



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Tese de Doutorado

**Polissiloxanos e polissilazanos como precursores de
materiais cerâmicos e suas aplicações na obtenção de
compósitos de matriz cerâmica.**

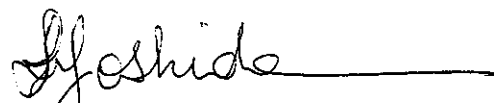
Marco Antônio Schiavon

Orientadora: Prof^a Dr^a Inez Valéria Pagotto Yoshida


Dezembro de 2002

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida (Orientadora)



Prof. Dr. José Carlos Bressiani (CCTM-IPEN)



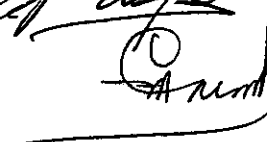
Prof. Dra. Cecília Amélia Carvalho Zavaglia (FEM-UNICAMP)



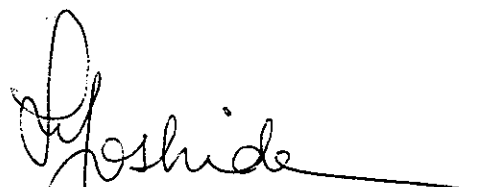
Prof. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore (IQ-UNICAMP)



Prof. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP)



Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **MARCO ANTONIO SCHIAVON**, aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de dezembro de 2002.



Prof. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida
(Presidente da Banca)

"Por Causa da Beleza do Mundo."

Ensinamento

Minha mãe achava estudo
A coisa mais linda do mundo.
Não é.
A coisa mais linda do mundo é o sentimento.
Aquele dia de noite, o pai fazendo serão,
Ela falou comigo:
'Coitado, até essa hora no serviço pesado'.
Arrumou pão e café, deixou tacho no fogo com água quente.
Não me falou em amor.
Essa palavra de luxo.

Lido em Adélia Prado

Dedico com carinho este trabalho aos meus pais, *Zoraide e José Schiavon*, que sempre me apoiaram em todas as minhas escolhas.

Este trabalho é especialmente dedicado à *Isabel*
que soube compreender cada momento
do meu trabalho, sempre me apoiou e
é quem eu mais amo no mundo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas com quem convivi durante estes quatro anos no Instituto de Química da UNICAMP para a elaboração desta tese.

Valéria, obrigado por ter me recebido em seu laboratório e por ter me proporcionado ótimas condições de trabalho, além de total liberdade. Sou imensamente grato pela sua compreensão e pela dedicação em todas as etapas.

Agradeço imensamente ao Dr. Luiz Cláudio Pardini, que colaborou com este trabalho, principalmente nas medidas mecânicas, e é ótimo amigo.

Agradeço à profa. Maria Isabel Felisberti, pela alegre convivência destes quatro anos, pela companhia nas refeições e pelos cafés (fracos).

Gostaria de agradecer a todos com quem convivi no dia-a-dia do I-102: Maurício, Helena, Sandra, Eduardo, Nádia, Simone, Cleide, Patrícia, Silvana, Silvia, Macê, Antônio, Clodoaldo, Nádia Armelin, Luís, Cristina, Cristiana, Renato, Samanta, Carminha, Cecília, Gabriela e Adair, pela companhia, incentivo, bate-papos e discussões.

Agradeço a todos os técnicos do IQ – UNICAMP que colaboraram diretamente na aquisição de dados para este trabalho, especialmente à Cássia, Renata, Raquel, Helena, Daniel, Sônia, Neusa e Diva.

Não poderia deixar de agradecer aos recentes amigos da UNINOVE: Silvio, Walter, Dileize, Marco Roberto, Luz Consuelo, Marcelo, Gisele, Kátia, Maria Lúcia, Willian, José Chisté e Joana D'arc, pela agradável convivência nas aulas de química do curso de farmácia e bioquímica.

Vorrei ringraziare tutti gli amici che ho trovato a Trento nel Dipartimento di Ingegneria dei materiali della Facoltà di Ingegneria di Trento – Italia, in speciale a Alexia, Massimo, Luca, Manoela, Steffen, Marco, Renzo e Tsali. Ringrazio specialmente Lucia Simeoni, Francesca Gnech e Stefano Modena per la loro amicizia. Ringrazio il dottore Gian Domenico Sorarù per la collaborazione in questo lavoro.

Agradeço à FAPESP - *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* - pela concessão da bolsa de estudos através do projeto 98/07025-7.

Agradeço sobretudo a DEUS, a quem devo a graça da vida, de toda beleza do mundo e deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho envolveu a preparação de diferentes polímeros pré-cerâmicos, como polissiloxano e polissilazano, e sua conversão, por pirólise sob atmosfera controlada, a vidros de oxicarbeto de silício (SiOC) e carbonitreto de silício (SiCN), respectivamente. O polissiloxano foi gerado a partir da reação de hidrossililação entre os oligômeros 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-ciclotetrassiloxano, e o polissilazano por polimerização radicalar do oligômero 1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetilciclotrissilazano. A conversão polímero-cerâmica foi monitorada por técnicas como IV, RMN Si-29 e C-13, e DRX. Compósitos de matriz cerâmica (CMC) como SiC/SiC_xO_{4-x} e Si₃N₄/SiC_xO_{4-x} foram preparados utilizando-se polissiloxano e cargas inertes como SiC e Si₃N₄. A mistura deste polímero com CrSi₂ como carga reativa gerou os compósitos SiC/CrSi₂ e Si₃N₄/Cr₃C₂, sob atmosferas de Ar e N₂, respectivamente. Em todos estes casos o polissiloxano atuou não somente como agregante das partículas do pó, mas também como precursor da fase cerâmica rica em SiC, possibilitando controle do encolhimento e da porosidade dos CMC's. Os CMC's apresentaram boas propriedades mecânicas quando avaliados por ensaios de flexão em três pontos e resistência à abrasão. A introdução de boro em um polissiloxano, via processo sol-gel, e no polissilazano, via hidroboração, foi facilmente conseguida, gerando poli(borossiloxanos) e poli(borossilazanos) em diferentes composições. Enquanto o carbonitreto de silício-boro apresentou retardamento à cristalização em temperaturas mais altas, em relação ao correspondente material sem este elemento, o oxicarbeto de silício-boro apresentou efeito contrário.

ABSTRACT

In this work different preceramic polymers, as polysiloxane and polysilazane were prepared, and their conversions by controlled pyrolysis to silicon oxycarbide (SiOC) and silicon carbonitride (SiCN) glasses, respectively, were studied. The polysiloxane was prepared from 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane and 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-cyclotetrasiloxane oligomers, by hydrosilylation reaction, and the polysilazane by radical polymerization of 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisilazane oligomer. The polymer-to-ceramic conversion was monitored by techniques as IV, RMN Si-29 and C-13, and XRD. Ceramic matrix composites (CMC) as SiC/SiOC and Si₃N₄/SiOC were prepared using polysiloxane and SiC and Si₃N₄ inert fillers. The mixture of this polymer with CrSi₂, as reactive filler, generated SiC/CrSi₂ and Si₃N₄/Cr₃C₂ composites, under Ar and N₂ atmospheres, respectively. In all these cases the polysiloxane not only acted as a binder of ceramic particles, but also as a precursor of the ceramic phase, making possible the control of the shrinkage and the porosity of the CMC's. The CMC's presented good mechanical properties when evaluated by three-point flexural and abrasion resistance tests. The introduction of boron in the polysiloxane, by the sol-gel process, and in the polysilazane, by hydroboration, was easily achieved, generating poly(borosiloxanes) and poly(borosilazanes) with different boron amounts. While the silicon-boron carbonitride presented low crystallization rate in higher temperatures, when compared to the correspondent glass without this element, the silicon-boron oxycarbide presented contrary effect.

CURRICULUM VITAE

Marco Antônio Schiavon

Local e data de nascimento: São José do Rio Pardo – SP em 11/01/1971.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Mestrado em Ciências: Química, realizado na Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP) – Universidade de São Paulo (USP). Dissertação: “*Estudo de ferroporfirinas nitro e carboxi substituídas: Síntese, caracterização e atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos.*” Conclusão em 26/06/1998.

Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas, FFCLRP – USP (1992-1998).

Licenciatura em Química, FFCLRP – USP (1992-1997).

Bacharelado em Química, FFCLRP – USP (1992-1995).

Licenciatura em Ciências, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de S. J. R. Pardo – SP (1989-1990).

ESTÁGIO NO EXTERIOR

Pesquisador visitante no *Dipartimento di Ingegneria dei Materiali – Università Degli Studi di Trento*, Trento – Itália, no período de 11/06 a 13/12/2000, em colaboração com o Prof. Dr. Gian Domenico Sorarù.

ATIVIDADES DIDÁTICAS DESENVOLVIDAS

1. Professor de Química Analítica no curso de Farmácia e Bioquímica do Centro Universitário Nove de Julho – UNINOVE, São Paulo – SP, desde agosto de 2001.
2. Corretor das provas de química da 2ª fase do Vestibular Nacional da UNICAMP de 2002.
3. Participação no *Programa de Estágio Docente* da UNICAMP, como docente na disciplina QO-422 - “*Química Orgânica II*”, oferecida aos alunos de graduação em Engenharia Química da UNICAMP no 2º semestre de 2001.
4. Participação no *Programa de Estágio Docente* da UNICAMP, com o desenvolvimento de atividades didáticas na disciplina QG-564 “*Química Orgânica e Inorgânica Experimental*”, oferecida aos alunos de graduação em Química do Instituto de Química da UNICAMP no 1º semestre de 2001.
5. Participação no *Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)* da USP, com o desenvolvimento de atividades didáticas nas disciplinas “*Química Analítica Instrumental II*” (1º semestre de 1997) e “*Química Analítica I*” (1º semestre de 1998), oferecidas aos alunos de graduação em Química do Depto. Química – FFCLRP – USP.

PUBLICAÇÕES

Artigos publicados em Periódicos Especializados

1. M. A. Schiavon, G. D. Sorarù, I. V. P. Yoshida, "Synthesis of a polysilazane network and its evolution to silicon carbonitride glass". **J. Non-Cryst. Solids** 304 (2002) 76.
2. M. A. Schiavon, S. A. U. Redondo, S. R. O. Pina, I. V. P. Yoshida, "Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses", **J. Non-Cryst. Solids**, 304 (2002) 92.
3. M. A. Schiavon, E. Radovanovic, I. V. P. Yoshida, "Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder", **Powder Technology**, 123 (2002) 232.
4. M. A. Schiavon, L. C. Pardini, I. V. P. Yoshida, "Processing of Monolithic Ceramic Bodies from Polysiloxane Precursor" **Key Eng. Mater.** 189 (2001) 48.
5. M. A. Schiavon, Y. Iamamoto, O. R. Nascimento, M. D. Assis, "Catalytic Activity of Nitro- and Carboxy-substituted Iron porphyrins in hydrocarbon Oxidation. Homogeneous Solution and Supported Systems", **J. Mol. Catal. A: Chem.** 174 (2001) 213.
6. M. A. Schiavon, L. S. Iwamoto, A. G. Ferreira, Y. Iamamoto, M. V. B. Zanoni, M. D. Assis, "Synthesis and Characterization of a Novel Series of Meso (Nitrophenyl) and Meso (Carboxyphenyl) Substituted Porphyrins", **J. Braz. Chem. Soc.** 11 (2000) 458.

Trabalhos Completos em Congressos

1. D. M. B. Wolff, W. Acchar, M. A. Schiavon, I. V. P. Yoshida, "Obtenção de compósitos de matriz cerâmica CMC's utilizando-se poli(fenilsilsesquioxano) como agregante de pós e fonte de carbono", **Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, Natal – RN, 09-13/11/2002.
2. A. C. S. Dantas, E. G. Ramalho, W. Acchar, M. A. Schiavon, I. V. P. Yoshida, "Análise estrutural e térmica de compósitos cerâmicos obtidos a partir de poli(metilsilsesquioxano)/Al₂O₃ e carga reativa de Nb", **Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, Natal – RN, 09-13/11/2002.
3. A. A. Guedes, M. C. A. F. Gotardo, D. F. Costa, M. A. Schiavon, N. M. José, I. V. P. Yoshida, M. D. Assis, "Membrana polimérica como matriz hidrofóbica para catalisadores ferroporfirínicos", **Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, Natal – RN, 09-13/11/2002.
4. M. A. Schiavon, I. V. P. Yoshida, "Compósitos de Matriz Cerâmicas obtidos a partir de sílica policíclica e CrSi₂", **Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, Natal – RN, 09-13/11/2002.
5. M. C. A. F. Gotardo, M. A. Schiavon, N. M. José, I. V. P. Yoshida, M. D. Assis, "Atividade Catalítica de uma Ferroporfirina ocluída em membrana polimérica", **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise**, Bento Gonçalves – RS, 11-14/09/2001.
6. N. M. José, M. A. Schiavon, S. U. A. Redondo, I. V. P. Yoshida, "Preparação de membranas via pirólise parcial de um híbrido organo-inorgânico", **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Gramado – RS, 11 a 15/11/2001.

7. M. A. Schiavon, E. Radvanovic, I. V. P. Yoshida, "Caracterização Microestrutural de Compósitos de Matriz Cerâmica Obtidos via Pirólise de Polissiloxano", **Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Pedro – SP, 31/05 a 04/06/2000.
8. M. A. Schiavon, M. D. Assis e M. V. B. Zanoni, "Caracterização Voltamétrica de Porfirinas e Ferroporfirinas Nitro e Carboxi Mesoaril Substituídas sobre eletrodos de Mercúrio e Carbono Vítreo", **Anais do XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)** - Maragogi – AL. 05-09/04/1999.

Resumos em Congressos

1. A. C. M. A. Santos, M. A. Schiavon, M. D. Assis, "Interação das drogas antimalária cloroquina e hidroxicloroquina com uma ferroporfirina nitro e carboxi substituída", **Livro de resumos da 25ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, QI-122, 20-23/05/2002.
2. M. C. A. F. Gotardo, A. L. Faria, M. A. Schiavon, N. M. José, I. V. P. Yoshida, M. D. Assis, "Atividade catalítica de metaloporfirinas ocluídas em membrana polimérica", **Livro de resumos da 25ª Reunião anual da SBQ**, QI-119, 20-23/05/2002.
3. M. A. Schiavon, C. Gervais, F. Babboneau, G. D. Sorarù, "Crystallization behavior of sol-gel derived silicon-boron-oxycarbide glasses" **Abstract Book of The American Ceramic Society's 104th Annual Meeting & Exposition**, St. Louis, Missouri, 28/04 a 01/05/2002.
4. M. A. Schiavon, S. A. U. Redondo, S. R. O. Pina, I. V. P. Yoshida, "Investigation of the thermal decomposition kinetics of silicone networks precursors of silicon oxycarbide glasses", **Abstract book of the 5th Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials**, Foz do Iguaçu - PR, 19-22/08/2001.
5. M. A. Schiavon, G. D. Sorarù, I. V. P. Yoshida, "Synthesis of a polysilazane network and its evolution to silicon carbonitride glass", **Abstract book of the 5th Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials**, Foz do Iguaçu - PR, 19-22/08/2001.
6. M. A. Schiavon, E. Radovanovic, I. V. P. Yoshida, "Nanostructured Ceramics derived from Polymeric Networks", **Technical Digest of the 6th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials**, Recife - PE, 04-09/03/2001.
7. M. A. Schiavon, L. C. Pardini and I. V. P. Yoshida, "Processing of Monolithic Ceramic Bodies from Polysiloxane Precursor", **Abstract book 2nd International Latin-American Conference on Powder Technology**. Foz do Iguaçu – PR. 10-12/11/1999.
8. M. A. Schiavon e I. V. P. Yoshida, "Síntese, purificação e ancoragem de uma ferroporfirina fluorossustituída" **Livro de resumos da 22ª Reunião anual da SBQ**, QI-173. Poços de Caldas – MG, 25-28/05/1999.
8. M. A. Schiavon e I. V. P. Yoshida, "Obtenção de compósitos de Matriz cerâmica α -SiC/SiC_xO_y, via pirólise de siliconas policíclicas na presença de α -SiC", **Livro de resumos da 22ª Reunião Anual da SBQ**, QM-082, Poços de Caldas, MG - 25-28/05/1999.
9. M. A. Schiavon, Y. Iamamoto e M. D. Assis, "Preparação e Utilização de uma Ferroporfirina Ancorada por Ligação Covalente na Oxidação de Hidrocarbonetos", **Livro de resumos da 21ª Reunião Anual da SBQ**, CT-008. Poços de Caldas – MG, 25-28/05/1988.
10. M. A. Schiavon, M. D. Assis, Y. Iamamoto e A. G. Ferreira, "Caracterização de Porfirinas Aniônicas por RMN ¹H e FAB MS", **Livro de resumos da 20ª Reunião anual da SBQ**, QI-80. Poços de Caldas – MG, 24-27/05/1997.

11. M. D. Assis, L. S. Iwamoto, Y. Iamamoto and M. A. Schiavon, "*Nitro and Carboxy substituted IronPorphyrins As Efficient Catalysts for Alkene and Alkane Oxidations By Iodosylbenzene*", **Abstract book of the 3rd World Congress on Oxidation Catalysis**, California, USA. 21-26/09/1997.
12. M. D. Assis, M. A. Schiavon, L. S. Iwamoto, O. A. Serra, J. B. Valim and Y. Iamamoto, "*Anionic Ironporphyrins as catalyst in oxidation of hydrocarbons: Homogeneous and supported systems*", **Abstract book of the 6th International Symposium on the Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation**, Noordwijkerhout, The Netherlands. 14-18/04/1997.
13. M. D. Assis, A. I. A. Pandochi, O. A. Serra, G. A. Tavares, M. A. Schiavon, L. S. Iwamoto e Y. Iamamoto "*Caracterização de Ferroporfirinas Nitro e Carboxi Substituídas por Eletroforese em Gel*", **Livro de resumos da 18^a Reunião anual da SBQ**, QI-018. Caxambú – MG, 30/05-02/06/1995.
14. Y. Iamamoto, G. A. Tavares, M. D. Assis, M. A. Schiavon e L. S. Iwamoto, "*Síntese de Porfirinas Meso-carboxifenil e Meso-nitrofenil substituídas*", **Livro de resumos da 17^a Reunião anual da SBQ**, QI-007, Caxambú – MG, 24-27/05/1994.
15. M. D. Assis, Y. Iamamoto, A. J. B. Melo, M. Moraes, M. A. Schiavon, G. A. Tavares, "*Atividade Catalítica de Ferroporfirinas Tetra-Nitro-substituídas*", **Livro de resumos da 16^a Reunião Anual da SBQ**, QI-051, Caxambú – MG, 25-29/05/1993.

ABREVIATURAS E FÓRMULAS UTILIZADAS

CMC	Compósito de matriz cerâmica
$\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, SiOC	Oxicarbeto de silício ($0 \leq x \leq 4$)
$\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$, SiCN	Carbonitreto de silício ($0 \leq x \leq 4$)
SiC	Carbeto de silício
Si_3N_4	Nitreto de silício
SiO_2	Sílica
BN	Nitreto de boro
D_4Vi	1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano
D_4H	1,3,5,7-tetrametilciclotetrassiloxano
DVDH	Polímero gerado pela reação entre D_4V e D_4H (1:1 em mol)
DVZ	1,3,5-trivinil-1',3',5'-trimetilciclotrissilazano
SLZ	Polímero gerado via polimerização vinílica do oligômero DVZ
MTES	Metiltrietoxissilano
PBS	Poli(borosilazano) gerado por reação entre DVZ e uma borana
PBS3	Poli(borosilazano) contendo razão molar Si/B = 3
PBS9	Poli(borosilazano) contendo razão molar Si/B = 9
SiBOC	oxicarbeto de silício-boro
SiBCN	carbonitreto de silício-boro
DCP	Peróxido de dicumila
CrDV	CMC preparados a partir de SiCr_2 (45% vol.) e DVDH.
TGA	Análise termogravimétrica
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
RMN MAS	Ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
RMN	Ressonância magnética nuclear
cSt	centi Stokes
Hv	Dureza Vickers

ÍNDICE GERAL

I.	Introdução.....	Pág. 01
I. 1	<i>A pirólise de precursores poliméricos.....</i>	Pág. 03
I. 2	<i>Polissilazanos como precursores de carbonitreto de silício.....</i>	Pág. 05
I. 3	<i>Polissiloxanos como precursores de oxicarbeto de silício</i>	Pág. 10
I. 4	Compósitos de matriz cerâmica a partir de precursores poliméricos.....	Pág. 12
II.	Objetivos.....	Pág. 17
III.	Experimental.....	Pág. 18
III.1	Preparação dos precursores poliméricos.....	Pág. 18
III. 1 a	Preparação do polissiloxano, DVDH	Pág. 18
III. 1 b	Preparação do polissilazano, SLZ	Pág. 18
III. 1 c	Preparação do poli(borossilazano), PBS	Pág. 18
III. 1 d	Preparação de géis hídricos de borossilicatos	Pág. 19
III.2.	Preparação dos compósitos de matriz cerâmica, CMC's.....	Pág. 19
III.3.	Caracterização física dos materiais.....	Pág. 22
III. 3 a	– Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	Pág. 22
III. 3 b	– Espectroscopia Infravermelho (IV)	Pág. 23
III. 3 c	– Análise Termogravimétrica (TGA)	Pág. 23
III. 3 d	– Análise Térmica Diferencial (DTA)	Pág. 23
III. 3 e	– Difractometria de Raios-X (DRX)	Pág. 24
III. 3 f	– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Pág. 24
III. 3 g	– Massa específica	Pág. 24
III. 3 h	– Porosimetria por intrusão de mercúrio	Pág. 25
III. 3 i	– Porosidade e área superficial por adsorção de gás	Pág. 26
III. 3 j	– Análise elementar	Pág. 26
III. 3 l	– Variação de massa e dimensões	Pág. 26
III. 4	Caracterização mecânica dos materiais	Pág. 27
III. 4 a	– Ensaio de flexão em 3 pontos	Pág. 27
III. 4 b	– Ensaio de amortecimento	Pág. 28
III. 4 c	– Ensaio de dureza Vickers	Pág. 30
III. 4 d	– Ensaio de resistência à abrasão	Pág. 31
IV.	Resultados e Discussão.....	Pág. 33

IV.1	Preparação da rede polimérica DVDH.....	Pág. 33
IV. 2	Conversão do polímero DVDH a oxycarbeto de silício.....	Pág 39
IV. 3	Obtenção e Caracterização de CMC's obtidos a partir de SiC e DVDH...	Pág. 49
IV. 4	Caracterização da série de CMC's $CC_{\alpha}4/65$ a $CC_{\alpha}4/25$	Pág. 54
IV. 4 a	– Estudo da porosidade dos CMC's	Pág. 54
IV. 4 b	– Efeito da temperatura de pirólise na porosidade dos CMC's	Pág. 60
IV. 4 c	– Caracterização Morfológica dos CMC's por FESEM.....	Pág. 63
IV. 4 d	– Resistência à abrasão dos CMC's.....	Pág. 68
IV. 4 e	– Dureza Vickers dos CMC's	Pág. 69
IV. 5	Caracterização da série de CMC's com pós de granulometria variável.....	Pág. 71
IV. 5 a	– Porosidade por Intrusão de Mercúrio.....	Pág. 71
IV. 5 b	– Porosidade por Adsorção de gás.	Pág. 73
IV. 5 c	– Ensaio de Flexão em 3 pontos.....	Pág. 76
IV. 5 d	– Ensaio de amortecimento.....	Pág. 80
IV. 5 e	– Medidas da Dureza Vickers.....	Pág. 83
IV. 6	Obtenção de CMC's a partir de $CrSi_2$ e DVDH	Pág. 84
IV. 7	Obtenção da rede polimérica SLZ e sua conversão a SiCN	Pág. 91
IV. 8	Obtenção da rede polimérica PBS e sua conversão a SiBCN.....	Pág. 101
IV. 9	Obtenção de géis híbridos de borossilicatos e sua conversão a vidros SiBOC	Pág. 109
V.	Conclusões.....	Pág. 120
VI.	Referências Bibliográficas	Pág. 122

I. Introdução

Estudos no mundo todo sobre cerâmicas, polímeros e metais, resultaram no estabelecimento da *Ciência dos Materiais* como uma disciplina científica. Uma característica destes estudos, particularmente das cerâmicas, é sua natureza interdisciplinar, e, até o presente momento, a química tem dado uma importante contribuição à pesquisa, desenvolvimento e manufatura de materiais cerâmicos [1, 2].

A química tem dois grandes papéis quando aplicada às cerâmicas. Primeiro, a síntese de novos materiais cerâmicos, pois as cerâmicas de maior aplicabilidade técnica até o momento são os carbetos, nitretos e óxidos dos principais elementos dos grupos III e IV (B, Al e Si) ou de metais de transição como Ti, Zr, Mo e W. Segundo, o aproveitamento destas cerâmicas requer, além de métodos para sua síntese, técnicas para sua produção não somente como pó, mas também como filmes, fibras, monolitos ou mesmo pós com tamanho de partículas controladas [3]. Desta forma, a síntese e manufatura de cerâmicas ocupam a interface entre estudos convencionais em química e ciências dos materiais.

O método convencional de preparação de cerâmicas, envolve reações no estado sólido, gerando produtos na forma de pó. As maiores desvantagens deste método são as altas temperaturas usualmente necessárias para que as reações ocorram no estado sólido [1]. Em reações no estado sólido, os reagentes apresentam baixo coeficiente de difusão levando à formação de fases indesejáveis, obtenção de partículas de tamanho grande e pouca homogeneidade química, principalmente se dopantes são adicionados [4]. Além disso, a redução do tamanho das partículas por trituração pode introduzir impurezas químicas no produto final [1]. Um importante exemplo de preparação de cerâmicas pelo método convencional é a produção industrial de SiC. O SiC produzido industrialmente é manufaturado por um processo de redução carbotérmica chamado ACHESON®. Este processo envolve a mistura de areia (sílica) e coque (carbono), que reagem em temperaturas superiores a 2400 °C, produzindo SiC cristalino [5].

Devido à natureza covalente da ligação Si-C, o SiC é um material difícil de ser sinterizado [4], exigindo assim, altas temperaturas de sinterização e a presença de aditivos de sinterização como metais, óxidos e não-óxidos. SiC monolítico pode ser preparado por sinterização no estado sólido na presença de C, Al ou B ou ainda óxidos como Al₂O₃, Y₂O₃ e CaO [6]. Temperaturas comuns de sinterização do SiC estão entre 1800 a 2200 °C [7]. Processos de preparação de materiais à base de Si₃N₄, apresentam as mesmas dificuldades e

são sinterizados geralmente entre 1500 e 2000 °C [8]. Durante o processo de densificação, os aditivos de sinterização, dependendo do tipo e da quantidade adicionada, podem formar uma segunda fase, possuindo assim um papel chave na microestrutura do material, podem ainda localizarem-se nos contornos dos grãos, alterando as propriedades mecânicas e físicas do material, principalmente em altas temperaturas [6].

Assim, o método convencional de preparação de cerâmicas produz pós, que não são particularmente úteis para o recobrimento de superfícies ou à produção de fibras. A produção de peças monolíticas exige, na maioria das vezes, etapas de moagem e sinterização a altas temperaturas, que além das desvantagens já descritas, são processos caracterizados por alto consumo de energia. Todas estas dificuldades têm impedido o aproveitamento de todo potencial tecnológico dos materiais cerâmicos [1-4].

Os métodos químicos para a síntese de cerâmicas têm despertado grande interesse recentemente, pois têm o potencial de produzir cerâmicas com propriedades desejadas, e com desempenho superior ao obtido pelo método convencional. Dentre os métodos químicos utilizados para a produção de cerâmicas avançadas de alta pureza, destacam-se a Deposição Química de Vapor (CVD), o Processo Sol-Gel e a Pirólise de Precursores Poliméricos [3].

Deposição Química de Vapor é uma técnica importante de preparação de filmes de natureza distinta como: materiais cerâmicos, óxidos e não-óxidos, metais e semicondutores [3]. Apesar de ser mais utilizada na indústria de semicondutores para a manufatura de filmes de silício e semicondutores dos grupos III-V e IV-VI, há um crescente interesse na utilização deste método para a preparação de outros materiais [9]. Um bom exemplo da utilização desta técnica na produção de cerâmicas avançadas de alta pureza é a formação de filmes finos de nitreto de titânio (TiN), de grande importância tecnológica devido às suas excelentes propriedades, como por exemplo: alto ponto de fusão (~3000 °C), ótima durabilidade química, interessantes propriedades ópticas, alta dureza (próxima a do diamante) e excelentes propriedades condutoras [10]. Outras cerâmicas à base de nitretos, têm sido obtidas na forma de filmes finos, como nitretos de Al, Ga e Si [11].

O Processo Sol-Gel, por outro lado, vem sendo uma alternativa à produção de materiais cerâmicos e vítreos [12], com alta pureza e homogeneidade, apresentando a grande vantagem de poder ser conduzido a baixas temperaturas, permitindo inclusive a incorporação de metais ou materiais orgânicos [13]. Nas últimas três décadas, diversas publicações sobre a utilização do processo sol-gel na síntese de cerâmicas têm sido descritas na literatura [1]. Muitos destes trabalhos envolvem etapas de pirólise dos géis obtidos, visando a preparação de cerâmicas

vítreas, principalmente aquelas baseadas em oxycarbeto de silício [14 - 20]. Além de vantagens como boa homogeneidade química, e a baixa temperatura do processo, a grande versatilidade deste processo é ilustrada pelo seu uso na fabricação de cerâmicas em diferentes formas. Em função das propriedades reológicas dos precursores (sol) e do gel formado, pode-se obter filmes finos, fibras, monólitos e pós com tamanhos de partículas controladas [21].

1.1 - A pirólise de precursores poliméricos

A produção de cerâmicas, a partir da pirólise de precursores poliméricos, apresenta muitas vantagens sobre o método convencional de preparação de cerâmicas, pois possibilita a utilização de materiais de partida de alta pureza, temperaturas de processamento mais baixas (entre 800 e 1500 °C), controle na composição da cerâmica, maior precisão geométrica, além de permitir, como no Processo Sol-Gel, moldagem do material em formas complexas como filmes para recobrimento de superfícies, fibras contínuas [22], além de poder atuar como agregante de pós [23, 24].

O desenvolvimento de produtos cerâmicos, a partir da pirólise de precursores poliméricos, foi inicialmente proposto por Chantrell e Popper [25] na década de 60, que preparou cerâmicas monolíticas baseadas em nitreto de silício, através da moldagem de polissilazanos e subsequente pirólise. O conceito de pirólise, no entanto, é utilizado há mais tempo na preparação de materiais à base de carbono para a produção de fibras, grafite, vidros de carbono e, mais recentemente, compósitos carbono-carbono [26]. Entretanto, somente no final da década de 70 é que o potencial desta técnica foi reconhecido por Yajima e colaboradores no Japão [27-30], que prepararam fibras de carbeto de silício a partir de polissilano.

A manufatura de materiais cerâmicos a partir de polímeros precursores envolve os seguintes passos: síntese do polímero a partir de monômeros ou oligômeros; moldagem e cura (geralmente entre 150-250 °C) capazes de gerar polímeros altamente reticulados; e pirólise sob atmosfera inerte ou reativa (entre 500 e 1600 °C), envolvendo a transição orgânica/inorgânica entre 400 e 800 °C, e a etapa de cristalização entre 1300 e 1600 °C. A Figura 1 ilustra as principais transições moleculares e microestruturais envolvidas durante a manufatura de materiais cerâmicos, a partir de precursores poliméricos [31].

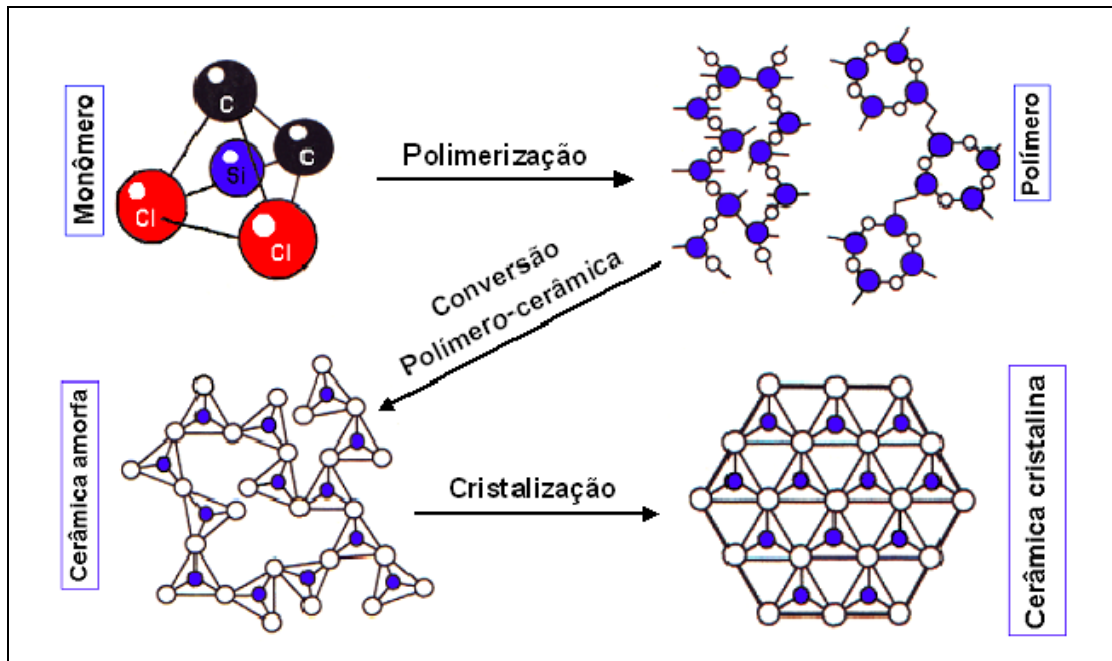


Figura 1. Esquema das transições moleculares e microestruturais que ocorrem durante a preparação de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos [31].

A partir do trabalho pioneiro de Yajima et al [27] em 1975, sobre a conversão térmica de polissilanos em cerâmicas, particularmente a SiC, iniciou-se uma intensa pesquisa nesta área [32, 33]. As fibras de SiC preparadas pelo método proposto por este pesquisador foram patenteadas e são comercializadas sob o nome de NICALON (Nippon Carbon Co. Ltd. – Japão) e TYRANNO (Ube Industries Ltd. – Japão) [30]. Grandes avanços no desenvolvimento de novas rotas sintéticas para precursores poliméricos com microestrutura controlada foram realizados por outros autores na última década [22, 32-36]. Desta forma, uma grande variedade de polímeros organossilanos precursores foi desenvolvida para ser utilizada na produção de materiais cerâmicos, com uma vasta extensão de composição no sistema Si-B-O-C-N.

Desde então, uma grande variedade de precursores de materiais cerâmicos tem sido preparada, principalmente nos sistemas Si-N, Si-C-N, Si-O-C e Si-C-Al-O-N [31, 36]. Novos precursores contendo Boro, como poli(borossiloxanos) e poli(borossilazanos) também estão sendo investigados recentemente. A Figura 2 apresenta um esquema com as principais classes de precursores poliméricos no sistema Si-B-O-C-N. Particularmente, os materiais derivados do sistema Si-B-C-N têm apresentado excepcional estabilidade a altas temperaturas em relação à oxidação, decomposição e cristalização [36].

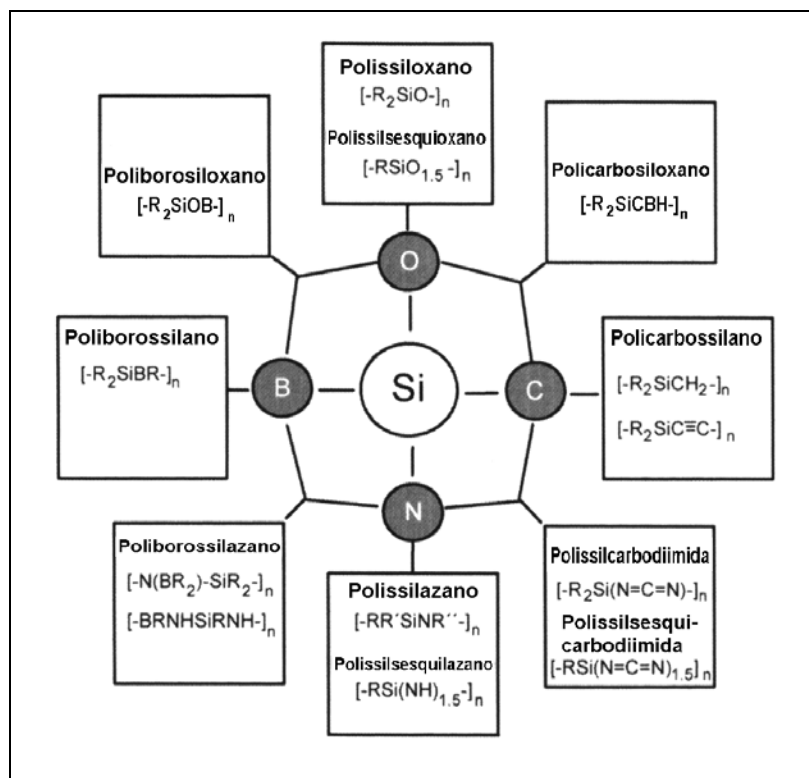


Figura 2. Classes dos polímeros pré-cerâmicos no sistema Si-B-O-C-N [31].

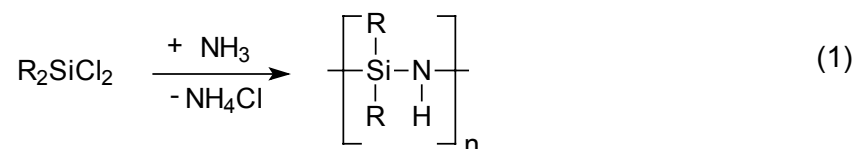
Enquanto polissilazanos e policarbossilanos, por serem livres de oxigênio, são de particular interesse na produção de matrizes baseadas no sistema Si-C-N ou Si-C, respectivamente, polissiloxanos, ou siliconas, oferecem uma rota fácil e barata na formação de matrizes no sistema SiOC [37, 38].

1. 2 – Polissilazanos como precursores de carbonitreto de silício

Cerâmicas no sistema ternário Si-C-N podem ser facilmente obtidas pela pirólise de polissilazanos [36]. Vários trabalhos têm sido dedicados à preparação de cerâmicas amorfas neste sistema, usando diferentes tipos de polissilazanos. O produto final obtido, carbonitreto de silício, pode ser representado pela fórmula SiC_xN_{4-x} , onde $0 \leq x \leq 4$, ou simplesmente SiCN, e possui diferentes sítios de silício distribuídos aleatoriamente no material amorfo. Além disso,

usualmente apresenta uma fase de carbono livre, C(s), dispersa na matriz amorfa. O último artigo de revisão sobre materiais derivados de polissilazanos cita mais de 400 publicações e patentes no mundo todo [36], o que representa um grande esforço para a preparação, caracterização e aplicações de novos precursores neste sistema.

Basicamente os polímeros pré-cerâmicos derivados de silazanos contém esqueletos formados por átomos de Si e N alternados, os quais podem ser sintetizados pela reação de organoclorossilanos com amônia:



onde R = H, metil, vinil, etc.

A disponibilidade de uma grande variedade de precursores poliméricos baseados em polissilazanos, com propriedades físicas e químicas específicas, oferece múltiplos caminhos para a conversão do polímero à cerâmica, e permite ainda a formação de diferentes materiais com diferentes formas [39]. Para se obter polímeros com massa molecular apropriada, ou grau de reticulação ideal para a conversão do polímero à cerâmica, são utilizados precursores contendo ligações do tipo C=C, Si-H e N-H pois estes grupos podem reagir entre si, por indução térmica ou catalítica, gerando materiais apropriados para a pirólise. A reticulação de silazanos para gerar polímeros com alto grau de reticulação é conseguida através de reações como a hidrossililação de grupos vinílicos nas posições α - ou β -, ou reações de transaminação, que levam à formação de átomos de nitrogênio trissililados [40]. A polimerização de grupos vinílicos também é outra reação que contribui para a reticulação em três dimensões de silazanos [41,42], além da reação de desidrogenação, que envolve grupos Si-H e N-H [33].

É importante ressaltar que é possível controlar o tipo de reação de reticulação que se deseja pela escolha de diferentes monômeros precursores e das condições de reticulação utilizadas [43]. Por exemplo, as principais reações envolvidas durante a pirólise de um poli(metilsilazano), para gerar carbonitreto de silício amorfo, está representada na Figura 3. Em ~ 300 °C ocorre a reticulação termicamente induzida, entre os grupos Si-H e N-H. A etapa de ceramização ou mineralização envolve a liberação de grupos orgânicos, no caso, os produtos derivados do grupo CH₃. A cerâmica formada é inicialmente amorfa e a etapa de cristalização envolve geralmente a formação de um compósito entre Si₃N₄ e SiC [43, 44].

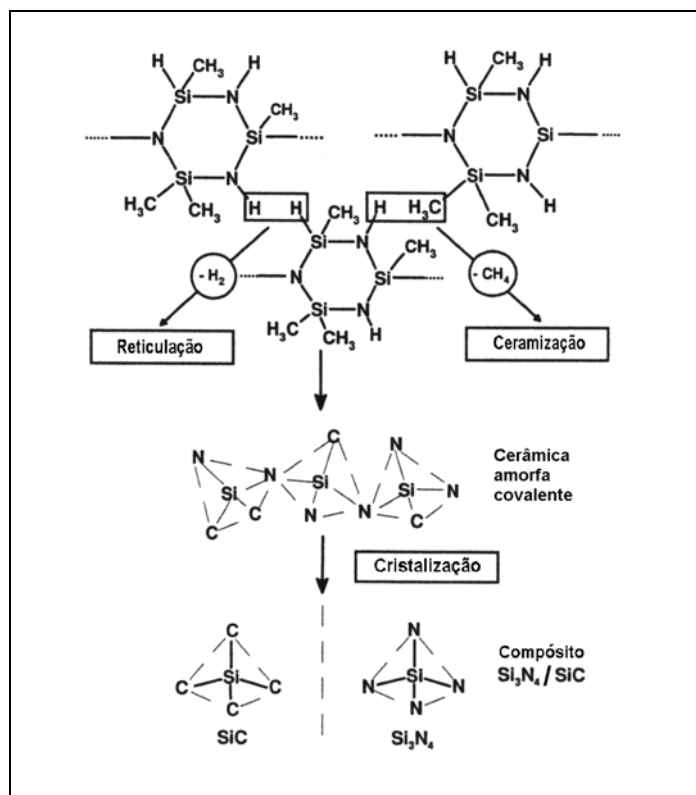
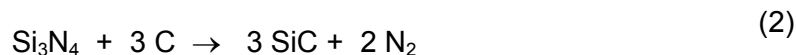


Figura 3. Reticulação e ceramização de um polissilazano no sistema Si-C-N [44].

A transformação de cerâmicas amorfas obtidas por pirólise de precursores poliméricos, em materiais cristalinos, ocorre via intermediários não cristalinos. Algumas investigações utilizando técnicas de espalhamento de raios-X indicaram que as cerâmicas obtidas são materiais não-homogêneos. Estes materiais usualmente apresentam segregação de fases, que consistem de intermediários metaestáveis, como por exemplo, carbonitreto de silício e carbono, os quais possuem diâmetros da ordem de nanômetros [45]. O tratamento térmico do produto em temperaturas superiores a 1000 °C, resulta no aumento do tamanho destas fases, e leva finalmente à formação de um material completamente cristalino.

A formação de fases durante a cristalização depende fortemente do equilíbrio químico envolvido, o qual é predito por cálculos termodinâmicos [46]. Por exemplo, em temperaturas abaixo de 1400 °C, Si₃N₄ é estável na presença de carbono livre. No entanto, em temperaturas acima de 1850 °C, o Si₃N₄ dissocia-se em silício e nitrogênio. Entre estas temperaturas,

composições intermediárias são obtidas e a sua decomposição ocorre com perda de nitrogênio de acordo com a equação [47]:



Assim, a relação entre a estrutura e a composição do precursor polimérico e a composição final da cerâmica pode ser utilizada, com vantagens, para se definir a composição final do material, bem como suas aplicações. Por exemplo, a pirólise de um polissilazano pode gerar nanocompósitos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ em diferentes proporções, dependendo do precursor utilizado [48]. É bem conhecido que compósitos convencionais de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ preparados a partir de misturas de pós apresentam sérias desvantagens. A inclusão de SiC retarda a sinterização da matriz de Si_3N_4 e requer grandes quantidades de auxiliares de sinterização, além de temperaturas de sinterização acima de 1800 °C. Além disso, distribuição das fases na microestrutura do material final geralmente não é homogênea [49].

Nos últimos anos, tem havido um considerável interesse na preparação de cerâmicas no sistema Si-B-C-N, pois a adição de B ou BN melhora as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais finais pirolisados, em relação às fases puras de Si_3N_4 e SiC [50, 51]. Cerâmicas no sistema SiBCN apresentam baixa taxa de cristalização, em temperaturas de até 1800 °C, e alta estabilidade térmica (até 2000 °C). Portanto, aumenta o limite superior da temperatura de trabalho para 1500 °C, em sistemas contendo SiBCN. Apesar de ainda ser um assunto que gera discussões, acredita-se que a presença de BN turbostrático age como uma barreira, retardando o rearranjo da rede amorfa no sentido da cristalização [52].

Ao contrário de estudos onde se adiciona uma fase contendo B aos precursores poliméricos para gerar uma única fase de BN [53], poucos esforços têm sido realizados para se preparar cerâmicas no sistema SiBCN a partir de poli(borosilazanos). Poli(borosiloxanos) são capazes de gerar, em uma única etapa, compósitos SiC/ B_4C [54] e de atuar como agregante de pós cerâmicos como SiC [24]. Cerâmicas do sistema SiBC têm sido preparadas por reação de monômeros organossilanos ou polissilazanos com boranas [55]. Por exemplo, Funayama e colaboradores [56] relataram a síntese de poli(borosilazanos) a partir de per(hidro)polissilazano e compostos de boro como $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ e $(\text{CH}_3\text{NH})_3\text{B}$, sendo estes precursores usados para preparar cerâmicas no sistema SiBON. Por outro lado, precursores cerâmicos de fases SiBCN também têm sido preparados a partir de monômeros contendo Si e B, ou de polímeros de silício

e compostos de boro. Seyferth e Plenio [57] relataram a síntese de um borosilazano, precursor de nitreto de silício-boro, a partir do aduto $(\text{CH}_3)_2\text{S.BH}_3$ e oligômeros cíclicos de silazanos do tipo $[\text{CH}_3\text{SiHNH}]_n$. Eles relataram rendimentos cerâmicos entre 64 e 90%, dependendo da razão Si/B e da atmosfera de pirólise. Riedel et al [58] sintetizaram um poli(organo)borosilazano por hidroboração de vinilsilazanos, seguido de aminólise. O rendimento cerâmico a 1000 °C sob atmosfera de Ar foi de 64 %. Sneddon et al [59] reagiram borazina com $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}]_3\text{SiH}$ (TTS) ou $[(\text{CH}_3\text{SiNH})_3]$ (HCT), com o objetivo de se produzir dois diferentes copolímeros borazina/silazano. A pirólise do derivado TTS resultou em cerâmicas do sistema SiBN, enquanto que o derivado HCT gerou, após pirólise a 1800 °C, uma cerâmica no sistema SiBCN.

A introdução de elementos adicionais em uma cadeia de polissilazanos pode ser realizada por diferentes métodos [44]. Dentre estes, os mais comuns são aqueles que envolvem a introdução de átomos de boro, via reação de hidroboração, como apresentados na Figura 4. De acordo com a rota do monômero (I), os polímeros resultantes apresentam *meros* contendo boro. Nesta rota, ocorre inicialmente a hidroboração entre o monômero contendo grupos vinílicos e uma borana, geralmente um aduto. No entanto, se a síntese ocorre via rota polimérica (II), o boro é introduzido aleatoriamente em um polímero, o que pode igualmente ser conseguido por reação de hidroboração de poli(vinilsilazanos). Subseqüentemente, o precursor contendo boro pode ser transformado por tratamento térmico em uma cerâmica no sistema Si-B-C-N [44, 60]. A introdução do átomo de boro, via hidroboração, pode ocorrer através da formação de pontes Si-C-C-B-C e Si-C-B-C [58]. Desta forma, a pirólise de precursores poliméricos é o método ideal para se preparar materiais cerâmicos com arquitetura e composição definida, a partir de unidades moleculares.

