9], p. 2248–2252, 1997.
- D. W. Richerson. *Modern Ceramic Engineering: Properties, processing and use in design*. New York, Marcel Dekker. V. 1, 2ª edição, 1992.
  - E. Radovanovic, M. F. Gozzi, M. C. Gonçalves, I. V. P. Yoshida. *Silicon oxycarbide glasses from silicone networks*. Journal of Non-Crystalline Solids, V. 248, p. 37-28, 1999.
  - F. K. Ko, *Preform fibre architecture for ceramic-matrix composites*. American Ceramic Society Bulletin. V. 68, no. 2, p. 401-414, 1989.
  - F. W. Ainger, J. M. Herbert. *The preparation of phosphorous-nitrogen compounds as non-porous solids*. Special Ceramics p.168, Nova York, 1960.
  - G. D. Sorarú. Journal Sol-gel Science technology. V. 2, p.843, 1994.
  - G. Fantozzi and C. Olagnon. “ceramic matrix composites” - Materials Science and technology – Structure and properties of composites. R. W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer V.13 cap.5.
  - G. Winter, W. Verbek, M. Mausmann. *Production of shape articles of silicon carbide and silicon nitride* (Ger. Pat. No 2243527) 1974.
  - G.D. Soraru, D. Suttor, Journal of sol-gel Science Technology, V.14, p.69, 1999.
  - G´melin, *Handbook of inorganic chemistry, silicon*. (suppl. B2) (1984), Springer, Berlin.
  - H. Brequel, J. Parmentier, G. D. Sorarú, S. Enzo. *Study of the phase separation in amorphous silicon oxycarbide glasses under heat treatment*. Nanostructures Materials, V. 2, n°6, p. 721-731, 1999.
  - H. H. Moreto, M. Schulzes, G. Wagner, *Silicones*, Ullmann’s Encyclopedia of industrial chemistry, New York, A 24, p. 57, 1989.
  - H. P. Martin, E. Muller, U. Dachsel. *Formation process of mixed silicon and tungsten carbide from copolyolysis of polysilane and metallic tungsten: Part I*. Journal of Materials Science, V. 34, p. 2671-2678, 1999.
  - H. P. Martin, E. Muller. *Formation process of mixed silicon and titanium carbide from copolyolysis of polysilane and metallic titanium: Part II*, journal of Materials Science, V. 34, p. 2671-2678, 1999.
  - J. Liu, P. D. Ownby. *Enhanced Mechanical properties of alumina by dispersed*

*titanium diboride particulate inclusions*, Journal of the American Ceramic Society. V. 74 (1) p. 241-243, 1989.

- J. Roth, J. Bondasky, A. P. Martinelli; Eff. 48, p 213. 1980.
- K. Komeya, M. Matsui, in *Materials Science and Technology* eds, R.W. Cahn, P Haasen, E. J. Kramer. P. 518–565 (Wiley-VCH, Weinheim), 1994.
- K. W. Chae, D.Y. Kim, B.C. Kim, K.B. Kim. *Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on the densification of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC Composite*. Journal of American Society. V. 76, p. 1857-1860, 1993.
- K. W. Chae, D.Y. Kim, K. Niihara. *Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite in the presence of liquid phase*. Journal of American Society. V. 78, p. 257-259, 1995.
- K.K. Chawla. “*Ceramic Matrix Composite*”. Chapman and Hall, United Kingdom, 1993.
- L. Bois, J. Marquet, F. Babonneau, H. Mutin, D. Bahlou. *Structural characterization of solgel derived oxycarbide glasses. 1. study of the pyrolysis process*. Chemistry of Materials, V. 6, p. 796-802. 1994.
- L. Minyoung, M.P. Borom, “*Rapid rate sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites for cutting-toll applications*”. Advanced ceramic materials, V. 3, p. 38-44, 1988.
- M. A Schiavon, S. C. Frasson, E. Radovanovic, I. V. P. Yoshida. *Caracterização microestrutural e morfológica de compósitos de matriz cerâmica obtidos via pirólise de polissiloxano*, 44º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, 2000.
- M. A. Schiavon, E. Radovanovic, I. V. P. Yoshida. *Microstructural Characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC composites*. Powder Technology, v. 123, p. 232-241. 2002 a
- M. A. Schiavon, E. Radovanovic, I.V.P Yoshida, *microstructural characterization of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC composites*, Powder Technology, 123, p. 232-241, 2002.
- M. A. Schiavon. *Polissiloxanos e polisilazanos como precursores de materiais cerâmicos e suas aplicações na obtenção de compósitos de matriz cerâmica*. Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado, p. 20, 2002.
- M. Gozzi, I. V. P. Yoshida. “*Structural evolution of a poly(methylsilane)/tetra-*