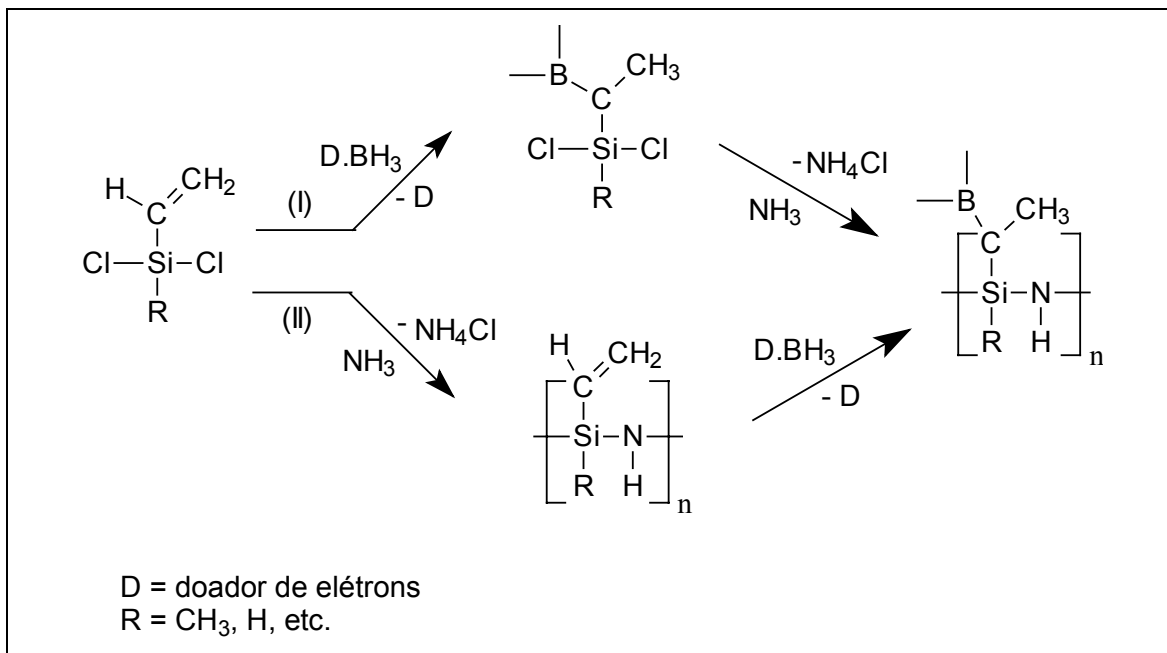
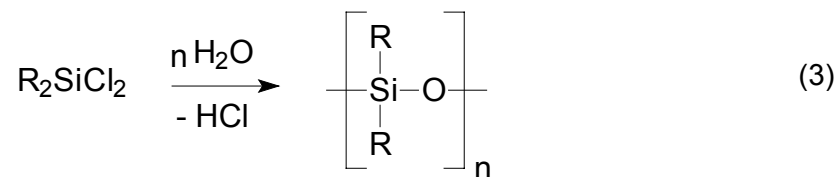


Figura 4. Síntese de poli(borossilazano) pela rota monomérica (I) e polimérica (II) [44].

1.3 – Polissiloxanos como precursores de oxicarbeto de silício

Polissiloxanos são polímeros obtidos por reações de hidrólise/condensação de misturas de cloro- ou alcoxisilanos, conforme exemplificado na reação abaixo [61]:



onde R = metil, vinil, H, fenil, etc.

Os monômeros clorados são formados pelo processo direto de obtenção de cloro organossilanos, que são materiais de partida para a indústria de siliconas, sendo relativamente baratos, disponíveis no mercado e purificados por destilação [61]. Siliconas são materiais com considerável estabilidade térmica e possuem excelentes propriedades elétricas e hidrofóbicas, baixa tensão superficial e baixa temperatura de transição vítrea. Comparados aos polímeros

livres de oxigênio, siliconas são mais fáceis de manusear e de serem processadas sob condições ambientais [61]. Apresentam numerosas aplicações industriais como isolantes elétricos, agentes anti-espumantes, membranas, adesivos, etc [61]. Além da vantagem de sua estabilidade ao ar, os métodos químicos para os processos de reticulação são bem estabelecidos [62-64]. De maneira geral, polímeros que gerem altos rendimentos cerâmicos podem ser obtidos através de estruturas reticuladas, minimizando a eliminação de moléculas de baixa massa molar, que são freqüentemente responsáveis pela perda de massa a temperaturas relativamente baixas [65]. Devido a todas estas vantagens, polissiloxanos têm recebido atenção como precursores de vidros de oxicarbeto [66, 67] e oxinitreto de silício [38].

É bem fundamentado na literatura que a estrutura do oxicarbeto de silício, obtido através da pirólise de polímeros de silício é constituído de um arranjo aleatório de sítios tetra-coordenados, cuja fórmula geral é $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, onde $0 \leq x \leq 4$, ou simplesmente SiOC, contendo ainda uma fase dispersa de $\text{C}_{(s)}$ [68]. Átomos de silício estão ligados tanto a átomos de oxigênio, quanto a átomos de carbono. Entretanto, não há ligações entre oxigênio e carbono [69, 70]. Estes vidros são geralmente conhecidos como *black glasses* devido à cor preta característica do produto pirolisado, atribuída à presença de carbono residual. Usualmente, esta fase de carbono é difícil de ser caracterizada [19] e, apresenta-se numa concentração total que excede à quantidade que está diretamente ligada à rede [20, 66, 68-70]. A quantidade de carbono no resíduo pirolítico depende da estrutura do precursor, da natureza dos substituintes orgânicos e das condições de pirólise como: temperatura, tempo e atmosfera [71]. Por exemplo, o conteúdo de carbono na matriz amorfa de $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, obtido pela pirólise de uma resina de poli(metilsiloxano) é de cerca de 10% em massa [37]. Deste modo, estes precursores têm atraído um interesse particular na síntese de vidros de oxicarbeto de silício, como um caminho para se melhorar as propriedades térmicas e mecânicas de vidros à base de sílica [72, 73].

A substituição parcial de oxigênio na estrutura da sílica por carbono, leva a uma estrutura mais interconectada, com um maior número de ligações por unidade de volume, resultando em melhores propriedades físicas e químicas para o vidro. Estudos desenvolvidos por Loehman [74] em vidros de oxinitreto de silício (SiON), confirmaram o aumento de massa específica na substituição parcial de átomos de oxigênio por nitrogênio tricoordenado. Estes vidros apresentaram valores de dureza, módulo elástico, tenacidade à fratura e temperatura de transição vítrea maiores que aqueles à base de sílica. Além disso, quanto maior a quantidade de átomos de nitrogênio no retículo, maiores valores foram encontrados para as características citadas. Deste modo, pode-se esperar que a substituição de átomos de oxigênio por carbono acentue ainda mais estes efeitos, graças ao maior grau de reticulação promovido pelo carbono

tetracoordenado. De fato, a incorporação de carbono resulta em aumento do módulo elástico, dureza, viscosidade, massa específica e temperatura de transição vítrea, bem como menor tendência à devitrificação. Portanto é evidente que vidros de oxycarbeto de silício podem ser encarados como uma modificação da sílica, útil para aplicações em altas temperaturas, onde o uso de SiO_2 é limitado devido a sua alta velocidade de devitrificação, baixa viscosidade, e conseqüentemente, altas taxas de fluência [75, 76]. Devido à baixa solubilidade do carbono em sílica, a sua incorporação por reação direta com SiO_2 a altas temperaturas, pela rota convencional que envolve o resfriamento rápido de fundidos, não é um caminho eficiente para produzir um material cerâmico contendo carbono, pois na temperatura em que o processo é realizado, o carbono é oxidado a CO e CO_2 , e a composição final do material não pode ser controlada [77]. Assim, a rota mais atrativa para a preparação de oxycarbeto de silício é a pirólise de polissiloxanos, pois este processo oferece todas as vantagens já citadas, além de ser fácil a introdução de carbono, tanto na estrutura do polímero precursor, quanto na cerâmica produzida.

Devido às excelentes propriedades mecânicas, estabilidade a altas temperaturas (até aproximadamente 1300°C [73]), alta resistência à oxidação e à corrosão [78], e estrutura amorfa, o oxycarbeto de silício é um excelente candidato para muitas aplicações tecnológicas, incluindo filmes protetores para recobrimento de superfícies [77], suporte catalítico para reações heterogêneas [76], eletrodos anódicos para baterias iônicas de Li recarregáveis (*Li-ion cell*) [79, 80], matriz em compósitos de matriz cerâmica reforçados por fibras, partículas ou “whiskers” [81].

1. 4 Compósitos de matriz cerâmica a partir de precursores poliméricos

A maior limitação encontrada na preparação de monolitos a partir de precursores poliméricos, como no processo sol-gel, é a grande retração decorrente do aumento acentuado de massa específica durante a conversão do polímero à cerâmica. A massa específica aumenta tipicamente por um fator de 2 a 3 a partir do precursor polimérico ($\rho \sim 1\text{-}1,5 \text{ g/cm}^3$) para o produto cerâmico (SiO_2 $\rho \sim 2,2\text{-}2,6 \text{ g/cm}^3$; Si_3N_4 e SiC $\rho \sim 3,2 \text{ g/cm}^3$) [37, 38]. Quando as mudanças estruturais na fase polimérica não podem ser relaxadas por fluxo viscoso ou por processo de difusão, a retração do produto pirolisado pode ser superior a 50 % em volume, dando origem a trincas ou à formação de poros, destruindo assim a integridade do monolito.

Assim, torna-se um grande desafio o preparo de uma peça cerâmica compacta e densa a partir da pirólise de polímeros.

A redução da retração e de geração de poros durante a conversão do polímero à cerâmica são considerados aspectos chave para o uso deste processo na fabricação de componentes monolíticos facilmente moldáveis. Na prática, entretanto, o que se observa é uma combinação de porosidade e retração, tornando-se impossível preparar corpos cerâmicos densos a partir de um precursor polimérico, sem retração. A Figura 5 esquematiza o processo de pirólise de um precursor polimérico cujo material cerâmico final apresenta porosidade residual e alta retração. Para um material que, após a pirólise, apresenta um rendimento cerâmico de 60 % e massa específica de aproximadamente 3 g/cm^3 , na formação de um corpo denso é esperada uma retração linear de 35 %. No entanto, a pirólise de polímeros geralmente retém uma porosidade substancial de 30 a 40 % [82], e, portanto, aproximadamente metade do potencial de retração será acomodado por porosidade e rachaduras, levando a uma redução na retração de 10 a 20 % [83]. Peças de Si_3N_4 obtidas a partir de um pó compactado de um polissilazano apresentou uma alta fração residual de porosidade, maior que 8 % em volume, e um encolhimento linear superior a 20 % [84].

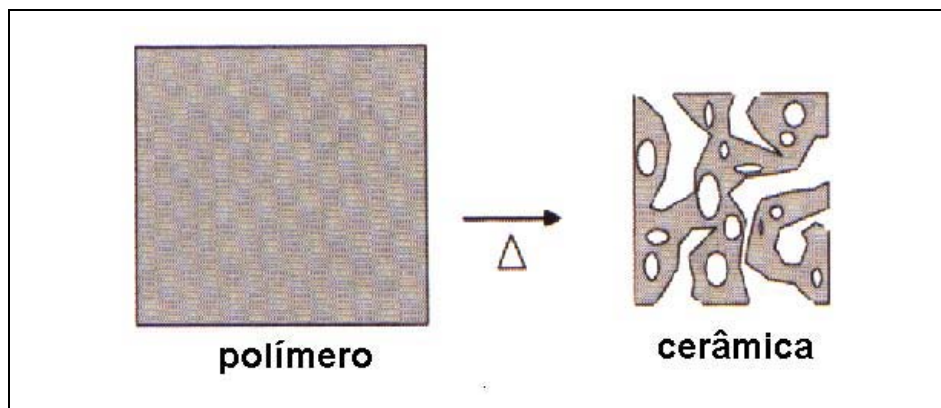


Figura 5. Esquema da pirólise de um polímero precursor, gerando um material com alta porosidade e retração [38].

Por outro lado, a utilização de cerâmicas como materiais estruturais, requer o desenvolvimento de técnicas de processamento de pós cerâmicos, capazes de resistir a diferentes condições de operação [85]. A limitação de técnicas de agregação, leva em muitos

casos, a uma limitação na utilização de todo o potencial dos materiais cerâmicos [86]. Polímeros orgânicos como poli(álcool vinílico) e poli(butiral vinílico), têm sido utilizados como agregantes de pós cerâmicos como SiC e Si₃N₄ [87] facilitando a moldagem da mistura com viscosidade apropriada. Isto, no entanto, traz algumas desvantagens como a evolução de substâncias voláteis, devido à queima do agregante durante o processo de pirólise do corpo cerâmico, o que na ausência de porosidade aberta produz um material com microestrutura irregular. Além disso, a pirólise do material orgânico pode resultar em uma quantidade excessiva de carbono residual e o corpo cerâmico sinterizado apresenta, geralmente, uma retração linear da ordem de 20 % [88].

Sistemas envolvendo polímeros pré-cerâmicos e pós cerâmicos evitam estes problemas, pois dão origem a produtos com altos rendimentos cerâmicos, minimizando a evolução de compostos voláteis e a retenção de carbono residual [89, 90]. Desta forma, polímeros precursores podem atuar, com excelência, como agregantes para pós cerâmicos na produção de peças cerâmicas de formas complexas. Sistemas que levam em consideração esta estratégia têm sido desenvolvidos com uma variedade de precursores poliméricos, adicionados a pós de SiC [91], Si₃N₄ [81], tentando minimizar assim os problemas inerentes à conversão do polímero à cerâmica.

O primeiro trabalho levando-se em conta esta estratégia foi desenvolvido por Becher & Halen [92], que fizeram um estudo da junção de corpos de Si₃N₄, obtendo-se compósitos monolíticos com interessantes propriedades mecânicas. Um importante trabalho envolvendo a agregação de pó e corpos de SiC foi desenvolvido pelo próprio Yajima, utilizando um poli(borossiloxano) como agregante [24]. Semen & Loop [93] demonstraram que corpos produzidos a partir de partículas micrométricas de SiC dispersas em uma matriz amorfa de carbonitreto de silício, gerada pela pirólise de um polissilazano, exibiram excelente resistência à oxidação, além da retenção da resistência mecânica em temperaturas superiores a 1300°C. Peças de carbetos de silício contendo excesso de Si (SiSiC) foram agregados através de uma silicona como polímero pré-cerâmico, evidenciando que a fase SiOC, formada após a pirólise de uma resina de silicona, age como um adesivo inorgânico, produzindo materiais com boas propriedades mecânicas [85].

Greil [38] propôs a utilização de cargas capazes de reagir com os sub-produtos da degradação térmica dos polímeros ou mesmo com as próprias moléculas dos gases utilizados no processo, gerando assim, em altas temperaturas, carbetos ou nitretos, como possíveis novas fases cerâmicas, minimizando a retração e a porosidade residual. Desta forma, esta

carga foi denominada reativa, ao contrário, das descritas anteriormente, classificadas como inertes. O processo envolvendo a pirólise de precursores poliméricos em presença de carga reativa ficou conhecido como AFCOP (Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis). Neste método, o polímero é preenchido parcialmente com as partículas reativas do pó, que após a pirólise, sob condições apropriadas, geram componentes monolíticos sem rachaduras e com taxas de retração e porosidade controladas, além de uma nova fase cerâmica. A Figura 6 ilustra esquematicamente a utilização de cargas inerte e reativa, na obtenção de monólitos cerâmicos a partir de precursores poliméricos.

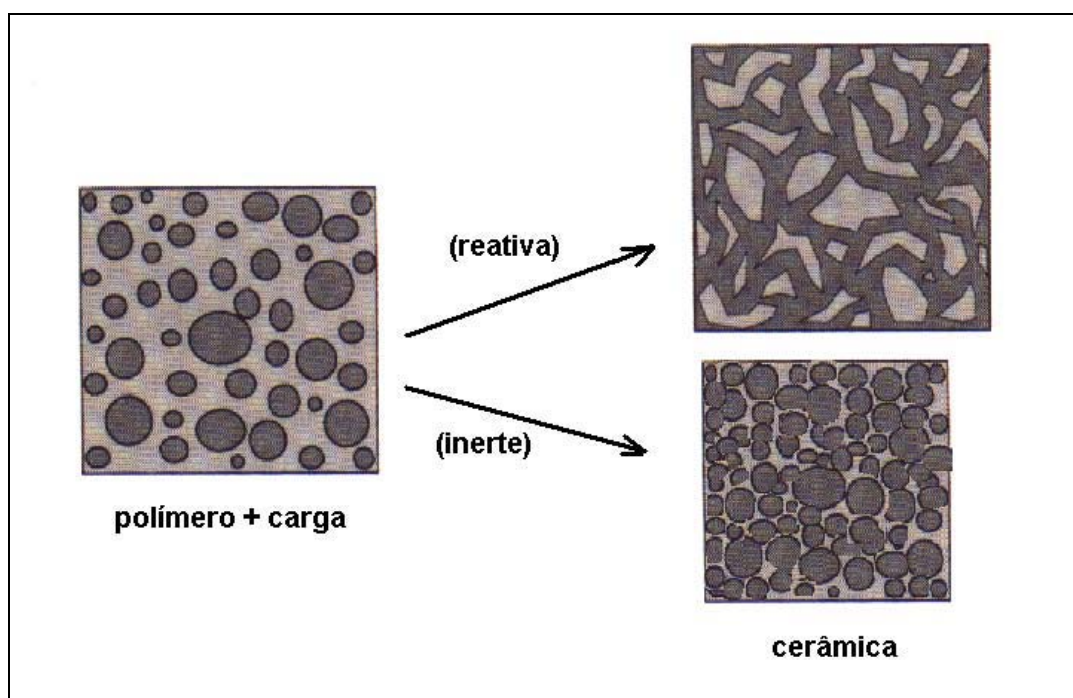


Figura 6. Esquema da incorporação de cargas inertes e reativas em polímeros precursores, gerando monólitos cerâmicos [38].

Com a utilização de cargas inertes, a formação intrínseca de porosidade e retração, durante a conversão polímero-cerâmica, pode ser reduzida, sendo que a retração da fase polimérica diminui de acordo com o volume da carga [83, 91]. Entretanto, empregando partículas de carga reativa, as reações destas com os produtos da decomposição do polímero, ou da própria atmosfera do gás de reação, promove uma expansão de volume. Conseqüentemente, devido à compensação do encolhimento do polímero pela expansão, os

materiais apresentam retenção de forma e podem ser obtidos livres de rachaduras e trincas [91]. Além disso, diferentes combinações de polímeros, cargas, e da atmosfera podem resultar em uma variedade de novos materiais cerâmicos compósitos. Neste sentido, diversos sistemas já foram investigados usando polissiloxanos como precursores poliméricos, preenchidos com diferentes pós, tais como Al_2O_3 [94, 95], Al_2O_3 e Al [96], Nb [97], além de silicetos de Mo, Cr e Ti [37, 38,98].

A possibilidade de obtenção de cerâmicas em formas complexas, já despertou até a utilização de métodos de moldagem por injeção para sistemas constituídos por pós e polímeros pré-cerâmicos, combinando assim as múltiplas vantagens oferecidas no processamento de polímeros. O principal exemplo foi desenvolvido por Greil e colaboradores [98] que utilizou a mistura de um polissiloxano e MoSi_2 para processos de moldagem por injeção. Neste caso, o ajuste da viscosidade foi feito pela adição de ácidos carboxílicos como surfactantes.

Assim, misturas de pós e precursores poliméricos constituem sistemas com enormes vantagens e potencial para a preparação de compósitos e para a formação de cerâmicas estruturais em formas complexas.

De acordo com o exposto, a utilização de sistemas poliméricos precursores é um campo promissor na pesquisa de novos materiais cerâmicos de interesse tecnológico. A motivação deste trabalho foi a obtenção de materiais cerâmicos a partir de diferentes classes de precursores poliméricos, associando as vantagens oferecidas pelas rotas de síntese e de processamento de polímeros na preparação de compósitos cerâmicos no sistema multicomponente Si-B-O-C-N. Particularmente, neste trabalho, os precursores poliméricos preparados foram obtidos a partir de oligômeros cíclicos líquidos, que após a reação de cura, geraram materiais sólidos altamente reticulados. Tal estratégia possibilitou a preparação de compósitos de matriz cerâmica, onde o precursor polimérico foi fundamental no próprio processamento do material, e o seu produto pirolisado atuou não somente como uma fase cerâmica derivada, mas também como agregante das partículas do pó.

II. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de compósitos de matriz cerâmica, a partir da pirólise, sob atmosfera inerte, de diferentes precursores poliméricos, no sistema Si-B-O-C-N, na presença e na ausência de cargas inertes e reativas. Para alcançar tal propósito, as principais etapas desenvolvidas foram:

- preparação e caracterização dos precursores poliméricos, polissiloxano e polissilazano;
- estudo dos correspondentes processos de conversão dos polímeros às fases cerâmicas de oxicarbeto de silício e carbonitreto de silício, respectivamente;
- utilização do polissiloxano (rede de siliciana policíclica) na preparação de compósitos de matriz cerâmica (CMC) a partir de cargas inertes (SiC) e reativas (CrSi₂);
- Modificação de alguns precursores poliméricos, pela introdução de boro, visando a obtenção de materiais cerâmicos em sistemas multicomponentes;
- Comparação de algumas propriedades destes sistemas modificados com boro, com seus análogos não modificados.

III. Experimental

III. 1 – Preparação dos precursores poliméricos

III. 1 a – Preparação do polissiloxano, DVDH: Uma rede policíclica de polissiloxano foi preparada através da reação de hidrossililação entre dois oligômeros cíclicos tetrafuncionais de siliconas, 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetraivinilciclotetrassiloxano (D_4Vi) e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrahidrogenociclotetrassiloxano (D_4H) (Dow Corning), na proporção de 1 : 1 em mol, utilizando-se o catalisador dicloro-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina(II) (~1% de Pt) (Hülls). A cura da mistura homogênea foi feita à temperatura ambiente, por um período de 3 dias. Após esta etapa, o polímero formado foi submetido a um tratamento isotérmico a 70 °C, em uma estufa a vácuo (Duo-Vac Oven, Lab-Line Instruments), durante 24 horas.

III. 1 b – Preparação do polissilazano, SLZ: Uma rede policíclica de polissilazano foi preparada por reação de polimerização vinílica, de acordo com o método de Toreki et al [42], através do refluxo (120-135 °C) do oligômero 1,3,5-trimetil-1',3',5'-trivinilciclotrissilazano, DZV, (ABCR GmbH), com peróxido de dicumila, DCP, (Perkadox – Akzo Brasil) em tolueno seco (recém destilado na presença de Na^0), por 48 horas em ampola selada. Os reagentes de partida foram degaseados antes do início da reação, através de ciclos de congelamento do frasco reacional em nitrogênio líquido, seguido de evacuação e descongelamento. Foi utilizada razão molar DZV : DCP de 90 : 1. Após o término da reação, o solvente foi removido por tratamento sob vácuo com aquecimento a ~50 °C.

III. 1 c – Preparação do poli(borossilazano), PBS: Redes policíclicas de poli(borossilazano) foram preparadas pelo refluxo a 110°C de misturas de DZV (ABCR GmbH) e do aduto trimetilamino-borano, $(CH_3)_3N-BH_3$, (Alchich Chemical), em tolueno seco, por 18 horas. Foi utilizado borbulhamento de nitrogênio na solução durante toda a reação. Foram utilizadas razões molares Si/B de 9 (PBS9) e 3 (PBS3). A concentração do DZV na solução inicial foi de 0,3 mol L⁻¹. O solvente foi removido sob vácuo e com aquecimento à ~50 °C.

III. 1 d – Preparação de géis híbridos de borossilicatos: Géis híbridos de borossilicatos foram preparados pela adição de metiltrietoxissilano, MTES, (ABCR GmbH) a ácido bórico, $B(OH)_3$, (Carlo Erba), em quantidade suficiente para satisfazer às razões molares B/Si de 0,1; 0,2 e 0,3. O sistema foi mantido sob agitação até a completa dissolução do ácido bórico. As soluções foram então transferidas para tubos de plásticos abertos e mantidos em repouso até a gelificação. Os géis transparentes foram secos em estufa à 70 °C durante 10 dias. Para fins de comparação, um gel sem boro foi preparado pela simples reação de hidrólise/condensação do precursor MTES. Este reagente foi hidrolisado usando a razão molar H_2O : silano de 1 : 1 à 70°C, durante 15 minutos, com solução HCl 1,0 molL⁻¹. Em seguida, o ácido foi neutralizado pela adição de uma quantidade estequiométrica de solução de NH_3 (30 %). O sol resultante foi então transferido para tubos plásticos e mantido em repouso para gelificação. Em seguida foi seco em estufa à 70 °C por 10 dias. Amostras em pó foram preparadas por trituração dos géis.

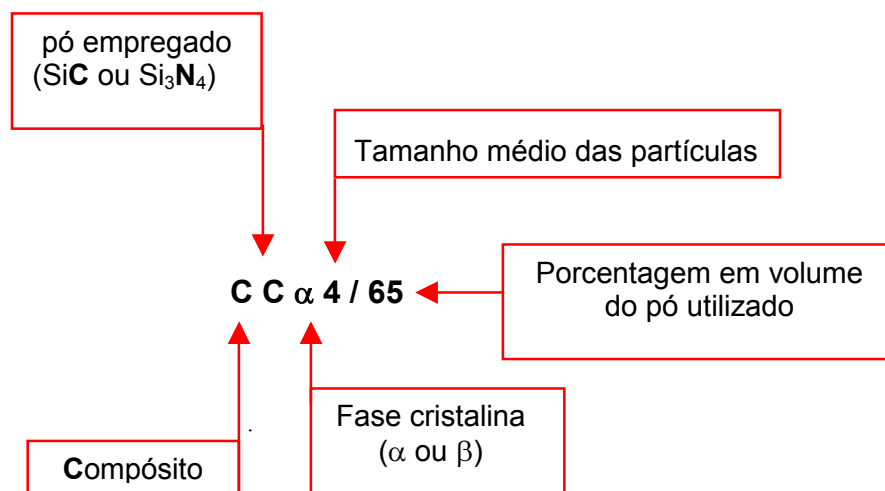
III. 2 – Preparação dos compósitos de matriz cerâmica. CMC's: Utilizou-se como polímero precursor a rede policíclica de silicona denominada DVDH, que foi preparada *in situ*. Após a mistura dos oligômeros D_4Vi e D_4H ser homogeneizada em presença do catalisador, adicionou-se uma determinada quantidade do pó cerâmico. Foram utilizados pós de SiC e Si_3N_4 , além de $CrSi_2$. Algumas características destes pós encontram-se na Tabela I.

Tabela I. Características dos pós cerâmicos utilizados para a obtenção dos corpos verdes.

Pós	Tamanho das partículas (μm)	Pureza (%)	Massa específica (g/cm^3)	Fase cristalina ^a	Procedência
β - Si_3N_4	2	99,5	3,21	β (90 %)	Alfa Aesar
α -SiC	2	99,8	3,22	α	Alfa Aesar
β -SiC	1	99,8	3,22	β	Alfa Aesar
w-SiC ^b	1,5 ϕ x 18	99	3,2	β	Alfa Aesar
α -SiC	~ 4 ^c	- ^d	3,2	α	Carborundum do Brasil
$CrSi_2$	45	> 99	5,5	Hex.	Aldrich Chem.

^aConfirmado por DRX; ^bwiskers; ^cDeterminado por sedigrafia; ^dNão fornecido, a análise por fluorescência de raios-X utilizando-se o método dos parâmetros fundamentais indicou traços de Fe.

A nomenclatura dos compósitos obtidos foi baseada na composição, fase cristalina, granulometria e proporção em volume do pó utilizado. Assim, a nomenclatura do compósito **CC α 4/65** indica que este foi preparado utilizando-se Carbeto de silício na fase cristalina α , com tamanho médio das partículas de 4 μm , na proporção de 65 % em volume em relação ao polímero. Da mesma maneira, o compósito **CN β 2/60** refere-se ao compósito preparado a partir de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, com tamanho médio das partículas de 2 μm , na proporção de 60 % em volume, como representado abaixo:



As misturas foram compactadas em uma prensa hidráulica (Marconi Equipamentos), à 70 °C e ~80 MPa, durante 3 horas, utilizando-se moldes de aço com cavidades retangulares. Os moldes utilizados foram confeccionados na oficina de precisão do IQ-UNICAMP, em aço inoxidável 304. A Figura 7 ilustra esquematicamente um dos moldes utilizados. Os corpos verdes têm largura e espessura definidas pelo molde, sendo o comprimento ajustado ao tamanho desejado com o auxílio de uma serra de diamante. A Tabela II apresenta as composições em massa e volume dos corpos verdes, utilizando-se $\alpha\text{-SiC}$ (tamanho médio das partículas de ~ 4 μm) e o precursor DVDH em diferentes proporções. A Tabela III apresenta os mesmos dados para a série em que se variou o pó cerâmico.

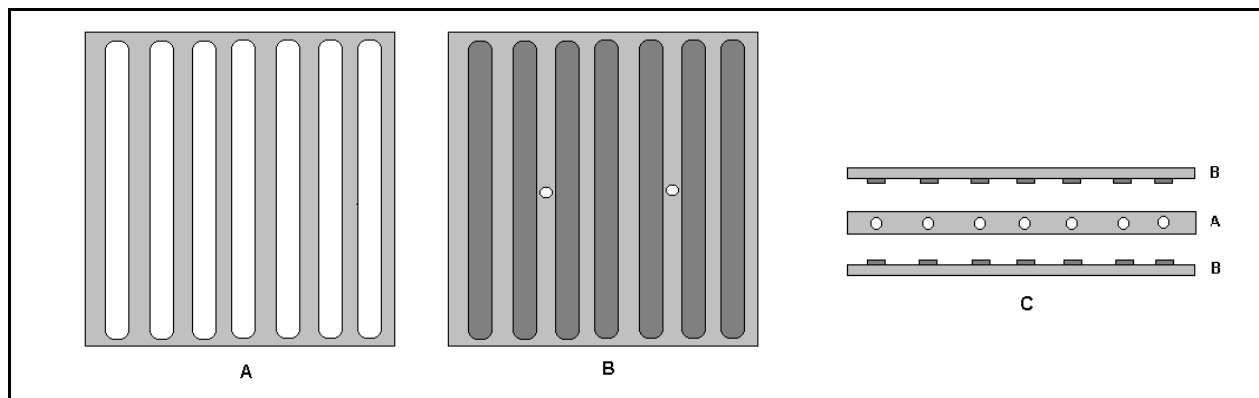


Figura 7. Esquema dos moldes de aço inox utilizados. **A:** vista frontal da parte intermediária; **B:** vista frontal das partes superior e inferior; **C:** vista lateral.

Tabela II. Composição (massa e volume) dos corpos verdes derivados da mistura SiC e DVDH.

Corpo verde	% volume		% massa	
	SiC	DVDH	SiC	DVDH
CCα4/65	65	35	85,1	14,9
CCα4/55	55	45	79,0	21,0
CCα4/45	45	55	71,5	28,5
CCα4/35	35	65	62,2	37,8
CCα4/25	25	75	50,3	49,7

A pirólise das amostras do polímero DVDH e dos compósitos preparados foi efetuada em um forno tubular de alumina (EDG 5P), sob um fluxo de argônio de aproximadamente 100 mL/min. O processo de pirólise envolveu aquecimento da temperatura ambiente à 200 °C, à 5 °C/min para o polímero DVDH e 2 °C/min para os compósitos, seguido de isoterma por 60 min nesta temperatura. Uma segunda rampa de aquecimento a 2 °C/min, até 450 °C, seguida de isoterma nesta temperatura por 120 minutos. Uma terceira rampa à 2 °C/min até 1000 °C, seguida de isoterma por 120 minutos nesta temperatura. Finalmente, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente à 2 °C/min. Pirólises em temperaturas intermediárias foram realizadas utilizando-se a mesma programação. Para pirólises a temperaturas acima de 1000 °C, utilizou-se um forno tubular (Thermolyne, F59340-CM F59300), que opera na faixa de 800 a 1600 °C. Nestes casos, partiu-se de amostras previamente pirolisadas a 800°C. A amostra foi

então aquecida da temperatura ambiente até 800 °C, à 300 °C/min, uma segunda rampa envolveu aquecimento até a temperatura final desejada, à 10 °C/min, seguida de isoterma por 120 minutos. Finalmente, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente, à 10 °C/min.

Tabela III. Composição (massa e volume) dos corpos verdes derivados da mistura entre pós de SiC e Si₃N₄ de diferentes granulometrias e DVDH.

Corpo verde	% volume		% massa	
	Pó cerâmico	DVDH	Pó cerâmico	DVDH
CCα4/60	60	40	82,8	17,2
CCα4/50	50	50	76,3	23,7
CCβw/30	30	70	58,0	42,0
CCα2/60	60	40	83,1	16,9
CNβ2/60	60	40	83,9	16,1
CCβ1/60	60	40	82,8	17,2

Para todas as demais amostras (polímeros SLZ e PBS e géis híbridos), as pirólises foram desenvolvidas em uma única etapa de aquecimento à 10 °C/min, sob atmosfera de argônio ou nitrogênio.

III. 3– Caracterização física dos materiais.

III. 3 a – Ressonância Magnética Nuclear (RMN): Os espectros de RMN foram registrados usando a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS), 54°44'. Espectros de RMN MAS Si-29 e RMN MAS C-13 foram obtidos em espectrômetros Bruker AC300 ou Varian Inova-300, ambos operando a 59,6 MHz e 75,4 MHz para os núcleos de Si-29 e C-13, respectivamente. Para ambos os núcleos, os espectros foram adquiridos com pulso de 30 ° e tempo de espera entre pulsos variável. Para amostras poliméricas DVDH e seus produtos pirolisados, utilizou-se tempo de espera de 60 s [66]. Para as amostras derivadas do polímero SLZ utilizou-se tempo de espera de 600 s [99], e para as amostras pirolisadas acima de 600 °C, utilizou-se 3600 s. Para

os espectros de C-13 utilizando-se a técnica de polarização cruzada (CP), RMN MAS CP C-13, utilizou-se pulso de 20 °, tempo de contato de 1,5 ms e tempo de repetição de 10 s [99]. Em ambos utilizou-se rotação de 3 kHz. Nos experimentos para o núcleo de Si-29 utilizou-se como referência caulim (-91,5 ppm em relação ao tetrametilsilano), e para aqueles de C-13, utilizou-se hexametilbenzeno (picos dos grupos metila a 17,3 ppm do tetrametilsilano) como referência. Os espectros foram simulados utilizando-se o programa de ajuste de curvas gaussianas disponível no software Microcal Origin™ 5.0.

Espectros de RMN MAS B-11 foram obtidos em um espectrômetro Bruker MSL400, operando a 128,28 MHz. Utilizou-se sonda de 5 mm de Si₃N₄, com rotação de 9 kHz. Utilizou-se pulso de 15 ° e tempo de espera entre pulso de 1 s. Utilizou-se como referência externa BF₃·(OEt)₂ a 0 ppm. Os espectros foram simulados com o programa disponível comercialmente, WIN-FIT. Os espectros de RMN MAS B-11 foram obtidos na Universidade de Paris VI, Jussieu, França.

III. 3 b – Espectroscopia Infravermelho (IV): Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bomem B100, operando no modo de transmissão entre 4000 e 400 cm⁻¹ e com resolução de 2 cm⁻¹, acumulando 64 espectros. Para as amostras líquidas utilizou-se a técnica de transmissão, com a amostra na forma de filme entre janelas de KBr. Para amostras sólidas utilizou-se a técnica convencional de pastilhas de KBr. Somente para as amostras derivadas do polímero DVDH utilizou-se a técnica de reflectância difusa (DRIFTS) onde se utilizou o espectrofotômetro Nicolet e o acessório para reflectância difusa (DR-81 JAS Company), com a amostra dispersa em KBr. Em todos os casos utilizou-se diluição de ~1 % da amostra.

III. 3 c – Análise Termogravimétrica (TGA): As análises termogravimétricas das amostras foram efetuadas em uma termobalança TA Instruments modelo 2950. Amostras de ~10 mg foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 ou 20 °C/min, sob fluxo constante de argônio (100 mL/min). Para os polímeros SLZ e PBS foram realizadas análises simultâneas de TGA e DTA em um equipamento Netzch STA 409. Neste caso as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo constante de argônio.

III. 3 d – Análise Térmica Diferencial (DTA): As análises de DTA foram obtidas em um calorímetro TA Instruments modelo 2910. Utilizou-se intervalo de temperatura entre 30 e 1600 °C, e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo constante de argônio (50 mL/min).

III. 3 e – Difratomia de Raios X (DRX): As análises por difratometria de raios-X, foram efetuadas em um difratômetro de Raios-X Shimadzu XRD 6000 utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å), com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, em amostras pulverizadas. Os valores de tamanho médio de cristais foram calculados usando a equação de Scherrer [100]:

$$D = \frac{0,94.\lambda}{\varepsilon_{1/2}.\cos\theta} \quad (4)$$

onde: D é o tamanho dos cristais; θ é o ângulo da reflexão utilizada (graus); λ é o comprimento de onda da radiação (Å); $\varepsilon_{1/2}$ é a largura à meia-altura da reflexão (graus). Para as amostras contendo boro, utilizou-se um difratômetro Rigaku D-MAX, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados de difração foram analisados pelo método Rietveld, usando o programa RIETQUAN [101], útil para avaliações quantitativas de fases e tamanhos médio de cristais.

III. 3 f – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A análise morfológica dos materiais foi realizada através da observação das superfícies e superfícies de fratura em um microscópio eletrônico de varredura JEOL – JSM T-300 ou no microscópio de emissão de campo JEOL JSM 6340F, com voltagem de aceleração de 20 e 15 kV, respectivamente. As amostras foram acondicionadas em porta-amostras metálicos, e recobertas com uma fina camada de ouro, usando um metalizador modular de alto vácuo BAL-TEC MED 020. Observações nas amostras de polímeros foram realizadas através da superfície de fratura criogênica. Análises de EDS (espectroscopia de energia dispersiva), na linha $\text{K}\alpha$ do Si e do Cr a 1,74 e 5,41 eV, respectivamente, foram realizadas no microscópio JEOL JSM T300, com voltagem de aceleração de 20 kV, utilizando porta-amostras de grafite e recobrimento de carbono.

III. 3 g – Massa específica: Medidas de massa específica aparente foram realizadas em um picnômetro de deslocamento de gases Micromeritics modelo 1305, utilizando-se He como gás de arraste. As medidas foram realizadas após purga do compartimento de análise de pelo menos 10 vezes. Para materiais com forma geométrica apropriada, medidas de massa

específica geométrica foram estimadas através da razão massa/volume. Neste caso, as dimensões das amostras foram medidas com um paquímetro Mitutoyo, com tolerância de $\pm 0,02$ mm, e a massa foi determinada em uma balança analítica Fisher Scientific A-250, com tolerância de $\pm 0,0001$ g. Para os compósitos, a massa específica teórica também foi calculada a partir dos valores de massa específica aparente de amostras puras dos componentes. A massa específica também foi calculada através da equação [102]:

$$\frac{1}{\rho_{comp}} = \frac{\%M_A}{\rho_A} + \frac{\%M_B}{\rho_B} \quad (5)$$

onde ρ_{comp} é a massa específica teórica do compósito; $\%M_A$ e $\%M_B$ são as porcentagens em massa dos componentes A e B, respectivamente; ρ_A e ρ_B as massa específicas aparentes dos componentes A e B, respectivamente. As frações em volume de cada componente i ($\%V_i$) foram calculadas da seguinte maneira [102]:

$$\%V_i = \frac{\%M_i \cdot \rho_{COMP}}{\rho_i} \quad (6)$$

onde $\%M_i$ é a porcentagem em massa do componente i e ρ_i é a massa específica do componente i . As frações em volume de vazios ($\%V_{VAZIOS}$) nos compósitos foi então obtida pela equação:

$$\%V_A + \%V_B + \%V_{VAZIOS} = 100 \quad (7)$$

III. 3 h – Porosimetria por intrusão de mercúrio: A porosidade aberta dos CMC's foi determinada através da técnica de intrusão de mercúrio, em um porosímetro de mercúrio (PoreSizer 9320, Micromeritics) com pressão de intrusão máxima de 207 MPa. O diâmetro do poro foi relacionado à pressão através da equação de Washburn [103]:

$$P = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r_p} \quad (8)$$

onde: P é a pressão, γ é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato da superfície do sólido com o mercúrio e r_p é o raio do poro.

O ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície do sólido foi fixado em 130° e o valor da tensão superficial do mercúrio usado foi de 485 dina/cm. Estes valores correspondem a uma

faixa efetiva de diâmetros de poros entre 360 μm e 6 nm. As amostras foram mantidas sob vácuo à temperatura ambiente, a pressões da ordem de 50 μmHg , até o momento da análise. Utilizou-se penetrômetros previamente calibrados.

III. 3 i – Porosidade e área superficial por adsorção de gás: As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas por meio da técnica de adsorção de nitrogênio, utilizando-se um equipamento automático (ASAP 2010, Micromeritics), e procedimentos padrões descritos na literatura [104]. Todas as amostras foram submetidas a um tratamento sob vácuo, com valores de pressões menores que 5 mTorr, à 200 °C. O critério para determinar o tempo deste tratamento foi a obtenção de pressões estáveis menores que 2 mTorr e não o tempo de evacuação. Períodos típicos de evacuação foram de aproximadamente 12 horas. Os tubos contendo as amostras foram mantidos sob vácuo até o momento da análise, sendo então preenchidos com nitrogênio. A partir das isotermas foram determinados a área superficial específica, o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros. A área superficial específica foi obtida a partir das isotermas de adsorção usando o método de Brunauer, Emmet and Teller (BET) [105]. A faixa de pressão relativa utilizada na análise por BET foi escolhida para gerar o melhor coeficiente de correlação linear com a função BET, e a área superficial foi calculada assumindo que a seção transversal molecular da molécula de nitrogênio é de 0,162 nm². A distribuição de tamanhos de poros foi calculada usando a isoterma de dessorção, de acordo com o método de Barret, Joyner and Halenda (BJH) [106], assumindo que todos os poros são cilíndricos e fechados em uma extremidade. Para amostras selecionadas o tamanho médio dos poros também foi determinado pelo método HK de análise de microporos na geometria de fendas [104].

III. 3 j – Análise elementar: Os teores de C, H e N dos materiais derivados do SLZ foram analisados em um analisador Perkin Elmer modelo 2400, utilizando o procedimento descrito na ref. [107]. Os teores de silício foram avaliados por fluorescência de raios-X em um espectrômetro Shimadzu modelo EDX700, através da interpolação em uma curva de calibração utilizando SiC como padrão, numa matriz de C grafitico. Os teores de C, N, H, B e Si dos vidros derivados do polímero PBS, foram analisados pela “Central d’Analyse du CNRS”, Vernasion, França.

III. 3 I – Variação de massa e dimensões: Foram determinadas a variação de massa e retração linear dos materiais monolíticos. As dimensões das amostras foram medidas com um paquímetro Mitutoyo, e, a massa foi determinada em uma balança analítica Fisher Scientific A-250. A variação de massa ($\Delta m/m_0$) das amostras durante a pirólise foi determinada a partir da relação:

$$(\Delta m / m_0)\% = \frac{(m_p - m_0)}{m_0} \cdot 100 \quad (9)$$

onde m_0 e m_p são as massas das amostras antes e após a pirólise, respectivamente.

A retração linear ($\Delta L / L_0$) foi determinado a partir da relação:

$$(\Delta L / L_0)\% = \frac{(L_p - L_0)}{L_0} \cdot 100 \quad (10)$$

onde L_0 e L_p são as medidas das amostras, em cada uma das dimensões, antes e após a pirólise, respectivamente.

III. 4 – Caracterização mecânica dos materiais.

III. 4 a – Ensaio de flexão em 3 pontos: Ensaio de flexão em três pontos foram realizados sobre corpos pirolisados ($100 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$) em uma máquina Universal de testes Instron, de acordo com a norma ASTM C1161-94 – *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*. Utilizou-se velocidade de ensaio de 0,5 mm/min e a razão entre vão de ensaio : espessura de 30 : 1. A Figura 8 ilustra o equipamento utilizado, em operação. Todos os valores experimentais foram obtidos de uma média de, pelo menos, 5 amostras.

As equações padrões utilizadas para se calcular a resistência à flexão (σ) e o módulo de flexão (E), em um teste de flexão de três pontos são, respectivamente [108]:

$$\sigma = \frac{3.P.L}{2.b.t^2} \quad \text{e} \quad E = \frac{\sigma.L^2}{6.d.t} \quad (11)$$

onde: P é a carga, L é o vão de ensaio, b é a largura do corpo de prova, t é a espessura do corpo de prova, d é a deflexão no ponto médio do mesmo.

Para efeitos de comparação, a energia nominal de iniciação à fratura dos CMC's foi calculada a partir da área sob as curvas de tensão-deformação, utilizando-se a equação:

$$\gamma = \frac{U}{2.l.e} \quad (12)$$

onde: U é a área sob a curva de tensão x deformação, l é a largura do corpo de prova e e é a espessura do corpo de prova.

A tenacidade à fratura (K) foi calculada a partir da equação:

$$K = \sqrt{2.\gamma.E} \quad (13)$$

Os ensaios de flexão foram realizados em colaboração com o Dr. Luiz Claudio Pardini do Centro Técnico Aeroespacial - Instituto de Aeronáutica e Espaço Divisão de Materiais (AMR) em São José dos Campos - SP.



Figura 8. Fotografia do equipamento em um ensaio de flexão de 3 pontos de uma amostra.

III. 4 b – Ensaios de amortecimento: O teste de vibração foi realizado em um analisador de vibrações Brüel Kjaer tipo 2515 com acelerômetro Brüel Kjaer tipo 4375. O teste foi realizado

pelo engastamento de uma das extremidades do corpo de prova. Na extremidade oposta foi fixado o acelerômetro. O conjunto foi então submetido à vibração livre, sendo que a função de decaimento é obtida pela excitação instantânea na extremidade livre do corpo de prova, resultando assim em um movimento oscilatório com amplitudes decrescentes em função do tempo na frequência de ressonância do material. Corpos de prova para os ensaios de amortecimento de amostras verdes e pirolisadas foram de $150 \times 12 \times 1 \text{ mm}^3$. A Figura 9 mostra o esquema do ensaio.

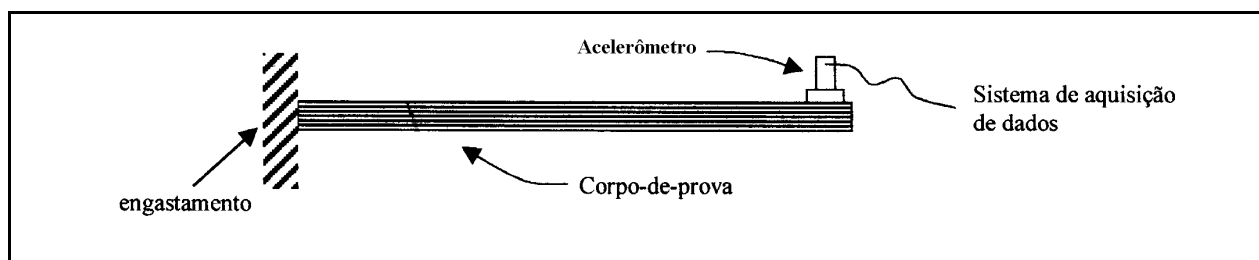


Figura 9. Diagrama esquemático de um corpo de prova num ensaio de amortecimento [108].

As amplitudes sucessivas X_i obtidas são registradas como mostrado na Figura 10 para uma curva típica de oscilação amortecida.