- allylsilane mixture into silicon carbide*". European Polymer Journal. V. 33. Nº 8. pág 1301-1306. 1997.
- M. J. Michalczyk, E. E. Farneth and A. J. Vega, High temperature stabilization of cross-linked siloxanes glasses, Chemical of Materials. V. 5, p. 1687, 1993.
  - M. J. Owen, *Siloxane Surface activity: Silicon-based polymer science: a comprehensive resource*, American Chemical Society, Nova York, 1990.
  - M. Scheffler, R. Bordia, N. Travitzky, P. Greil, *Development of a rapid crosslinking preceramic polymer system*. Journal of the European Ceramic Society. V. 25, p. 175-180, 2005.
  - M. A. Schiavon, I. V. P. Yoshida, W. Acchar, J. C. Bressiani. *Ceramic composites derived from polysiloxane/Al/Nb by AFCOP process*. Materials Science Forum, V. 498, p. 375-380, 2005.
  - N.P. Lyakishev, N. Tulin, Y.L.Pliner. *Niobium in steels and alloys*. São Paulo: CBMM, p. 1-14. 1984.
  - Noll, W., *Chemistry and Technology of Silicones*. Academic press, New York, 1968.
  - O. Dernovsek, A.H.A Bressiani, J.C Bressiani, W. Acchar, P. Greil, "Reaction bonded niobium carbide ceramics from polymer-filler mixtures", journal of Materials Science, V.35, p. 2201-2207, 2000.
  - P. Crommer, M. Scheffler, P. Greil. *Advanced Engineering Materials*. V. 4. p. 873, 2002.
  - P. G. Chantrell, P. Popper. *Inorganic polymers for ceramics*. Special Ceramics p.67, Nova York, 1965.
  - P. Greil, M. Seibold. *Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication*. Journal of Materials Science. V. 27 p. 1053-1060, 1992.
  - P. Greil. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. Journal Of American Society, V. 78, p.835-848, 1995.
  - P. Greil. *Near net shape manufacturing of polymers derives ceramics*. Journal of the europea ceramic society, V. 18, p. 1905-1914, 1998.
  - Q. S. Ma, Z. H. Chen, W. W. Zheng, H. F. Hu. *Curing and pyrolysis of polysiloxane/divinylbenzene and its derived carbon fiber reinforced Si-O-C composites*. Journal of materials science V. 40 p. 361– 365, 2005.