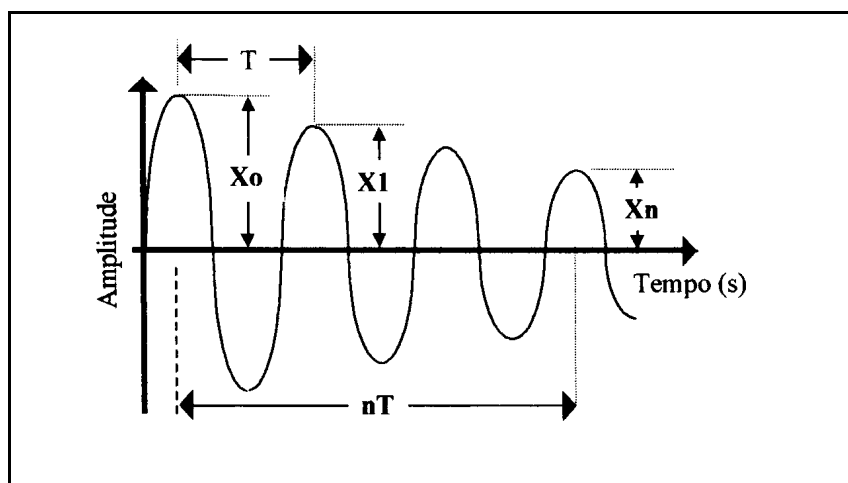


Figura 10. Curva típica de oscilação amortecida [109].

O decaimento logarítmico é definido por [109, 110]:

$$\Delta = \ln \frac{X_1}{X_2} = \ln \frac{X_2}{X_3} = \frac{1}{n} \ln \frac{X_1}{X_{1+n}} \quad (14)$$

Quando $\Delta < 1$, ou seja, amortecimento baixo, o fator de dissipação é dado por:

$$\Delta = \pi \frac{E''}{E'} \quad (15)$$

onde: E'' é o módulo de perda e E' é o módulo de armazenamento.

O módulo dinâmico foi determinado conforme a equação [110]:

$$E' = \frac{4\pi^2 \cdot f^2}{3I} \left[M + \frac{33}{140} \cdot m \right] \cdot L^3 \cdot \left[1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2} \right] \quad (16)$$

onde: f é a frequência natural; I é o momento de inércia do corpo de prova ($I = b \cdot h^3 / 12$); M é a massa do corpo de prova sob vibração; m é a massa do acelerômetro; L é o comprimento do corpo de prova e Δ é o decaimento logarítmico.

O coeficiente de perda é calculado por:

$$\eta = \tan \delta = \frac{\Delta}{\pi} = \frac{E''}{E'} = 2 \cdot \xi \quad (17)$$

e o fator de amortecimento é expresso por:

$$\xi = \frac{\Delta}{\sqrt{(\Delta^2 + 4\pi^2)}} \quad (18)$$

Os ensaios de amortecimento também foram realizados em colaboração com o Dr. Luiz Claudio Pardini do Centro Técnico Aeroespacial - Instituto de Aeronáutica e Espaço Divisão de Materiais (AMR) em São José dos Campos - SP.

III. 4 c – Ensaios de dureza Vickers: Medidas de dureza Vickers (Hv) foram realizadas sobre amostras previamente polidas, utilizando-se uma série de pastas diamantadas com tamanhos decrescentes de partículas, de 15 até 3 μm . As amostras dos vidros derivados dos géis com boro foram fixadas em uma resina acrílica (Durofix-2, Struers), previamente preparada, e foram então polidas e analisadas. Utilizou-se um indentador Galileo, com carga de indentação de 10 N e tempo de contato de 15 s. As diagonais das impressões indentadas nas amostras foram medidas usando um microscópio ótico. A Figura 11 ilustra esquematicamente o processo de

indentação e a medida da diagonal d . A equação de Vickers usada para calcular a dureza é [111]:

$$H_v = \frac{2L \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = \frac{1,8544L}{d^2} \quad (19)$$

onde: d é a diagonal média (mm), L é a carga aplicada (N) e α é o ângulo da face do cristal (136°). Assim, o valor de dureza obtido desta fórmula resulta na unidade MPa que é corrigida para GPa.

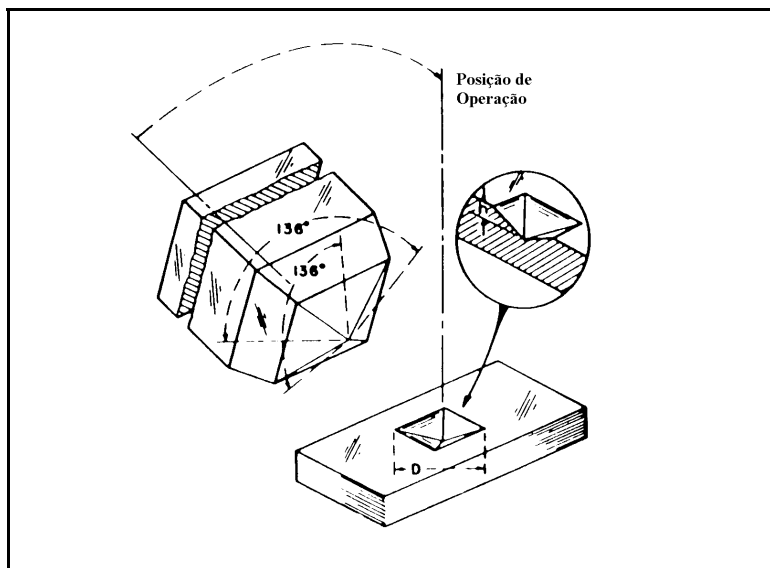


Figura 11: Ilustração esquemática de uma pirâmide de diamante e a indentação produzida em uma amostra em uma análise de dureza Vickers [111].

III. 4 d – Ensaio de resistência à abrasão: Ensaio de resistência à abrasão foram realizados de acordo com a norma ASTM C704-94 – *Standard test method for abrasion resistance of refractory materials at room temperature*. O método envolve a medida do volume de material erodido (em cm^3) da superfície plana de um corpo de prova, o qual é posicionado a um ângulo de 90° a uma fonte, pela qual é jateado 1000 g de SiC (granulação 36) a uma pressão de 448 kPa (65 psi). A Figura 12 ilustra o arranjo experimental utilizado.

A quantidade de material perdido por abrasão, A , é calculado a partir da equação:

$$A = \frac{(M_1 - M_2)}{B} = \frac{M}{B} \quad (20)$$

onde: B é a massa específica geométrica (g/cm^3), M_1 é a massa do corpo de prova antes do teste (g), M_2 é a massa do corpo de prova depois do teste (g) e M é a perda de massa do corpo de prova (g).

Os ensaios de abrasão foram realizados na Carborundum do Brasil Ltda., Vinhedo – SP, em colaboração com o engenheiro de materiais refratários MsC. Sílvia Cassavia Frasson.

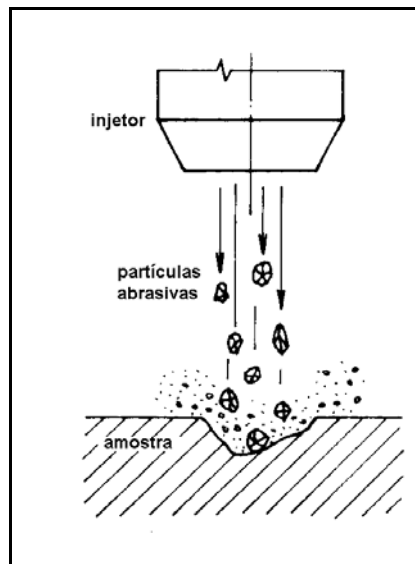


Figura 12. Esquema ilustrativo do teste de abrasão, onde um material abrasivo provoca a erosão em uma amostra [112].

IV. Resultados e Discussão

IV. 1- Preparação da rede polimérica DVDH.

A rede polimérica DVDH foi obtida através da reação de hidrossililação, entre os oligômeros cíclicos 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano (D_4Vi) e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetraciclotetrassiloxano (D_4H), que promove a adição de grupos hidrogenossilanos (Si-H) e vinilssilanos (SiCH=CH₂). Estes oligômeros foram selecionados por apresentarem baixa viscosidade, aproximadamente 1 cSt, por molharem perfeitamente a superfície das partículas dos pós, e por estarem envolvidos em uma reação cuja viscosidade da mistura aumenta com o tempo, até a cura completa do polímero. Além disso, esta reação pode ser acelerada pelo calor, permitindo a manipulação da mistura polimérica com viscosidades variadas. Do ponto de vista químico, estes oligômeros cíclicos tetrafuncionais, quando em mesma proporção molar, oferecem a possibilidade de formação de uma rede policíclica altamente reticulada, como pode ser observado no esquema da Figura 13.

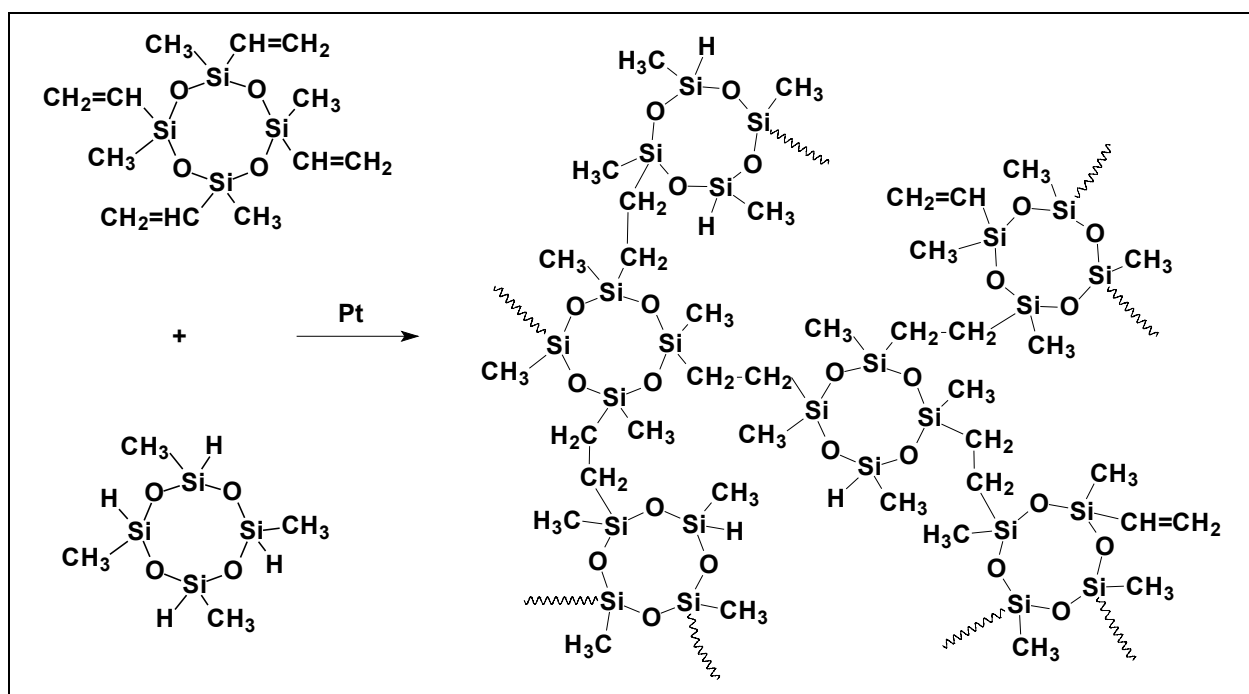
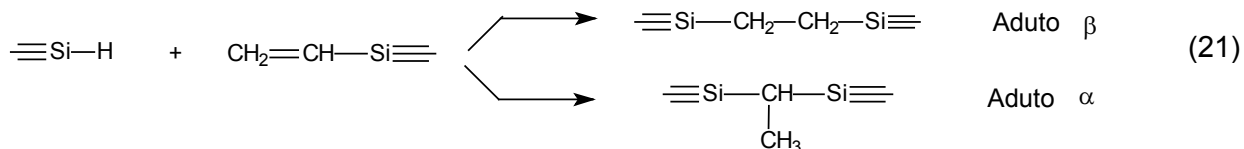


Figura 13. Esquema da reação entre D_4Vi e D_4H , gerando a rede policíclica DVDH.

A reticulação de siliconas em geral, pode ser conduzida à temperatura ambiente, dando origem às borrachas de silicona vulcanizadas RTV (Room Temperature Vulcanizing) [61, 62]. Dentre os métodos disponíveis utilizados para promover esta vulcanização, a reação de hidrossililação vem sendo cada dia mais utilizada, devido à sua versatilidade. Em contraste às demais reações de cura de siliconas, como aquelas envolvendo a reação de condensação, a hidrossililação não leva à formação de subprodutos, nem à liberação de compostos voláteis. Além disso, em muitos casos a reação pode ser realizada na ausência de solvente, facilitando a obtenção de materiais sem trincas ou rachaduras. A reação é bastante simples, envolve a adição de uma ligação silício-hidrogênio (Si-H) a uma ligação insaturada carbono-carbono (C=C), catalisada por um metal, geralmente Pt^{II} [62, 64]. Neste caso, há dois modos possíveis de adição à dupla ligação, adição na posição α ou na posição β , como esquematizado abaixo:



Usualmente, a formação do aduto β é favorecida (80%) em relação ao aduto α . A reação de hidrossililação tem sido amplamente utilizada na manufatura de vários materiais à base de siliconas, como por exemplo, na cura de borracha líquida, de selantes e de borrachas de alto desempenho, etc [61-64].

O mecanismo mais aceito como sendo o responsável pela reação de hidrossililação foi proposto por Chalk and Harrod [113], e envolve a formação de um complexo entre a dupla ligação do reagente olefínico e a Pt, seguido por reação com o hidrossilano, como pode ser observado na Figura 14. Este mecanismo leva em consideração a possibilidade de reações paralelas, como a isomerização de olefinas, e envolve etapas de adição oxidativa e eliminação redutiva. No entanto, não prevê o efeito catalítico do oxigênio na reação de hidrossililação.

Um outro modelo proposto por Lewis and Lewis [114] leva em consideração a formação de platina coloidal, Pt(0), como sendo a etapa crítica para a atividade catalítica do metal. Estes autores utilizam o conceito de colóide para explicar o papel catalítico do oxigênio. Neste mecanismo é possível explicar o efeito eletrônico de substituintes do silano e da olefina sobre a velocidade da reação de hidrossililação. A maior diferença entre os dois mecanismos é que neste último o hidrossilano é que é ativado pela platina, não a olefina. Porém, a isomerização da olefina é difícil de ser explicada por este mecanismo.

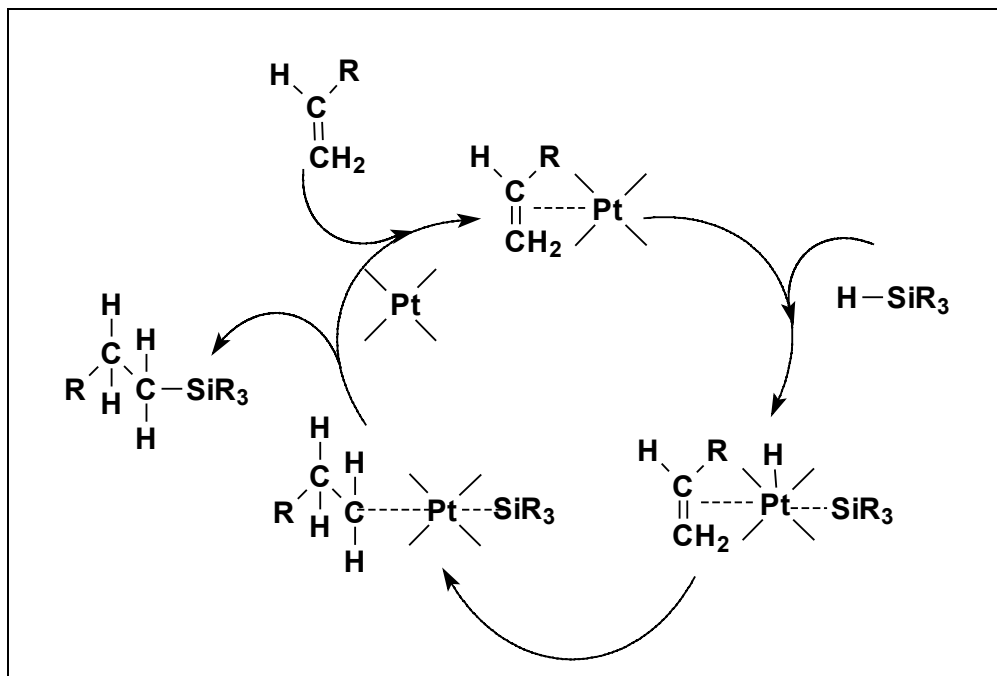


Figura 14. Esquema do mecanismo da hidrossililação proposto por Chalk and Harrod [113].

Independentemente do mecanismo aceito, a reação de hidrossililação é caracterizada termodinamicamente como um processo exotérmico. A Figura 15 apresenta o termograma obtido por calorimetria diferencial de varredura (DSC), partindo-se da mistura imediata dos oligômeros cíclicos D₄Vi e D₄H e do catalisador de Pt^{II}, além do termograma de um filme do mesmo material envelhecido por dois meses.

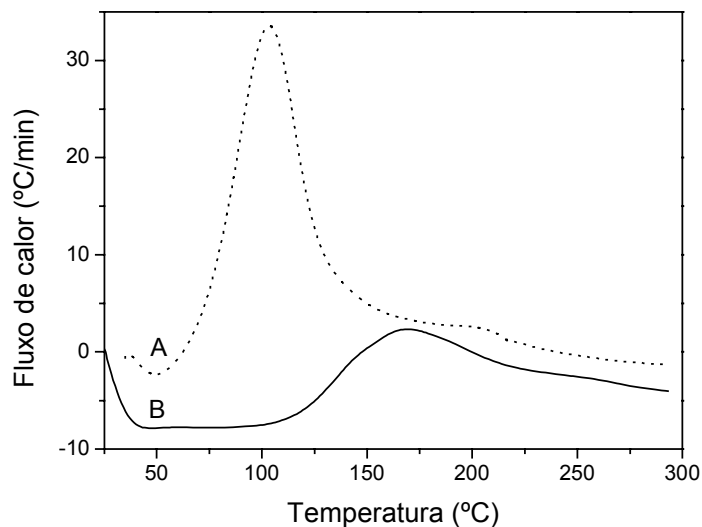


Figura 15. Termogramas de DSC. A) mistura inicial D₄Vi: D₄H e Pt; B) DVDH (2 meses).

O pico exotérmico centralizado em 103 °C, observado para a mistura inicial dos oligômeros na presença da Pt, corresponde ao calor total envolvido no processo de cura, 631 J/g. A amostra DVDH envelhecida apresentou evolução de calor correspondente a apenas 200 J/g, estando o máximo centrado em 171 °C. Este comportamento está associado a reações de reticulação induzidas termicamente, indicando que a reação de hidrossililação não foi completa à temperatura ambiente, devido ao impedimento estérico causado pelo aumento de viscosidade do meio, à medida que a reação ocorre, tornando assim, cada vez mais difícil reações subseqüentes ocorrerem. Assim, após a cura à temperatura ambiente, um tratamento isotérmico à 70 °C, durante 4 horas, promoveu uma reticulação adicional na silicona DVDH.

A análise morfológica da fratura criogênica do polímero DVDH, através de MEV, possibilitou a observação de um material homogêneo, sem trincas ou rachaduras. A presença de algumas bolhas micrométricas está relacionada à exotermicidade da reação de hidrossililação, pois após a gelificação do meio a difusão do catalisador e a dissipação de calor se tornam mais difíceis, podendo gerar microrregiões super aquecidas, causando a volatilização de monômeros ainda não incorporados à rede, originando desta forma tais bolhas.

A reticulação do polímero DVDH foi determinada utilizando-se RMN MAS Si-29. Esta técnica é sensível o suficiente para detectar os diferentes ambientes químicos dos átomos de silício e permitir a sua quantificação através do ajuste de curvas gaussianas ao espectro. A Figura 16 apresenta o espectro de RMN MAS Si-29 para o polímero DVDH e as gaussianas ajustadas ao espectro. Para este polímero observou-se um pico intenso em -18,9 ppm, atribuído a meros do tipo D, $\text{CH}_3(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)\text{SiO}_2$, gerados a partir da incorporação dos monômeros cíclicos à estrutura da rede polimérica [115]. Um outro pico em -33,1 ppm foi atribuído aos Si dos grupos Si-H de unidades $\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}_2$, e/ou de grupos Si-Vi de unidades $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH}-)\text{SiO}_2$, estes últimos com deslocamentos químicos entre - 32 e -33 ppm [115]. Assim, a integração do pico em -18,9 ppm forneceu a porcentagem de átomos de silício diretamente envolvidos na reação de hidrossililação, que neste caso foi de 70 %.

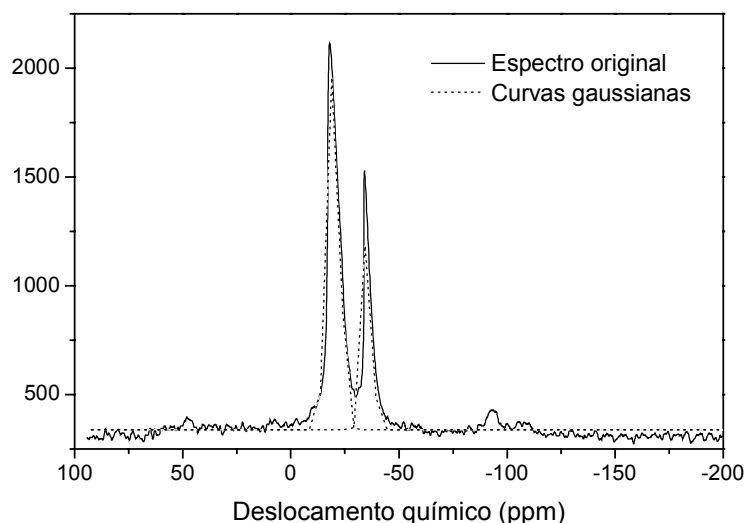


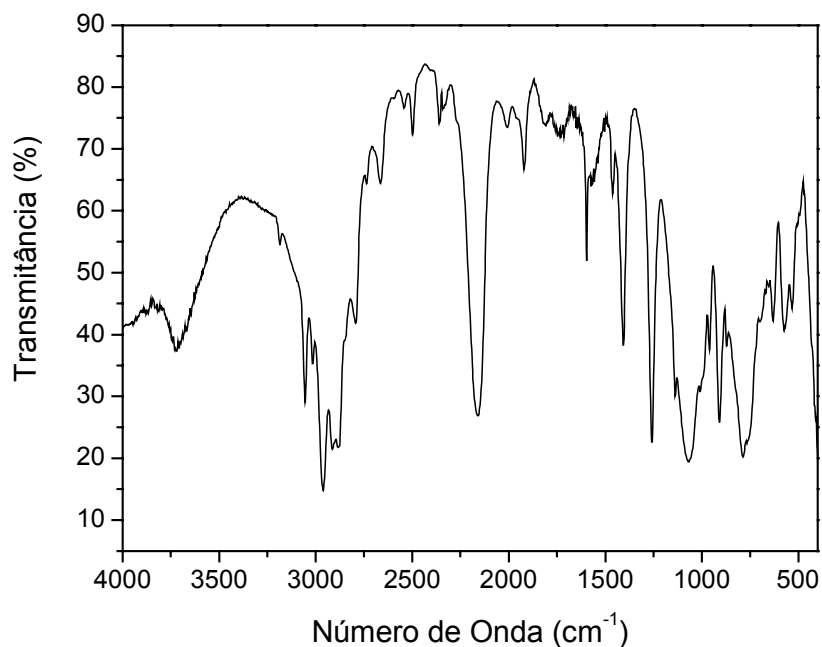
Figura 16. Espectro de RMN MAS Si-29 do polímero DVDH com as gaussianas ajustadas.

A caracterização do polímero por IV também é útil para monitorar a evolução da reação de hidrossililação, devido às bandas características dos grupos vinila e Si-H. A Figura 17 ilustra o espectro de reflectância difusa, DRIFTS, do polímero DVDH. É importante ressaltar que nesta técnica, bandas de combinação, geralmente fracas e não detectadas por transmissão, são observadas. A presença da banda intensa em 2156 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação Si-H e as bandas em 3053 e 1597 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos das ligações C-H e C=C [116], respectivamente, confirmam que a reação de hidrossililação não foi completa. Estas bandas são particularmente importantes durante a conversão do polímero a oxicarbeto de silício. As principais bandas características das ligações químicas envolvidas no material estão descritas na Tabela IV.

Tabela IV. Principais bandas características da rede polimérica DVDH no IV.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição [116]
3750	ν O-H (Si-OH)
3053	ν_{as} C-H ($=\text{CH}_2$)
3010	ν_{s} C-H ($=\text{CH}_2$)
2956	ν_{as} C-H (CH_3)
2912	ν_{s} C-H (CH_3)
2156	ν Si-H
1597	ν C=C
1402	δ C-H (CH_3)
1255	δ C-H (Si- CH_3)
1064	ν Si-O-Si
958	π C-H ($=\text{CH}_2$)
790	ν Si-C
754	ρ - CH_3 (Si- CH_3)

ν - estiramento, ν_{s} – estiramento simétrico, ν_{a} – estiramento assimétrico, δ - deformação angular, π - deformação fora do plano, ρ - “rocking”.

**Figura 17.** Espectro IV do polímero DVDH obtido por reflectância difusa (DRIFTS).

IV. 2 - Conversão do polímero DVDH a oxicarbeto de silício.

A conversão da rede polimérica DVDH a oxicarbeto de silício ($\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$) foi estudada inicialmente por análise termogravimétrica e termodiferencial. Os termogramas de TGA e DTA (obtidos simultaneamente) para a rede DVDH são apresentados na Figura 18. O material apresenta boa estabilidade térmica, com o início de perda de massa em aproximadamente 350 °C. É possível observar, entretanto, três etapas não muito distintas de perda de massa, em faixas de temperatura relativamente largas, entre 350-500 °C, 500-800 °C e acima de 1400 °C.

O início do processo de degradação térmica de polissiloxanos é atribuído, principalmente, a reações de degradação que ocorrem através de rearranjos inter e intracadeias, gerando estruturas cíclicas voláteis. Por exemplo, o poli(dimetilsiloxano) linear (PDMS), com finais de cadeia contendo $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, apresenta degradação térmica acentuada acima de 340 °C [67]. Os principais produtos de decomposição são ciclossiloxanos de baixa massa molar, ciclotrissiloxano, $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ - D₃, e ciclotetrassiloxano, $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ - D₄, provenientes destes rearranjos [65]. No caso do polímero DVDH, a ausência de longos segmentos de cadeias lineares e de grupos reativos no final destas impede que os rearranjos mencionados ocorram. Deste modo na rede polimérica DVDH o processo de degradação tem início com a volatilização de uma pequena quantidade de ciclos que fica retido na rede, até ~500 °C. Durante esta etapa, apenas um sinal continuamente endotérmico é observado na curva de DTA, provavelmente devido à volatilização destes segmentos. De 500 a 800 °C ocorre a mineralização do polímero, estando envolvida a cisão de ligações C-H; C-C e Si-C, dos grupos Si-CH₃ e Si-CH₂-CH₂ [65].

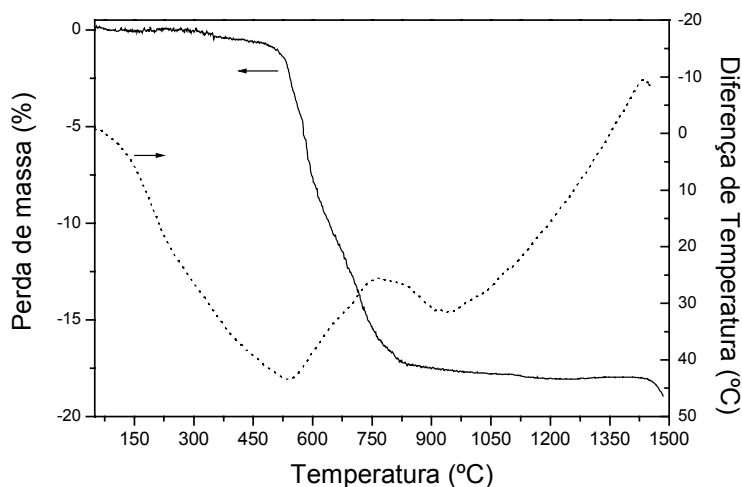


Figura 18. Curvas de TGA/DTA da rede polimérica DVDH (Argônio; 10°C/min).

Nesta etapa ocorre também uma reorganização do esqueleto da rede, gerando oxicarbeto de silício. Ainda nesta faixa de temperatura, um sinal exotérmico, devido às reações de reorganização, foi registrado na curva de DTA. O alto rendimento cerâmico obtido à 1000 °C, 82,3 %, na conversão do DVDH ao SiOC foi atribuído ao efeito do grau de reticulação do polímero. Entre 1000 e 1400 °C o material praticamente não apresentou perda de massa. Entretanto, um novo e intenso processo exotérmico foi observado, sugerindo ainda a ocorrência de reações de reorganização dos sítios de Si, sem envolver perda significativa de massa. Acima de 1450 °C, um novo processo de perda de massa é iniciado devido às reações de redução carbotérmica, as quais serão discutidas posteriormente. À 1600 °C, o rendimento cerâmico, determinado por gravimetria, foi de apenas 37 %.

A análise da variação de massa específica em função da temperatura, durante a conversão do polímero à cerâmica, reforça as etapas de transformação do material discutidas acima, como pode ser observado no gráfico da Figura 19.

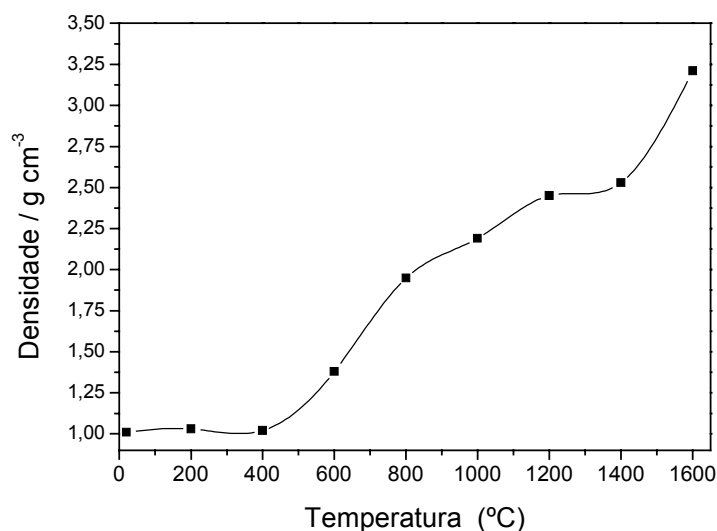


Figura 19. Variação da massa específica em função da temperatura de pirólise para o polímero DVDH.

Os principais processos de aumento de massa específica ocorrem justamente nas faixas de temperaturas entre 400 e 1000 °C e acima de 1400 °C, nas quais o material sofre maior variação de massa, como observado na curva termogravimétrica (Figura 18). Observou-se uma grande variação na massa específica durante o processo de conversão do DVDH ($\rho = 1,01 \text{ g/cm}^3$) à cerâmica à 1000 °C ($\rho = 2,19 \text{ g/cm}^3$), sendo esta última maior que a da sílica ($\rho = 2,12$

g/cm^3), e semelhantes a valores descritos para vidros de oxycarbeto de silício [73]. À 1600 °C, o valor da massa específica ($\rho = 3,21 \text{ g/cm}^3$) é muito próximo à do $\beta\text{-SiC}$ ($\rho = 3,22 \text{ g/cm}^3$).

A variação de massa observada e a sua relação com a variação de massa específica em função da temperatura de pirólise, sugerem que importantes transformações químicas, de composição e arranjos cristalinos, ocorram durante a pirólise. Buscando o entendimento destas transformações, a conversão do polímero à cerâmica foi monitorada por técnicas como: RMN MAS Si-29, IV e DRX, as quais são discutidas a seguir.

O monitoramento da conversão polímero-cerâmica por RMN MAS Si-29 está ilustrado na Figura 20. Observou-se um aumento da quantidade de átomos de silício que efetivamente participa da formação da rede, de 70 % no polímero inicial para 83 % à 200 °C, através do aumento da intensidade do pico em $-19,8 \text{ ppm}$, e a concomitante diminuição do pico em $-33,1 \text{ ppm}$, devido à reticulação adicional, termicamente induzida. À 400 °C, um único pico em $-19,8 \text{ ppm}$ indicou que todos os átomos de Si foram incorporados à estrutura da rede, gerando um único ambiente químico ao redor dos átomos de silício em todo o material, o sítio SiC_2O_2 .

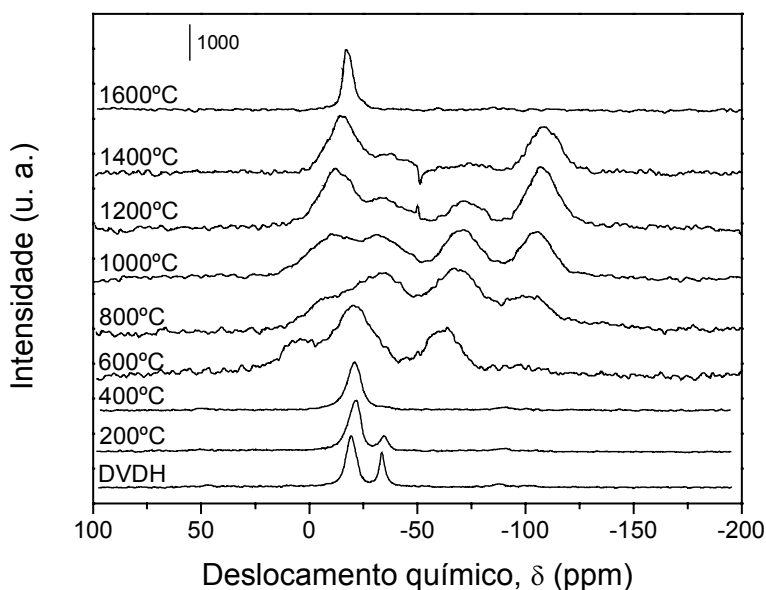


Figura 20. Espectros de RMN MAS Si-29 para a conversão do polímero DVDH à cerâmica em função da temperatura de pirólise.

Os espectros das amostras pirolisadas em temperaturas entre 600 e 1400 °C apresentam uma maior distribuição de ambientes químicos para o átomo de silício, envolvendo sítios de SiO_4 , SiCO_3 , SiC_2O_2 , SiC_3O e SiC_4 [117, 118], geralmente designados na literatura

como Q, T, D, M e C [118, 119], respectivamente. Além disso, os picos são alargados, indicando um aumento da desordem do sistema. Ambos efeitos estão associados ao processo de mineralização. Os cinco diferentes ambientes químicos do átomo de Si ocupam posições bem definidas no espectro de RMN. As regiões de deslocamentos químicos observadas para estes sítios, bem como aquelas observadas durante a pirólise em diferentes temperaturas do polímero DVDH, estão incluídas na Tabela V.

Tabela V. Regiões de deslocamentos químicos (δ) dos diferentes sítios do átomo de silício no espectro de RMN MAS Si-29.

Unidade	Sítios	δ (ppm) em polissiloxanos*	δ (ppm) deste trabalho
Q	SiO ₄	-105 a -112	-105 a -109
T	SiCO ₃	-64 a -71	-71 a -73
D	SiC ₂ O ₂	-19 a -24	-32 a -38
M	SiC ₃ O	+6 a +10	7
C	SiC ₄	-14 a -16	-11 a -16

* ref. [69].

Com a utilização da técnica de rotação no ângulo mágico (MAS) é possível quantificar, por meio da integração da área relativa de cada pico, a proporção dos átomos de silício em cada sítio. No entanto, devido à sobreposição dos sinais, isto só é possível através de um ajuste de curvas gaussianas. A Figura 21 apresenta os espectros de RMN MAS Si-29 original e o ajustado por curvas gaussianas do vidro obtido a 1000 °C. As quantidades molares das espécies atribuídas foram semelhantes àsquelas obtidas pela integração no software do espectrômetro. Na Tabela VI encontram-se as quantidades relativas dos diferentes sítios, provenientes da integração das curvas sob os picos.

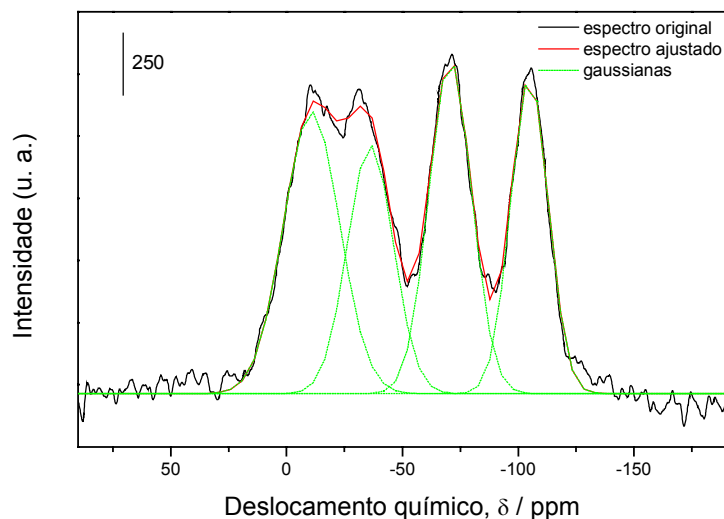
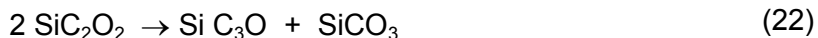


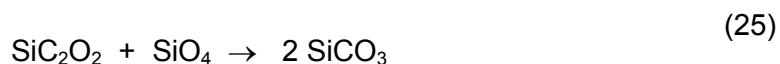
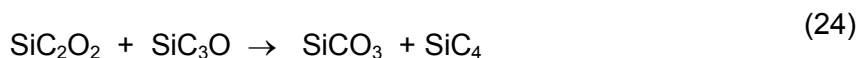
Figura 21. Espectro original de RMN MAS Si-29 do $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ obtido a 1000 °C e o ajustado por curvas gaussianas utilizando o software Microcal Origin™ 5.0.

Tabela VI. Fração molar de unidades estruturais dos sinais de RMN MAS Si-29.

Temperatura de pirólise (°C)	Fração molar (%)				
	Q	T	D	M	C
400	-	-	100	-	-
600	5,5	27,6	46,5	20,4	-
800	17,9	27,2	26,2	-	28,7
1000	22,3	26,7	21,5	-	29,5
1200	32,7	15,4	20,4	-	31,5
1400	36,7	8,1	13,9	-	41,3
1600	-	-	-	-	100

Como discutido anteriormente, a distribuição de sítios de Si observada a partir de 600°C é atribuída a reações de redistribuição das ligações Si-O/Si-C, que juntamente com as reações de desproporcionamento das ligações Si-O/Si-O são importantes etapas da pirólise de polissiloxanos [119]. Levando-se em consideração que à 400 °C a estrutura do material é composta somente por sítios D, as possíveis reações envolvidas para a geração dos demais sítios observados são: [119 - 121]:





Somente para o material obtido à 600 °C foi detectada a presença do sítio M, através de um pico em 7 ppm. Para os demais casos este sítio não foi observado. Renlund e Prochaska [69] também não observaram a unidade M no produto da pirólise da silicona SR 350. No entanto, por se tratar de uma distribuição aleatória de diferentes ambientes químicos, não há razão para a ausência deste sítio na estrutura do $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$. Entretanto, em uma estrutura tridimensional aleatória com diferentes sítios presentes, deve ser favorecida a formação de defeitos como a ausência de átomos de oxigênio, ou a presença destes átomos tri-coordenados, dando origem às ligações erráticas, comuns em materiais não cristalinos. Interferências estéricas de átomos ou grupos de átomos entre os diferentes sítios, são apontadas como sendo responsáveis por estes defeitos [69, 70].

À 1000 °C o vidro apresentou uma ampla distribuição de átomos de silício, com uma composição rica em SiC_4 e SiC_3O , ou seja, C e T, respectivamente. Usualmente vidros oxicarbeto de silício, obtidos por pirólise de géis derivados de alcoxisilanos, são ricos em sítios D, T, e Q e raramente se observa a formação de SiC_3O e SiC_4 [69]. Além disso, o material final obtido apresenta uma distribuição de sítios semelhante ao do Blackglass™ (Allied Chem.) [122, 123].

Nos materiais obtidos à 1200 e 1400 °C, ocorreu uma intensificação nos sinais referentes aos sítios SiO_4 e SiC_4 e diminuição dos sinais referentes a SiO_3C e SiC_2O_2 . À 1400 °C a composição do vidro é rica em unidades SiC_4 (-15 ppm) e SiO_4 (-106 ppm), com porcentagens molares de 36,7 % e 41,3 % respectivamente. Este rearranjo estrutural de oxicarbeto de silício a altas temperaturas já foi observado por outros autores [48, 121]. Alguns autores têm chamado vidros nestas composições de nano compósitos SiO_2/SiC [121]. Sorarù et al [124] descreveu estes vidros como sendo constituídos de cristais de SiC dispersos em uma matriz de sílica amorfa. É interessante observar, entretanto, que independente da composição do vidro a 1000 °C, em temperaturas acima de 1200 °C ocorre uma intensificação dos sítios SiO_4 e SiC_4 . Belot et al [120] atribui a redistribuição de sítios de Si, com formação de SiO_4 e

SiC_4 , como etapa prioritária para a redução carbotérmica, que à 1600 °C resulta em SiC, com um único pico no espectro de RMN, semelhante ao observado neste trabalho, em -16 ppm.

A conversão do DVDH à fase cerâmica também foi monitorada por IV. A Figura 22 ilustra os espectros de IV dos materiais pirolisados em diferentes temperaturas de pirólise.

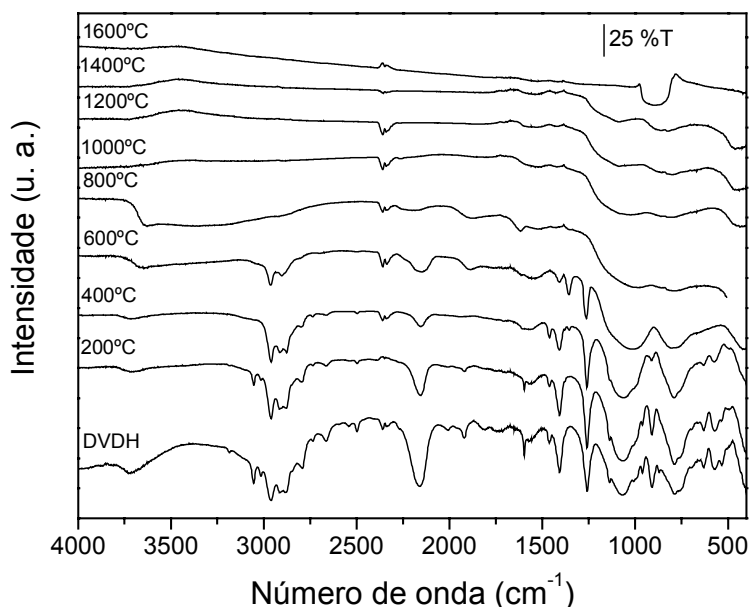


Figura 22. Espectros IV da conversão do polímero DVDH à cerâmica em função da temperatura de pirólise, obtidos por reflectância difusa (DRIFTS).

No espectro do material obtido à 200 °C observou-se a diminuição da intensidade relativa da absorção característica dos grupos vinila em 3055 cm^{-1} e da banda correspondente à ligação Si-H em aproximadamente 2100 cm^{-1} [116], em relação ao espectro do polímero DVDH. A redução da intensidade relativa destas absorções é uma indicação de que, durante o aquecimento, houve uma reticulação adicional termicamente induzida. No entanto, ainda restaram funções reativas. À 400 °C, ocorreu o desaparecimento da banda em 3055 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$, vinila), o que sugere a incorporação de todos os grupos vinilas na estrutura da rede. Até 600 °C, no entanto, é possível se observar as absorções características dos grupos orgânicos da estrutura. Acima desta temperatura, entretanto, o polímero não apresenta absorções associadas a ligações C-H e o processo de mineralização passa a ser relevante, observando-se apenas bandas alargadas das ligações Si-O-Si e Si-C em aproximadamente 1080 e 800 cm^{-1} , respectivamente [116].

Nos espectros das amostras pirolisadas à 1200 e 1400 °C, observou-se uma ligeira diminuição na intensidade relativa da banda larga centralizada em $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{Si-O-Si}$), devido à diminuição das unidades SiC_3O e SiC_2O_2 , proveniente de rearranjos já discutidos.

O espectro do produto obtido à 1600 °C apresentou somente uma banda larga e arredondada centralizada em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao $\nu \text{Si-C}$ do SiC cristalino. A forma atípica desta banda em relação às demais é devido ao fato da componente especular da reflexão ser predominante, o que é característico de materiais cristalinos [125].

O caráter amorfo do SiOC obtido à 1000 °C, bem como a presença de SiC cristalino, obtido por pirólise à 1600 °C, foi confirmada por DRX, conforme difratogramas apresentados na Figura 23. À 1000 °C observou-se um difratograma com apenas um halo muito largo e com intensidade muito baixa, típico de material que não apresenta alguma ordem estrutural à curta e à longas distâncias. À medida que se aumentou a temperatura de pirólise, um sinal alargado e ainda fraco em intensidade em $\sim 35^\circ (2\theta)$ começa a aparecer. No difratograma obtido do material pirolisado à 1600 °C, há picos bem finos e intensos em 35,6; 41,3; 60,0 e 72,0 (2θ) característicos de SiC na forma cúbica, denominada $\beta\text{-SiC}$ [126]. Um outro pico pouco intenso em 33,5 (2θ) é devido a falhas de empilhamento na estrutura do cristal [127]. O tamanho médio dos cristais, estimado através da equação de Scherrer, utilizando-se a difração em 35,6 (2θ), foi de 40 Å.

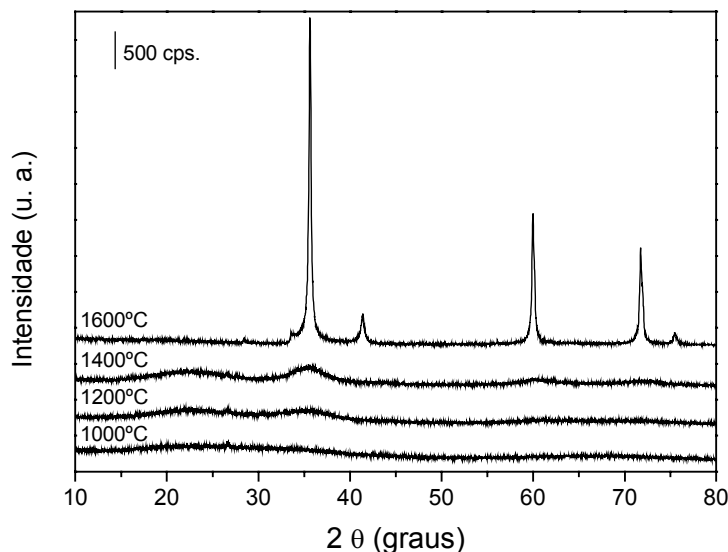
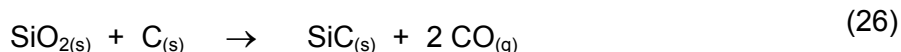
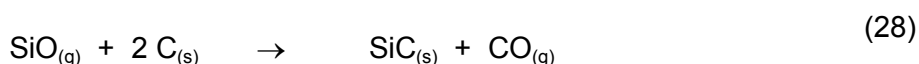
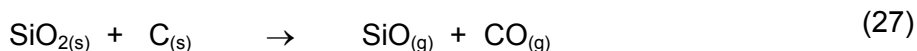


Figura 23. Difratogramas de raios-X do SiOC, em diferentes temperaturas de pirólise.

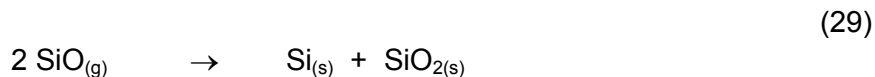
A formação de SiC cristalino quando o vidro é aquecido acima de 1400 °C, é devido à reação de redução carbotérmica que envolve a redução de sílica por carbono, segundo a reação global [120]:



Estudos desta reação descritos na literatura [128, 129], indicaram que esta reação é ativa em temperaturas superiores à 1400 °C, e que SiO é uma importante espécie intermediária no processo de redução da sílica. A formação de SiC segue os seguintes passos:



A pressão de vapor efetiva de SiO no sistema é determinada pela reação [130]:



No entanto, não há evidências da presença de Si no material, sugerindo que a pressão de vapor do SiO é baixa o suficiente para que a reação 29 não ocorra de forma significativa. Outros autores indicam, entretanto, que a reação de SiO com carbono (reação 28) é muito rápida, não se podendo detectar o SiO [130].

A reação de redução carbotérmica, além de alterar a natureza e a composição do produto final, é ainda responsável por grandes alterações na morfologia do material obtido à 1600 °C, como pode ser observado nas micrografias da Figura 24. Enquanto a 1000 °C o vidro é denso e homogêneo, sem nenhum detalhe morfológico, à 1600 °C, o material apresenta-se sob a forma de partículas esféricas coalescidas, gerando poros em toda estrutura.

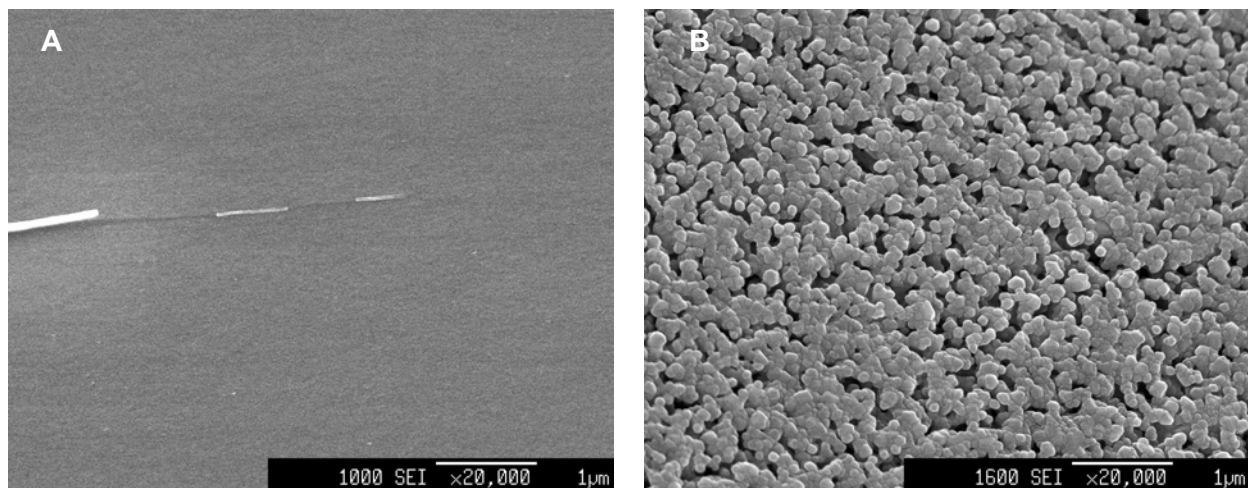


Figura 24. Micrografias da superfície de fratura do vidro derivado da rede DVDH obtido a: A) 1000°C; B) 1600°C.

A presença de uma fase de carbono elementar na estrutura do material, geralmente denominada de fase de carbono livre, é um dos produtos da decomposição do polímero e é a responsável pela cor preta do oxycarbeto de silício [68]. Esta fase de carbono tem sido extensivamente descrita como inerente à obtenção do oxycarbeto de silício, via pirólise de polissiloxanos. A quantidade de carbono livre presente em um oxycarbeto de silício, obtido a partir da pirólise de redes poliméricas formadas a partir de poli(metilsiloxano) e D_4V , corresponde a, aproximadamente, 70 % em massa da quantidade total de carbono na amostra [66]. Apesar desta fase ainda não ter sido totalmente caracterizada, resultados da literatura indicam que ela encontra-se homogeneamente dispersa na estrutura do vidro cerâmico [68]. Além disso, há um consenso de que somente os átomos de carbono que estão diretamente ligados aos átomos de Si no polímero podem permanecer covalentemente ligados ao átomo de Si do vidro [68]. De fato, a pirólise de precursores contendo grupos fenilas gera altas quantidades de C amorfo no material final [76]. Os vidros amorfos com menor teor de carbono livre até hoje reportados, são aqueles cujos precursores contém grupos Si-H e Si-CH₃, pois durante a pirólise, reações radiculares podem gerar pontes Si-C-Si, evitando assim a dispersão do carbono como uma segunda fase [124].

A presença desta fase no vidro obtida à 1000°C foi caracterizada qualitativamente por RMN MAS C-13. O espectro encontra-se na Figura 25. Observou-se que no espectro do vidro há um sinal largo centrado em 32 ppm o qual é atribuído a átomos de carbono alifáticos em diferentes ambientes químicos. O outro sinal também alargado em 133 ppm é atribuído a

carbono grafitico. A presença de carbono alifático, evidencia ainda a presença de uma fase C(sp³) com alto grau de desordem [66].

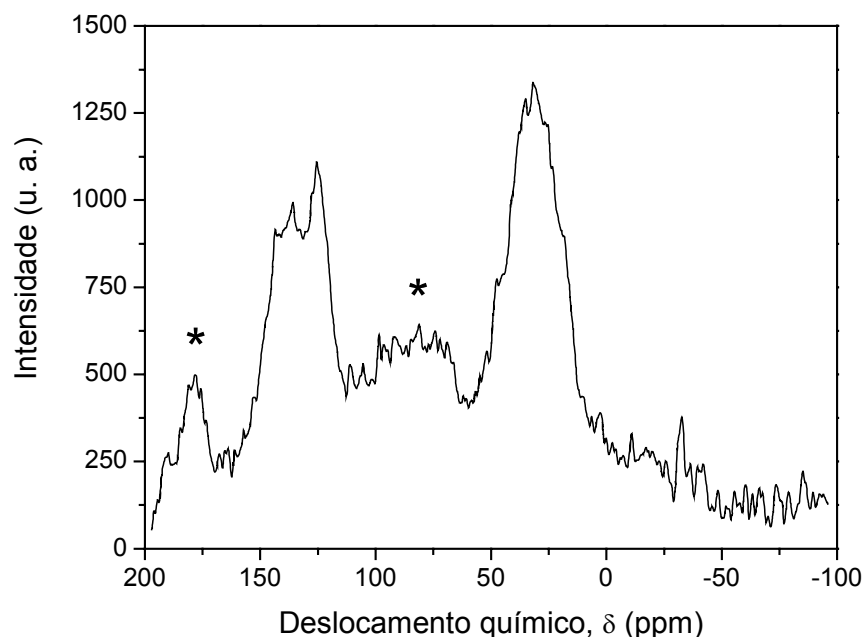


Figura 25. Espectro RMN MAS C-13 do oxicarbeto de silício obtido a 1000 °C. * bandas laterais.

Desta forma, conclui-se, dos resultados até aqui apresentados, que o material cerâmico resultante da pirólise do polímero DVDH a 1000 °C consiste de uma rede aleatória de ligações Si-O e Si-C em uma estrutura amorfa, na qual todos os diferentes sítios de Si (SiC₄, SiC₃O, SiC₂O₂, SiCO₃ e SiO₄) podem ser encontrados, em diferentes composições, dependendo da temperatura de pirólise. Além disso, há ainda a presença de uma fase constituída de C, dispersa na matriz SiOC, sendo responsável pela cor do vidro. Por esta razão, a composição de vidros de oxicarbeto de silício pode ser descrita como: SiC_xO_{4-x} + yC, onde $4 \geq x \geq 0$.

IV. 3– Obtenção e Caracterização de CMC's obtidos a partir de SiC e DVDH.

Apesar de polissiloxanos gerar sob aquecimento vidros de SiC_xO_{4-x}, um material de propriedades superiores à da própria sílica, não é capaz de gerar um material monolítico com boas propriedades mecânicas, devido à grande variação dimensional observada na conversão

do polímero à cerâmica. Durante o aquecimento, a evolução de componentes voláteis do interior do material à superfície gera uma rede de canais e trincas, as quais não são totalmente compensadas pelo rearranjo do material, tornando-o frágil. Alguns trabalhos na literatura já relataram que espessura da amostra é um fator crítico para o produto ser monolito auto suportável [73, 131]. Em materiais de baixa espessura, a difusão dos componentes voláteis é mais uniforme e controlada, não promovendo defeitos estruturais no material. Para a rede DVDH, monólitos mais espessos que 0,7 mm geraram muitas trincas no material, tornando-o frágil. A variação dimensional, estimada geometricamente, durante a conversão do polímero DVDH à cerâmica é ilustrada na Figura 26.

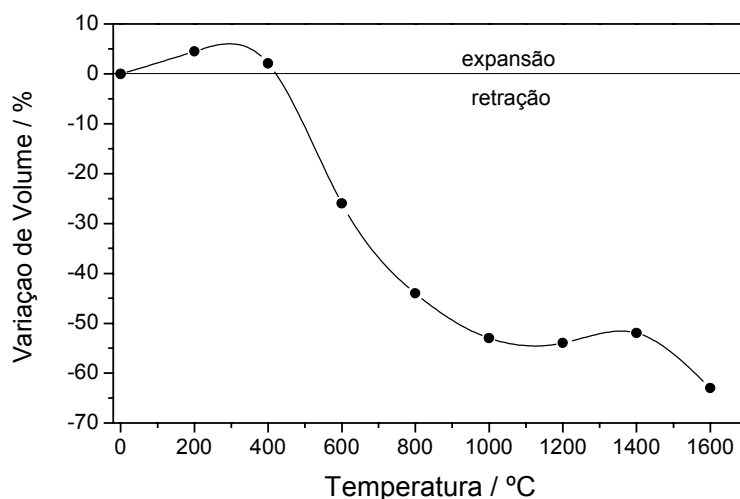


Figura 26. Variação volumétrica do polímero DVDH, estimada geometricamente, em função da temperatura de pirólise.

O comportamento observado é típico para polissiloxanos [70], com um aumento inicial de volume de, aproximadamente, 5 % à 200 °C, atribuído à expansão térmica do polímero, devido à reticulação exotérmica induzida, seguido de retração acentuada até, aproximadamente, 1000 °C. Nesta temperatura a retração foi de 52,5 % em volume, correspondendo a uma retração linear isotrópica de 22,5 %. Entre 1000 e 1400 °C, o material apresenta estabilidade dimensional e, acima desta faixa de temperatura, a diminuição de volume atinge 63 % do volume inicial. Esta grande redução de volume observada é devida ao colapso da estrutura inicial do polímero, para gerar um material cerâmico cada vez mais denso. A variação na massa específica do polímero ($\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$) para a fase cerâmica amorfa a 1000 °C ($\rho = 2,19 \text{ g/cm}^3$) foi de 219 %. Entretanto, a 1600 °C, além da acentuada retração,

porosidade residual ainda é observada (Figura 24). A estabilidade dimensional durante a conversão de um polímero à cerâmica pode ser descrita como função do rendimento cerâmico e massa específica dos componentes envolvidos na conversão do polímero à cerâmica [83].

A degradação pirolítica de um polímero pré-cerâmico (P), resulta em uma série de complexos processos termicamente induzidos como reticulação, rearranjo e clivagem de ligações covalentes, resultando em produtos sólidos (C) e gasosos (G):



Durante a pirólise do polímero, a massa do resíduo é reduzida pela perda de espécies voláteis

$$\Delta m = m_p - m_G \quad (31)$$

e esta mudança de massa define o rendimento cerâmico α como:

$$\alpha = \frac{\Delta m}{m_p} \quad (32)$$

Devido aos altos valores de massa específica dos produtos pirolisados, ρ_C , quando comparado com o polímero de partida, ρ_P , a razão de massa específica β é definida como:

$$\beta = \frac{\rho_P}{\rho_C} \quad (33)$$

Assumindo variação dimensional isotrópica, a retração linear total do corpo polimérico, ε^P , é expressa através das variáveis de transformação polímero/cerâmica através da relação:

$$\varepsilon^P = 1 - \left(\frac{\alpha\beta}{1 - V_V} \right)^{1/3} \quad (34)$$

onde V_V é a fração residual de poros ou bolhas no produto cerâmico.

Assim, para a preparação de um material completamente denso, uma grande retração é necessária, impedindo a obtenção de componentes volumosos a partir da pirólise de polímeros. Somente para polímeros precursores com altos valores de rendimento cerâmico ($\alpha > 0,7$) e pequenas variações de massa específica ($\beta > 0,7$) é que a retração linear do corpo resultante será menor que o comumente observado em processos convencionais de sinterização ($\varepsilon^S \sim 15$ a 20 %) [88].

Para o produto cerâmico obtido pela pirólise da rede polimérica DVDH à 1000 °C, considerando um empacotamento denso ($V_V = 0$), $\alpha = 0,86$ e $\beta = 0,537$, o valor de ε^P encontrado é de 0,227 (22,7%), sendo bastante semelhante ao valor de determinado geometricamente para a retração linear nesta temperatura. A limitação desta acentuada

retração pode ser superada, com êxito, com a utilização destes polímeros na presença de pós cerâmicos, que agem como cargas, formando compósitos de matriz cerâmica (CMC).

Visando a obtenção destes CMC's, o procedimento experimental empregado para a sua preparação, levou à obtenção de corpos consolidados, sem defeitos ou rachaduras macroscópicas, que após serem pirolisados, sob atmosfera inerte, produziram monolitos cerâmicos resistentes e com retração controlada. A potencialidade deste método foi inicialmente estudada com a preparação de corpos verdes utilizando-se α -SiC (tamanho médio das partículas de $\sim 4 \mu\text{m}$) em diferentes composições (Tabela II).

A Tabela VII apresenta os valores das massas específicas, calculada e geométrica, e a fração em volume de cada componente, incluindo a fração de vazios. Observa-se nos dados que a massa específica calculada das diferentes composições diminuiu com o aumento da quantidade de polímero precursor, devido à diferença das massas específicas dos componentes puros. Por outro lado, a massa específica geométrica aumentou até a composição intermediária, contendo 45 % em volume de SiC. Para esta amostra foi impossível calcular a fração de vazios e a fração de polímero precursor, pois durante o processo de prensagem, o excesso do precursor polimérico, ainda não curado, foi escoado da amostra.

Tabela VII. Valores de massas específicas, calculada e geométrica, e de fração volumétrica dos componentes e de vazios, dos corpos verdes preparados a partir da mistura SiC e DVDH.

Corpo verde	Massa específica (g/cm^3)		% Volume		
	calculada	geométrica	DVDH	SiC	Vazios
CCα4/65	2,38	1,76	26,2	46,8	27,0
CCα4/55	2,19	1,87	39,3	46,2	14,5
CCα4/45	1,97	2,05	58,4	-	-
CCα4/35	1,75	1,65	62,4	32,1	5,5
CCα4/25	1,53	1,45	72,1	22,8	5,1

Para as demais amostras a massa específica geométrica diminuiu com o aumento da quantidade de polímero. Como esperado, observou-se uma diminuição da porosidade (%)

vazios) com o aumento da quantidade de polímero precursor. A fração de vazios para as amostras $CC_{\alpha}4/35$ e $CC_{\alpha}4/25$, foram similares e provavelmente é devido à presença de pequenas bolhas formadas durante a prensagem do material, que nestas composições formaram pastas.

Os compósitos apresentaram altos rendimentos cerâmicos, os quais estão relacionados com a fração em massa do polímero no material. A Figura 27 apresenta as análises termogravimétricas das misturas iniciais, bem como aquela do polímero DVDH. As curvas obtidas são semelhantes à do polímero puro, indicando que os processos de perda de massa estão associados somente à fase polimérica presente. Os valores de rendimento cerâmico dos compósitos calculados a partir do rendimento cerâmico do SiC_xO_{4-x} puro, ou através da variação de massa dos corpos antes e após a pirólise, ou ainda aquele obtido na análise termogravimétrica à 1000 °C, apresentaram erro relativo menores que 0,1 %, indicando ser este um sistema bastante reproduzível do ponto de vista de processamento químico.

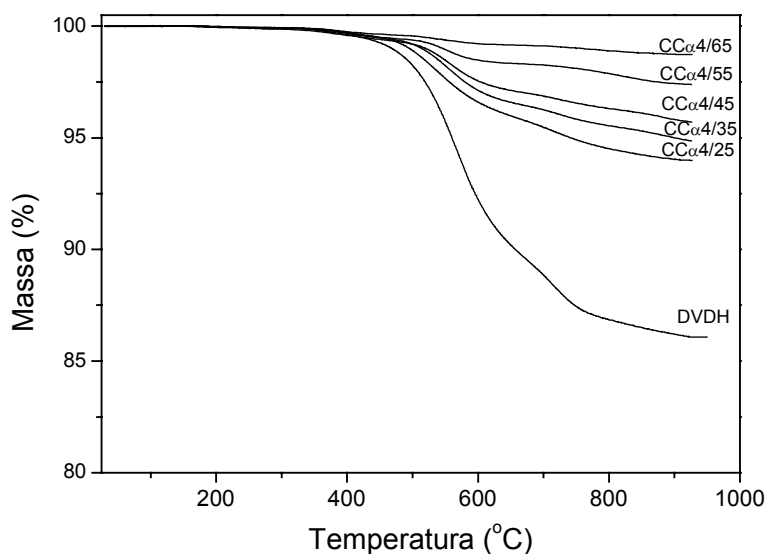


Figura 27. Análises termogravimétricas dos compósitos (Argônio; 20 °C/min).

A baixa evolução de compostos voláteis durante a pirólise, consequência do alto grau de reticulação, não gerou porosidade adicional nos compósitos. Além disso, as baixas quantidades de massa de polímero, utilizadas em alguns casos, minimizaram a retração dos compósitos.

Os difratogramas dos compósitos pirolisados à 1000 °C foram caracterizados apenas pelos picos do pó de partida, α -SiC. Nenhum outro pico foi detectado, indicando não haver

nenhum outro produto cristalino no material. Os compósitos apresentaram ótima resistência à oxidação, não sendo detectadas variações de massa na análise termogravimétrica sob fluxo de ar sintético até 1000 °C.

IV. 4 - Caracterização da série de CMC's CC α 4/65 a CC α 4/25.

IV. 4 a – Estudo da porosidade dos CMC's.

Na literatura envolvendo compósitos, a porosidade de materiais cerâmicos é extensivamente estudada por intrusão de mercúrio. Assim, a caracterização dos poros abertos da série de CMC's foi inicialmente estudada por esta técnica. A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação da porosidade e da distribuição de tamanhos de poros em materiais cerâmicos. É baseada na relação inversa entre a pressão necessária para forçar a intrusão de mercúrio metálico dentro de um poro cilíndrico e a dimensão deste [103]. É importante ressaltar, entretanto, que em todos os métodos disponíveis para se calcular a distribuição de tamanho dos poros, como os utilizados neste trabalho, somente geometrias regulares de poros são consideradas. A mais comum é geometria cilíndrica, sendo, portanto, um modelo aproximado ao sistema aqui discutido, onde a morfologia dos poros é irregular e pode diferir bastante de forma geométrica cilíndrica. Além disso, a técnica de porosidade por intrusão de mercúrio só alcança macroporos ($d \geq 50$ nm) e mesoporos ($50 \text{ nm} \geq d \geq 2$ nm), não se aplicando a microporos ($d \leq 2$ nm) [132].

As curvas de volume cumulativo versus diâmetro dos poros para os CMC's desta série, obtidos à 1000 °C, são mostrados na Figura 28. Como pode ser observado, o volume cumulativo de poros é significativamente reduzido com o aumento da quantidade de polímero precursor do CC α 4/65 para o CC α 4/45. Os compósitos CC α 4/65 e CC α 4/55 apresentam uma distribuição de tamanho de poros bastante homogênea, com poros de tamanho médio de, aproximadamente, 1 μm . O CC α 4/45 apresentou o menor volume cumulativo de poros (0,014 mL/g) e uma distribuição bastante irregular de poros, através de curva caracterizada pela ausência de pontos de inflexão bem definidos (não apresentado). Para os compósitos CC α 4/35 e CC α 4/25, o volume cumulativo de poros aumentou significativamente. Nestas amostras, as quais foram obtidas a partir de corpos verdes com composições mais ricas no polímero DVDH, observou-se a presença de poros com diâmetro médio de aproximadamente 60 μm . Este efeito pode ser explicado pela maior retração observada nestes compósitos, gerando trincas e rachaduras.

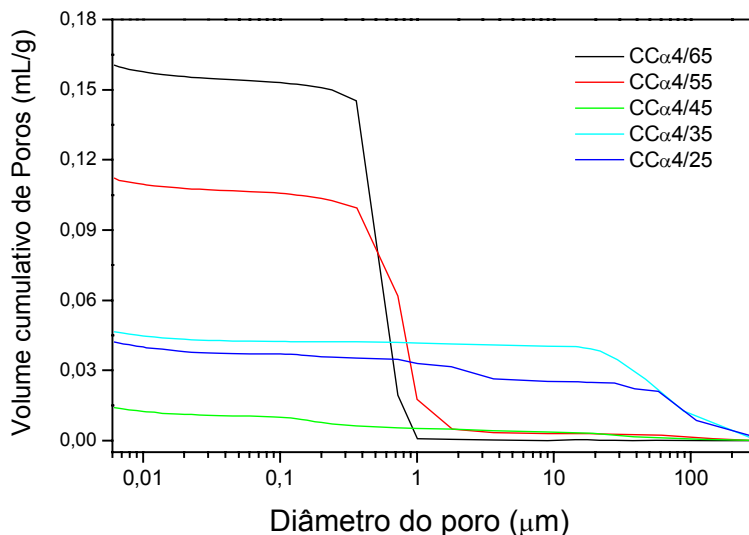


Figura 28. Volume cumulativo de poros em função do tamanho de poros para os CMC's obtidos à 1000 °C.

A Tabela VIII apresenta os valores de massa específica (geométrica e aparente) e de porosidade obtida por intrusão de mercúrio, além dos valores de encolhimento linear observados nos CMC's. Observou-se que a formação de poros está diretamente relacionada com a quantidade inicial de polímero, a qual por sua vez está relacionado à retração linear dos compósitos.

Tabela VIII. Valores de massas específicas, de retração linear e de porosidade dos CMC's.

Amostras	Massa específica (g/cm ³)		Retração linear (%)	Volume total de poros (10 ⁻² cm/g)	Porosidade (%)
	geométrica	aparente			
CCα4/65	1,91	2,75	1,5	16,0	31,0
CCα4/55	1,97	2,54	1,9	11,2	22,0
CCα4/45	2,28	2,36	2,5	1,4	3,2
CCα4/35	2,09	2,31	4,8	4,7	9,7
CCα4/25	2,03	2,22	7,2	2,5	8,6

Os valores de massa específica calculados para os CMC's levaram a valores de porosidade semelhantes aos descritos na Tabela VIII. Para os compósitos estudados, a massa específica máxima atingida foi de $2,75 \text{ g/cm}^3$ para o $\text{CC}\alpha 4/65$, sendo 15,5 % menor que a do SiC ($3,2 \text{ g/cm}^3$). Neste caso, o material apresenta uma porosidade residual considerável devido à distribuição irregular de tamanho e morfologia das partículas do pó. A utilização de partículas de tamanho pequeno é importante se alta resistência mecânica é a principal propriedade na utilização do material. No entanto, há muitas aplicações onde resistência mecânica não é o principal objetivo. Materiais refratários constituem um bom exemplo, pois, para tais aplicações, alta porosidade é uma característica importante para se obter as propriedades desejadas [133].

Greil e Seibold [83] propuseram um modelo que descreve a relação entre a porosidade e a retração de um monolito, para um sistema pó/polímero, como função da fração de volume do polímero precursor e máximo empacotamento do pó. Para uma situação onde a quantidade de polímero é elevada, as partículas do pó não podem reter totalmente a contração do material durante o tratamento térmico. Teoricamente, neste caso, pode se obter um material denso se a variação de volume for completamente compensada pela retração, ou seja, não houver porosidade residual. Assim, a porosidade observada para $\text{CC}\alpha 4/25$ e $\text{CC}\alpha 4/35$ é devida somente à acentuada retração do polímero. No caso dos $\text{CC}\alpha 4/65$ e $\text{CC}\alpha 4/55$, a estrutura formada pelas partículas do pó impediram uma retração adicional, e todas as alterações estruturais que aconteceram na fase polimérica durante a pirólise foram acomodadas pela geração de poros. Para o $\text{CC}\alpha 4/45$, que corresponde a uma composição intermediária, onde tanto retração quanto porosidade residual sempre ocorrerão, mesmo se a fase polimérica produzir um material denso, observou-se o menor valor de porosidade entre os compósitos, 3,2 %, e retração de 2,5 %. Os valores de massa específica geométrica e aparente são coerentes com estes resultados. Enquanto que os últimos decrescem com o aumento da quantidade de polímero na composição inicial dos CMC's, as variações observadas nas massas específicas aparentes refletem o modelo exposto.

Para caracterizar os microporos existentes nestes materiais, utilizou-se a técnica de adsorção de nitrogênio. No caso dos CMC's, o interesse neste tipo de determinação tem crescido nos últimos anos, devido à potencialidade de serem utilizados como membranas cerâmicas, onde são desejados materiais com tamanhos de poros controlados, com dimensões entre 1 e 1000 nm [133]. Além disso, a otimização dos procedimentos envolvidos na produção de materiais é somente possível após uma análise completa da porosidade dos mesmos (área superficial específica, distribuição de tamanhos de poros e volume total de poros), para vários

processos tecnológicos. Neste sentido, um estudo mais detalhado destes compósitos foi conduzido usando-se a técnica de adsorção de nitrogênio, para cobrir a região de microporos, a qual não é detectada pela intrusão de mercúrio.

As isotermas de adsorção e dessorção para todos os CMC's são apresentadas na Figura 29. Estas isotermas podem ser classificadas como intermediárias entre os tipos I e IV [134], que são associados, de acordo com a classificação de IUPAC, a micro e mesoporos, respectivamente. A mistura de tipos de isotermas já foi descrita na literatura para outros materiais como os aluminofosfatos [135] e sílica [136], contendo micro e mesoporos. Observou-se um aumento significativo do volume de gás adsorvido em pressões relativas baixas, característico para materiais microporosos. No entanto, o platô horizontal típico de uma isoterma do tipo I não foi observado para pressões relativas maiores. Para a maioria dos sólidos, o platô de uma isoterma do tipo I é raramente horizontal, uma vez que estes apresentam microporos com apreciável área superficial, bem como mesoporos [137]. Por outro lado, observou-se uma grande histerese no ramo da dessorção da isoterma, típico de poros não homogêneos. Ao longo da série, observou-se que o volume total de poros ($P/P_0 \sim 1$) aumentou, com o aumento na quantidade do polímero, até um valor máximo, que foi alcançado primeiramente por CC α 4/45. Também foi observado que o volume de microporos (região P/P_0 baixa) aumentou de CC α 4/65 a CC α 4/25. Assim, quanto maior a quantidade de polímero precursor, maior foi o volume de microporos gerados na microestrutura do compósito, até um valor máximo que parece ter sido alcançado pelos CMC's CC α 4/35 e CC α 4/25.

O fenômeno da histerese é causado pelo processo capilar da condensação nas estruturas dos mesoporos. A posição e forma dos *loops* de histerese estão intimamente relacionadas com a geometria correspondente do mesoporo [137], que no caso destes compósitos é irregular, devido à morfologia irregular do pó de partida, com arestas irregulares e vértices agudos. Os *loops* de histerese das isotermas podem ser classificados como o tipo H2, de acordo com a classificação de IUPAC [134]. Em tal sistema, a distribuição do tamanho e da forma dos poros não é bem definida, e o papel de efeitos da interconexão entre os poros deve ser levado em consideração [132], o que torna muito difícil sua interpretação. Os valores de área superficial específica, de tamanho médio e volume total dos poros, obtidos pelo métodos de BET e BJH, respectivamente, para o tratamento dos mesoporos estão agrupados na Tabela IX.

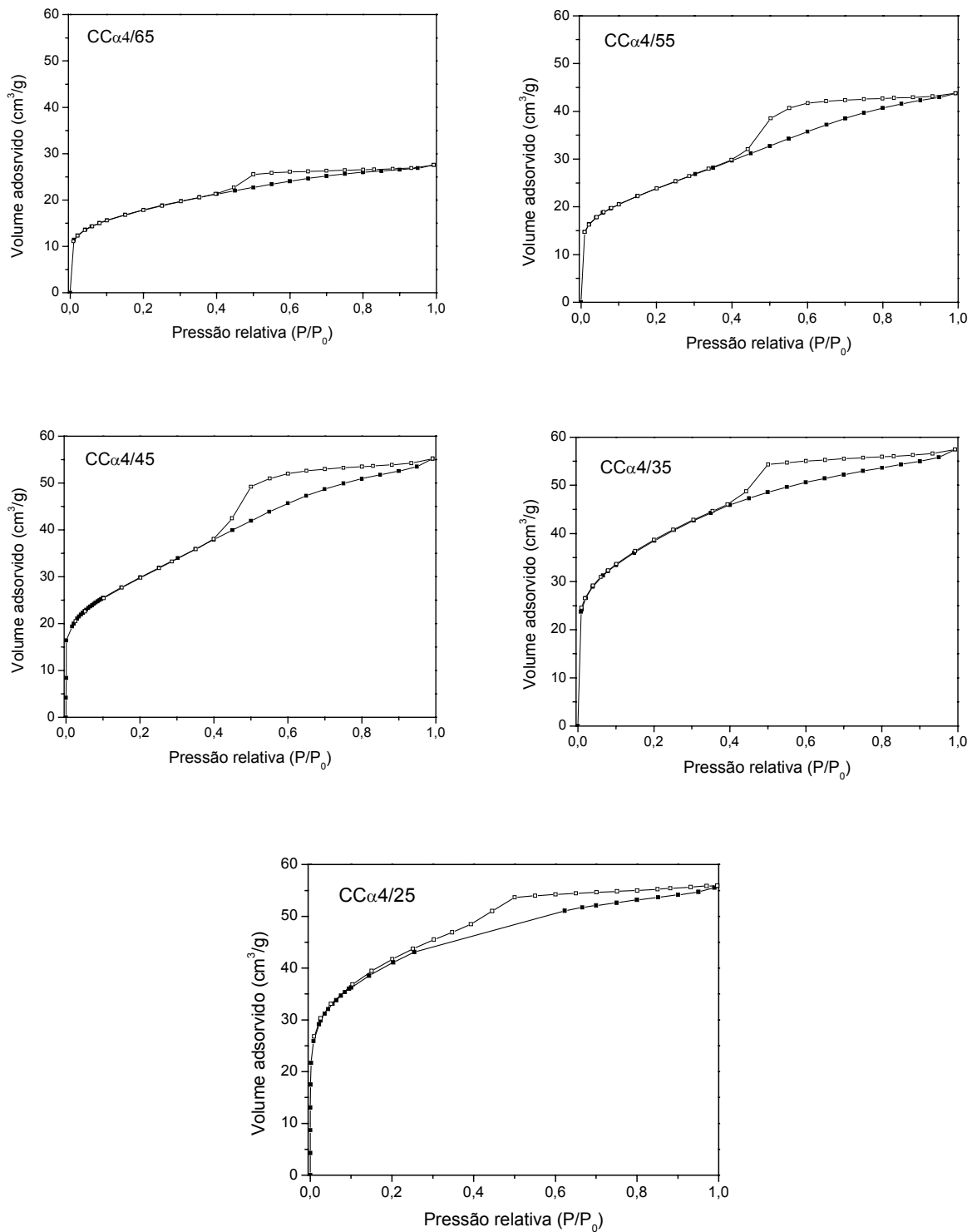


Figura 29. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos CMC's.

Tabela IX. Área superficial, volume total e tamanho médio dos poros nos CMC's, determinados por adsorção de N₂.

Amostra	Área superficial específica (cm ³ /g) ^a	Volume total de poros (10 ⁻² cm ³ /g)	Tamanho médio de poros (Å)
CCα4/65	61	4.3	28
CCα4/55	83	6.8	33
CCα4/45	113	7.6	29
CCα4/35	132	8.9	27
CCα4/25	142	8.6	27

^a A constante C do método BET variou entre 55 e 300.

Destes resultados, pode-se observar que a área superficial específica dos compósitos aumenta do CC α 4/65 a CC α 4/55, indicando que a quantidade de mesoporos e/ou microporos aumentou na mesma proporção nestas amostras, uma vez que a presença destes tipos de poros em sólidos porosos é o principal responsável pelo aumento da área superficial. A presença de macroporos influencia muito mais os valores de volume de poros que a área superficial de um determinado sólido. Para o CC α 4/65, que apresentou o maior volume de macroporos, como determinado por Intrusão de mercúrio, observou-se menor volume de mesoporos em relação aos outros CMC's da série.

Estes resultados confirmaram que a porosidade dos monolitos tem uma contribuição adicional de meso e microporos, que não é levada em consideração na porosimetria de mercúrio e que é fundamental para a caracterização microestrutural destes compósitos. Assim, comparando os resultados da porosidade das duas técnicas utilizadas, os quais estão agrupados na Tabela X, observou-se que os valores da porosidade devidos a macroporos diminuíram ao longo da série, e o contrário ocorreu com a porosidade devido a meso e/ou microporos. Além disso, pôde ser observado um comportamento distinto para os compósitos CC α 4/35 e CC α 4/25, que apresentaram altas porcentagens de microporos e, também, rachaduras. O CC α 4/45 apresentou a maior porcentagem de microporos (84,4 %), a menor porcentagem de macroporos (15,6 %), não sendo observados rachaduras ou trincas neste material.

De modo geral, os valores de porosidade obtidos, foram relativamente elevados, mas de mesma ordem de grandeza se comparados aos valores de porosidade de alguns CMC's obtidos pelo método convencional de sinterização de pós. Além disso, a retração linear foi baixa

e reprodutível. Uma vantagem adicional deste sistema, é a possibilidade de se utilizar ciclos de infiltração, seguida de pirólise, visando a diminuição da porosidade.

Tabela X. Proporções* entre micro, meso e macroporos dos CMC's, à 1000 °C.

amostra	micro e mesoporos (%)	macroporos (%)
CCα4/65	21,1	78,9
CCα4/55	37,7	62,3
CCα4/45	84,4	15,6
CCα4/35	65,7	34,3
CCα4/25	77,6	22,4

* calculadas a partir do volume total de poros obtidos nos experimentos de adsorção de N₂ (micro e mesoporos) e intrusão de Hg (macroporos).

Sólidos porosos têm apresentado muitas aplicações em várias áreas tecnológicas. Cerâmicas com elevada fração de porosidade e massa específica baixa são de interesse particular para aplicações em sistemas acústicos, tanto quanto em sistemas de isolamento envolvendo altas temperaturas. As estruturas com porosidade aberta em escalas meso e micro são excelentes candidatas para filtros, membranas, separadores e suportes para catalisadores, com utilização em uma grande variedade de processos como na purificação de gases ou mesmo para reações químicas. A eficiência destes sistemas é baseada tanto no volume total de poros disponíveis (% de poros abertos na estrutura) quanto na acessibilidade destes poros [88, 132].

IV. 4 b – Efeito da temperatura de pirólise na porosidade dos CMC's.

Os efeitos da temperatura de pirólise sobre o volume e distribuição de tamanhos de poros também foram estudados para as amostras CC α 4/55 e CC α 4/45. A Figura 30 ilustra o comportamento obtido para estes compósitos. Nos dois casos, o tamanho dos poros foi fortemente influenciado pela temperatura de pirólise e pela quantidade de polímero usado na preparação dos corpos verdes. Para o CC α 4/45, à medida que se aumentou a temperatura de pirólise, observou-se uma distribuição alargada de tamanhos de poros, principalmente na região de poros menores. À 1400 °C ocorreu uma diminuição no tamanho e um aumento no volume total dos poros. Nesta temperatura se acentuam os rearranjos da fase cerâmica amorfa, favorecendo a cristalização. Estudos prévios realizados neste sistema indicaram que a fase de

oxicarbeto de silício, proveniente do polímero DVDH, inicia o processo de cristalização em temperaturas da ordem de 1200 °C, levando à obtenção de β -SiC a 1600 °C, com cristais da ordem de 40 Å. Assim, todas as amostras pirolisadas a 1600°C apresentaram o mesmo padrão de distribuição de poros e são compósitos SiC/SiC. O comportamento do CC α 4/45 foi similar ao do CC α 4/55, apenas a temperaturas acima de 1400 °C, onde a velocidade de cristalização é pronunciada. À 1200 °C o CC α 4/45 apresenta ainda poros de tamanhos pequenos, com baixo volume.

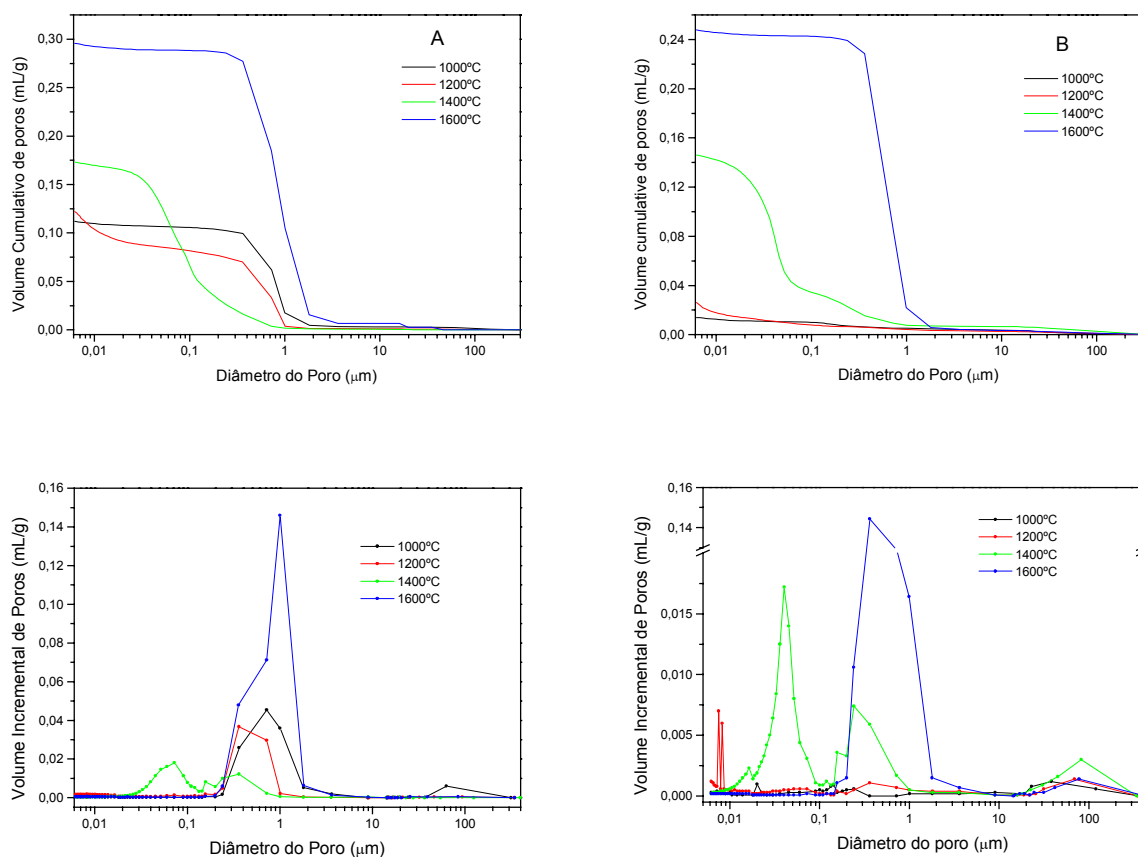


Figura 30. Volume cumulativo e os respectivos volumes incrementais em função do diâmetro dos poros para os CMC's pirolisados em diferentes temperaturas: A) CC α 4/55 e B) CC α 4/45.

O rendimento cerâmico dos compósitos foi relacionado com a retração observada, em função da temperatura de pirólise, como mostrado na Figura 31. Observou-se que à medida que se aumentou a temperatura de pirólise, a retração dos CMC's também aumentou.

Entretanto, observou-se um decréscimo do rendimento cerâmico. Observou-se ainda que, após 1400 °C, este efeito é pronunciado, pois acima desta temperatura é que ocorre a reestruturação da rede amorfa para gerar SiC cristalino, devido às reações de redução carbotérmica.

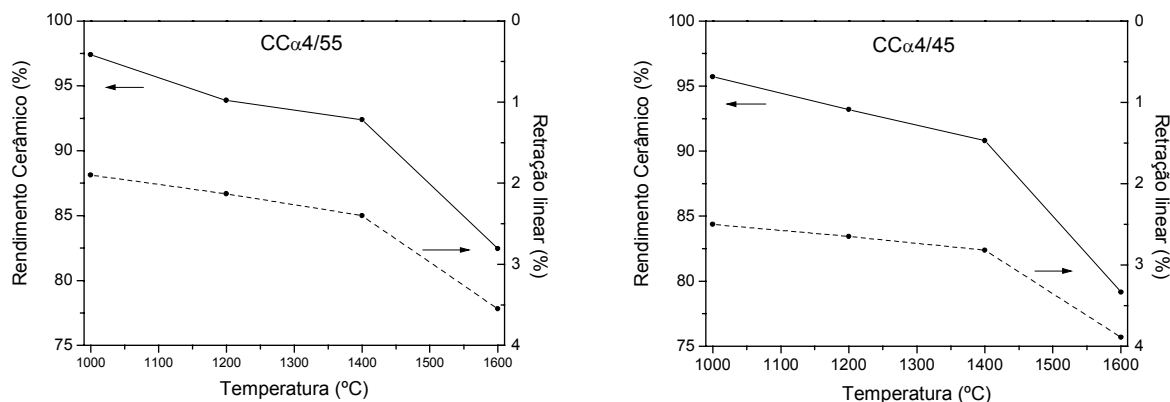


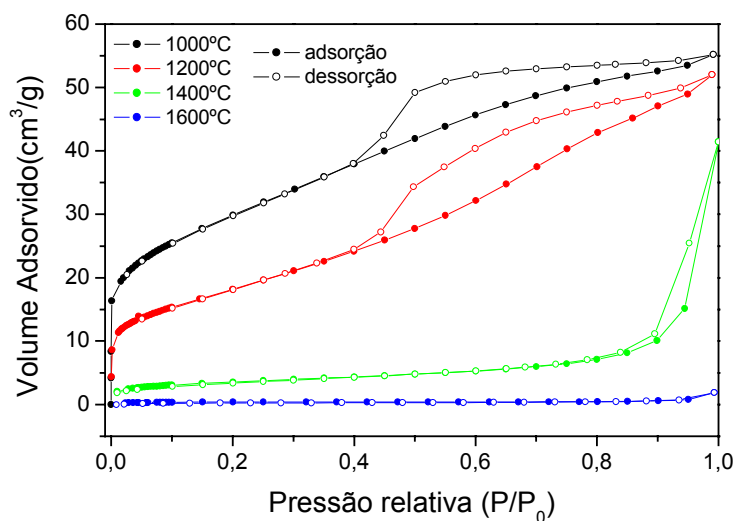
Figura 31. Variação de rendimento cerâmico e retração linear em função da temperatura de pirólise de CCα4/55 e CCα4/45.

A Tabela XI relaciona os valores de massa específica com o aumento da temperatura de pirólise para os CMC's CCα4/55 e CCα4/45. Enquanto os valores de porosidade aumentaram continuamente para o CCα4/55, para o CCα4/45, entretanto, a porosidade mostrou um significativo aumento em temperaturas maiores que 1400 °C. A 1400 °C, estes compósitos apresentaram porosidades similares. Assim, o efeito da cristalização do SiC foi mais pronunciado no CCα4/45, cuja composição é mais rica no precursor cerâmico.

As isotermas de adsorção e dessorção da amostra CCα4/45, em função da temperatura de pirólise, são apresentadas na Figura 32. Observou-se que à medida que a temperatura aumenta, o volume de microporos e de mesoporos diminuiu acentuadamente, sendo impossível registrar a isoterma. Assim, para temperaturas elevadas, a microestrutura do material é somente formada por macroporos (~1 μm), como os observados na intrusão de mercúrio.

Tabela XI. Valores de massas específicas (aparente e geométrica) e de porosidade dos CMC's pirolisados a diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura pirólise (°C)	Massa específica (g/cm ³)		Porosidade (%)
		aparente	geométrica	
CC α 4/45	1000	2,36	2,28	3,2
	1200	2,41	2,27	5,9
	1400	2,97	2,07	30,3
	1600	3,19	1,78	44,2
CC α 4/55	1000	2,54	1,98	22,2
	1200	2,75	2,06	25,1
	1400	3,14	2,03	35,2
	1600	3,26	1,66	49,1

**Figura 32.** Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para CC α 4/45 em função da temperatura de pirólise.

IV. 4 c – Caracterização Morfológica dos CMC's por FESEM.

A morfologia dos corpos verdes, bem como dos CMC's correspondentes foi determinada por MEV. De modo geral, observou-se nos corpos verdes que a matriz polimérica apresentou boa adesão nas partículas do pó, distribuindo-se uniformemente no material. Para os corpos

verdes contendo 65 e 55 % em volume de pó, a morfologia dos corpos é dominada pelo empacotamento das partículas, gerando uma rede de poros, uma vez que a quantidade de polímero não foi suficiente para preencher todos os vazios da estrutura. Mesmo assim, o precursor polimérico, antes da etapa de cura, lubrificou as partículas do pó, favorecendo o empacotamento e diminuindo o tamanho dos poros. Para as demais amostras, observou-se continuidade da matriz polimérica.

As micrografias de superfície dos monolitos e da superfície de fratura de alguns CMC's, obtidos por pirólise a 1000 °C, estão apresentadas nas Figuras 33 e 34, respectivamente. Durante a preparação do corpo verde, a presença das paredes do molde interrompeu a distribuição dos contatos entre as partículas e provocou maior fração de vazios junto às paredes, conforme observado nas micrografias da Figura 33. Assim, uma maior porosidade foi observada para aquelas composições com menor quantidade de polímero precursor. Para as composições mais ricas em polímero precursor, este tende a preencher aos interstícios entre as partículas deixados na superfície levando a estruturas menos porosas.

As micrografias das superfícies de fratura (Figura 34) indicam que a fase cerâmica se distribuiu homoganeamente no material. A fase de oxycarbeto de silício não pode ser facilmente identificada como uma fase discretamente separada das partículas de SiC, devido à forte adesão nestas últimas. É bem conhecido na literatura que o produto pirolítico formado a partir de polímeros termoplásticos segregam para os poros menores, dentro da microestrutura do material, enquanto o produto de pirólise de polímeros termofixos se distribue homoganeamente na microestrutura e não são influenciados por forças de capilaridade nem por processo de formação de bolhas [90]. Assim, a etapa mais importante na preparação do corpo verde é a homogeneização do polímero no pó. A fase polimérica líquida facilita extremamente este processo e contribui para a uniformidade da fase polimérica nos CMC's. A uniformidade observada na distribuição da fase SiOC nos CMC's e a continuidade observada na interface matriz-partícula, é consequência da boa adesão polímero-partícula.