- Q. S. Ma, Z. H. Chen, W. W. Zheng, H. F. Hu. *Curing and pyrolysis of polysiloxane/divinylbenzene and its derived carbon fiber reinforced Si--O--C composites*. Journal of Materials Science V. 40, p. 361– 365, 2005.
- R. A. Cutler, A. C. Hurford, A. V. Virkar. *Pressureless-sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC Composites*. Science of Hard Materials, V. 3 (B. K. Sarin, ed.), Elsevier, New York, pp. 183-192, 1988.
- R. E. Smallman, R. J. Bishop. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*. Ed. Butterworth-Heinemann, 6ª edição Cap. 5 p. 164, 1999.
- R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux. *Termogravimetric mass spectrometric investigation of the thermal conversion of organosilicon precursors into ceramics under argon and ammonia. 1. Poly(carbosilane)*. Chemistry of Materials V. 4, p. 711-716, 1992
- R. Melcher, P. Cromme, M. Scheffler, P. Greil. Journal Of American Society, V. 8, p.1211, 2003.
- R. R. Wills, R. A. Markle, S.P. Mukherjee. *Siloxanes, silanes, and silazanes in the preparation of ceramics and glasses*. American Ceramic Society bulletin. V. 62, pp. 904, 1983.
- R. Riedel, W. Dresler, *Chemical formation of ceramic*. Ceramics International, V.22, p. 233-239, 1996.
- R.P. Wahi. B. Lischner. "Fracture behavior of composites based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC". Journal of materials Science. 15, p. 875-885, 1980.
- R. Riedel, W.Dresler, *Chemical formation of ceramic*. Ceramics International, 22, p. 233-239, 1996
- S. A. Redondo, E. Radovanovic, I. L. Torriani, I. V. P. Yoshida. Polymer 42, p.1319, 2001.
- S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsukawa. *Development of high-tensile-Strenght silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor*. Nature (londres) V. 273, p. 525, 1978.
- S. J. Burden, J. Hong, J.W. Rue, C.L. Strombosborg. *Comparison of hotisostatically pressed alumina-titanium-carbide cutting tools*. Ceram Bull, V. 67, p. 1003-1005. 1988.
- T. Emy, M. Seibold, O. Jarchow, P. Greil. *Microstructure development of oxycarbide composites during Active-filler-controlled polymer pyrolysis*. Journal

- of American Ceramic Society. V. 76(1), p. 207, 1993.
- T. Michalet, M. Parlier, A. Addad, R. Duclos, J. Crampon, *Ceramic. Int.* V. 27, p. 315, 2001.
  - T.C. Kendrick, B. Parbhoo, J.W. White. *Siloxane polymers and copolymers*. In: Patai, S. and Rappoport, Z. (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2*. Wiley, Chichester, Cap. 21, 1989.
  - V. Belot, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux. Silicon oxycarbide glasses with low O/Si ratio from organosilicon precursors. *Journal Non-Crystalline Solids*, v. 176, p. 33, 1994.
  - W. A. Curtin, *Theory of Mechanical Properties of Ceramic-Matrix Composite*. *Journal of the American Ceramic Society*. V. 74, no. 11, pp. 2837-2845. Nov. 1991.
  - W. Acchar, C. A. Cairo, A. M. Segadães, “ *TEM study of a hot pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC composite material*”. *Materials research*, V.8, n°1, p. 109-112, 2005.
  - W. Acchar, D. M. B. Wolf. *Production of niobium carbide ceramics composites derived from polymer/filler mixtures: preliminaries results*. *International journal of refractory metals and hard materials*, V. 19, p. 405-408, 2001.
  - W. Acchar, D. M.B. Wolff, A. C. S. Dantas. Sintering behaviour of alumina-niobium carbide ceramics from polymer/filler mixtures. *Materials Science Forum*, V. 416-418, p. 499-504, 2003.
  - W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. OTAN, Y. Ishizawa. *Structural analysis of NbC (111)-O and NbC (111)-D surfaces*. *Surface science*, V. 346. P. 158-164. 1996
  - W. Verbek, G. Winter. *Silicon carbide-shaped article and process for manufacture thereof*. (Ger. Pat. No02236078) 1974.
  - W. Verbek, *Materials derived from homogeneous mixtures of silicon carbide and silicon nitride and methods of their production*. (U.S. Pat. No 3853567) 1973
  - Y. Hasegawa, M. Imura and S. Yajima, *Journal of Material. Science*. 15 p. 720, 1980.
  - Z. S. Rak, J. Czechowski. *Manufacture and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN particulet composites*. *Journal of the European ceramic society*. V. 18, p. 373-380. 1998.