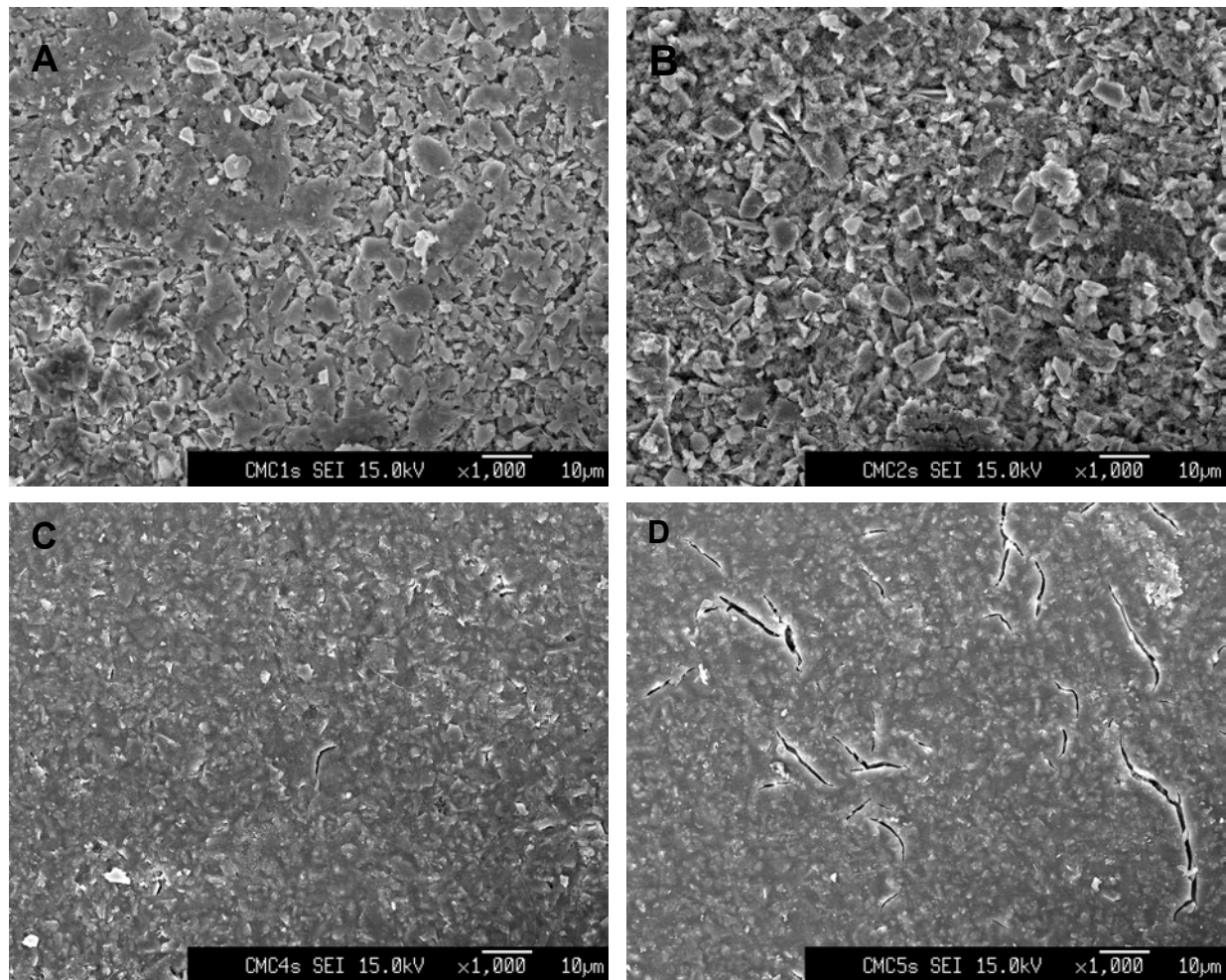


Figura 33. Micrografias das superfícies dos CMC's pirolisados à 1000 °C sob Ar: A) $CC\alpha_4/65$; B) $CC\alpha_4/55$; C) $CC\alpha_4/35$; D) $CC\alpha_4/25$.

Niihara [138] classificou a microestrutura de compósitos cerâmicos de acordo com a localização do dispersóide: o tipo Intra e Inter apresentam a segunda fase incluída dentro ou nos contornos dos grãos, respectivamente; o tipo Inter/Intra representa uma mistura entre as situações anteriores e o tipo Nano/Nano é descrito por duas fases nanométricas, uma homogeneamente distribuída nos contornos da outra. Seguindo esta classificação, os compósitos preparados apresentam microestrutura do tipo inter, ou seja, a fase do dispersóide (oxicarbeto de silício) envolve as partículas de SiC.

Um importante aspecto da morfologia dos compósitos é a presença de “whiskers”, os quais são formados próximos à superfície ou no interior dos poros dos compósitos, como pode ser observado na Figura 35. Estes “whiskers” apresentam formato irregular com uma vasta faixa

de larguras, de 10 a 170 nm, e comprimentos variáveis. O mecanismo envolvido na formação destas estruturas está relacionado a um processo no qual materiais são transportados para a fase vapor, durante o processo de aquecimento do corpo verde. Já foi reportado na literatura que, para o crescimento de “whiskers”, é necessário que os reagentes estejam na fase vapor na etapa final da reação, caso contrário, SiC particulado será obtido [138]. Vários autores já observaram a formação de partículas de “whiskers” de SiC a partir de reações de redução carbotérmica da sílica em temperaturas ao redor de 1400 °C. Nestes casos, os produtos da fase vapor são SiO e CO quando o aquecimento ocorre em atmosfera inerte [140, 141]. Cálculos termodinâmicos indicam que, para pressões relativas entre SiO e CO (P_{SiO}/P_{CO}) maiores que um, a formação de partículas de “whiskers” de SiC são favorecidas [139].

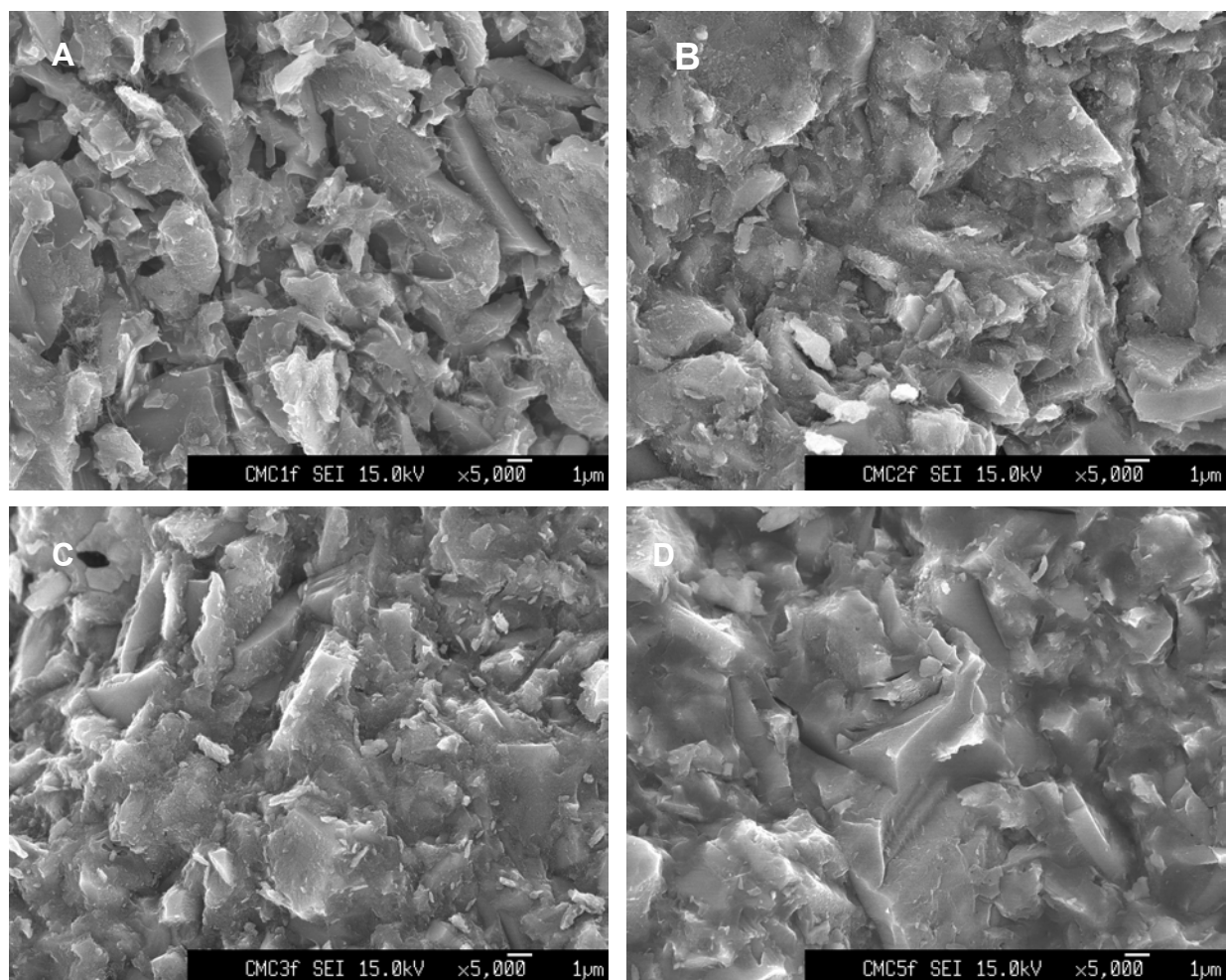
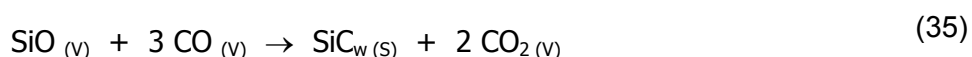


Figura 34. Micrografias das superfícies de fratura dos CMC's pirolisados à 1000 °C sob Ar:

A) $CC\alpha_4/65$; B) $CC\alpha_4/55$; C) $CC\alpha_4/45$; D) $CC\alpha_4/25$.

Como o processo de mineralização do polímero pré-cerâmico é iniciado acima de 600°C com a geração de diferentes sítios de Si como: Q, T, D, M, e C, em diferentes quantidades e aleatoriamente distribuídos, além de uma fase de carbono elementar, e, considerando a morfologia dos compósitos, durante a evolução estrutural do polímero pré-cerâmico para o material cerâmico, reações de redução carbotérmica produzem as espécies SiO e CO. Quando estas espécies estão presas na estrutura dos poros ou mesmo evoluindo da superfície, com razão $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}$ maiores que um, ocorre a formação dos “whiskers”. As reações envolvidas podem ser sumarizadas como segue [139]:

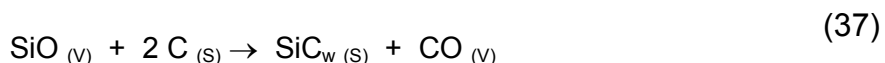


onde o subscrito “w” indica a forma de whisker.

No entanto, a reação acima só pode ocorrer se o CO_2 gerado for reduzido abaixo de sua pressão de equilíbrio parcial pelo excesso de carbono, via substrato grafitico ou excesso de carbono livre no material, através da reação:



Consequentemente a reação global é:



Assim, o carbono tem um papel fundamental na reação global de formação de “whiskers” de SiC. Esta função crítica do carbono foi comprovada em um experimento onde se eliminou qualquer porção de carbono sólido e foram introduzidos vapores de SiO (gerado a partir da mistura $\text{SiO}_2\text{-Si}$) e CO. Neste caso, não houve crescimento de “whiskers” de SiC, mesmo sob favoráveis pressões parciais de SiO e CO [139].

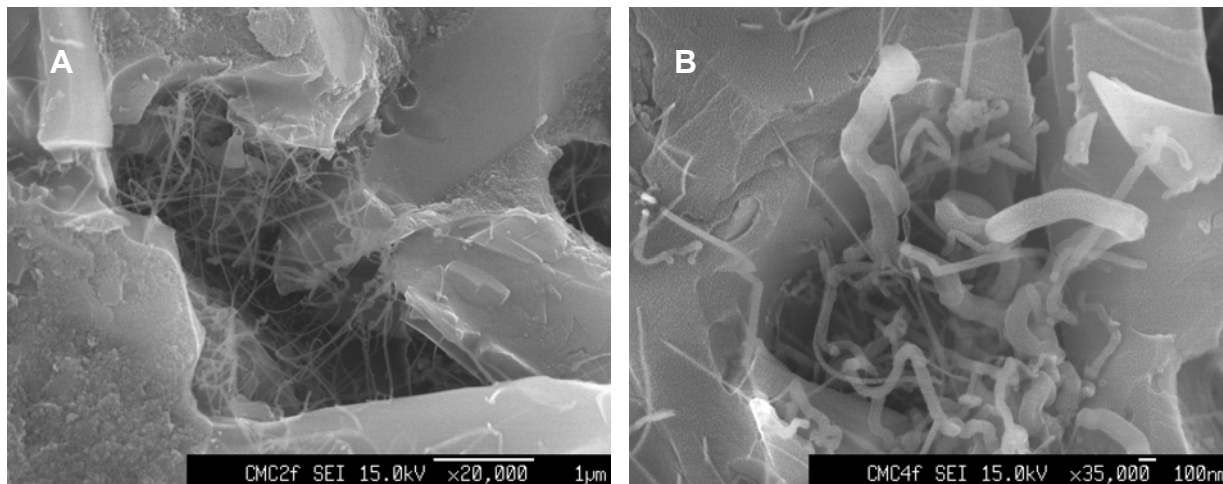


Figura 35. Micrografias de FESEM do $CC\alpha 4/55$ pirolisado à 1000 °C sob Ar: A) superfície; B) superfície de fratura.

IV. 4 d – Resistência à abrasão dos CMC's.

De maneira geral, cerâmicas são materiais resistentes ao desgaste. Apesar de haver exceções, a maioria das cerâmicas como as vitrificadas, as altamente cristalinas e aquelas formadas a partir de partículas de tamanhos pequenos são resistentes à abrasão [141]. Em várias aplicações dos materiais cerâmicos, esta é uma das propriedades a ser considerada, pois a resistência à abrasão de um material fornece uma indicação para sua utilização em ambientes abrasivos ou erosivos.

Entretanto, a resistência à abrasão não é uma propriedade facilmente quantificável, pois depende da exata circunstância na qual o material é submetido. A remoção do material que foi erodido é o resultado de escoamento plástico e principalmente de fraturas que interceptam a superfície do material. A erosão é determinada pela pressão aplicada no corpo por partículas de tamanho e dureza definidos. Para materiais abrasivos constituídos de partículas muito finas e aplicados a baixas pressões, processos plásticos levam somente a um polimento da superfície, enquanto que abrasivos com partículas grandes, e aplicados com altas pressões de impacto sobre a amostra, o mecanismo dominante é a formação de rachaduras na amostra [112].

Há poucos dados na literatura sobre o desgaste de materiais cerâmicos. No entanto, estes testes são comumente utilizados na indústria cerâmica para controle de qualidade dos materiais produzidos. As amostras $CC\alpha 4/65$, $CC\alpha 4/55$ e $CC\alpha 4/45$, pirolisadas à 1000 e à 1450 °C, foram submetidas a ensaios de abrasão segundo a norma ASTM C704-94, e os

resultados foram comparados com amostras de SiC, sinterizados produzidos pela Carborundum do Brasil. Os resultados obtidos nestes ensaios encontram-se na Tabela XII.

Tabela XII. Resistência à abrasão dos CMC's.

Amostras	Abrasão (cm ³) ^a	
	1000 °C	1450 °C
CCα4/65	4,5	8,1
CCα4/55	2,4	4,4
CCα4/45	2,1	3,8

^a Tempo de jateamento de 1000 g de SiC foi de 7,5 min.

Observa-se uma menor abrasão para os compósitos pirolisados a 1000 °C, que os correspondentes pirolisados à 1450 °C. Observou-se ainda que os compósitos mais ricos na fase SiOC apresentaram uma menor abrasão. Estes resultados concordam com a porosidade determinadas para estes materiais, ou seja, nos compósitos pirolisados em temperaturas acima de 1400 °C, a porosidade total foi maior que para aqueles pirolisados à 1000 °C. Deste modo, quanto maior a porosidade do material, mais fácil será a abrasão pelas partículas do abrasivo, através da escavação da amostra, por processos de fraturas múltiplas, sendo o resultado final destes eventos uma baixa resistência à abrasão.

O CC α 4/65 pirolisado à 1000 °C apresentou um desgaste de apenas 4,5 cm³. Para CC α 4/55 e CC α 4/45 estes valores foram de 2,4 e 2,1, respectivamente, sendo próximos aos valores de monolitos cerâmicos de SiC sinterizados (ρ aparente \sim 2,7 g/cm³) produzidos industrialmente pela Carborundum, que apresentam desgaste de apenas 1,5 cm³. Assim, os valores encontrados para os CMC's são relativamente altos, quando comparados com os obtidos industrialmente, mas justificados pelo método de preparação utilizado neste trabalho que envolve a compactação uniaxial isostática da mistura pó/polímero precursor, a pressões bem mais baixas que aquelas utilizadas nos processos industriais.

IV. 4 e – Dureza Vickers dos CMC's.

Apesar do conceito de dureza não ter uma definição precisa, materiais cerâmicos tem sido extensivamente caracterizados por medidas de dureza. De maneira geral, ela pode ser definida como sendo a medida da resposta do material a uma força aplicada. Assim, a dureza é função do tipo de teste empregado, da carga empregada e da própria metodologia utilizada.

Dentre a grande variedade de testes disponíveis para a medida da dureza de um material, os mais comuns são os testes de indentação estáticos, dos quais o Teste de Vickers tem sido o mais utilizado devido à simplicidade da técnica e de equipamento [142].

Assim, a dureza dos CMC's e do vidro de oxibeto derivado da rede DVDH foi avaliada utilizando o método Vickers. Os resultados de dureza para a série de CMC's e para o vidro derivado da rede DVDH pirolisado em diferentes temperaturas estão agrupados nas Tabelas XIII e XIV, respectivamente. Todas as indentações realizadas nos CMC's foram feitas com carga de 5 N, produzindo indentações simétricas, reproduzíveis e sem rachaduras.

Tabela XIII. Dureza Vickers dos CMC's obtidos por pirólise à 1000 °C, em função da quantidade de polímero precursor. (Carga 5N).

CMC	Hv (GPa)
CCα4/65	3,01 ± 0,09
CCα4/60	3,96 ± 0,32
CCα4/55	3,99 ± 0,27
CCα4/50	4,66 ± 0,20
CCα4/45	5,85 ± 0,44
CCα4/35	6,02 ± 0,30
CCα4/25	7,54 ± 0,49

Observou-se que à medida que se aumentou a quantidade da matriz cerâmica na amostra, a dureza do CMC também aumentou. Isso está diretamente relacionado à microestrutura do material, pois como já discutido anteriormente, ou seja, a porosidade diminuiu nesta mesma direção. Além disso, os valores de dureza para estes CMC's não foram superiores àqueles obtidos para a fase de oxibeto pura (Tabela XIV). Num material compósito, usualmente suas propriedades são derivadas daquelas dos componentes puros. Espera-se também, que o compósito apresente um conjunto de propriedades superiores às das correspondentes fases puras, justificando assim a composição. Nos CMC's estudados a fase cerâmica derivada do polímero apresentou uma importante contribuição à dureza.

Para o vidro derivado do polímero DVDH, a dureza foi medida em função da carga e da temperatura de pirólise. Os resultados estão na Tabela XIV. Observou-se que a dureza aumentou com o aumento da temperatura de pirólise. Este comportamento está relacionado ao processo de densificação do material, que é relevante nesta faixa de temperatura. De fato, os valores de massa específica dos vidros obtidos a 800, 1000 e 1200 °C foram de 1,95, 2,19 e

2,45 g/cm³, respectivamente. Por outro lado, é bem conhecido o efeito da diminuição da dureza com o aumento da carga aplicada [142]. O processo de indentação é baseado na formação de uma nova superfície, ou seja, no aumento da área superficial do corpo de prova analisado. Como a energia para a formação de uma superfície geralmente é alta, um aumento na carga aplicada leva preferencialmente a outros tipos de reação nos materiais, como as trincas [141]. De fato, estes vidros apresentaram trincas circulares ao redor da indentação, conhecidas como trincas de Hertzian [131].

Os valores de dureza obtidos para os vidros de oxycarbeto de silício são superiores àquele reportado para a sílica, 5,6 GPa [69, 72] como esperado. Para vidros similares obtidos derivados de géis de alcoxissilanos, o valor máximo de dureza encontrado tem sido de 7,8 GPa [131]. No entanto, a composição destes vidros em sítios contendo grupos carbídicos como SiC₃O e SiC₄ é praticamente nula. Por outro lado, a quantidade de carbono livre no material pode afetar a medida da dureza, devido ao seu caráter elástico, aumentando o seu valor pela relaxação da indentação produzida na superfície [143].

Tabela XIV. Dureza Vickers do vidro SiOC obtido em diferentes temperaturas de pirólise.

Temperatura (°C)	Hv (Gpa)	
	5N	10N
800	5,0 ± 0,1	4,4 ± 0,1
1000	9,7 ± 0,3	8,4 ± 0,3
1200	10,8 ± 0,4	9,1 ± 0,1

IV. 5 - Caracterização da série de CMC's com pós de granulometria variável.

Utilizando-se a mesma estratégia de preparação, uma nova série de CMC's foi preparada, variando-se a quantidade de polímero e a granulometria do pó utilizado. Estes CMC's apresentaram rendimentos cerâmicos, entre 95,8 e 97,0 %, devido à relativamente baixa fração de polímero pré-cerâmico nestes materiais. Estes CMC's foram caracterizados através de seus parâmetros texturais e por uma série de medidas mecânicas, descritas a seguir.

IV. 5 a – Porosidade por Intrusão de Mercúrio.

As curvas de volume cumulativo de poros em função do diâmetro dos poros para os seis compósitos são mostrados na Figura 36.

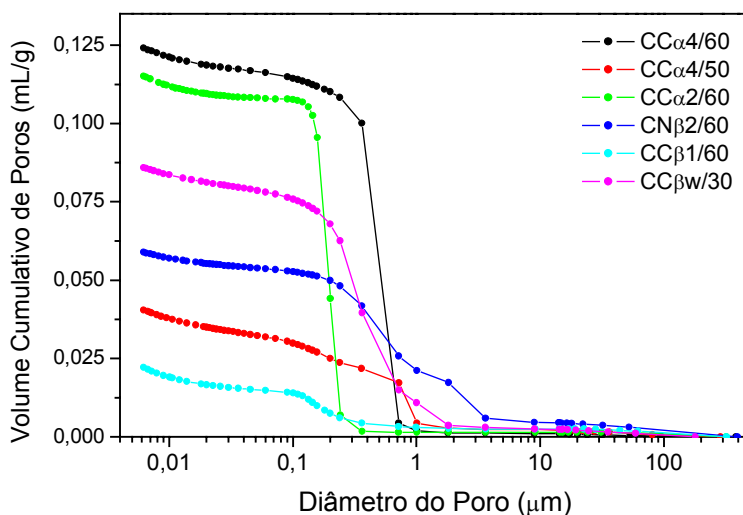


Figura 36. Volume Cumulativo de poros em função do tamanho de poros para os compósitos pirolisados à 1000 °C.

Nesta série de compósitos, a porosidade total, a distribuição de tamanhos de poros e o volume total de poros foram governadas, principalmente, pela morfologia das partículas dos pós precursores e também pela distribuição de tamanhos destas partículas. Observou-se que o volume total de poros variou consideravelmente, sendo o maior valor obtido para o $CC\alpha_4/60$, cuja distribuição de tamanhos de poros foi relativamente estreita, com poros de diâmetro médio de $\sim 0,6 \mu\text{m}$. O $CC\alpha_2/60$ também apresentou um volume de poros bastante alto, e uma distribuição relativamente estreita de tamanhos, com poros de diâmetros de $\sim 0,1 \mu\text{m}$. Os demais compósitos, embora menos porosos, apresentaram uma distribuição de diâmetros de poro mais larga, com diâmetros de poros entre $0,3$ e $4 \mu\text{m}$. Exceção a esta tendência foi apresentada pelo $CC\beta_1/60$ cuja distribuição média de diâmetros dos poros foi de $\sim 0,2 \mu\text{m}$. Além disso, este CMC apresentou a menor porosidade. Os valores de porosidade total, de volume de poros, de massas específicas, aparente e absoluta, e da retração observados, encontram-se na Tabela XV.

Tabela XV. Valores de retração linear, de massas específicas (aparente e absoluta), de volume de poros e de porosidade dos CMC's.

Compósitos	Retração Linear (%)	Massa específica (g/cm ³)		Volume total de poros (10 ⁻² cm ³ /g)	Porosidade (%)
		geométrica	Aparente		
CCα4/60	1,7	1,97	2,61	12,41	24,5
CCα4/50	2,3	2,13	2,34	4,05	8,7
CCα2/60	1,5	2,06	2,71	11,51	23,8
CCβ1/60	1,4	2,29	2,41	2,22	5,0
CNβ2/60	1,4	2,28	2,63	5,89	13,4
CCβw/30	0,8	2,03	2,46	8,59	17,5

Apesar dos compósitos CC β 1/60 e CC α 4/50 terem sido obtidos a partir de pós com tamanhos e geometrias de partículas bem diferentes, ambos apresentaram valores menores de porosidade. Neste último, o tamanho maior das partículas foi compensado pela maior quantidade de fase cerâmica proveniente do polímero. Comparando-se os valores de porosidade de CC α 2/60 e CN β 2/60, cujas partículas são aparentemente de mesmo tamanho médio, observou-se valores de porosidades consideravelmente diferentes. Provavelmente, as partículas do CC α 2/60 devem ser mais irregulares, aumentando assim a porosidade do material final e tornando-a semelhante à obtida para CC α 4/60.

IV. 5 b – Porosidade por Adsorção de gás.

Diferentes tipos de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidos para esta série de CMC's, como ilustradas na Figura 37. Para o CC β 1/60 a isoterma é do tipo I, correspondendo a um sistema contendo microporos [134]. Para este tipo de isoterma, a presença de uma pequena histerese na parte horizontal da curva está associada a uma distribuição variada de tamanhos destes microporos [134, 137]. A isoterma para o CC β w/30 é bastante semelhante a uma do tipo I, no entanto, há um decréscimo na quantidade de microporos. Neste caso também se observou uma histerese, que embora pequena, é maior que aquela observada para o CC β 1/60. A presença de microporos no CC β w/30, o qual é constituído de “whiskers” de SiC, está relacionada à matriz cerâmica proveniente do polímero precursor.

É interessante observar que para o CN β 2/60 a isoterma já se assemelha ao padrão apresentado anteriormente, constituindo-se de uma mistura entre os tipos I e IV. No entanto, a histerese é bastante simétrica, e portanto os mesoporos presentes devem apresentar tamanho e forma regulares [134]. O mesmo não ocorre com CC α 2/60, onde a histerese observada é irregular e, portanto, indica distribuição heterogênea de tamanho e forma de poros. Estas observações justificam as diferenças observadas nos valores de porosidade para estes dois CMC's, na técnica de intrusão de mercúrio, conforme discutido anteriormente. De fato é esperado que partículas de morfologias irregulares produzam um material mais poroso, com poros de tamanho e forma irregulares [144]. As isotermas obtidas para CC α 4/50 e CC α 4/60 também foram semelhantes àquelas já discutidas anteriormente. Os valores de área superficial específica, volume total e tamanho médio dos poros são apresentados na Tabela XVI.

Tabela XVI. Área superficial, volume total e tamanho médio dos poros nos CMC's.

Amostra	Área superficial específica (m ² /g) ^a	Volume total de poros (10 ⁻² cm ³ /g) ^b	Tamanho médio dos poros (Å)	Tamanho médio dos poros (Å) ^b
CCα2/60	93,1	4,74	30,5	-
CCα4/60	73,1	4,72	31,7	-
CCα4/50	119,9	6,82	31,1	-
CCβ1/60	175,7	3,72	24,2	8,2
CNβ2/60	97,1	3,50	27,3	-
CCβw/30	125,8	5,72	25,2	9,5

^a A constante C do método BET variou entre 168 e 180. ^b Obtido pelo método Horvath-Kawazoe para geometria de fenda.

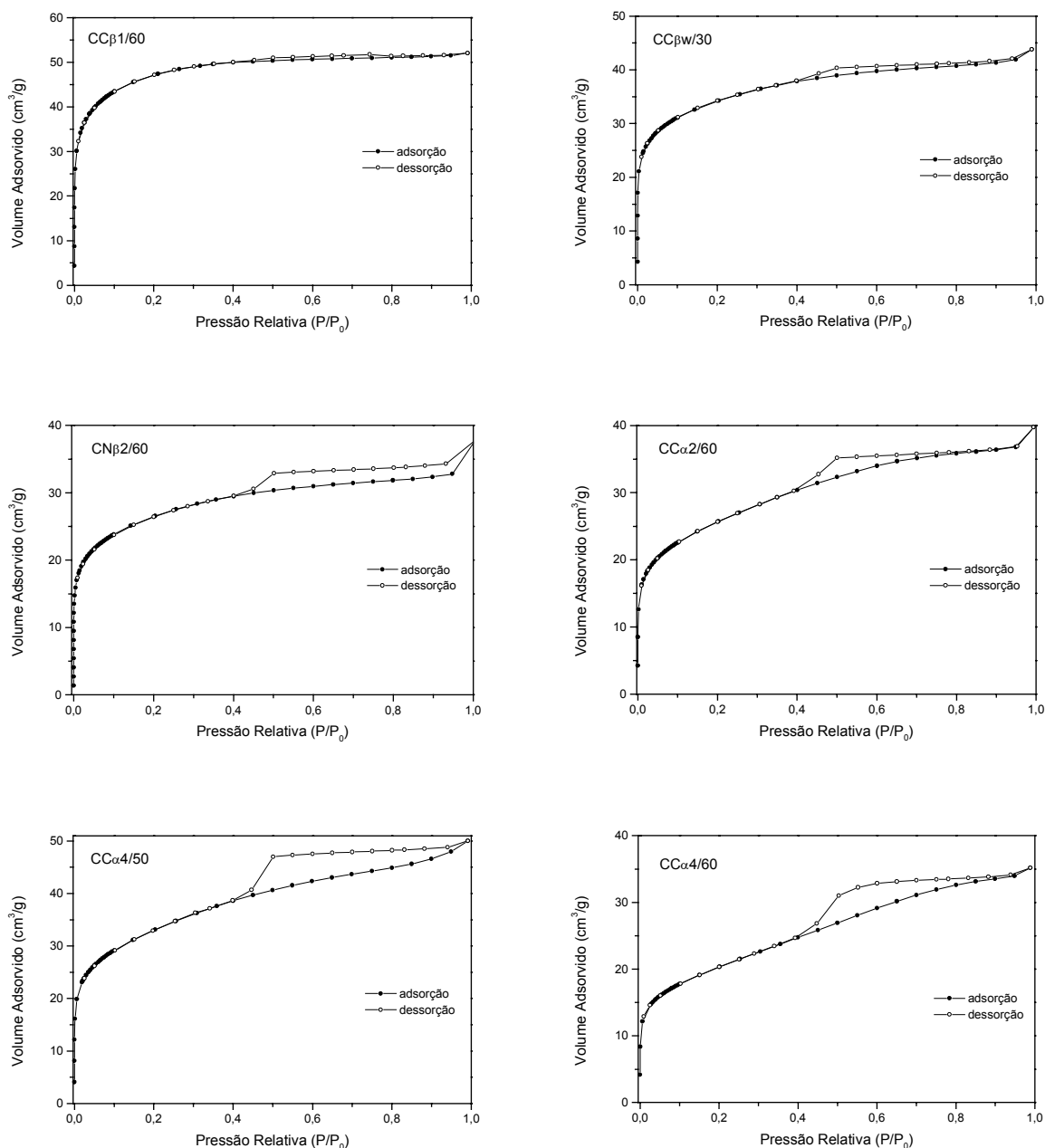


Figura 37. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os CMC's.

Os CMC's que apresentaram maior volume de mesoporos foram CCα4/50, CCα4/60 e CCα2/60. Para os demais, inclusive para CCα4/50, observou-se que o volume de poros aumentou em diâmetros menores. Para CCβ1/60 e CCβw/30, cujas isothermas são do tipo I, menores volumes de mesoporos foram observados. Portanto, estas duas amostras

apresentaram praticamente somente macroporos (observados por intrusão de mercúrio) e microporos (observados por adsorção de nitrogênio) em sua microestrutura. A Tabela XVII apresenta as proporções entre micro, meso e macroporos da série de CMC's, pirolisados à 1000 °C. Maiores valores de área superficial foram obtidos para os CMC's com maior quantidade de microporos. Para CC β 1/60 determinou-se uma área superficial específica de 175,7 m²/g. Valores altos de áreas superficiais específicas também foram obtidos para CN β 2/60 e CC α 2/60. Estimativas de tamanho médio dos microporos, através do método HK, para poros na forma de fendas, foram calculadas somente para o CC β 1/60 e CC β w/30, que apresentaram isotermas típicas de materiais microporosos.

Tabela XVII. Proporções* entre micro, meso e macroporos dos CMC's, à 1000 °C.

amostra	micro e mesoporos (%)	macroporos (%)
CCα2/60	29,2	70,8
CCα4/60	27,6	72,4
CCα4/50	62,7	37,3
CCβ1/60	62,6	37,4
CNβ2/60	37,3	62,7
CCβw/30	40,0	60,0

* calculadas a partir do volume total de poros obtidos nos experimentos de adsorção de N₂ (micro e mesoporos) e intrusão de Hg (macroporos).

IV. 5 c – Ensaio de Flexão em 3 pontos.

A constante elástica mais importante, e mais freqüentemente empregada na caracterização de materiais, é o Módulo de Young, que é definido como a razão entre a tensão (σ) e a deformação (ϵ), conhecida como lei de Hooke [141]:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (38)$$

O módulo E pode ser determinado por métodos estáticos ou dinâmicos [110]. Os primeiros consistem em se medir a força, sob efeito de uma deformação em uma amostra, até a sua ruptura. Os métodos dinâmicos, por sua vez, avaliam a freqüência de ressonância de uma amostra, sob esforço de flexão ou torção. Dentre os métodos estáticos, o módulo de Young pode ser obtido principalmente por meio de ensaios de tração e flexão. O ensaio de tração, entretanto, envolve dificuldades tanto na preparação do corpo de prova, quanto na realização

do ensaio. Os ensaios de flexão, por outro lado, são mais simples e consomem menor quantidade de material para avaliação de propriedades [145]. Além disso, existem dois tipos de testes comumente usados para a medida do módulo de Young e da resistência à flexão: o teste de flexão em três e quatro pontos [108]. O módulo elástico, de vidros e cerâmicas, é geralmente determinado pela ação de uma carga conhecida em corpos de prova com seção transversal retangular, assumindo-se que sejam isotrópicos e homogêneos.

O teste de flexão em três pontos é o mais simples, porém tende a superestimar a resistência do material em relação ao ensaio de quatro pontos, que oferece uma melhor distribuição de tensões e expõe um volume maior do material a estas tensões, fazendo com que ocorra uma maior probabilidade de que um defeito crítico venha a provocar a falha do material [108]. Apesar disso, é o teste mais usado na caracterização prévia de materiais em desenvolvimento, é de fácil execução e consome pouco material (corpos de prova menores que os utilizados no teste de quatro pontos).

De maneira geral, a resistência à flexão de um material pode ser influenciada por fatores como a velocidade da carga aplicada, o ambiente onde se realiza o teste, o tamanho e a própria preparação dos corpos de prova. No caso de um material cerâmico, a resistência à flexão é principalmente governada pela resistência inerente do material à fratura, e pela presença de defeitos [141]. O comportamento mecânico das cerâmicas depende diretamente da sua estrutura, a qual, por sua vez, está relacionada à composição e ao processo de manufatura do material. Por exemplo, o módulo de Young (E) dos materiais cerâmicos, varia de aproximadamente 10 a 480 GPa [146]. Esta grande variação no módulo está associada à grande variedade estrutural e de composição das cerâmicas. Assim, não somente a composição química, mas principalmente a microestrutura do material tem um forte efeito nas suas propriedades mecânicas. Os principais aspectos da microestrutura de materiais cerâmicos, que influenciam nas propriedades mecânicas são: a natureza das fases envolvidas (cristalina ou vítrea), o tamanho dos grãos e sua distribuição, o tamanho, a forma e a distribuição de poros [146, 147].

A série de CMC's preparada neste trabalho com pós de granulometria variável foi caracterizada pelo método da flexão em três pontos. Os valores encontrados para a resistência, o módulo de flexão, bem como a energia de início à fratura e a tenacidade à fratura dos CMC's estão agrupados na Tabela XVIII. Todos os compósitos amostrados apresentaram fratura frágil, com a ruptura do corpo de prova ocorrendo em duas partes. Observou-se ainda que os CMC's apresentaram valores semelhantes de resistência à flexão. Entretanto, o grande erro relativo,

geralmente envolvido neste tipo de análise, limita a descrição de um comportamento de resistência à flexão, em função da composição e da microestrutura dos compósitos.

Tabela XVIII. Propriedades mecânicas dos CMC's obtidos de ensaios de flexão em 3 pontos.

Compósitos	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Energia de Iniciação à Fratura (kJ/m ²)	Tenacidade K _{1c} (MPa.m ^{1/2})
CCα4/60	47,7 ± 12,9	55,4 ± 8,7	86	2,28
CCα4/50	87,9 ± 8,8	72,6 ± 7,31	250	5,09
CCα2/60	53,1 ± 7	62,3 ± 6,5	91	2,63
CCβ1/60	56,7 ± 14	80,7 ± 8,7	78	3,16
CNβ2/60	60 ± 12,3	66,1 ± 11,1	101	2,95
CCβw/30	122 ± 19	52,2 ± 5,2	496	5,15

Para os compósitos CC α 4/60 e CC α 4/50, preparados com o mesmo pó cerâmico e diferentes quantidades de polímero, a resistência à flexão foi de 48 e 88 MPa, respectivamente. Neste caso, observou-se claramente o efeito benéfico da quantidade de matriz cerâmica proveniente da fase polimérica no CC α 4/50. Provavelmente, neste caso a composição do material proporcionou um maior empacotamento das partículas na preparação do corpo verde, resultando em uma morfologia com baixa porosidade e poucos defeitos e, portanto, uma maior resistência à flexão.

Os mecanismos de fratura de materiais cerâmicos são fortemente influenciados pela presença de poros, pois estes agem como uma segunda fase de módulo zero [141]. Poros presentes na microestrutura de materiais cerâmicos particulados podem ainda agir como concentradores de tensões, favorecendo o aparecimento de trincas no material, sob uma tensão externa, diminuindo assim sensivelmente a sua resistência à fratura [146]. A Figura 38 ilustra a microestrutura de um material cerâmico particulado poroso, onde as fronteiras entre os grãos podem dar origem a fraturas. No caso do CC α 4/50, a fase cerâmica amorfa deve preencher mais uniformemente a interface intragranular, melhorando a qualidade do contato entre os grãos cristalinos, retardando assim a formação de fraturas. Além disso, a contribuição dos microporos imersos na matriz amorfa deve ter um efeito menor na resistência do material que um poro próximo ao contorno dos grãos.

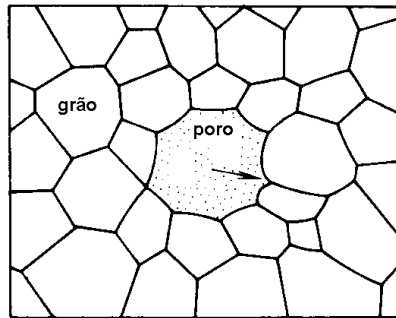


Figura 38. Esquema da microestrutura de um material cerâmico particulado policristalino ilustrando o limite entre os grãos como possíveis origens de fratura [146].

A forma do poro também tem sido considerada como um fator importante em muitos modelos que fornecem uma estimativa das propriedades mecânicas de cerâmicas em função da porosidade. Enquanto alguns autores [148] citam a forma do poro como a variável mais importante na definição das propriedades elásticas dos materiais, através de efeitos de concentração de tensão, outros autores [146], não encontram nenhuma relação física das propriedades elásticas com a concentração de tensão em poros. Todavia, a forma do poro pode afetar diretamente a resistência dos materiais, somente quando, no mínimo um poro ou um grupo de poros, é grande o suficiente para agir como início de falha. Mesmo assim, este efeito é considerado apenas um fator secundário [149, 150]. Rice [151] estudou a resistência à flexão de vários materiais porosos e observou que porosidade baixa e relativamente homogênea não tem efeito significativo na resistência anisotrópica de materiais. No entanto, para materiais mais porosos, com poros de tamanhos maiores, ou mesmo “clusters” de poros (poros heterogêneos), a resistência anisotrópica diminui, aproximando-se de zero.

Assim, a resistência à flexão dos CMC's pode estar relacionada de alguma forma à presença de poros na microestrutura do material, principalmente para aqueles que apresentaram um maior volume de macroporos, tornando mais fácil assim, o entendimento dos diferentes valores de resistência à flexão dos compósitos $CC_{\alpha 4/60}$ e $CC_{\alpha 4/50}$. Vale ressaltar que apesar do $CC_{\beta 1/60}$, que possui o menor volume de macroporos, ter apresentado um baixo valor de resistência à flexão, apresentou também o maior valor de módulo de flexão. No entanto, a maior resistência à flexão observada (122 MPa) nos CMC's foi para o $CC_{\beta w/30}$, cujas partículas são “whiskers” de SiC.

Para efeitos de comparação, a energia nominal de início à fratura dos CMC's foi calculada a partir das curvas de tensão-deformação. O maior valor encontrado foi justamente

para o CC β w/30 devido a presença dos “whiskers” de SiC que tendem a se comportar como defletores de trincas e permitem retardar o processo de crescimento da frente de propagação da trinca, pelo processo de rede de micro trincas (crack branching) [146].

Um outro fator importante na caracterização mecânica dos materiais é a intensidade de tensão (K), ou K_{1c} , fator de intensidade crítico de tensão, para a propagação rápida de uma fratura [141]. Este valor é considerado uma propriedade intrínseca dos materiais e, ultimamente, tem sido extensivamente usado em estudos de fraturas, sendo conhecido como tenacidade à fratura [145]. Para materiais cerâmicos particulados a fratura é predominantemente intergranular [147, 152]. As fraturas tendem a seguir o caminho tortuoso entre as partículas do material, o que aumenta a área de superfície a ser fraturada e, conseqüentemente, aumenta a tenacidade do material. Observou-se que o CC α 4/50 e o CC β w/30 apresentaram valores calculados de tenacidade de 5,1 e 5,2 MPa.m^{1/2}, respectivamente, enquanto os demais compósitos apresentaram valores de tenacidade entre 2,5 e 3,0 MPa.m^{1/2}.

IV. 5 d – Ensaio de amortecimento.

O módulo de elasticidade de um material (módulo de Young) pode também ser determinado por métodos dinâmicos, através da aplicação de uma perturbação oscilatória no corpo de prova, o qual entra em vibração amortecida (flexão alternada). Deste modo, o valor de E' , chamado de módulo de elasticidade funcional (ou módulo de armazenamento flexional) e o E'' , módulo de perda, são obtidos em função do decaimento logarítmico, da frequência e das grandezas físicas e geométricas do corpo de prova [109, 110].

Tem crescido bastante a utilização de testes dinâmico-mecânicos utilizados na caracterização de materiais [153]. O caráter não destrutivo dos testes mecânicos e as baixas deformações aplicadas ao material, permitem repetir o teste no mesmo corpo, fazendo com que a medida do módulo dinâmico seja uma ferramenta ideal para a caracterização de materiais de um modo geral [145].

Métodos dinâmicos são mais precisos que os estáticos, pois a eles é aplicada uma pequena vibração (deformação), e o decaimento é acompanhado em função do tempo ou da frequência. Em testes estáticos, a presença de trincas na superfície do material pode levar à diminuição do valor do módulo, por agirem como pontos de fragilidade [145], enquanto a frequência de ressonância e o amortecimento são propriedades de toda a estrutura, e são independentes da posição na qual elas são medidas [110].

A Tabela XIX contém os resultados obtidos nos ensaios de vibração livre para os corpos verdes e pirolisados. A frequência de ressonância é dependente da geometria, da massa específica do corpo de prova, da massa do acelerômetro e da resolução de frequência do equipamento utilizado. Comparando-se os valores de módulo estático, obtidos nos ensaios de flexão (Tabela XVIII), com os obtidos no teste de amortecimento, observou-se que as variações estão todas dentro do erro experimental. Somente para o CC α 4/60 o erro foi maior que o desvio experimental. Provavelmente, o excesso de poros na superfície do material levou à diminuição do módulo obtido no ensaio de flexão.

O fator de amortecimento, ξ , reflete o nível de fricção interna do material [110]. Para os CMC's (pirolisados) este valor foi bastante baixo, indicando haver uma menor fricção interna, ou seja, a dissipação de energia ocorre mais rapidamente, e conseqüentemente valores de decaimento menos acentuados (E' alto). O decréscimo das amplitudes ocorre devido à dissipação gradual de energia elástica em calor. Para os corpos verdes, este fator foi maior devido à maior incidência de fricção interna, e, portanto, o decaimento observado foi mais acentuado (E' baixo). A Figura 39 mostra as curvas de decaimento correspondentes a CC α 4/50 (corpo verde e pirolisado).

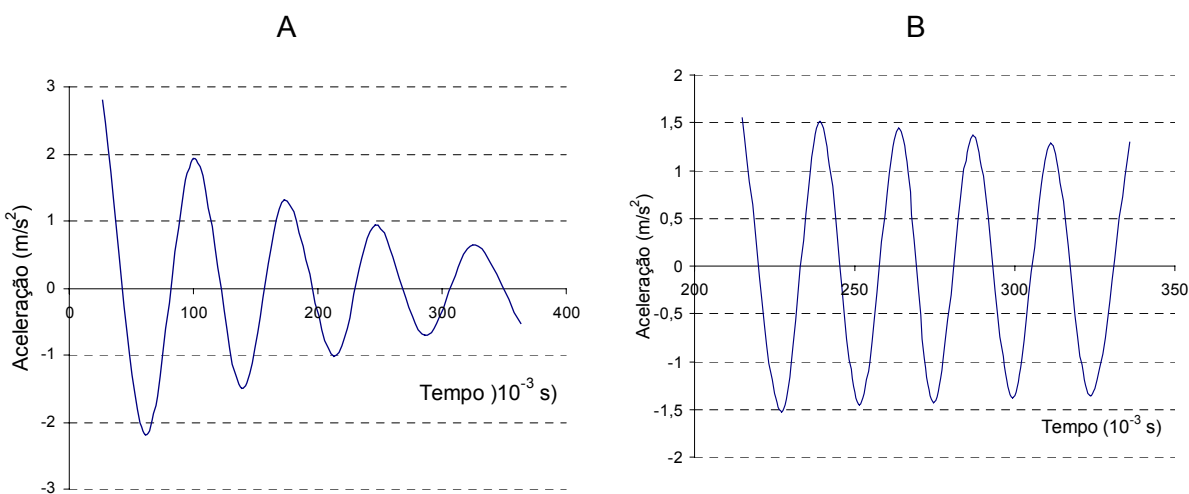


Figura 39. Curvas típicas de decaimento do CC α 4/50: A) verde; B) pirolisado.

Tabela XIX. Resultados de amortecimento de vibração para os corpos verdes e pirolisados.

	Frequência *	Δ	E'	E''	$\tan \delta$	ξ
	(Hz)		(GPa)	(GPa)		
<i>CCα4/60</i>						
Verde	14	0,5060	12,3	1,988	0,16105	0,12466
pirolisado	37,6	0,03988	71,1	0,902	0,01269	0,00157
<i>CCα4/50</i>						
Verde	14	0,4990	13,1	2,086	0,15884	0,12255
pirolisado	41,6	0,04101	83,7	1,092	0,01305	0,00166
<i>CCα2/60</i>						
Verde	14	0,35207	12,4	1,39	0,1120	0,0775
pirolisado	37,6	0,06062	64,87	1,25	0,01929	0,00359
<i>CCβ1/60</i>						
Verde	12	0,45015	8,88	1,272	0,14328	0,1076
pirolisado	32	0,04906	77,4	1,21	0,01561	0,00237
<i>CNβ2/60</i>						
Verde	16	0,51594	9,14	1,50	0,16423	0,12770
pirolisado	32	0,04793	73,3	1,12	0,01526	0,00226
<i>CCβw/30</i>						
Verde	16	0,53274	15,45	2,62	0,16957	0,13281
pirolisado	28,8	0,04553	57,06	0,83	0,01449	0,00204

* comprimentos de viga aproximadamente iguais.

A Figura 40 apresenta as micrografias das superfícies de fratura destes CMC's. Observou-se que os compósitos apresentaram morfologias distintas, as quais estão relacionadas com a quantidade de polímero e com a granulometria e geometria do pó utilizado. Os resultados observados são concordantes com os obtidos nas medidas de porosidade discutidos anteriormente.

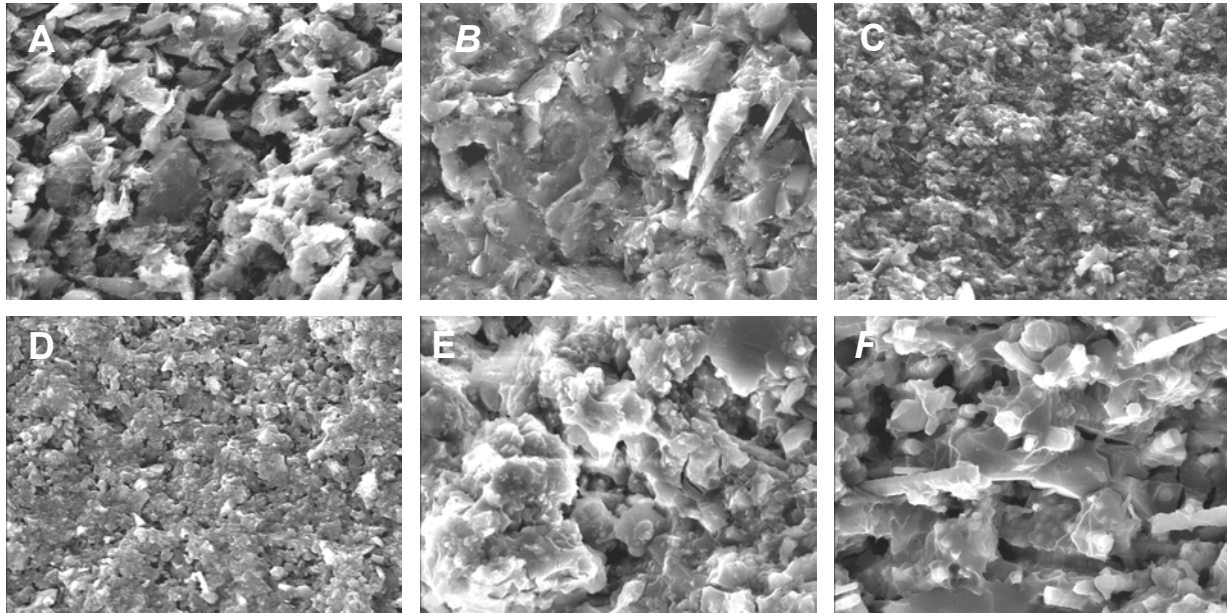


Figura 40. Micrografias da superfície de fratura dos CMC's pirolisados a 1000 °C sob Ar. (Aumento: ~3000x) A: CC α 4/60; B: CC α 4/50; C: CC α 2/60; D: CC β 1/60; E: CN β 2/60; F: CC β w/30.

IV. 5 e – Medidas da Dureza Vickers.

Os valores de dureza Vickers desta série de CMC's estão agrupados na Tabela XX. Observou-se que a dureza dos CMC's está diretamente relacionada com a microestrutura do material final. Para os materiais mais porosos, a dureza foi menor, pois os poros agem como pontos frágeis durante a indentação levando à impressão de diagonais maiores. Por outro lado, diminuindo-se o tamanho das partículas do pó, a dureza aumentou pelo mesmo motivo. Como esperado, aumentando-se a quantidade de polímero na amostra, e conseqüentemente da fase cerâmica derivada deste, a dureza aumentou. Os valores de dureza dos CMC's estão abaixo daqueles das fases puras dos pós cerâmicos, que atingem valores de 25,7 e 16 GPa para SiC e Si₃N₄, respectivamente [142]. No entanto são comparáveis aos valores relatados na literatura para materiais porosos [142]. A análise da superfície polida das amostras indicou que o pó de SiC está homogêaneamente distribuído na fase oxycarbeto de silício. Somente a amostra CN β 2/60 foi heterogênea. Isso também pode ser observado na micrografia da superfície de fratura deste compósito (Figura 40E). Neste caso, a dureza foi medida em uma região homogênea.

Tabela XX. Dureza Vickers da série de CMC's com diferentes tamanhos e a morfologia das partículas do pó. Carga 5N.

CMC	Hv (GPa)
CCα4/60	3,96 \pm 0,32
CCα4/50	4,66 \pm 0,20
CCβw/30	6,28 \pm 0,49
CCα2/60	5,03 \pm 0,59
CNβ2/60	5,24 \pm 0,62
CCβ1/60	6,56 \pm 0,23

IV. 6 – Obtenção de CMC's a partir de CrSi₂ e DVDH.

Foram preparados CMC's utilizando-se a sílica DVDH e CrSi₂, como carga reativa, visando a obtenção de compósitos com retração e porosidade controladas. Foi avaliado também o efeito da atmosfera reativa de N₂ na formação destes CMC's. Os corpos de prova foram preparados utilizando-se composição DVDH : CrSi₂ na proporção de 45 % em volume, sendo denominados CrDV.

Inicialmente o material verde CrDV foi caracterizado por análise termogravimétrica. Observou-se o padrão típico da curva obtida para o polímero DVDH. Os valores de rendimento cerâmico a 1000 °C para o CrDV em atmosfera de argônio e nitrogênio foram 97,8 e 97,6 %, respectivamente. Pelo perfil das curvas termogravimétricas (não apresentados), e pelos valores de rendimento cerâmico observados foi possível concluir que, até esta temperatura, não houve nenhuma reação entre os produtos de decomposição do polímero e a fase gasosa presente.

O compósito CrDV, seu polímero precursor, DVDH, e a carga reativa, CrSi₂, foram caracterizados por análise térmica diferencial, DTA, em ambas atmosferas (Figura 41). Sob atmosfera de argônio, o termograma do DVDH apresentou um pico exotérmico com máximo a 295 °C, atribuído à reação de hidrossililação entre os grupos Si-H e Si-C=C, induzida termicamente, e por outro pico largo, com máximo a 460 °C, associados a rearranjos estruturais no material que levaram à mineralização do mesmo. Na curva do CrSi₂, observou-se dois picos endotérmicos a 1346 e 1421 °C, provavelmente associados à fusão de diferentes fases do material. Para o compósito CrDV, observou-se picos atribuídos à reação de hidrossililação, a 283 °C, outro envolvendo os processos de mineralização do material, entre 400 e 700 °C, com máximo deslocado a 550 °C, o que sugere uma desativação da reorganização da rede de

siloxano. Além disso, observou-se um pico endotérmico bem definido em 1344 °C, provavelmente associado à fusão do CrSi_2 no compósito. Estes perfis sugerem a existência de interações fracas entre o CrSi_2 e a rede polimérica, principalmente acima de 700 °C, onde iniciou-se um processo continuamente exotérmico, mais pronunciado que o observado para o DVDH e o CrSi_2 puros. Nos termogramas do CrSi_2 e CrDV obtidos sob atmosfera de nitrogênio (Figura 41), observou-se para esta última, um evento exotérmico centralizado em 1448 °C, provavelmente relacionado à alta reatividade da fase fundida na presença de nitrogênio, resultando na reação da carga com a fase cerâmica e/ou moléculas do gás utilizado.

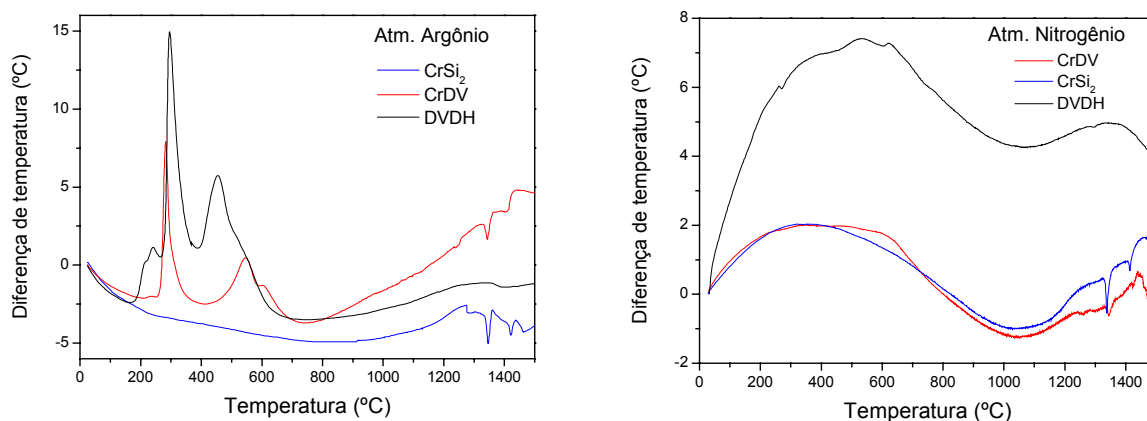


Figura 41. Curvas de DTA para CrDV, DVDH e CrSi_2 obtidas sob Ar e N_2 . (10 °C/min).

Os valores de rendimento cerâmico e de retração foram monitorados em função da temperatura de pirólise e da atmosfera utilizada, conforme apresentado na Tabela XXI. Observou-se para os compósitos pirolisados em atmosfera de argônio, uma diminuição no rendimento cerâmico, enquanto a retração aumentou com a temperatura de pirólise. Esse comportamento também foi observado para os sistemas contendo cargas inertes como SiC e Si_3N_4 . No entanto, para os CMC's pirolisados em atmosfera de nitrogênio ocorreu um aumento no rendimento cerâmico à 1200 °C, e uma redução da retração. A 1450 °C, o rendimento cerâmico foi de 112,3 %, ocorrendo uma expansão da amostra. Neste caso, o volume ocupado pela carga reativa e pela fase cerâmica proveniente do polímero foi expandido, devido a reações entre a carga e os produtos de decomposição do polímero pré-cerâmico, e/ou a reações destes componentes com o N_2 [38].

Durante a pirólise de um corpo de prova constituído pelo DVDH e pelas partículas da carga reativa, sob atmosfera de nitrogênio, uma complexa série de reações envolvendo a

decomposição do polímero, como: as reações de redistribuição, redução carbotérmica e rearranjos estruturais, nos quais as partículas do CrSi_2 reagem com o polímero e com N_2 da atmosfera, podem ocorrer.

Tabela XXI. Valores de rendimento cerâmico e retração linear para CrDV em função da temperatura e atmosfera de pirólise.

Temperatura (°C)	Rendimento Cerâmico (%)	Retração Linear (%)
atmosfera de Argônio		
1000	97,8	2,06
1200	96,6	2,40
1450	93,4	3,57
atmosfera de Nitrogênio		
1000	97,6	2,53
1200	100,4	0,67
1450	112,3	-1,65

A composição final dos compósitos foi então avaliada por DRX, conforme apresentado na Figura 42. Os compósitos obtidos em Ar e N_2 apresentaram padrões de difração diferentes. Para as amostras pirolisadas sob argônio, à 1200 °C, o difratograma foi idêntico ao do siliceto puro, indicando ser esta a única fase cristalina. À 1450 °C observou-se, em adição aos picos do CrSi_2 , picos do β -SiC, sugerindo o início do processo de cristalização desta fase. Este último foi formado pela redução carbotérmica da fase cerâmica amorfa, indicando que não houve reação significativa entre o CrSi_2 e o SiOC, tratando-se então do compósito $\text{CrSi}_2/\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ a 1000 e 1200 °C e de $\text{CrSi}_2/\text{SiC}/\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ à 1450 °C. Além disso, os corpos de prova não apresentaram retenção de forma a temperaturas superiores à 1500 °C, gerando corpos disformes. O difratograma da amostra pirolisada à 1000 °C, sob N_2 , foi idêntico ao do siliceto puro, indicando não ter ocorrido reação envolvendo a carga e o oxicarbeto amorfo até esta temperatura. À 1200 °C observou-se o início da formação da fase $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y}$, na forma hexagonal [154]. No entanto, foi também possível observar a presença de espécies como $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e Si_3N_4 além de

Cr_3C_2 . À 1450 °C há uma maior formação de Si_3N_4 nos arranjos cristalinos α e β , além de Cr_3C_2 [38, 126, 154, 155].

Assim, neste sistema, a principal reação envolveu as partículas da carga com os produtos ou sub-produtos da pirólise da fase polimérica, ou com a fase gasosa reativa, a qual pode ser escrita de modo geral como [38]:

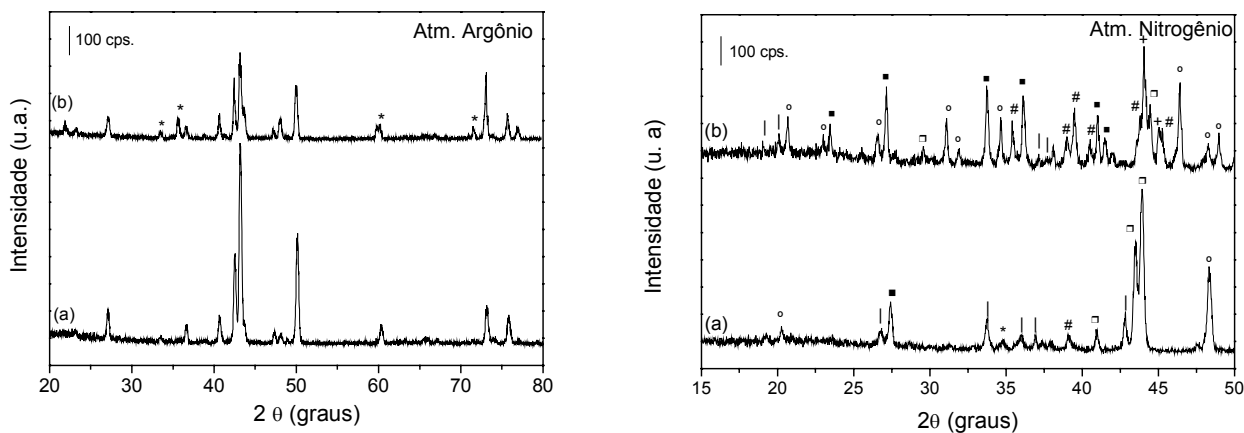
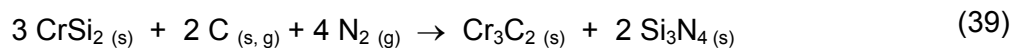


Figura 42. Difratogramas de raios-X do sistema CrDV pirolisado sob Ar e N_2 : (a): 1200 °C; (b) 1450 °C. Legendas: * β -SiC; † $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$; ° α - Si_3N_4 ; ■ β - Si_3N_4 ; + $\text{Cr}_{0,62}\text{C}_{0,32}\text{N}_{0,03}$; □ $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y}$; # Cr_3C_2 .

A porosidade aberta dos compósitos obtidos no sistema CrDV, em função de diferentes temperaturas de pirólise e de atmosfera (argônio e nitrogênio), foi caracterizada pela técnica de intrusão de mercúrio (Figura 43). Observou-se que a porosidade do sistema pirolisado em argônio aumentou com a temperatura de pirólise, havendo um deslocamento da curva para diâmetros de poros maiores. Para o sistema pirolisado em nitrogênio, entretanto, houve uma mudança no padrão de distribuição dos diâmetros de poros à 1450 °C, levando a um aumento no volume cumulativo de poros, mas diminuição de diâmetro destes. Estas alterações foram promovidas pelas reações envolvendo o CrSi_2 , que, nesta temperatura e atmosfera, foram intensificadas. Os valores de massa específica, volume de poros e porosidade aberta total encontram-se nas Tabelas XXII e XXIII, para as amostras pirolisadas em Ar e N_2 , respectivamente.

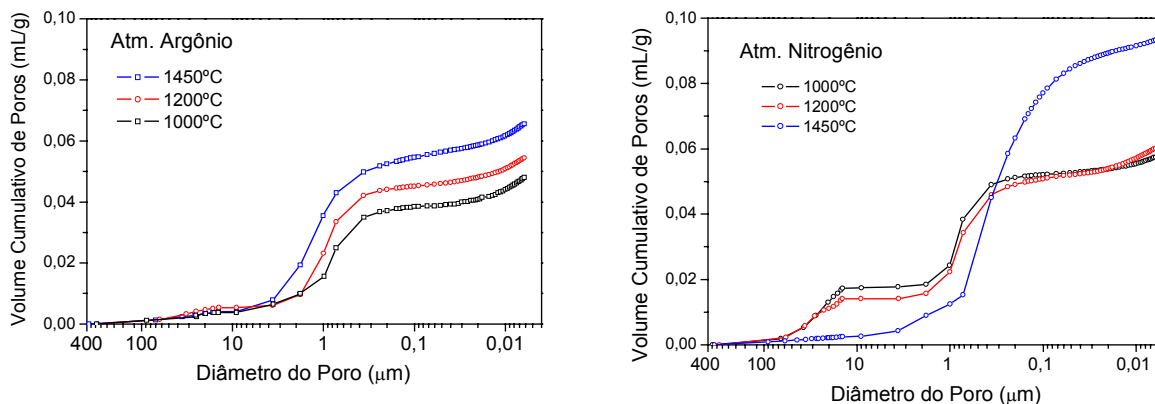


Figura 43. Volume cumulativo em função do diâmetro do poro para CrDV pirolisado em diferentes temperaturas, sob Ar e N₂.

Observou-se que os CMC's apresentaram valores próximos de porosidade total, com exceção do sistema pirolisado à 1450 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Neste caso, a porosidade foi maior, o que está relacionado a mudanças na microestrutura do material devido às reações envolvidas já descritas.

Quando os corpos de prova foram aquecidos, a velocidade de evolução de produtos gasosos exibiu um máximo entre 400 e 600 °C, pois nesta faixa de temperatura, ocorreu a maior perda de massa devido à mineralização do material, resultando na formação de uma rede de poros abertos na estrutura do mesmo. Estes poros são necessários para a liberação dos produtos de decomposição térmica da fase polimérica, e também para o transporte da fase gasosa reativa (nitrogênio) para o interior do material.

Greil [38] determinou que a reação da carga é significativamente influenciada pela pressão efetiva de nitrogênio nos poros do material, o que depende da microestrutura dos poros e da pressão do gás aplicada. A cinética de reação das partículas do “filler” pode ser descrita de acordo com o modelo de retração do núcleo (shrinking-core model) para reações sólido-fluido [156].

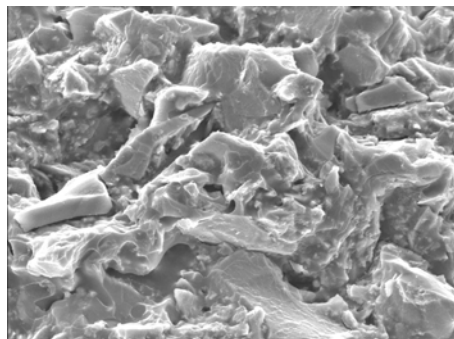
Tabela XXII: Valores de massa específica (aparente e geométrica), de volume de poros e de porosidade para CrDV/50 em função da temperatura de pirólise sob Ar.

Temperatura (°C)	Massa específica (g/cm ³)		Volume total de poros (10 ⁻² cm ³ /g)	Porosidade (%)
	geométrica	Aparente		
1000	3,58	4,32	4,80	17,2
1200	3,61	4,50	5,44	19,7
1450	3,57	4,66	6,56	23,4

Tabela XXIII: Valores de massa específica (aparente e geométrica), de volume de poros e de porosidade para CrDV/45 em função da temperatura de pirólise sob N₂.

Temperatura (°C)	Massa específica (g/cm ³)		Volume total de poros (10 ⁻² cm ³ /g)	Porosidade (%)
	geométrica	Aparente		
1000	3,21	3,93	5,74	18,4
1200	3,16	3,90	6,01	19,0
1450	2,87	3,92	9,33	26,8

A morfologia do corpo verde e dos pirolisados obtidos sob atmosfera de Ar e N₂ foram analisados por MEV. A Figura 44 apresenta a micrografia da superfície de fratura do material verde. Observou-se uma boa homogeneidade na distribuição das partículas do pó na fase polimérica, a qual envolve as partículas. Apesar disso, ainda pode ser observada a presença de poros, os quais são explicados pela morfologia irregular das partículas do siliceto utilizado.

**Figura 44.** Micrografia da superfície de fratura criogênica do material verde CrDV (aumento de ~1000x).

A Figura 45 ilustra as superfícies de fratura dos CMC's obtidos a 1450 °C sob Ar e N₂. Para as primeiras, observou-se a formação de fendas na fase cerâmica proveniente do polímero. Isso ocorreu devido à alta retração observada na conversão do polímero à cerâmica, enquanto que a retração das partículas do pó é zero. No entanto, as morfologias das amostras são semelhantes em toda faixa de temperaturas estudadas. Por outro lado, as amostras pirolisadas sob atmosfera de nitrogênio, apresentaram morfologias distintas. À 1000 e 1200 °C, apresentaram uma morfologia semelhante àquela pirolisada sob atmosfera de argônio. Porém, na amostra pirolisada a 1450 °C, a morfologia foi bastante alterada. Não foram observadas fendas e as estruturas dos poros parecem ter dimensões menores que as anteriores. De fato, na análise da porosidade por intrusão de Hg, esta amostra apresentou uma distribuição de poros com diâmetros menores, porém com um volume total de poros maior que as demais.

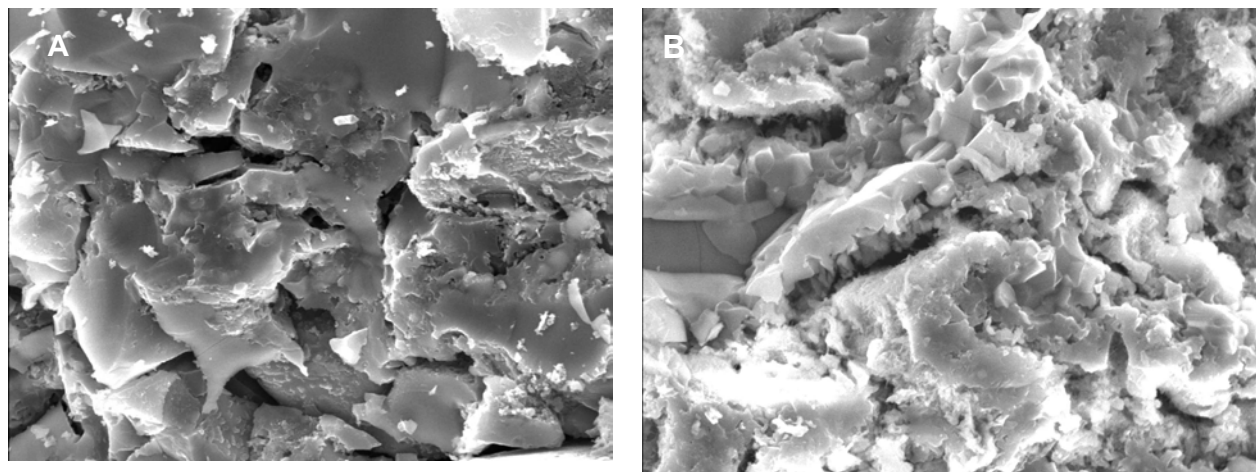


Figura 45. Micrografias da superfície de fratura dos CMC's a 1450 °C sob: A) Ar; B) N₂.
(aumento de ~3300x)

As amostras pirolisadas a 1450°C, sob Ar e N₂, foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). No mapeamento dos átomos de Si e Cr, nas superfícies de fratura, apresentados na Figura 46, observou-se para a amostra pirolisada a 1450 °C, sob atmosfera de nitrogênio, uma separação de fases, gerando regiões ricas em Cr e outras em Si. Desta forma, as fases contendo Cr estão dispersas na fase cerâmica rica de silício.

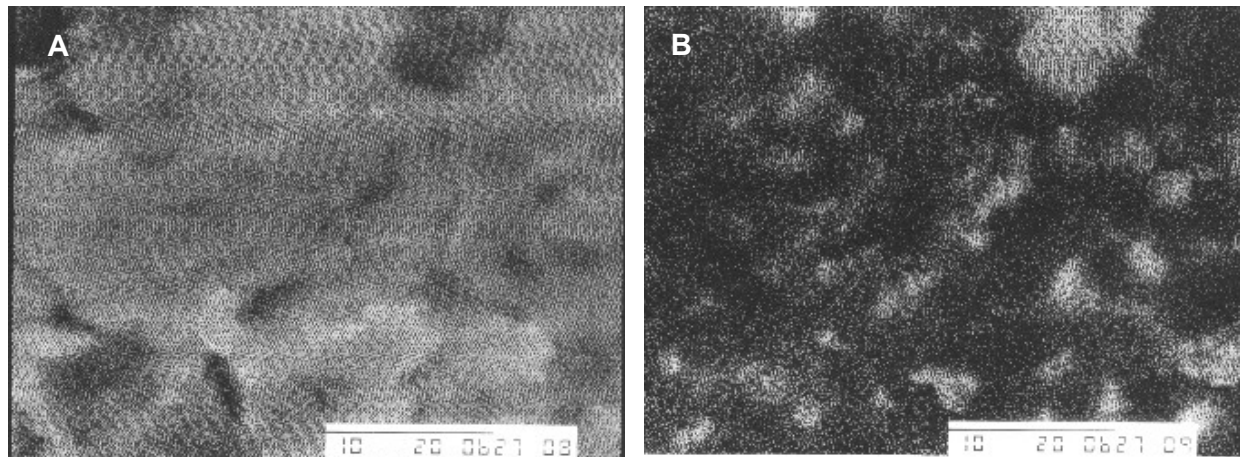


Figura 46. Micrografias de EDS para o mapeamento dos elementos Si (A) e Cr (B) da superfície de fratura do CMC pirolisado a 1450°C sob N₂.

IV. 7 – Obtenção da rede polimérica SLZ e sua conversão a SiCN.

Uma outra rede policíclica altamente reticulada, SLZ, precursora de vidros carbonitreto de silício, SiNC, foi obtida por polimerização vinílica do oligômero cíclico 1,3,5-trimetil-1',3',5'-trivinilciclotrissilazano, DZV, via radicais livres, utilizando-se peróxido de dicumila como fonte destes radicais.

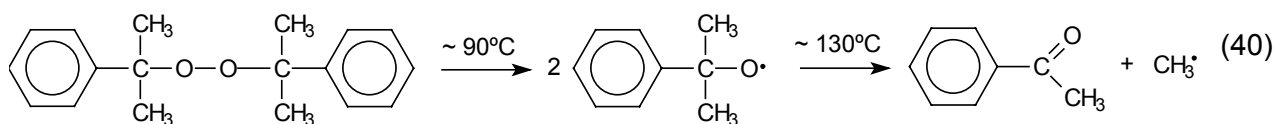
A polimerização radicalar de vinilsilazanos por radicais livres foi inicialmente estudada por Toreki et al [42], que empregou vários iniciadores comumente usados para este tipo de reação, como peróxido de lauroíla, peróxido de benzoíla, azobis(isobutironitrila) ou mesmo irradiação gama. No entanto, somente peróxido de dicumila, DCP, mostrou ser efetivo na polimerização de oligômeros vinílicos substituídos em silício, em temperaturas entre 120-150 °. Utilizando-se o oligômero DZV, foi realizada uma reação de polimerização, sem solvente, usando 0,5% do iniciador DCP, à 135 °C por 12 horas, gerando um polímero insolúvel, transparente e com características vítreas, e rendimento de 100 %. A mesma reação na presença de tolueno gerou o polímero na forma solúvel com cadeias longas, com massas molares acima de 60.000 g/mol [42].

A polimerização por radicais livres é uma reação importante na obtenção de polímeros orgânicos comerciais. Industrialmente, mais de 50 % de todo plástico produzido no mundo são sintetizados por processos de polimerização envolvendo radicais. Este método apresenta várias

vantagens por ser facilmente executável, econômico, e adaptável a muitos tipos de monômeros sob condições brandas [157].

A polimerização radicalar de monômeros insaturados envolve uma reação em cadeia. As características desta polimerização sugerem que o centro ativo responsável pelo crescimento das cadeias esteja associado a uma molécula de polímero através da adição de muitas unidades monoméricas. Portanto as moléculas do polímero são formadas desde o início do processo e não há evidências de espécies intermediárias entre os monômeros e o polímero de alta massa molecular. A polimerização radicalar ocorre via passos de iniciação, propagação e terminação, semelhante a reações em cadeias de espécies de baixo peso molecular [157 - 158].

Peróxido de dicumila é estável e se decompõe em solução, em temperaturas maiores que 90 °C, gerando os correspondentes radicais cumulóxi. No entanto, em temperaturas mais altas (> 130 °C) ocorre uma decomposição adicional (cisão β), resultando em radicais metilas e a correspondente cetona (acetofenona) [159, 160]:



A polimerização vinílica do oligômero DZV foi realizada pela reação de seus grupos vinilas, na presença de peróxido de dicumila. A temperatura na qual a reação foi realizada (~ 130 °C) foi suficiente para induzir a formação de radicais $\text{CH}_3\cdot$, que foi de fato o iniciador da reação radicalar, por ser mais reativo [42]. Como cada oligômero possui três grupos funcionais reativos susceptíveis à polimerização, é razoável se imaginar que os ciclos de silazano reagiram por uma, duas ou três posições, gerando uma rede policíclica altamente reticulada. A Figura 47 ilustra a reação de polimerização vinílica do DZV pelo DCP. É importante ter em mente que a polimerização vinílica neste caso, não deve se estender em longas cadeias, devido a efeitos estéricos oferecido pelo próprio oligômero cíclico, além da própria rede recém formada. Além disso, a reticulação reduz a mobilidade de segmentos de cadeia e oligômeros, podendo terminar a polimerização por abstração de próton do meio [160].

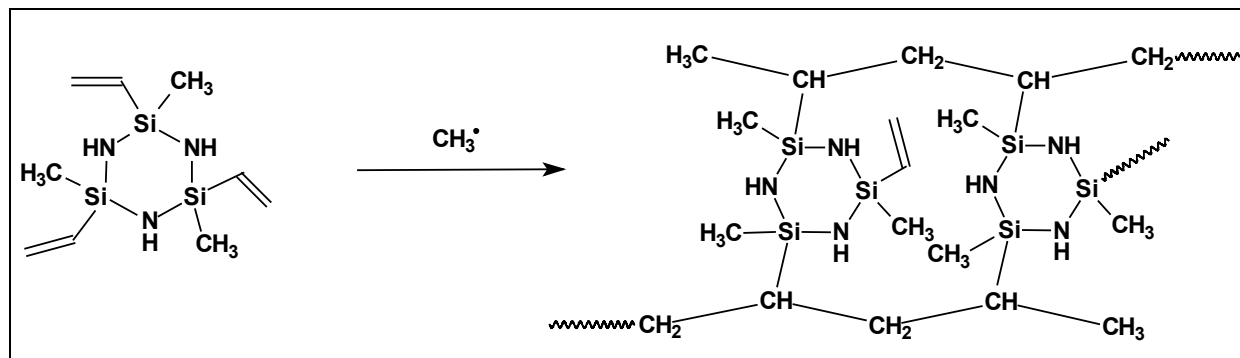


Figura 47. Reação de polimerização vinílica entre os oligômeros DZV, gerando a rede polimérica SLZ.

Foram realizadas diversas reações testes para a otimização das condições de reação e de obtenção do produto. Os resultados apresentados são aqueles relativos às condições otimizadas de síntese, na qual o produto no final da reação foi totalmente solúvel no solvente utilizado (tolueno), gerando uma solução viscosa. Após a remoção do solvente, sob vácuo, o produto obtido foi um polímero vítreo e transparente e totalmente insolúvel em tolueno e em outros solventes orgânicos.

A rede polimérica SLZ obtida foi inicialmente caracterizada por TGA e DTA. A Figura 48 ilustra as curvas obtidas em análises simultâneas. Observou-se que o processo de decomposição do polímero ocorreu em duas etapas: a primeira se iniciou em aproximadamente 425 °C, enquanto que a segunda em ~ 560 °C. Somente uma pequena fração de massa ($\Delta M/M_0 = 0,87\%$) foi perdida abaixo de 425 °C, sugerindo um alto grau de reticulação deste precursor. Por outro lado, a curva de DTA apresentou um pico exotérmico fraco centralizado em 130 °C, que, provavelmente, está associado a uma reticulação adicional promovida por eventuais resíduos do iniciador e grupos Si-CH=CH₂. Entre 425 e 560 °C, a perda de massa observada foi de 24 %. Nesta etapa ocorreu a quebra de ligações do tipo C-C, Si-C, N-H e C-H [161, 162], que está associada ao pico endotérmico em ~470 °C na curva de DTA, incluindo as reações de transaminação, que serão discutidas adiante. A etapa de mineralização que ocorreu de ~560 a 800 °C, foi caracterizada por uma perda de massa de ~8 %. De 800 a 1500 °C a amostra manteve-se estável ($\Delta M/M_0 = 1,09\%$), havendo o aparecimento de um novo pico endotérmico, na curva de DTA, centralizado em ~980 °C. Este sinal provavelmente está associado à ocorrência de reações de redistribuição de sítios de Si, as quais geram o vidro de carbonitreto de silício final. Os rendimentos cerâmicos obtidos à 1000 e 1500 °C foram 67,1 % e 66,4 %, respectivamente.

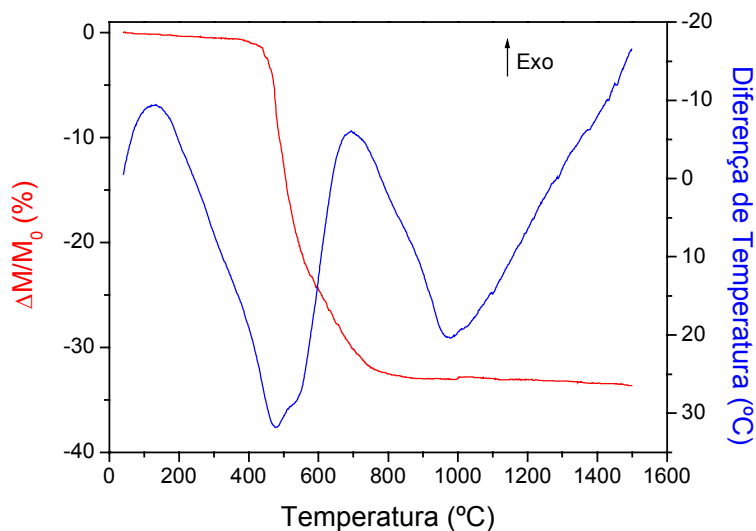


Figura 48. Curvas de TGA e DTA da rede polimérica SLZ (Ar, 10 °Cmin).

A análise elementar do vidro obtido por pirólise à 1000 °C, sob atmosfera de nitrogênio, comparada com os valores calculados para o precursor DZV, assumindo 100 % de polimerização vinílica, encontram-se na Tabela XXIV. Observou-se um decréscimo significativo na razão N/Si, do polímero ao vidro final, sugerindo que houve perda de nitrogênio do material. Reações de transaminação, que envolvem liberação de NH_3 têm sido relatadas como responsáveis pela perda de N durante o processo de conversão do polímero à cerâmica [162, 163]. Evidências adicionais desta reação neste sistema serão apresentadas a seguir. A razão C/Si no precursor em relação à do vidro final, apresentou uma redução de ~50 % durante o processo de pirólise. Este valor está em concordância com sistemas similares descritos na literatura [164]. Adicionalmente, o vidro final apresentou 3,1 % de oxigênio. A incorporação deste elemento provavelmente ocorreu durante o manuseio ou mesmo durante o processo de pirólise do polímero. Resultados similares a este, têm também sido relatados na literatura [164, 165].

Os espectros infravermelho (IV) do oligômero cíclico DZV, da rede polimérica SLZ, e de amostras pirolisadas em temperaturas intermediárias à 200, 400 e 600 °C, bem como do carbonitreto final, obtido à 1000 °C, são apresentados na Figura 49. Os espectros das amostras DZV e SLZ são similares. No entanto, no espectro do SLZ houve o aparecimento de duas novas bandas em 2897 e 2845 cm^{-1} , associadas à vibração C-H de grupos $-\text{CH}_2-$, provenientes da polimerização vinílica [116]. Conseqüentemente, observou-se a diminuição das intensidades

relativas das bandas referentes aos grupos vinílicos em 3047, 1594 e 1401 cm^{-1} . No entanto, a polimerização vinílica não foi completa. Adicionalmente, observou-se um alargamento da banda de deformação N-H, centralizada em 1168 cm^{-1} , e da vibração Si-N-Si em 922 cm^{-1} . No espectro da amostra pirolisada à 200 °C, as intensidades das vibrações atribuídas aos grupos vinílicos diminuíram significativamente, as quais praticamente desapareceram à 400 °C. Observou-se com o aumento da temperatura de pirólise, o alargamento das bandas referentes à deformação N-H (1168 cm^{-1}) e à vibração Si-N-Si (922 cm^{-1}). No entanto, a primeira diminuiu drasticamente à 600 °C. Por outro lado, a absorção em 1253 cm^{-1} , referente à deformação C-H do grupo Si-CH₃, ainda foi observada nesta temperatura, além de uma absorção muito fraca, associada à presença de ligações Si-H, em 2135 cm^{-1} , evidenciando o início da reorganização dos sítios de Si no material. O espectro do produto final, é típico de um material mineralizado, com bandas de absorção alargadas na região entre 1180 a 700 cm^{-1} , atribuídas às ligações Si-N e Si-C e ao Si-O incorporado no material [116, 166].

Tabela XXIV. Composição elementar do precursor e do vidro obtido à 1000 °C.

Amostra	Composição (%massa)					Fórmula empírica	C/Si	N/Si
	Si	C	N	H	O**			
Precursor DZV*	32,58	41,82	16,25	9,35	-	SiC ₃ NH ₈	3	1
Vidro a 1000°C	47,15	30,39	18,39	0,75	3,32	SiC _{1,51} N _{0,78} H _{0,44} O _{0,13}	1,51	0,78

* valor calculado para o oligômero DZV assumindo polimerização vinílica completa; ** O obtido por diferença.

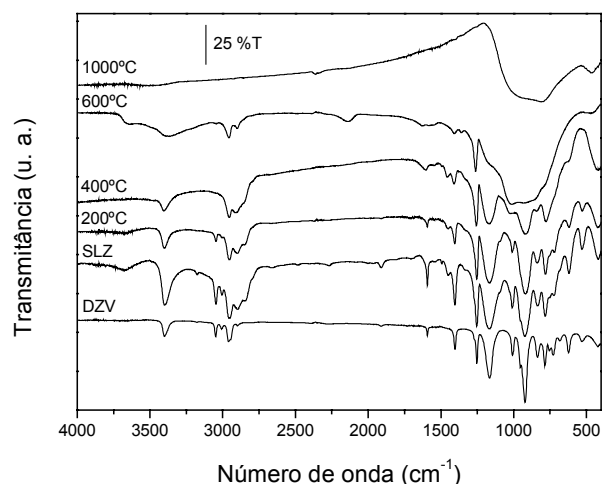


Figura 49. Espectros IV de amostras do oligômero DZV, da rede polimérica SLZ em função da temperatura de pirólise.

O processo de conversão do polímero SLZ ao material cerâmico também foi monitorado por RMN de Si-29. Nestes espectros somente sítios do tipo $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ serão considerados, pois a quantidade de oxigênio nestes materiais é de fato muito baixa (~3 %). O oxigênio incorporado está presente na estrutura amorfa da cerâmica, em sítios do tipo $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_z$, em quantidades muito pequenas para serem identificados nestes espectros. Os espectros das amostras pirolisadas em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 50. Observou-se que o precursor aquecido à 200 °C apresentou dois picos relativamente intensos em -3,2 e -15,7 ppm, e dois outros picos muito pouco intensos em -23,9 e -35,7 ppm. O pico em -15,7 ppm corresponde aos átomos de silício que não reagiram, $\text{Si}(\text{C sp}^3)(\text{C sp}^2)\text{N}_2$, uma vez que um pico de mesmo deslocamento químico foi observado no espectro do oligômero DZV [167]. Este sinal correspondeu a 27,9 % dos átomos de Si do material. O pico em -3,2 ppm corresponde aos sítios $\text{Si}(\text{C sp}^3)_2\text{N}_2$, que são produzidos pela polimerização vinílica, e representaram 61,8 % dos átomos de silício do polímero. Os outros dois picos menos intensos em -23,9 e -35,7 ppm estão relacionados aos sítios $\text{Si}(\text{C sp}^3)\text{N}_3$ e SiN_4 , respectivamente [164, 167]. O aparecimento destes sítios nesta temperatura, indicou a ocorrência de outras reações, além da polimerização vinílica. Estes picos representaram 5,1 e 5,2 %, respectivamente, dos átomos de silício. À 400 °C, o pico em -15,7 ppm quase desapareceu, sugerindo que nesta temperatura a reticulação envolvendo grupos vinilas foi praticamente completa. De fato, ocorreu um aumento na intensidade relativa do pico em -3,8 ppm, totalizando 81,7 % dos átomos de Si. À 600 °C, o pico em -7,0 ppm referente aos sítios $\text{Si}(\text{C sp}^3)_2\text{N}_2$ representa 43,1 % dos átomos de silício. No entanto, os picos correspondentes a sítios $\text{Si}(\text{C sp}^3)\text{N}_3$ e SiN_4 em -23,1 e -45,0 ppm, respectivamente, apresentaram um aumento significativo em suas intensidades relativas, representando 45,3 e 11,6 % dos átomos de Si, respectivamente. Estes sinais, no entanto, estão alargados e deslocados para regiões de campo mais alto, o que é devido ao decréscimo no número de prótons na amostra. À 1000 e 1300 °C somente um sinal largo, estendendo-se de ~0 a ~ -60 ppm, pode ser observado nos espectros, sendo típicos de vidros amorfos de carbonitreto de silício de fórmula geral $\text{SiN}_x\text{C}_{4-x}$, com $0 \leq x \leq 4$ [168, 169]. À 1600 °C, a reorganização dos sítios de silício foi notável. Esta reorganização levou à formação de sítios SiC_4 (-20 ppm) e SiN_4 (-50 ppm), característicos de SiC e Si_3N_4 , respectivamente. A composição do produto final foi uma mistura de β -SiC e α - Si_3N_4 , na proporção de 85 % SiC para 15 % Si_3N_4 .

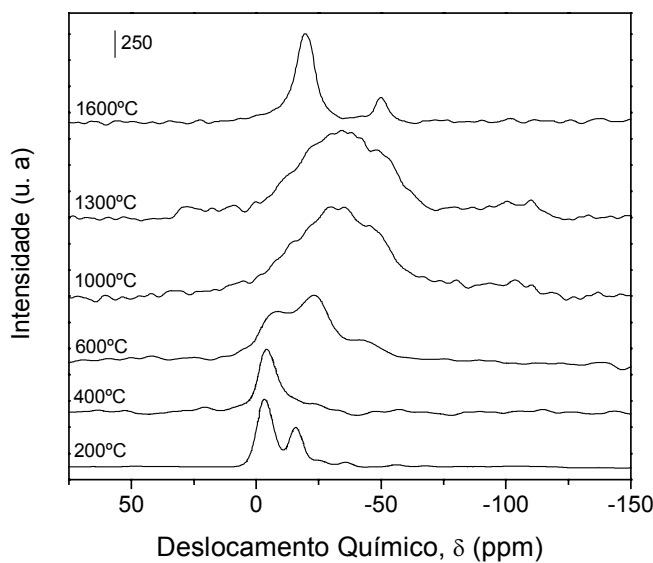
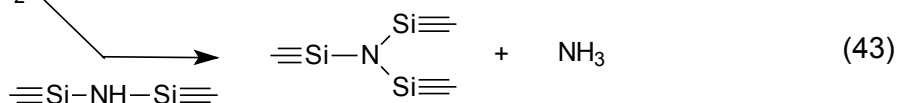
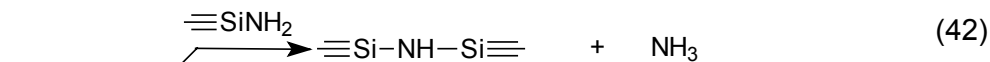
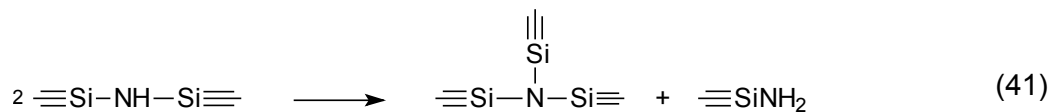


Figura 50. Espectros de RMN MAS Si-29 para a conversão do polímero SLZ à cerâmica, em função da temperatura de pirólise.

Conforme descrito acima, o aparecimento dos sítios $\text{Si}(\text{C sp}^3)\text{N}_3$ e SiN_4 nos espectros de RMN MAS Si-29 em temperaturas relativamente baixas, indicaram que outras reações, além da polimerização vinílica ocorreram durante a pirólise, contribuindo para uma reticulação adicional no material. A presença destes sítios, evidenciaram a ocorrência de reações de troca entre as ligações Si-N e N-H, conhecidas como reações de transaminação/condensação, envolvendo a formação de novas ligações Si-N e a liberação de NH_3 . Vários autores reportaram a evolução de amônia, entre 200 e 500 °C, como subproduto da reação de transaminação, que pode ser descrita pelas reações de (41) a (43) [165, 168]:



Adicionalmente o sistema em estudo foi caracterizado por RMN de C-13. A Figura 51 A e B apresentam, respectivamente, os espectros de RMN MAS C-13 (sem polarização cruzada) e RMN MAS CP C-13 (com polarização cruzada) dos produtos pirolisados à 200, 400 e 600 °C. Nestes espectros, os sinais entre 0 e 30 ppm são atribuídos a sítios Si-C(sp³) e aqueles entre 120 e 150 ppm são devidos a sítios de estruturas insaturadas [164, 167]. Para a amostra pirolisada à 200 °C foi possível observar um pico intenso em 2,2 ppm, que está associado aos grupos Si-CH₃. Este pico foi intenso até 600 °C, o que está em concordância com os resultados obtidos no espectro IV. O próximo pico em 28,5 ppm refere-se a carbono de grupos -CH₂- resultantes da polimerização vinílica, que se apresentou intenso até 400 °C, quase desaparecendo à 600 °C, sendo visualizado apenas como um ombro no espectro de RMN MAS CP C-13 (Figura 49B). À 600 °C, os sítios de carbono correspondentes a C sp² são intensos e alargados, devidos à presença de átomos de carbono ainda protonados, com possível estrutura C-CH=C [165]. Estas estruturas são ainda atribuídas como as precursoras da fase de carbono livre. De fato, Bill et al [170] propuseram um mecanismo de ceramização para a pirólise de um vinilsilazano, onde a formação de espécies de C sp² são formadas em ~550 °C. A Figura 52 ilustra esquematicamente a formação destas estruturas, segundo o mecanismo de Bill.

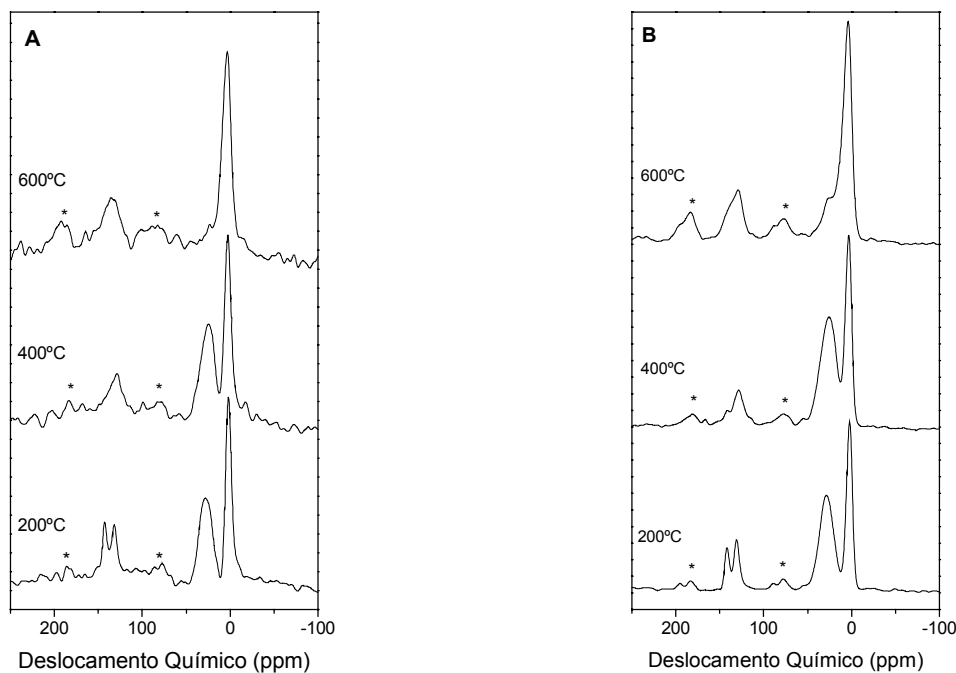


Figura 51. Espectros de RMN do polímero SLZ em diferentes temperaturas de pirólise. A: MAS C-13; B: MAS CP C-13. (*) bandas laterais.

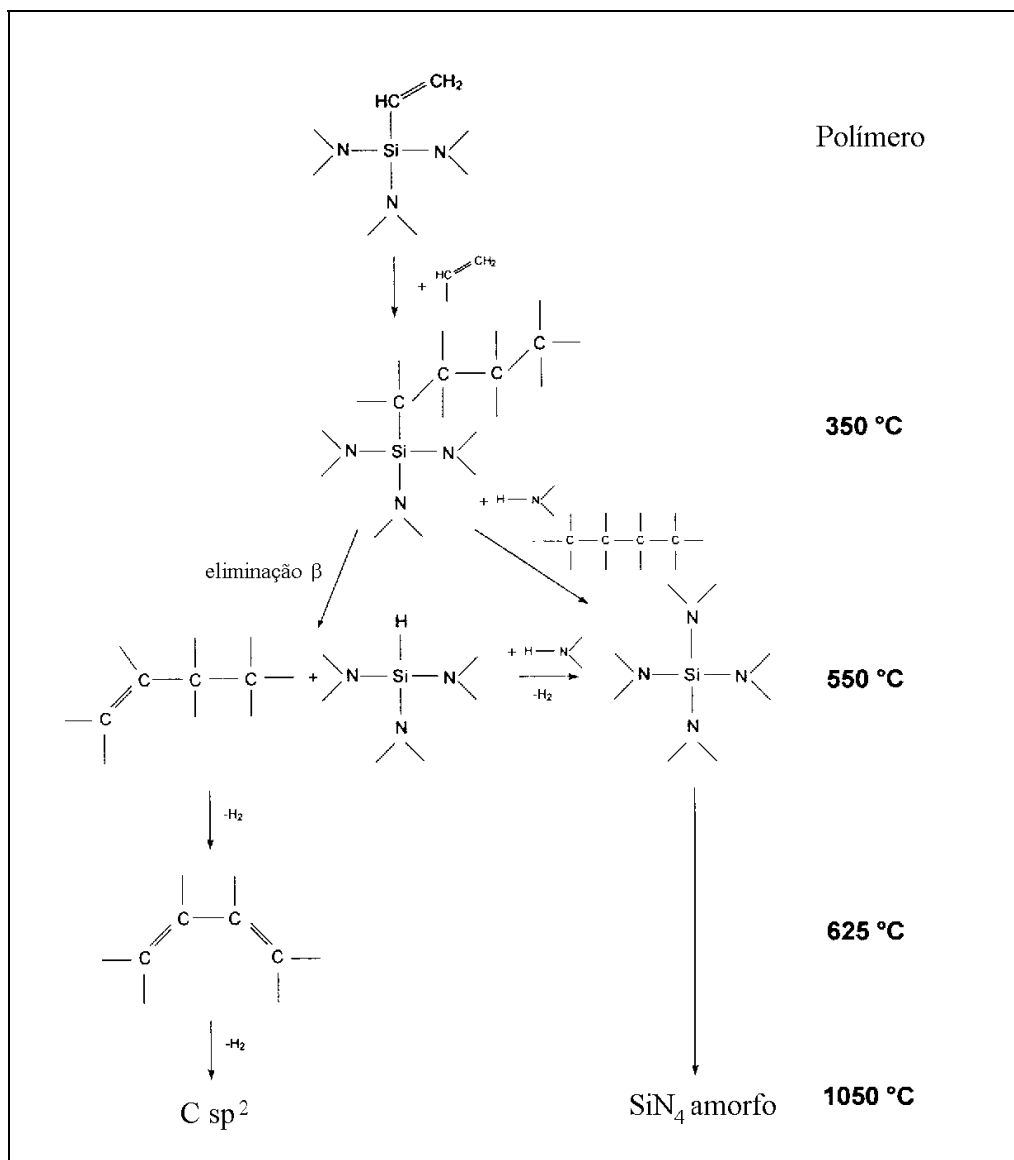


Figura 52. Mecanismo de ceramização durante a pirólise de um poli(vinilsilazano) [170].

Finalmente o produto cerâmico, derivado do polímero SLZ, em temperaturas superiores à 1000 °C, e sob atmosfera de argônio ou de nitrogênio, foi analisado por DRX. Os difratogramas de DRX destes resíduos cerâmicos estão apresentados na Figura 53. Observou-se que os resíduos foram amorfos até 1400 °C em ambas atmosferas. No entanto, acima desta temperatura, em atmosfera de argônio, a amostra gradualmente cristalizou-se, com o aquecimento adicional da amostra, gerando uma fase cristalina à 1600 °C, com picos em 36, 61 e 72 ° (2θ), característicos de β -SiC, evidenciando um processo paralelo de decomposição. Um comportamento semelhante a este foi observado com a pirólise do $(ViSiH-NH)_x(MeSiH-NH)_y$

[171]. Por outro lado, sob atmosfera de nitrogênio, o carbonitreto de silício mostrou-se amorfo até ~1500 °C, e acima desta temperatura, o processo de cristalização se acentuou, produzindo uma mistura de α -Si₃N₄ e β -SiC, em concordância com os resultados de RMN MAS Si-29.

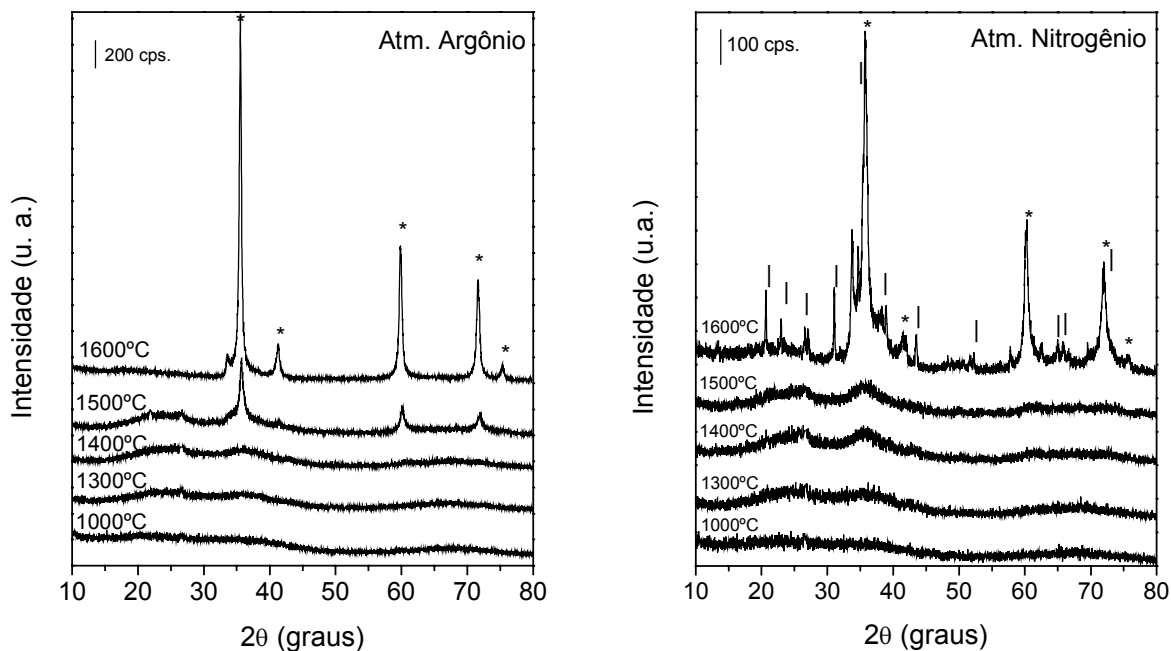
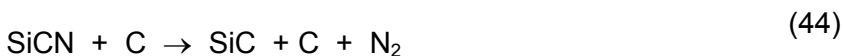
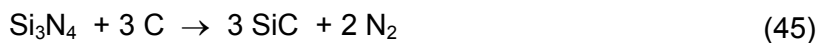


Figura 53. Difratogramas de raios-X dos resíduos cerâmicos derivados do SLZ, obtidos em diferentes temperaturas e atmosfera de pirólise. * β -SiC; | α -Si₃N₄.

A fase cristalina de SiC formada a 1600 °C, tanto em atmosfera de nitrogênio, quanto na de argônio, pode ser explicada pela grande quantidade de ligações Si-C no precursor cerâmico. Além disso, pode ocorrer também a reação entre o carbonitreto de silício e a fase de carbono livre segundo a reação [171] :



Acima de 1450 °C, o nitreto de silício reage ainda com a fase de carbono livre no material de acordo com a reação [171]:



Para o carbonitreto de silício obtido à 1000 °C, é esperada uma grande quantidade de ligações Si-C e também uma fase rica de carbono livre, que explicam os resultados descritos acima. A decomposição de SiCN, com perda de nitrogênio, para gerar fases termodinamicamente mais estáveis, tem sido observada para sistemas similares [169, 172] e tem sido apontada como uma rota interessante na produção de pós compósitos de SiC/Si₃N₄, pois a produção convencional destes pós, baseada na mistura física destes componentes apresenta sérias desvantagens [49].

IV. 8 – Obtenção da rede polimérica PBS e sua conversão a SiBCN.

A incorporação de boro na rede SLZ foi realizada pela reação direta entre DZV e o aduto trimetilamina borana, em uma solução de tolueno, com razões molares B/Si, de 9 e 3, como representada na Figura 54, gerando as redes PBS9 e PBS3, respectivamente. Na composição PBS9, o produto final foi um líquido viscoso, de fácil manuseio, enquanto que na composição PBS3 foi um sólido duro, difícil de ser removido do balão de secagem.

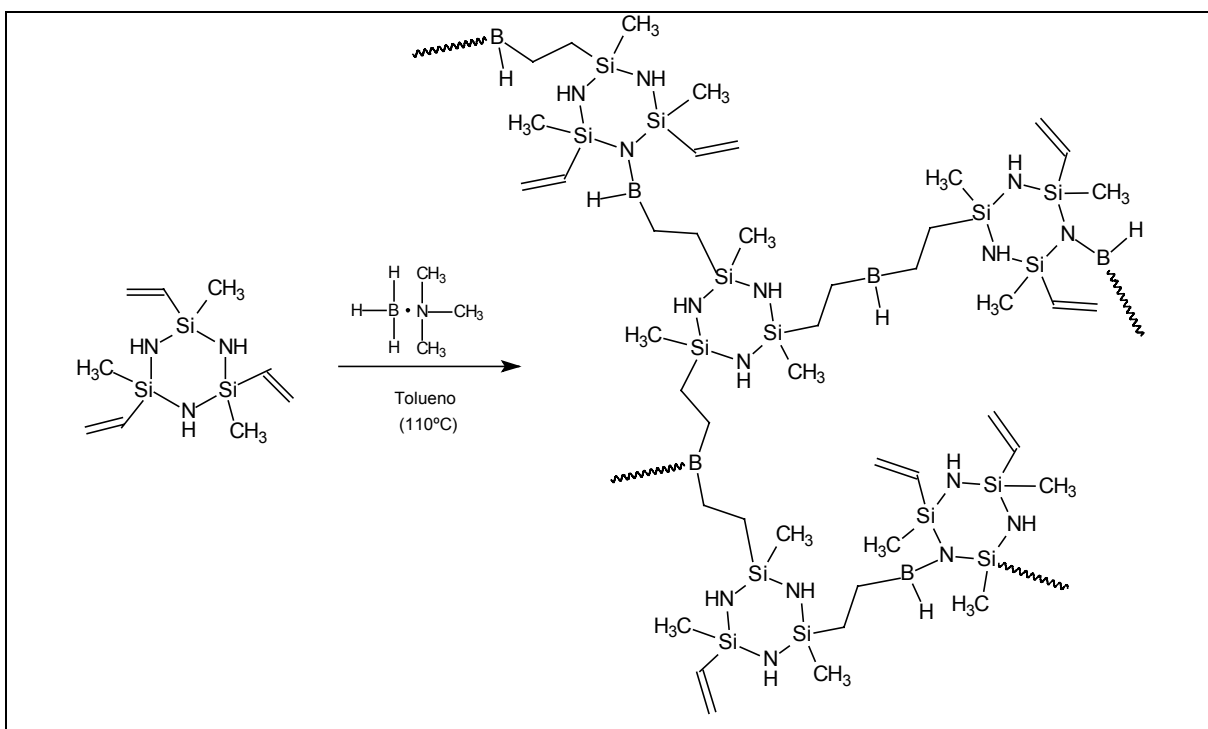
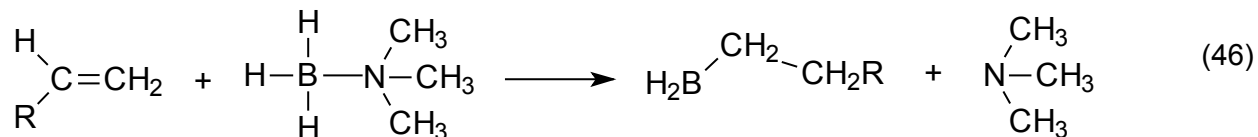
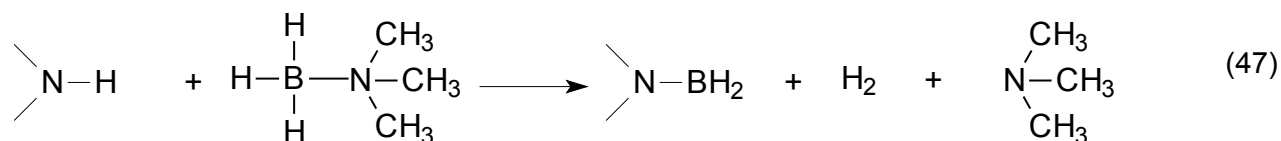


Figura 54. Reação de polimerização do DZV com o aduto borana-trimetilamina, gerando a rede polimérica PBS.

A reação de hidroboração ocorreu entre os grupos vinílicos do DZV e a borana [52] de acordo com a reação abaixo:



Uma outra reação possível neste sistema é a reação de desidrogenação [52], que ocorre entre os grupos N-H do silazano e aqueles B-H da borana, de acordo com a reação:



A polimerização ocorre porque os grupos $-\text{BH}_2$ formados reagem subsequente com outro grupo vinila ou com um grupo N-H de outro anel, gerando assim, um material reticulado.

Os materiais preparados foram inicialmente caracterizados por TGA/DTA. A Figura 55 apresenta as curvas de TGA e DTA, obtidas simultaneamente, para os polímeros PBS9 e PBS3. Nas curvas de TGA foi possível observar que ambos perderam massa a temperaturas relativamente baixas. No entanto, para o PBS3, esta perda é contínua, enquanto que para a amostra PBS9 esta perda ocorreu em três estágios distintos. A primeira inflexão da curva ocorreu à 197 °C. Nesta temperatura, a perda de massa foi de 2,2 %, enquanto que para o PBS3, a perda foi de 4,5 %. Esta perda de massa pode estar associada a moléculas do oligômero ainda não reticuladas, ou mesmo a moléculas remanescentes do solvente. A segunda inflexão da curva PBS9 ocorreu à 296 °C e corresponde a uma perda de massa de 10,8 %. Nesta mesma temperatura, a perda para a amostra PBS3 foi de apenas 7,3 %. Possíveis reações de reticulação podem ser responsáveis por esta perda de massa, como por exemplo, reações de transaminação, ou desidrogenação, onde os produtos destas reações são amônia e hidrogênio, respectivamente. Em 425 °C, as duas amostras apresentaram a mesma perda de massa de ~12,9 %. No entanto, nesta temperatura observou-se a terceira inflexão para a curva de PBS9. A temperaturas superiores ocorreu uma grande perda de massa nas duas amostras, para gerar, à 1000 °C, rendimentos cerâmicos de 66,5 % e 63,8 % para PBS3 e

PBS9, respectivamente. Esta última etapa envolveu o processo de mineralização, com quebras das ligações N-H, Si-C e C-C C-H [161, 167]. Acima desta temperatura, as duas amostras apresentaram-se estáveis, sem variação de massa.

Nas curvas de DTA, observou-se que os primeiros sinais expressivos nas curvas são endotérmicos, em 292 °C para PBS9, é próximo à inflexão observada na curva de TGA. Um outro sinal endotérmico e alargado foi observado em 460 °C. Estes sinais podem estar associados às reações de reticulação que ocorrem por indução térmica, e também ao processo de mineralização. Um outro sinal endotérmico entre 600 e 900 °C, mais visível para amostra PBS3, refere-se a reações de redistribuição de sítios de Si que geram o vidro à 1000 °C.

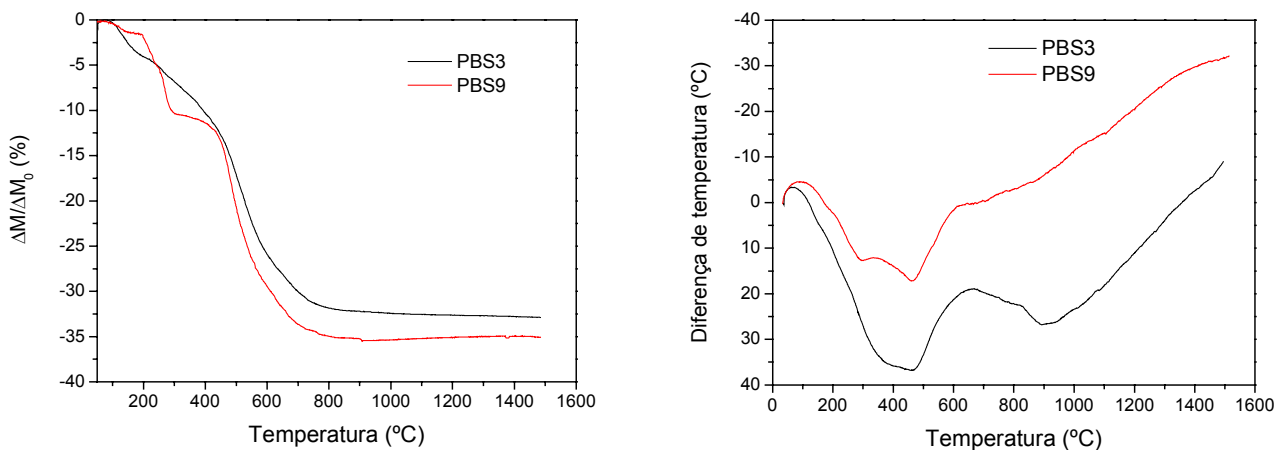


Figura 55. Curvas de TGA e DTA para os polímeros PBS3 e PBS9.

A Figura 56 ilustra os espectros de IV dos polímeros PBS3 e PBS9, bem como do DZV, para fins comparativos. As atribuições das bandas presentes no silazano foram discutidas anteriormente e, portanto, não serão apresentadas aqui. No entanto, foi possível observar que as bandas referentes à ligação C-H (2897 e 2845 cm^{-1}), originadas pela saturação dos grupos vinilas, são intensificadas, assim como as bandas referentes aos grupos vinilas (3047 e 1594 cm^{-1}) apresentam intensidades relativas reduzidas [115]. Isto ocorreu para os dois polímeros sendo mais visível na amostra PBS3 onde a razão Si-CH=CH₂ : H-B é 1 : 1. Além disso, uma nova banda em 1346 cm^{-1} apareceu nas duas amostras, estando associada à presença da ligação B-N [56], e indica que além da hidroboração a desidrogenação, também ocorreu, mesmo para baixas concentrações de boro, como no caso do polímero PBS9. Para a amostra PBS3, ainda foi possível observar uma pequena banda em 2112 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação Si-H. O aparecimento deste grupo durante a própria preparação do polímero sugere

que houve também reação de distribuição, envolvendo a abertura do ciclo de silazano, conforme descrito abaixo:

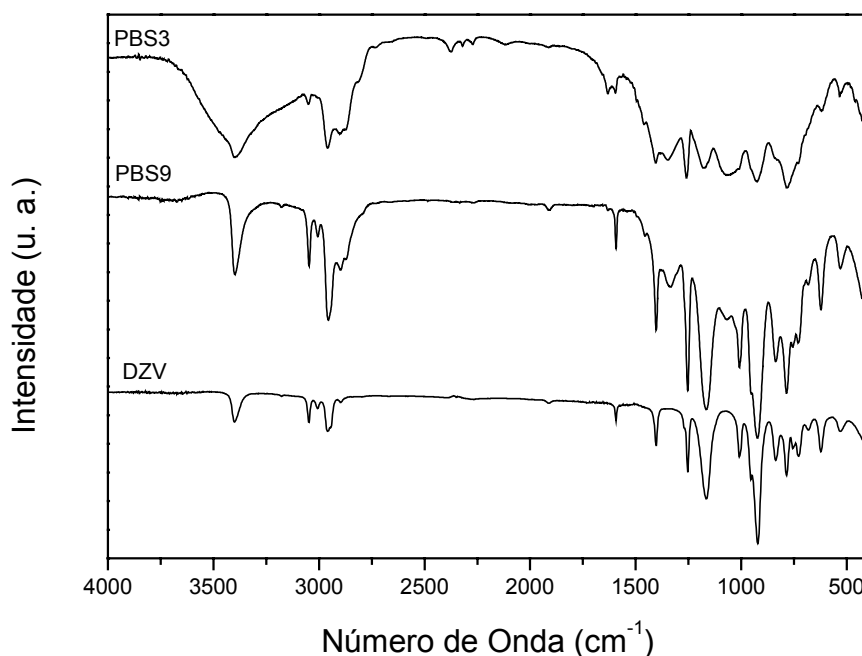
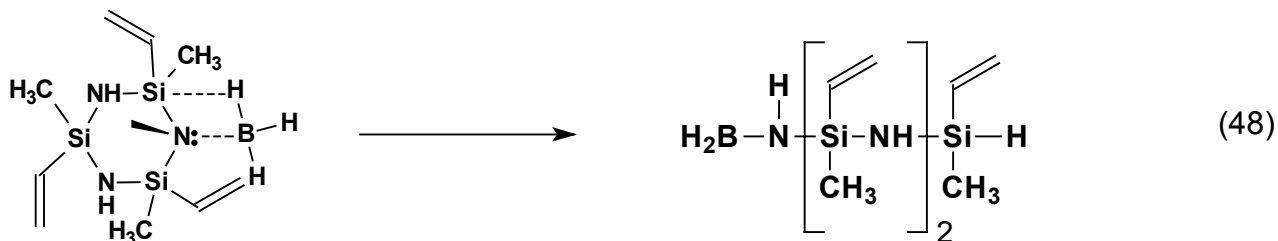


Figura 56. Espectros IV do oligômero cíclico DZV e dos polímeros PBS3 e PBS9.

Na Tabela XXV encontram-se os valores esperados para a composição elementar dos polímeros, assumindo que toda a borana foi incorporada ao polímero, por reação de hidroboração, e que não existe traços de trimetilamina. Na Tabela XXVI encontram-se os resultados obtidos na análise elementar dos correspondentes vidros pirolisados a 1000 °C. Comparando os valores encontrados antes e após a pirólise, em atmosfera de nitrogênio, observou-se um aumento na quantidade relativa de Si; uma pequena variação nas quantidades de N e B e uma diminuição para C e H. Por outro lado, a razão Si/N nos produtos pirolisados foram de 1,41 e 1,15, para as composições PBS9 e PBS3, respectivamente. Estas razões indicam que nestes sistemas, ainda há uma certa perda de N, provavelmente através de

reações de transaminação, como observado para a rede polimérica SLZ, obtida por polimerização radicalar (Tabela XXIV). Carbono e hidrogênio, no entanto, são reduzidos significativamente, sugerindo que os produtos da decomposição são basicamente constituídos destes elementos.

Tabela XXV. Composição elementar esperada das amostras PBS

Polímero	Composição (%massa)*					Fórmula empírica**
	Si	N	B	C	H	
PBS9	32,39	16,15	1,39	41,55	8,52	Si _{3,0} N _{3,0} B _{0,33} C _{9,0} H _{22,0}
PBS3	31,28	15,60	4,01	40,13	8,98	Si _{3,0} N _{3,0} B _{1,0} C _{9,0} H _{24,0}

* valores teóricos assumindo que toda borana adicionada ao DZV reagiu por reação de hidroboração; ** fórmula empírica normalizada para 3 átomos de Si.

Tabela XXVI. Composição elementar das amostras PBS pirolisadas a 1000°C em N₂.

Vidro	Composição (%massa)*						Fórmula empírica*
	Si	N	B	C	H	O**	
PBS9	48,32	17,02	1,75	30,04	0,57	2,30	Si _{3,0} N _{2,13} B _{0,28} C _{4,36} H _{0,99} O _{0,24}
PBS3	41,78	18,14	4,39	28,04	0,65	7,00	Si _{3,0} N _{2,61} B _{0,82} C _{4,70} H _{1,30} O _{0,88}

* fórmula empírica normalizada para 3 átomos de Si; ** não analisado, quantidade estimada por diferença.

As amostras PBS3 e PBS9 apresentaram razão molar entre o oligômero DZV e o aduto de borana de 1 : 1 e 3 : 1, respectivamente. Em outras palavras, para cada três ligações B-H existem três grupos vinilas na amostra PBS3 e na amostra PBS9, existem 3 ligações B-H para nove grupos vinilas. Nos dois casos, entretanto, se observou a formação de ligações B-N, além do produto da reação de hidroboração. O aparecimento da ligação B-N, mesmo em baixas concentrações de boro (PBS9), pode ser explicado pela reversibilidade da reação de hidroboração [173, 174]. Desidroboração, seguida de desidrogenação, pode resultar na formação de ligações B-N. A ocorrência de desidroboração pressupõe que grupos vinilas são restaurados. No entanto, durante a etapa de pirólise estes grupos podem sofrer uma polimerização radicalar, termicamente induzida, resultando na saturação destes grupos. Isto é razoável de se imaginar, se compararmos as curvas de TGA dos dois polímeros, pois enquanto o grau de reticulação foi totalmente diferente nas duas amostras, gerando um sólido duro (PBS3) e um líquido viscoso (PBS9), os rendimentos cerâmicos finais para as duas amostras foram próximos, evidenciando que principalmente para o sistema PBS9, houve uma reticulação

adicional. Dos resultados de análise elementar destes compostos, observou-se que a razão B : Si foi pouco alterada após a pirólise, a 1000 °C, sob nitrogênio, indicando não haver perdas significativas no conteúdo de boro. Assim, se reações de desidratação ocorreram, subseqüentemente ocorreu reação de desidrogenação com a formação de ligações B-N.

Para verificar o efeito do B sobre o processo de mineralização do polímero, a conversão do polímero à cerâmica foi monitorada por IV, conforme apresentado na Figura 57, para o PBS3. Observou-se neste caso, que até temperaturas da ordem de 800 °C, existem grupos orgânicos na amostra como pode ser verificado pelas bandas na região de 3000 a 2850 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-H, e outra banda em $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$, referente à deformação C-H do grupo Si-CH₃. Além disso, observou-se a banda em $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ referente à vibração da ligação B-N [56]. A banda referente ao estiramento Si-H, que apareceu no espectro do polímero recém preparado, também foi visível na amostra pirolisada à 200 °C, voltando a ser observada somente no espectro do material obtido a 800 °C, onde os rearranjos finais da etapa de mineralização estão ocorrendo. Finalmente, o material obtido por pirólise à 1000 °C contém três bandas alargadas e bem distintas em $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, referente à ligação B-N, outra em $\sim 1025 \text{ cm}^{-1}$, referente à vibração Si-N-Si e outra em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, referente à ligação Si-C.

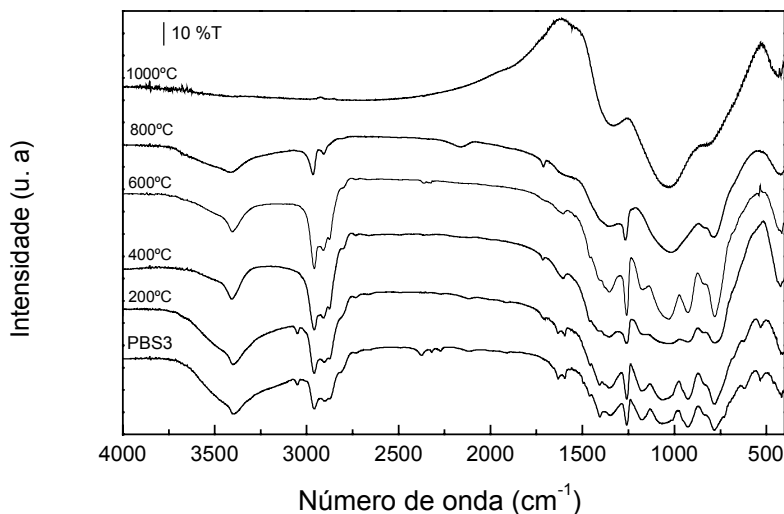


Figura 57. Espectros IV do polímero PBS3 em função da temperatura de pirólise.

A amostra pirolisada à 1000 °C, derivada do polímero PBS3, foi então pirolisada em temperaturas de até 2000 °C, para se determinar a temperatura do início de cristalização do material. A Figura 58 ilustra os difratogramas de raios-X obtidos em diferentes temperaturas.

Observou-se que até 1600 °C as amostras foram completamente amorfas. Somente quando pirolisadas à 1700 °C é que aparecem os primeiros picos referentes à β -SiC e β -Si₃N₄. À 1800 °C, estes picos se intensificaram e, no material obtido à 2000 °C, observou-se sinais bem finos em 35,5, 59,9 e 71,7° (2 θ), referentes a β -SiC [125]. Além disso, observou-se o total desaparecimento da fase de nitreto de silício. Como previsto em cálculos termodinâmicos, acima de 1850 °C, nitreto de silício se decompõe em N₂ e Si metálico [46]. No entanto, neste difratograma apareceu um halo alargado e pouco intenso na região entre ~20 e 30 ° (2 θ), que é atribuído à fase de BN turbostrático [52]. Ainda um outro pico pouco intenso em 41,5 ° (2 θ), associado à difração (100) de BN na fase hexagonal, também foi observado [125]. É provável que nesta temperatura a fase BN esteja começando a se cristalizar. Desta forma, o produto obtido pode ser visto como um nanocompósito SiC/BN. Mais importante ainda é o deslocamento da temperatura de início da cristalização, para ~1700 °C, quando comparado com o sistema sem adição de boro, ~1400 °C. O mecanismo que pode explicar o papel do boro no aumento da estabilidade da rede amorfa de SiNC não é completamente entendido. No entanto, tem sido proposto que o B pode formar camadas de BN turbostrático, agindo como uma barreira para a difusão dos átomos e também pode aumentar a desordem da rede de amorfa de SiNC, tornando assim, mais difícil a sua reorganização estrutural em fases cristalinas.

As amostras pirolisadas a altas temperaturas foram também monitoradas por IV. Estes espectros estão agrupados na Figura 59. É possível observar claramente a evolução das 3 bandas referentes a B-N, Si-N e Si-C, assinaladas na Figura 59. A banda referente ao estiramento Si-N que é a mais intensa nos espectros até a temperatura de 1600 °C, decresce em intensidade acima de 1600 °C, concomitantemente com a intensificação da banda referente ao estiramento Si-C. No espectro da amostra obtida a 2000 °C, somente as bandas referentes às ligações Si-C e B-N foram observadas.

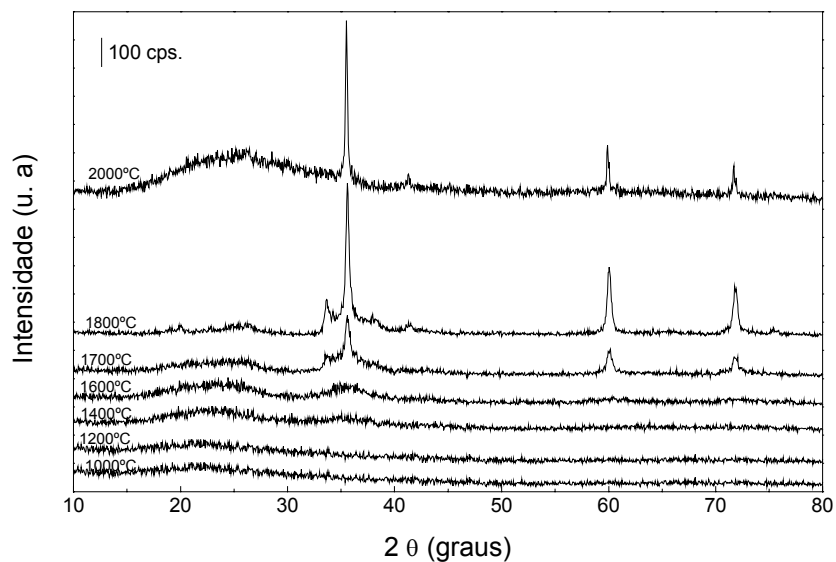


Figura 58. Difratogramas de raios-X das amostras derivadas do polímero PBS3 e pirolisadas a altas temperaturas, sob N_2 .

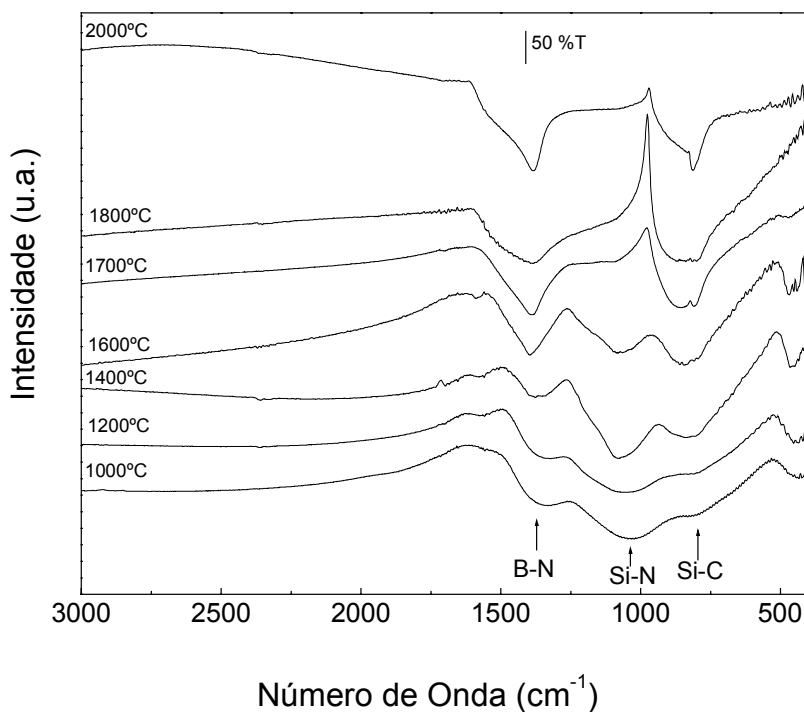


Figura 59. Espectros IV do material derivado do polímero PBS3 pirolisados a altas temperaturas, sob N_2 .

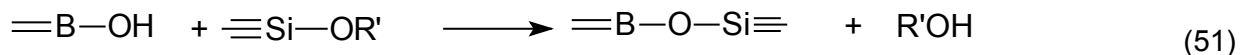
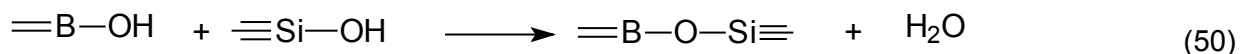
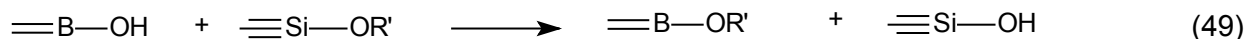
IV. 9 – Obtenção de géis híbridos de borossilicatos e sua conversão a vidros SiBOC.

Em relação aos estudos envolvendo oxycarbeto de silício, poucos trabalhos têm sido relatados sobre a preparação de vidros de oxycarbeto em sistemas multi componentes [175]. A adição de um cátion extra à rede amorfa do vidro pode, em princípio, melhorar suas propriedades. Para uma classe de materiais vítreos similares, porém derivados da modificação aniônica da sílica com átomos de nitrogênio, ou seja, vidros de oxinitreto de silício, é bem conhecido que a estabilidade deste vidro aumenta no sistema SiMON, onde M = Al, Mg, B, etc., quando comparada ao sistema ternário SiON [176].

Dentre os trabalhos sobre a preparação de géis no sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, como precursores de vidros borossilicatos, a rota escolhida é sempre a do processo sol-gel, via reação de co-hidrólise de tetraetoxissilano (TEOS) e trietilborato (TEB) [175, 177]. No entanto, nos géis finais não se observa a ligação borossiloxano, Si-O-B, e os átomos de B estão presentes na matriz de sílica como fases separadas de B_2O_3 e /ou $\text{B}(\text{OH})_3$ [177].

Sorarù e colaboradores [177] relataram recentemente que uma grande quantidade de unidades trigonais BO_3 podem ser incorporadas em uma rede de siloxano, via ligações do tipo B-O-Si, gerando um verdadeiro gel híbrido de borossilicato, com a co-hidrólise de TEB e de um alcoxissilano modificado, como $\text{RSi}(\text{OEt})_3$ onde R = CH_3 , C_2H_5 e C_2H_4 . Observou-se que a quantidade de pontes de borossiloxanos aumenta com o pH da água de hidrólise, e quando a rede de siloxano contém grupos etila e vinila, ao invés de grupos metila. Foi explicado que quanto maior a hidrofobicidade do substituinte R, maior será o impedimento da clivagem hidrolítica das ligações B-O-Si formadas.

Uma outra potencialidade na preparação de géis híbridos homogêneos no sistema $\text{RSiO}_{1,5}/\text{B}_2\text{O}_3$, foi relatada recentemente pelo mesmo grupo de pesquisa [175], correspondendo à condensação do alcoxissilano com ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$, evitando assim qualquer adição de água ou outro solvente. Neste caso, as reações envolvidas são:



onde R' é o grupo etila (Et). Irwin et al [179] mostrou que a reação (49) ocorre primeiro, seguida pela reações (50) e (51). Assim, à medida que alguns grupos B-OEt são formados através da reação (40) a solubilidade do $B(OH)_{3-x}(OEt)_x$ (onde $1 < x < 3$), aumenta. Além disso, o etanol formado na reação (50) também deve adicionalmente ajudar a dissolver mais ácido bórico.

A hidrólise do metiltrietoxissilano, $CH_3Si(OEt)_3$, MTES, utilizando razões molares B/Si de 0,1, 0,2 e 0,3 produziu géis com tempos de gelatinização distintos, conforme apresentados na Tabela XXVII. Observou-se que o tempo de gelatinização diminuiu com o aumento da quantidade de $B(OH)_3$, sugerindo que o ácido bórico age como um agente reticulante do sistema.

Tabela XXVII. Tempo necessário para a completa dissolução do ácido bórico no alcóxido MTES e tempo de gelatinização do sistema.

Razão atômica B/Si	tempo de dissolução (h)	tempo de gelatinização (dias)
0,1	~24	~15
0,2	~30	~12
0,3	~35	~9

Todos os géis híbridos preparados foram monolíticos e transparentes. A Figura 60 apresenta os espectros IV para as 3 composições e para o gel derivado da hidrólise do MTES. A presença das ligações Si-O dá origem a bandas largas e intensas entre ~ 1200 e 1000 cm^{-1} e entre 460 e 400 cm^{-1} . Outras bandas referentes à ligação Si-CH₃ aparecem em 1275 cm^{-1} (δ C-H, Si-CH₃) e 750 cm^{-1} (ρ C-H, Si-CH₃), além do ν C-H em 2975 cm^{-1} (não ilustrado), e do ν Si-C em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$. Em adição a estas, bandas largas entre 1300 e 1500 cm^{-1} (ν B-O) e em 1195 cm^{-1} (δ B-OH) também foram observadas, sendo esta última na forma de um ombro no espectro contendo razão molar B/Si = 0,3. No entanto, a banda mais importante neste estudo é aquela centralizada em $\sim 880\text{ cm}^{-1}$, a qual é devida à formação da ligação Si-O-B [180]. Esta última absorção foi observada em todas as composições contendo boro, com intensidade relativa proporcional à quantidade de ácido bórico adicionado, estando ausentes no espectro do gel derivado do MTES puro.

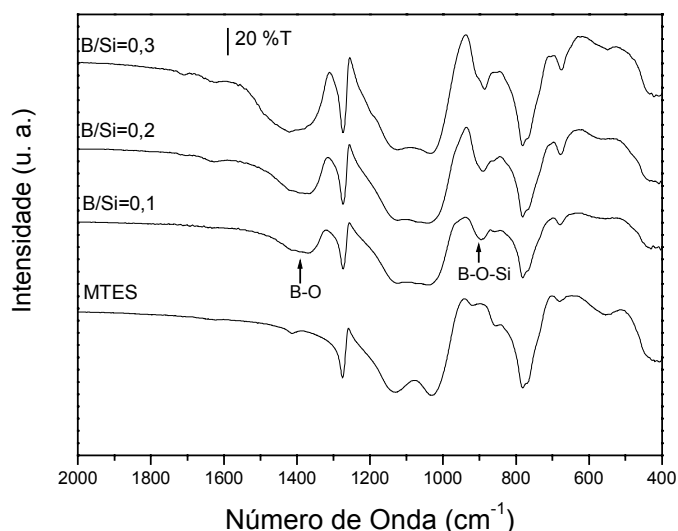


Figura 60. Espectros de IV dos géis híbridos derivados do MTES e do MTES com $B(OH)_3$ com razões molares B/Si de 0,1, 0,2 e 0,3.

Os géis foram então pirolisados, sob atmosfera inerte, e caracterizados por medidas de massa específica, análise química e DRX. Na Tabela XXVIII estão os resultados de massa específica dos géis e dos respectivos vidros obtidos à 1000 °C. Observou-se tanto para os géis quanto para os vidros, uma tendência ao aumento da massa específica com o aumento da razão molar B/Si.

Tabela XXVIII. Massa específica dos géis precursores e dos vidros obtidos à 1000 °C após pirólise sob atmosfera inerte.

	Massa específica (g/cm ³)	
	Géis	vidros pirolisados a 1000 °C
MTES	1,19 ± 0,02	2,11 ± 0,02
B/Si=0.1	1,23 ± 0,01	2,11 ± 0,02
B/Si=0.2	1,23 ± 0,01	2,12 ± 0,02
B/Si=0.3	1,24 ± 0,01	2,17 ± 0,02

A Tabela XXIX apresenta os resultados de análise elementar dos materiais. Observou-se que enquanto as quantidades de C e H diminuíram com o tratamento térmico, as

quantidades de boro permaneceram praticamente inalteradas, indicando uma razão B/Si próxima à dos géis, após a pirólise.

Tabela XXIX. Composição elementar dos géis precursores e dos produtos obtidos à 1000 °C.

Amostra	Temp. (°C)	Composição (% massa)					Fórmula empírica
		Si	B	C	H	O*	
MTES	t.a.	15,75	-	47,15	10,17	26,92	SiO _{1,64} C _{1,01} H _{3,25}
B/Si=0,1	t.a.	36,70	1,32	20,20	5,35	36,43	SiB _{0,09} O _{1,74} C _{1,28} H _{4,05}
B/Si=0,2	t.a.	37,52	2,26	17,36	3,67	39,19	SiB _{0,16} O _{1,83} C _{1,08} H _{2,72}
B/Si=0,3	t.a.	36,04	2,91	16,90	4,43	39,72	SiB _{0,21} O _{1,94} C _{1,10} H _{3,44}
MTES**	1000	43,30	-	14,06	0,27	42,37	SiO _{1,37} C _{0,73} H _{0,18}
B/Si=0.1	1000	44,95	1,25	12,60	0,28	40,92	SiB _{0,08} O _{1,60} C _{0,66} H _{0,18}
B/Si=0.2	1000	43,53	2,22	12,25	0,27	41,83	SiB _{0,14} O _{1,68} C _{0,66} H _{0,17}
B/Si=0.3	1000	42,18	3,13	12,16	0,26	42,18	SiB _{0,19} O _{1,75} C _{0,67} H _{0,17}

* O não foi analisado, quantidade estimada por diferença; ** [78]

As curvas de TGA para os géis estão na Figura 61. Observou-se para o gel MTES, três etapas de perda de massa bem distintas. A primeira é devido à volatilização de subprodutos de condensação; a segunda está associada à evolução de voláteis originários de reações de redistribuição entre ligações Si-O e Si-C, enquanto que na última ocorreu a mineralização do material, com a formação do vidro SiOC [177, 181]. Para o gel contendo B/Si de 0,1 a curva apresentou o mesmo perfil que a do MTES, porém a perda de massa foi um pouco mais acentuada neste polímero. Provavelmente, nesta composição, a inserção de pontos trigonais de reticulação promoveu uma diminuição do grau de reticulação da rede. Para as demais composições, o rendimento cerâmico foi maior que o do MTES e as curvas têm um perfil onde os dois últimos processos de perda de massa não são tão nítidos. Surpreendentemente, o rendimento cerâmico do gel contendo razão molar B/Si de 0,3 foi menor que aquele contendo B/Si 0,2. As tendências observadas nos perfis das curvas de perda de massa, com diferentes proporções B/Si pode ser um reflexo da uma distribuição não uniforme de sítios de B, Si e C no vidro resultante.

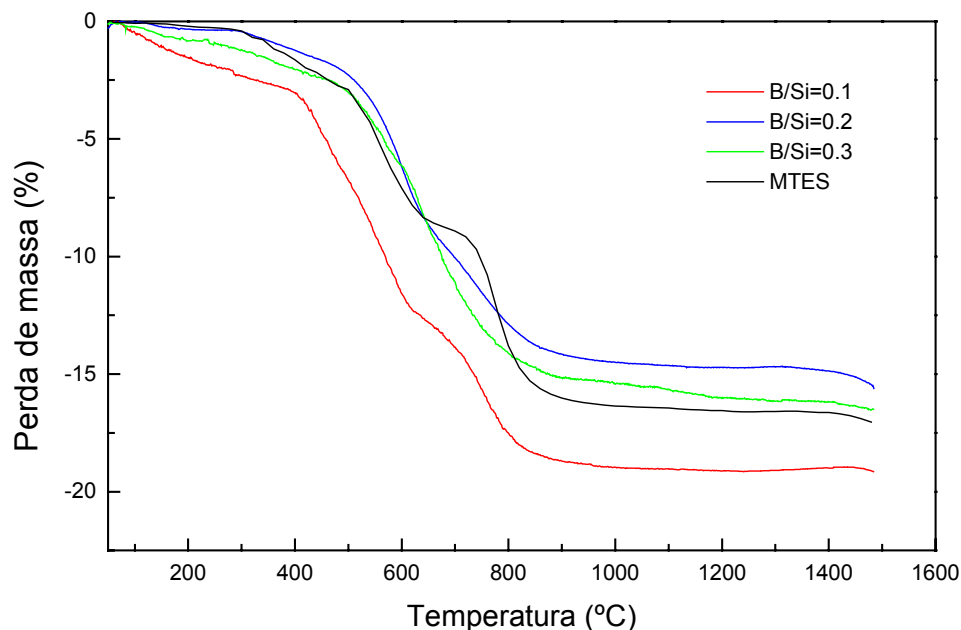


Figure 61. Curvas de TGA dos géis MTES, B/Si = 0,1; B/Si = 0,2 e B/Si = 0,3 (10 °C/min, Ar).

O comportamento dos vidros derivados dos géis de MTES e aqueles contendo razão molar B/Si de 0,1 e 0,3, foi avaliado variando-se a temperatura de pirólise, conforme apresentado na Figura 62. Observou-se que as amostras derivadas do gel contendo B/Si de 0,1 apresentou um perfil de difração similar ao do gel que não contém boro. Apenas um halo amorfo centrado em $\sim 23^\circ$ (2θ), típico de silicatos, foi observado para os vidros obtidos a 1000 °C. Além disso, para temperaturas iguais ou superiores a 1400 °C, um outro pico centralizado em $\sim 35^\circ$ (2θ) foi observado, o qual está associado ao início da cristalização de β -SiC, como já discutido anteriormente. Por outro lado, para a amostra, contendo razão B/Si = 0,3 este processo ocorreu a 1300 °C. Além disso, um ombro bem definido apareceu em $\sim 27^\circ$ nos difratogramas dos vidros obtidos a partir de 1400 °C. Para estimar o tamanho dos cristais, os difratogramas foram analisados pelo método de Rietveld, usando o programa RIETQUAN [100]. Os resultados estão apresentados na Figura 63. Em todos os casos, observou-se um aumento do tamanho dos cristais com a temperatura de pirólise. Além disso, a introdução de B não se mostrou efetiva no retardamento da cristalização do β -SiC neste sistema, nas condições de pirólise descritas.

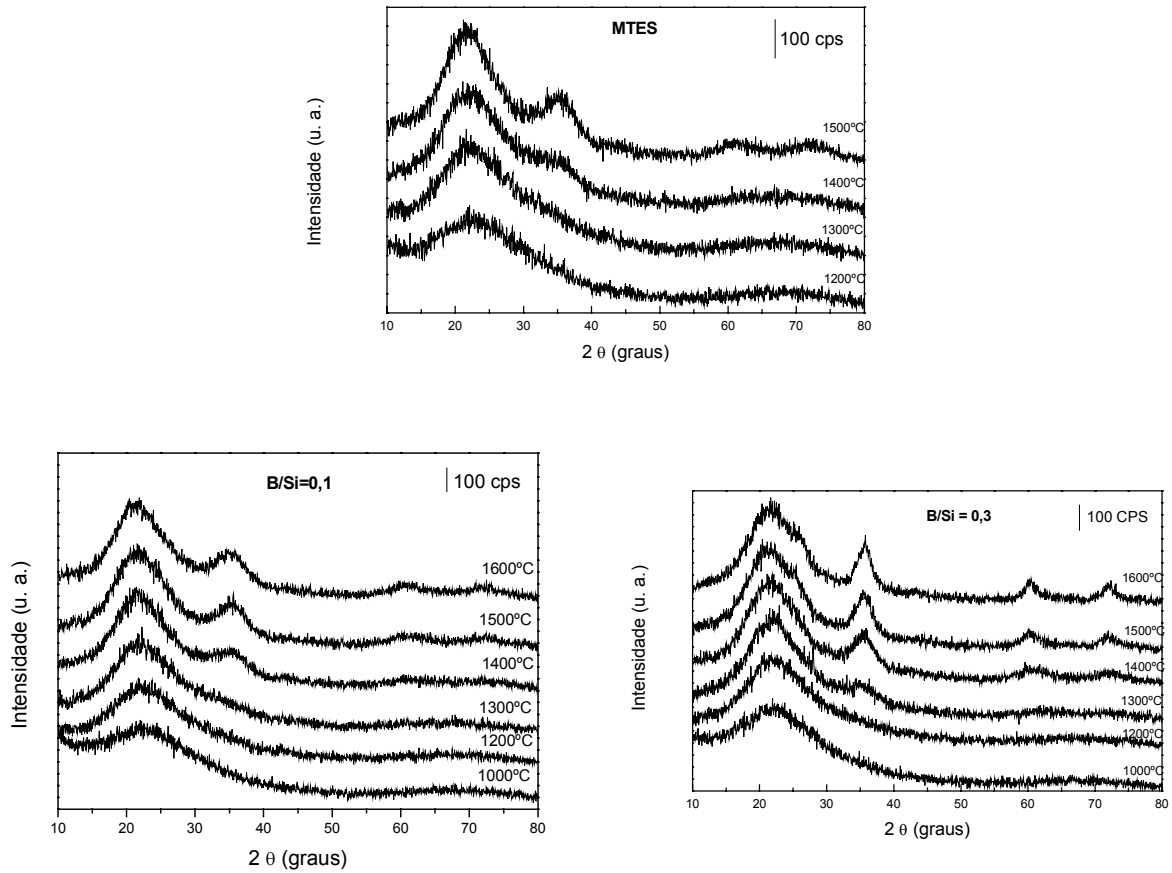


Figura 62. Difratoigramas de raios-X dos vidros derivados de MTES, B/Si = 0,1 e B/Si = 0,3, obtidos em diferentes temperaturas de pirólise.

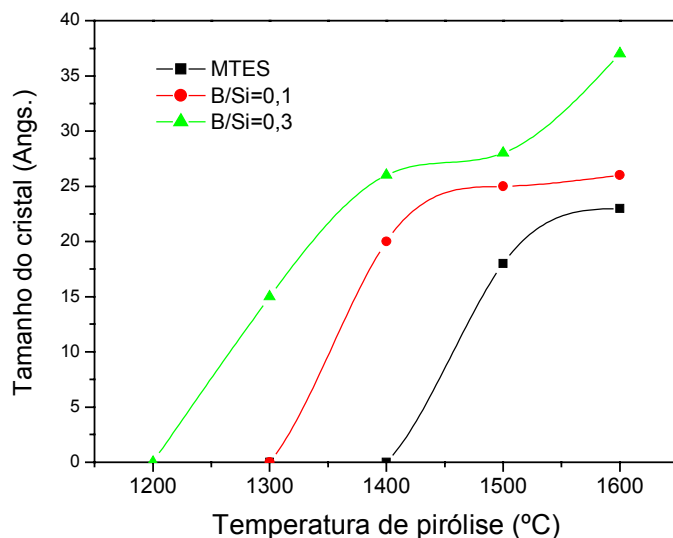


Figura 63. Evolução do tamanho dos cristais de β -SiC em função da temperatura.

Por outro lado, foram realizadas pirólises com isoterma à 1300 °C, por um período de 1 a 10 horas. Os difratogramas destas amostras estão apresentados na Figura 64. Observou-se que somente no difratograma da amostra contendo maior teor de boro, o processo de cristalização foi significativo, mesmo em períodos curtos de pirólise (1h). Nesta amostra, houve o aparecimento de pico de difração em $\sim 35^\circ (2\theta)$, atribuído à SiC. No entanto, o ombro em $\sim 27^\circ (2\theta)$ não foi evidente nestes materiais. A presença desta difração provavelmente está relacionada ao início da cristalização do óxido de boro (B_2O_3) no arranjo cúbico, cujo pico mais intenso de difração ocorre em $27,8^\circ (2\theta)$ [125].

Conforme observado anteriormente nas curvas de TGA das amostras (Figura 61), a variação de massa destas amostras acima de 1000 °C não foi significativa. Assim, as mudanças na estrutura observadas nos difratogramas de raios-X devem estar relacionadas a reações de redistribuição, com formação de domínios de sílica, carbetos de silício e óxido de boro.

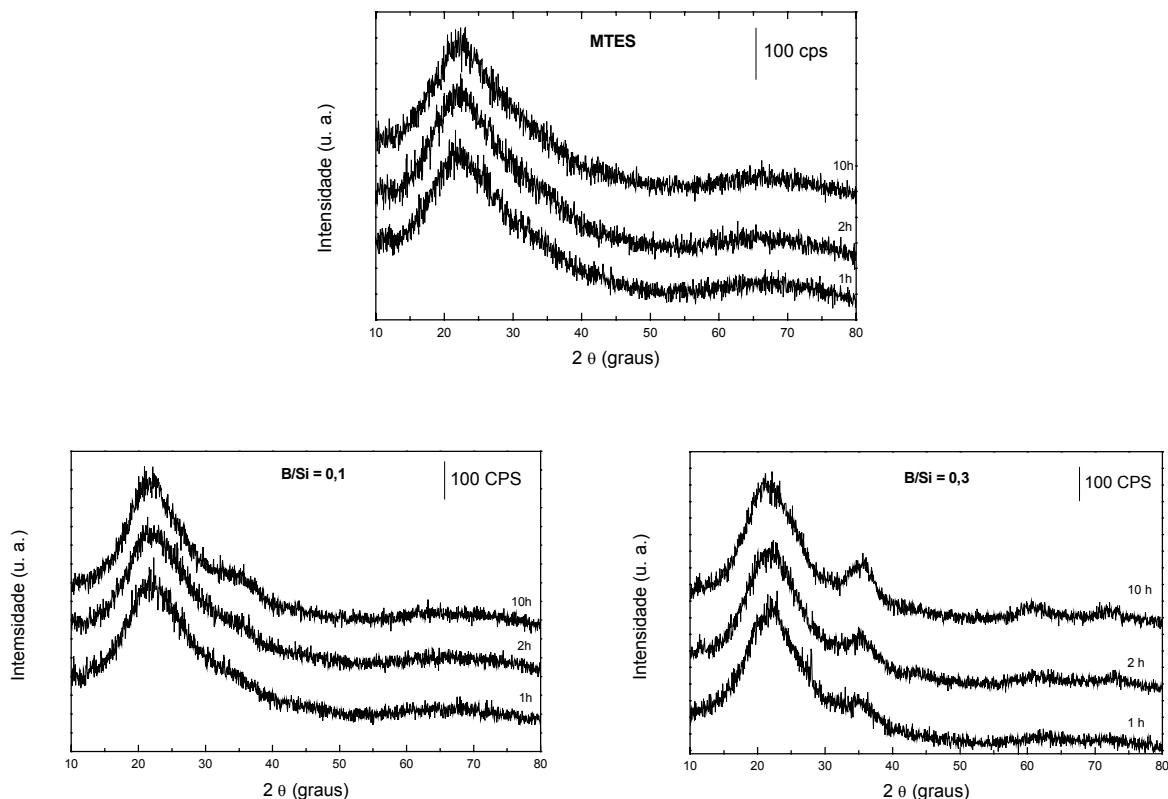


Figura 64. Difratogramas de Raios-X dos vidros derivados de MTES, B/Si = 0,1 e B/Si = 0,3, obtidos a 1300°C, em diferentes tempos de pirólise.

Nos espectros IV dos materiais contendo razão B/Si de 0,3 (Figura 65), foi possível observar três bandas largas e intensas em ~ 1400 , 1100 e 800 cm^{-1} , as quais foram atribuídas ao estiramento das ligações B-O, Si-O e Si-C, respectivamente. A banda referente à Si-O-B, usualmente em $\sim 880\text{ cm}^{-1}$, não foi observada nos espectros dos vidros pirolisados entre 800 e 1000 °C. Entretanto, em temperaturas maiores que 1200 °C, esta absorção pode ser identificada como um ombro, que se intensifica com o aumento da temperatura de pirólise, evidenciando a ocorrência de reações de reorganizações.

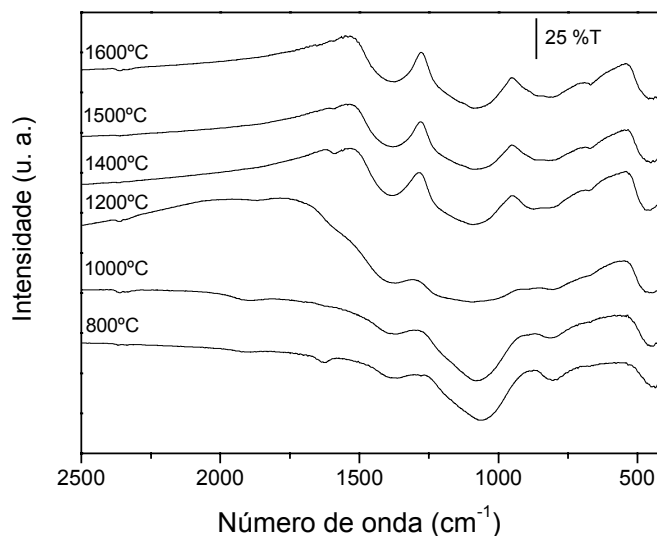


Figura 65. Espectros IV dos derivados do gel contendo razão molar B/Si de 0,3 pirolisados em diferentes temperaturas.

Amostras de vidros derivados de B/Si = 0,1 e B/Si = 0,3, pirolisadas à 1200 e 1400 °C, foram também analisadas por RMN MAS B-11 (Figura 66). Os espectros obtidos apresentaram bandas largas e foram processados com um programa comercial (Win-Fit). Os resultados estão apresentados na Tabela XXX, e a atribuição dos sinais, apesar de ser dificultada pela sobreposição dos sinais, foi baseada em atribuições anteriores [182]. Observou-se a presença de três sítios ao redor do átomo de boro, $B(OSi)_3$, BO_2C e BOC_2 em 12,5; 29 e 47 ppm, respectivamente. Não houve evidências do sítio em 15,8 ppm, referente a $B(OSi)_{3-x}(OB)_x$, onde $x = 1$ ou 2. O aparecimento dos sítios contendo ligações B-C, só pode ser explicado por reações de redistribuição. De fato, o monitoramento destes sinais, durante a conversão de polímero à cerâmica em géis borosilicatos, indicou que ligações Si-O-B são preferencialmente trocadas por ligações B-C [187]. Entretanto, em altas temperaturas, as ligações B-C parecem ser novamente redistribuídas, gerando os sítios $B(OSi)_3$ ou $B(OSi)_{3-x}(OB)_x$ conseqüentemente segregando Si-C e B_2O_3 . Os deslocamentos químicos dos sinais referentes a estes sítios são muito próximos, o que dificulta uma atribuição mais precisa. Observou-se também que a formação destes sítios está diretamente relacionada à quantidade de boro presente na amostra. Para a amostra contendo maior quantidade de boro, observou-se que a formação de sítios $B(OSi)_3$ foi maior desde 1200 °C. Para a amostra contendo menor teor de B, foi necessário uma maior temperatura para promover segregação de fases. Destes resultados, concluiu-se que a adição

de boro em materiais precursores de oxycarbeto de silício, é capaz de gerar materiais amorfos, com unidades de oxycarbeto de silício e oxycarbeto de boro. Entretanto, a estabilidade térmica destes materiais, frente à cristalização, foi menor que a do SiOC, formando carbeto de silício e óxido de boro.

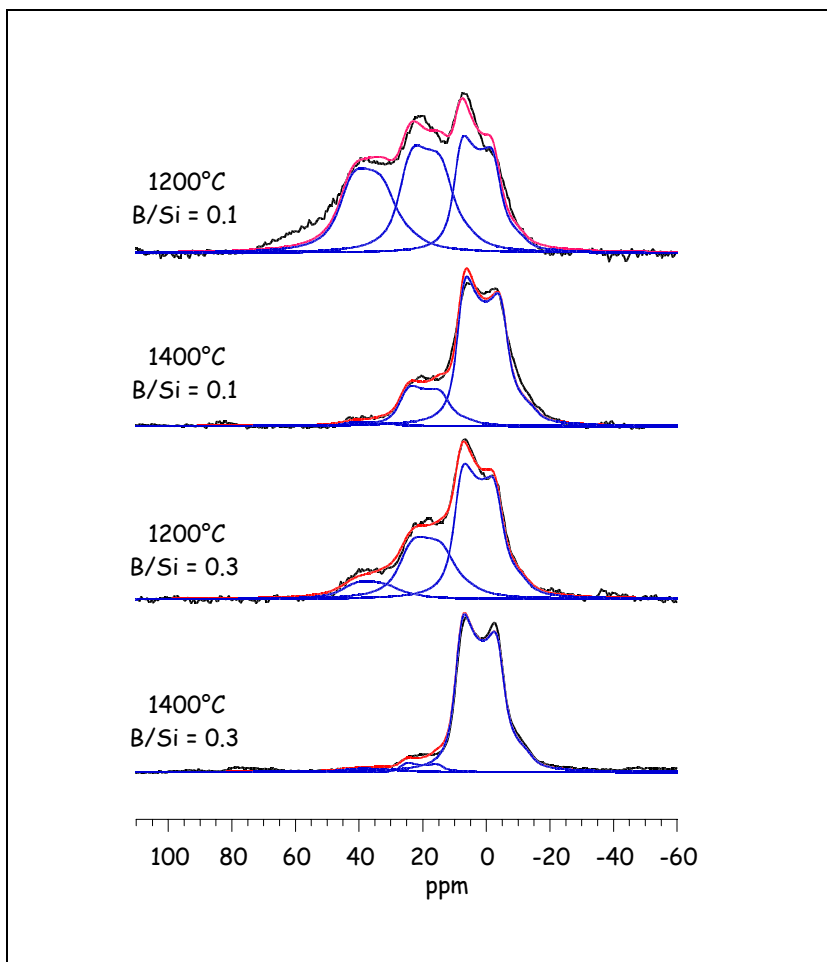


Figura 66. Espectros de RMN MAS B-11 experimentais (linha preta) e simulados (linha vermelha) dos vidros derivados de B/Si=0,1 e B/Si = 0,3, pirolisadas a 1200 e 1400 °C.

O potencial destes vidros amorfos de oxycarbeto de Si e B foi então avaliado em função de dureza Vickers. O resultados estão agrupados na Tabela XXXI. Observou-se que a dureza aumentou sensivelmente com o teor de boro nas amostras pirolisadas à 800 e 1000 °C. Os valores obtidos à 1200 °C, foram comprometidos pelo aparecimento de trincas durante a indentação, gerando resultados não conclusivos. O aumento da dureza destes materiais, em relação ao vidro sem B, provavelmente está relacionado com a presença de ligações B-C e B-O

que apresentam comprimentos de ligação de 1,56 e 1,48 Å, respectivamente, similares ao comprimento da ligação B-N (1,57 Å) no nitrato de boro cúbico, o qual é bem conhecido na literatura como o segundo material mais duro (50 GPa) [183].

Tabela XXX. Caracterização por RMN MAS B-11 dos vidros derivados de B/Si=0,1 e B/Si = 0,3, pirolisadas a 1200 e 1400 °C.

amostra	Temperatura (°C)	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	Intensidade (%)	Atribuição
B/Si= 0,1	1200	12,5	33	$\underline{\text{B}}(\text{OSi})_3$
		29	36	$\underline{\text{B}}\text{O}_s\text{C}$
		47	31	$\underline{\text{B}}\text{OC}_2$
B/Si = 0,1	1400	12,5	77	$\underline{\text{B}}(\text{OSi})_3$
		29	21	$\underline{\text{B}}\text{O}_s\text{C}$
		47	2	$\underline{\text{B}}\text{OC}_2$
B/Si = 0,3	1200	12,5	58	$\underline{\text{B}}(\text{OSi})_3$
		29	32	$\underline{\text{B}}\text{O}_s\text{C}$
		47	10	$\underline{\text{B}}\text{OC}_2$
B/Si = 0,3	1400	12,5	93	$\underline{\text{B}}(\text{OSi})_3$
		39	4	$\underline{\text{B}}\text{O}_s\text{C}$
		47	3	$\underline{\text{B}}\text{OC}_2$

Tabela XXXI. Dureza Vickers (Hv) dos vidros SiBOC estudados.

Amostra	Hv (GPa), carga de 10 N		
	800 °C	1000 °C	1200 °C
MTES	2.7 ± 0.2	6.8 ± 0.3	8.9 ± 0.4
B/Si=0.1	3.1 ± 0.1	8.0 ± 0.1	8.7 ± 0.5
B/Si=0.2	3.6 ± 0.1	8.4 ± 0.3	8.1 ± 0.4
	4.2 ± 0.1	8.9 ± 0.1	7.9 ± 0.3

V. CONCLUSÕES

Neste estudo, foi possível demonstrar que os polímeros DVDH e SLZ, preparados por reação de hidrossililação e polimerização vinílica, respectivamente, são excelentes precursores de materiais cerâmicos como SiOC e SiCN, respectivamente. O SiOC apresentou alta porcentagem de sítios SiC_4 , característicos de SiC, tornando-o assim, um material diferenciado dos demais já relatados na literatura. A utilização do polissiloxano DVDH na preparação de compósitos de matriz cerâmica mostrou ser altamente promissora, devido o polímero ser gerado *in situ*, a partir de oligômeros de baixa viscosidade, produzindo após reação de cura, uma rede polimérica altamente reticulada, o que favoreceu a obtenção de corpos verdes com morfologia e porosidade definidas. Foi possível controlar os parâmetros microestruturais, variando-se a composição do precursor ou a fase cerâmica, obtendo-se materiais compósitos com diferentes aplicações potenciais. Além disso, embora não explorada neste trabalho, uma outra possibilidade usando este sistema polimérico é a utilização de ciclos de reinfilação do polímero aos compósitos, a qual garante a redução de porosidade, sem a alteração da composição. Os compósitos de matriz cerâmica preparados apresentaram boas propriedades mecânicas, sendo os valores dependentes dos parâmetros microestruturais das amostras. Embora os módulos de Young, tenacidade à fratura e dureza terem sido relativamente baixos para alguns compósitos, estes podem apresentar diversas aplicações potenciais, como por exemplo, mobília cerâmica, suporte para catalisadores, isolantes acústicos e térmicos e, principalmente, em processos de separação, como membranas cerâmicas.

A rota de preparação do polissilazano via polimerização vinílica do oligômero trivilciclotrissilazano, mostrou ser um método fácil de obtenção desta classe de polímeros, gerando 100% de rendimento. A pirólise do material produziu um vidro de carbonitreto de silício com composição rica em sítios SiN_4 , característicos de Si_3N_4 . Foi possível ainda se obter um compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ gerado *in situ*, durante o aquecimento da amostra do vidro amorfo em temperaturas acima de 1300°C .

Foi também demonstrado que a modificação dos precursores poliméricos, pela introdução de outros átomos, é facilmente conseguida, tanto do ponto de vista da síntese de polímeros, quanto da preparação de materiais via sol-gel. Nos sistemas utilizados, observou-se que a introdução de boro como heteroátomo foi facilitada, pois seus compostos atuaram como agente reticulante, e, portanto, permanecendo na estrutura do material final, mesmo após

pirólise. Enquanto a presença de boro no poli(borossilazano) retardou o processo de cristalização do correspondente carbonitreto de silício-boro, um efeito contrário foi observado para o oxicarbeto de silício-boro derivado de um poli(borossiloxano). Apesar disto, o SiBOC apresentou valores de dureza Vickers superiores ao similar correspondente não modificado, o SiOC.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – D. Segal, “Chemical Synthesis of Ceramic Materials”, *J. Mater. Chem.* 7(8), **1997**, 1297.
- [2] – C. N. R. Rao, “Novel Materials, Materials Design and Synthetic Strategies: Recent Advances and New Directions”, *J. Mater. Chem.* 9, **1999**, 1.
- [3] – R. Riedel and W. Dressler, “Chemical Formation of Ceramics”, *Ceram. Int.*,22, **1996**, 233.
- [4] – R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder and R. J. Brook, “Synthesis of Dense Silicon-based Ceramics at Low Temperatures”, *Nature* 355, **1992**, 714.
- [5] – V. D. Krstic, “Production of fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders”, *J. Am. Ceram. Soc.* 75(1), **1992**, 170.
- [6] – Y. Kin and W. Kin, “Effect of Additive Amount on Microstructure and Mechanical Properties of Self-Reinforced Silicon Carbide”, *J. Mat. Sci. Let.* 16, **1997**, 1384.
- [7] – W. Böcker, H. Landfermann, H. Hausner, “Sintering of alpha-silicon carbide with additions of aluminium” *Powder Metallurgy Int.* 11, **1979**, 83.
- [8] – G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wötting, “Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reactions-bonded silicon–nitride” *J. Mater. Sci.* 22, **1987**, 3041.
- [9] – R. J. Puddephatt, “Reactivity and Mechanism in the Chemical Vapour Deposition of Late Transition Metals”, *Polyhedron* 13(8), **1994**, 1233
- [10] – L. H. Dubois, “Model Studies of Low temperature Titanium Nitride Thin Films Growth”, *Polyhedron* 13(8), **1994**, 1329.
- [11] – D. M. Hoffman, “Chemical Vapour Deposition of Nitride Thin Films”, *Polyhedron* 13(8), **1994**, 1169.
- [12] – L. L. Hench and J. K. West, “The Sol-Gel Process”, *Chem. Rev.* 90, **1990**, 33.
- [13] – B. M. Novak, “Hybrid Nanocomposites Materials–Between Inorganic Glasses and Organic Polymers”, *Adv. Mater.* 5(6), **1993**, 422.
- [14] – A. M. Wooton, M. Rappensberger, M. H. Lewis, S. Kitchin, A. P. Howes, R. Depree, “Structural Properties of Multi-Component Silicon Oxycarbide Glasses Derived From Metal Alkoxide Precursors”, *J. Non-Cryst. Solids* 204, **1996**, 217.

- [15] – L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, H. Mutin and D. Bahloul, “Structural characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses. 1. Study of The Pyrolysis Process”, *Chem. Mater.* 6, **1994**, 796.
- [16] – S. Dirè, R. Campostrini and R. Ceccato, “Pyrolysis Chemistry of Sol-Gel Derived Poly(dimethylsiloxane)-Zirconia Nanocomposites. Influence of Zirconium on Polymer-to-Ceramic Conversion”, *Chem. Mater.* 10, **1998**, 268
- [17] – A. M. Wootton and M. H. Lewis, “Sol-Gel synthesis structure of borosilicon oxycarbide glasses”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 13, **1998**, 1001.
- [18] – N. Suyal, T. Krajewski and M. Mennig, “Sol-Gel Synthesis and Microstructural Characterization of Silicon Oxycarbide Glass sheets with High Fracture Strenght and High Modulus”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 13, **1998**, 995.
- [19] – E. Breval, M. Hammond and C. G. Pantano, “Nanostructural Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses and Glass-Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(11), **1994**, 3012.
- [20] – H. Zhang and C. G. Pantano, “Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses”, *J. Am. Ceram. Soc.* 73(4), **1990**, 958.
- [21] – E. M. Rabinovich in “The Sol-Gel Techonology for Thin Films, fibres, Preforms Eletronics and Specialty Shapes”, Ed. L. C. Klein, Noyes Publications, New Jersey, **1988**, pag. 260.
- [22] – R. M. Laine and F. Babonneau, “Preceramic Polymers Routes to Silicon Carbide”, *Chem. Mater.* 5, **1993**, 260.
- [23] – D. Seyferth and P. Czubarow, “ Application of preceramic polymers in powder-metallurgy – Their use as low-loss binders and for the in-situ formation od dispersed ceramic phases in the metal-matrix” *Chem. Mater.* 6, **1994**, 10.
- [24] – S. Yajima, K. Okamura, T. Shishido, Y. Havesawa and T. Matsuzawa, “Joining of SiC to SiC Using Polyborosiloxane”, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 60(2), **1981**, 253.
- [25] – P. G. Chantrell and P. Popper, “Inorganic Polymers for Ceramics”, in *Special Ceramics*, Ed. P. Popper, Academic Press, New York ,**1965**, p. 67.
- [26] – J. Jamet, J. R. Spann, R. W. Rice, d. Lewis and W. S. Cobrenz, “Ceramic-Fiber Composite Processing via Polymer-Filler Matrices”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 5(7-8), **1984**, 677.
- [27] – S. Yajima, J. Hayashi and M. Omori, “Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strenght”, *Chem. Lett.* **1975**, 931.

- [28] – S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, T. Matsuzawa, C. F. Liaw, “Simple Synthesis of the Continuous SiC Fiber With High Tensile Strength”, *Chem. Lett.* **1976**, 551.
- [29] – S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, “ Heat-resistant Fe-Cr alloy with polycarbosilane as binder” *Nature* 264, **1976**, 237.
- [30] – S. Yajima, S. Hayashi, M. Omori, *US Patent* **1978**, 4.052.430.
- [31] - P. Greil, “Polymer Derived Engineering Ceramics” *Adv. Eng. Mater.* 2, **2000**, 339.
- [32] – S. Richter, G. Roewer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H. P. Martin and E. Müllert, “Organosilicon polymers – Synthesis, Architecture, Reactivity and applications”, *Applied Organom. Chem.* 11, **1997**, 71.
- [33] – M. Birot, J. P. Pillot, J. Dunoguès, “Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics”, *Chem. Rev.* 95, **1995**, 1443.
- [34] – a) M. F. Gozzi and I. V. P. Yoshida, “Structural Evolution of a Poly(methylsilane)/tetra-Allylsilane Mixture into Silicon Carbide”, *Eur. Polym. J.* 33, **1997**, 1301;
- [35] - M. F. Gozzi, M. C. Gonçalves and I. V. P. Yoshida, “Near-stoichiometric silicon carbide from a poly(methylsilylene)/tetra-allylsilane mixture”, *J. Mater. Sci.* 34 , **1999**, 155.
- [36] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, A. Riedel, “Silazane Derived Ceramics and Related Materials”, *Mater. Sci. Res. R(26)*, **2000**, 97.
- [37] – T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow and P. Greil, “Microstructure Development of Oxycarbide Composites During Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis”, *J. Am. Ceram. Soc.* 76(1), **1993**, 207.
- [38] – P. Greil, “Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(4), **1995**, 835.
- [39] – G. Ziegler, H.-J. Kleebe, G. Motz, H. Müller, S. Traßl, W. Weibelzahl, “Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers” *Mater. Chem. Phys.* 61, **1999**, 55.
- [40] – A. Lavedrine, D. Bahloul, P. Goursat, N. Coong Kwet Yive, R. Corriu, D. Leclercq, H. Mutin, A. Vioux, “Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride” *J. Eur. Ceram. Soc.* 8, **1991**, 221.
- [41] – C. M. Gerardin, F. Tautelle, J. Livage, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 287, **1993**, 233.

- [42] – W. Toreki, C. D. Batich, M. D. Sacks, A. A. Morrone, “Synthesis and applications of a vinylsilazane preceramic polymer”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 11, **1990**, 1371.
- [43] – J. Bill, F. Aldinger, “Precursor-derived covalent ceramics” *Adv. Mater.* 7, **1995**, 775.
- [44] – F. Aldinger, M. Weinmann, J. Bill, “Precursor-derived Si-B-C-N ceramics” *Pure & Appl. Chem.* 70, **1998**, 439.
- [45] – J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürn, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, A. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Mayer, F. Aldinger, *Phys. Stat. Solidi (a)* 166, **1998**, 269.
- [46] – J. Weiss, H. L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow, H. Krieg, “Calculation of heterogeneous phase-equilibria in oxide-nitride systems. 1. The quaternary system C-Si-N-O” *Calphad* 5, **1981**, 125.
- [47] – J. Bill, F. Aldinger, in *Precursor-Derived Ceramics: Synthesis, Structures and High Temperature Mechanical Properties*, J. Bill, F. Wakai and F. Aldinger, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**.
- [48] – Y. C. Song, Y. Zao, C. X. Feng, Y. Lu, “Synthesis and Pyrolysis of Polysilazane as the precursor of Si_3N_4/SiC Ceramic” *J. Mater. Sci.* 29, **1994**, 5745.
- [49] – X. Bao, M. J. Edirisinghe, “Polycyclodisilazane: a new polymeric precursor for silicon nitride-based ceramics” *J. Mater. Chem.* 10, **2000**, 395.
- [50] – K. S. Mazdiasni, R. Ruh “High-low modulus Si_3N_4 -BN composite for improved electrical and thermal-shock behavior” *J. Am. Ceram. Soc.* 64, **1981**, 415.
- [51] – G. Passing, R. Riedel, G. Petzow, “Influence of pyridine borane on the sintering behavior and properties of alpha-silicon carbide” *J. Am. Ceram. Soc.* 74, **1991**, 642.
- [52] – W. R. Schmidt, D. M. Narsavage-Heald, D. M. Jones, P. S. Marchetti, D. Raker, G. E. Maciel, “Poly(borosilazane) Precursors to Ceramic Nanocomposites” *Chem. Mater.* 11, **1999**, 1455.
- [53] P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, “Synthesis, properties, and ceramic conversion reactions of polyborazylene – a high-yield polymer precursor to boron-nitride” *Chem. Mater.* 7, **1995**, 1942.
- [54] – S. Yakima, J. Hayashi, K. Okamura, “Joining of SiC to SiC using polyborosiloxane” *Nature* 266, **1977**, 522.

- [55] – A. T. Hemida, R. Pailler, M. Birot, J. P. Pillot, J. Dunoguès, “Modification of SiC precursors with an amine-borane complex”, *J. Mater. Sci.* 32, **1997**, 3237.
- [56] – O. Funayama, H. Nakahara, A. Tezuka, T. Ishii, T. Isoda. “ Development of Si-B-O-N fibers from polyborosilazane” *J. Mater. Sci.* 29, **1994**, 2238.
- [57]- D. Seyferth, H. Plenio, “Borosilazane polymeric precursors for borosilicon nitride” *J. Am. Ceram. Soc.* 73, **1990**, 2131.
- [58] – R. Riedel, A. Klenze, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, “A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2.000 degrees C”, *Nature* 382, **1996**, 796.
- [59]- T. Wideman, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zang, L. G. Sneddon “ Synthesis, properties and ceramic conversion reactions of polyborazylene – A high yield polymeric precursor to boron-nitride” *Chem. Mater.* 7, **1995**, 2203.
- [60] – M. Weinmann in *Precursor-Derived Ceramics: Synthesis, Structures and High Temperature Mechanical Properties*, J. Bill, F. Wakai and F Aldinger, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**.
- [61] – H-H. Moreto, M. Schulze, G. Wagner, in “Silicones”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, New York, Vol. A 24, **1989**, pp. 57.
- [62] – D. R. Thomas, “Cross-Linking of polydimethylsiloxanes”, ch. 12 in *Siloxane Polymers*, S. J. Clarson and J. A. Semlyen Eds., Prentice Hall, New Jersey, **1993**.
- [63] – T. C. Kendrick, B. Parbhoo and J. W. White, “Syloxane polymers and copolymers”, ch. 21 in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai and Z. Rappoport, John Wiley & Sons, New York, Part II, **1989**.
- [64] – I. Ojima, The Hydrosilylation Reaction, ch. 25 in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai and Z. Rappoport, John Wiley & Sons, New York, Part II, **1989**.
- [65] – M. J. Michalczyk, E. E. Farneth and A. J. Vega, “High-temperature stabilization of Cross-linked siloxanes glasses”, *Chem. Mater.* 5, **1993**, 1687.
- [66] – E. Radovanovic, M. F. Gozzi, M. C. Gonçalves and I. V. P. Yoshida, “Silicon Oxycarbide glasses from silicone networks”, *J. Non-Crystal. Solids* 248, **1999**, 37.

- [67] - M. A. Schiavon, S. A. U. Redondo, S. R. O. Pina, I. V. P. Yoshida, "Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 304, **2002**, 92.
- [68] - C. G. Pantano, A. K. Sing, H. Zhang, "Silicon oxycarbide glasses" *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 14(7), **1999**, 25.
- [69] – G. M. Renlund, S. Prochazka and R. H. Doremus, "Silicon Oxycarbide Glasses. Part II: Structure and Properties", *J. Mater. Res.* 6(12), **1991**, 2723.
- [70] - G. M. Renlund, S. Prochazka and R. H. Doremus, "Silicon Oxycarbide Glasses. Part I: Preparation and Chemistry", *J. Mater. Res.* 6(12), **1991**, 2716.
- [71] – L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau and D. Bahloul, "Structural characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses. 2. Study of the Thermal Stability of The Silicon Oxycarbide Phase", *Chem. Mater.* 7, **1995**, 975.
- [72] - T. Rouxel, G. Massouras, G. D. Sorarù, "High temperature behavior of a Gel-derived SiOC glass: Elasticity and Viscosity", *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 14, **1999**, 87.
- [73] - G. D. Sorarù, D. Suttor, "High temperature stability of sol-gel-derived SiOC glasses", *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 14, **1999**, 69.
- [74] - R. E. Loehman, "Preparation and Properties of Yttrium-Silicon-Aluminum Oxynitride Glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* 62(9), **1979**, 490.
- [75] – A. K. Singh and C. G. Pantano, "Porous Silicon Oxycarbide Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, **1996**, 2696.
- [76] – H. Zhang and C. G. Pantano, "Synthesis and characterization of silicon oxycarbide glasses", *J. Am. Ceram. Soc.* 73(4), **1990**, 958.
- [77] – R. Kasemann, H. Schmidt and E. Wintrich, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 346, **1994**, 915.
- [78] – G. D. Sorarù, S. Modena, E. Guadagnino, J. Egan, C. Pantano, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, **2002**, 1529.
- [79] – A. M. Wilson, G. Zank, K. Eguchi, W. Xing, B. Yates and J. R. Dahn, "Polysiloxane Pyrolysis", *Chem. Mater.* 9, **1997**, 1601.
- [80] – K. Eguchi, and G. A. Zank, "Silicon Oxycarbide Glasses Derived from Polymers Precursors", *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 13, **1998**, 945.

- [81] - M. A. Schiavon, L. C. Pardini, I. V. P. Yoshida, "Processing of Monolithic Ceramic Bodies from Polysiloxane Precursor" *Key Eng. Mater.* 189, **2001**, 48.
- [82] – F. I. Hurwitz, J. Z. Gynekenyesi and P. J. Conroy, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 10, **1989**, 750.
- [83] – P. Greil and M. Seibold, "Modelling of Dimensional Changes During Polymer-Ceramic Conversion for Bulk Component Frabrication", *J. Mater. Sci.* 27, **1992**, 1053.
- [84] – K. B. Schwartz and D. J. Rowcliffe, "Modelling Density Contributions in Preceramic Polymer/Ceramic Powder Systems", *J. Am. Ceram. Soc.* 69, **1986**, C-106.
- [85] – P. Colombo, V. Sglavo, E. Pippel and J. Woltersdorf, "Joining of reaction-bonded silicon carbide using a pre-ceramic polymer", *J. Mater. Sci.*, 33, **1998**, 2405.
- [86] – O. M. Akselsen, "Advances in brazing of ceramics", *J. Mater. Sci.* 27, **1992**, 1989.
- [87] – D. Seyferth and P. Czubarow, "Application of pre-ceramic polymers in powder metallurgy: their use as low-loss binders and for the in situ formation of dispersed ceramic phases in the metal matrix", *Chem. Mater.* 6, **1994**, 10.
- [88] – P. Greil, "Near Net Shape Manufacturing of Ceramic Components", *Ceram. For. Inter.* 78, **1998**, 15.
- [89] – J. A. Lewis and M. J. Cima, "Diffusivities of Dialkyl Phthalates in Plasticizes Poly(vinyl bututal): Impact on binder Thermolysis", *J. Am. Ceram. Soc.* 73, **1990**, 2702.
- [90] – J. A. Lewis, M. J. Cima and W. E. Rhine, "Direct Observation of Preceramic and Organic Binder Decomposition in 2-D Model Microstructures", *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (7), **1994**, 1839.
- [91] - M. A. Schiavon, E. Radovanovic, I. V. P. Yoshida, "Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder", *Powder Technology*, 123, **2002**, 232.
- [92] – P. F. Becher and S. A. Halen, "Solid-State Bonding of Si₃N₄", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 58(6), **1979**, 582.
- [93] – J. Semen and J. G. Loop, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12, **1991**, 1967.
- [94] - G. D. Sorarù, H-J Kleebe, R. Ceccato, L. Pederiva, "Development of mullite-SiC nanocomposites by pyrolysis of filled polymethylsiloxane gels" *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, **2000**, 2509.

- [95] - D. Suttor, H-J Kleebe, G. Ziegler "Formation of mullite from filled siloxanes" *J. Am. Ceram. Soc.* 80, **1997**, 2541.
- [96] - T. Michalet, M. Parlier, A. Addad, R. Duclos, J. Crampon, *Ceram. Int.* 27, **2001**, 315.
- [97] - O. Dernovsek, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, W. Acchar, P. Greil "Reaction bonded niobium carbide ceramics from polymer-filler mixtures" *J. Mater. Sci.* 35, **2000**, 2201.
- [98] – S. Walter, D. Suttor, T. Erny, B. Hahn and P. Greil, "Injection Moulding of polysiloxane/filler mixtures for oxycarbide Ceramic Composites" *J. Eur. Ceram. Soc.* 16, **1996**, 387.
- [99] – K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger, G. R. Hatfield, "Silicon-29 NMR characterization of alpha- and beta-silicon nitride." *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 4676.
- [100] –L. V. Azároff in *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company, New York, **1968**, 552.
- [101] L. Lutterotti, P. Scardi P. Maistrelli "LS1 - A computer program for simultaneous refinement of material structure and microstructure". *J. Appl. Cryst.* 25, **1992**, 459.
- [102] – D. Hull, T. W. Clyne in *An introduction to Composite materials*, Cambridge University press, 2nd Ed. **1996**, pag. 08.
- [103] – P. A. Webb, C. Orr in *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, USA, **1997**, ch. 4.
- [104] – P. A. Webb, C. Orr in *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, USA, **1997**, ch. 3.
- [105] –S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, **1938**, 309.
- [106] – E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The determination of pore volume area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms" *J. Am. Chem. Soc.* 73, **1951**, 373.
- [107] – P. P. Borda, P. Legzdins, " Determination of carbon content in carbides by an elemental analyzer" *Anal. Chem.* 52 ,**1980**, 1777.
- [108] – J. Mencík in *Strenght and fracture of glass and ceramics*, Glass Science and Technology 12, Elsevier, Amsterdam, **1992**, ch. 03.

- [109] – L. C. Pardini, S. R. O. Pina, M. Ribeiro, J. C. Dias, 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, - SP, nov. **1999**, ref. 060.
- [110] – S. S. Rao in *Mechanical Vibrations*, New York, Addison Wesley Publishing, **1990**.
- [111] – G. F. Vander Voort in *Metallography: Principles and Practice*, McGraw-Hill, **1989**, ch. 05.
- [112] – J. Mencík in *Strength and fracture of glass and ceramics*, Glass Science and Technology 12, Elsevier, Amsterdam, **1992**, ch. 07.
- [113] – A. J. Chalk and J. F. Harrod, “ Homogeneous catalysis. 2. Mechanism of hydrosilation of olefins catalyzed by group 8 metal complexes” *J. Am. Chem. Soc.* 87, **1965**, 16.
- [114] – L. N. Lewis and N. Lewis, “ Platinum-catalysed hydrosilylation – colloid formation as the essential step” *J. Am. Chem. Soc.* 108, **1986**, 7228.
- [115] – R. K. Harris, B. J. Kimber and M. D. Wood, “²⁹Si NMR Studies of oligo- and Poly-Meric siloxanes. III. Cyclic Siloxanes of General Formula [MeRSiO]_n”, *J. Organom. Chem.* 116, **1976**, 291.
- [116] – L. J. Belamy in “The Infrared of Complex Molecules”, John Wiley and Sons, New York, **1966**, ch. 20.
- [117] – R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin and A. Vioux, “²⁹Si nuclear magnetic resonance study of the structure of silicon oxycarbide glasses derived from organosilicon precursors”, *J. Mater. Sci.* 30, **1995**, 2313.
- [118] – R. Kalfat, F. Babonneau, N. Gharbi and H. Zarrouk, “²⁹Si MAS NMR investigation of the pyrolysis process of cross-linked polysiloxanes prepared from polymethylhydrosiloxane”, *J. Mater. Chem.* 6, **1996**, 1673.
- [119] – V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux, “Thermal Redistribution Reactions in Crosslinked Polysiloxanes”, *J. Pol. Sci. A: Pol. Chem.* 30, **1992**, 613.
- [120] – V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin and A. Vioux, “Silicon Oxycarbide glasses with low O/Si ratio from organosilicon precursors”, *J. Non-Crystal. Solids* 176, **1994**, 33.
- [121] – V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin and A. Vioux, “Thermal reactions occurring during pyrolysis of crosslinked polysiloxane gels, precursors to silicon oxycarbide glasses”, *J. Non-Crystal. Solids* 147-148, **1992**, 42.

- [122] - R. Y. Leung, S. T. Gounzy, M. S. Shum, "Carbon-containing black glass monoliths", *US Patent* 5,242,866, **1993**.
- [123] - R. Y. Leung, S. T. Gouncy, "Process for Preparing Black Glass using cyclosiloxane precursor", *US Patent* 5,231,059, **1993**.
- [124] - G. D. Sorarù, G. D'Andrea, R. Campostrini, F. Babonneau, G. Marriotto, "Structural Characterization and High Temperature behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors containing Si-H bonds", *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, **1995**, 379.
- [125] – R. W. Frei and J. D. MacNeil in "Diffuse Reflectance Spectroscopy in Environmental Problem-Solving", CRC Press, Cleveland, **1973**, ch. 01.
- [126] – Powder Diffraction File Search Manual, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Swarthmore, **1973**).
- [127] – B. Palosz, S. Stel'makh, S. Gierlotka, "Refinement of polycrystalline disordered cubic silicon-carbide by structure modeling and X-ray diffraction simulation" *Mater. Sci. Forum* **166**, **1994**, 603.
- [128] – J. J. Biernacki and G. P. Wozak, "Stoichiometry of the C+SiO₂ reaction" *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, **1989**, 122.
- [129] – N. Klinger, E. L. Strauss and K. L. Komarek, "Reactions between silica and graphite" *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, **1966**, 369.
- [130] – H. L. Schick, "A thermodynamic analysis of the high-temperature vaporization properties of silica" *Chem. Rev.* **60**, **1960**, 331.
- [131] – G. D. Sorarù, E. Dallapiccola, G. D'Andrea, "Mechanical characterization of Sol-Gel derived silicon oxycarbide glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, **1996**, 79.
- [132] – K. Meyer, P. Lorenz, B. Böhk-Kuhn, P. Klobes, "Porous solids and their characterization", *Cryst. Res. Technol.* **29**, **1994**, 903.
- [133] – K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko in Porous materials, process technology and applications, Kluwer Academic publs. Dordrecht, **1998**, ch 05.
- [134] - K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniwska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems" *Pure & Appl. Chem.* **57**, **1985**, 603.

- [135] – T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, “Synthesis and characterization of lamellar and hexagonal mesostructured aluminophosphates using alkyltrimethylammonium cations as structure-directing agents” *Chem. Mater.* 11, **1999**, 508.
- [136] – R. S.H. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, “Investigations of a complete pore structure analysis” *J. Colloid and Interf. Sci.* 26, **1968**, 45.
- [137] – S. J. Gregg, K. S. W. Sing in Adsorption, surface area and porosity, 2nd Ed. New York, **1982**.
- [138] – K. Niihara, *The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan*, 99, **1990**, 974.
- [139] – H-J Choi, J-G Lee, “Continuous synthesis of silicon carbide whiskers” *J. Mater. Sci.* 30, **1995**, 1982.
- [140] – F. M. Spiandorello, C. E. Borsa R. H. G. A. Kiminami, *Cerâmica* 45, **1999**, 193.
- [141] – R. Morrell in *Handbook of properties of technical & engineering ceramics, Part 1: An introduction for the engineer and design*, National Physical lab., London, **1985**.
- [142] – I. J. McColm in *Ceramic Hardness*, Plenum Press, New York, **1990**.
- [143] – S. Walter, G. D. Sorarù, H. Brequel, S. Enzo, “Microstructural characterization of sol-gel derived Si-O-C glasses” *J. Eur. Ceram. Soc.* 22(13), **2002**, 2389.
- [144] – R. Vaßen, A. Kaiser, J. Forster, H. P. Buchkremer, D. Stover, Densification of ultrafine SiC powders, *J. Mater. Sci.* 31, **1996**, 3623.
- [145] – F. L. Mathews, R. D. Rawlings in *Composite materials: engineering and science*, Chapman & Hall, London, **1994**.
- [146] – J. Mencík in *Strength and fracture of glass and ceramics*, glass science and technology 12, Elsevier, Amsterdam, **1992**, ch. 01.
- [147] – D. B. Marshall, J. E. Ritter, “Reliability of advanced structural ceramics and ceramic matrix composites – a review” *Ceram. Bull.* 66, **1987**, 309.
- [148] – R. Rossi, “Prediction of the elastic moduli of composites” *J. Am. Ceram. Soc.* 51, **1968**, 433.
- [149] – R. W. Rice, “Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations” *J. Mater. Sci.* 28, **1993**, 2187.

- [150] – R. W. Rice, “Evaluating porosity parameters for porosity-property relations”, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, **1993**, 1801.
- [151] – R. W. Rice, “Porosity effects on machining direction-strength anisotropy and failure mechanisms”, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, **1994**, 2232.
- [152] – A. F. Bower, M. Ortiz, “The influence of grain size on the toughness of monolithic ceramics” *J. Eng. Mater. Tech.* 115, **1993**, 228.
- [153] – J. D. Suh, S. H. Chang, D. G. Lee, J. K. Choi, B. S. Park, “Damping characteristics of composite hybrid spindle covers for high speed machine tools”, *J. Molec. Proces. Tech.* 113, **2001**, 178
- [154] – P. Luo, P. R. Strutt, “Termochemical synthesis and characterization of nanostructured chromium silicide and silicon carbide composite materials” *J. Mater. Sci.* 30, **1995**, 3475.
- [155] – P. Luo, P. R. Strutt, O. F. Devereux, H. K. Gupta, “Kinetic studies of the formation of nanocrystalline chromium silicide-silicon carbide from homogenous amorphous precursor powders”, *Mater. Sci. Eng.* B31, **1995**, 243.
- [156] - O. Levenspiel in *Chemical reaction engineering*, Willey, New York, **1972**.
- [157] – D. Colombani, “Chain-growth control in free radical polymerization” *Prog. Polym. Sci.*, 22, **1997**, 1649.
- [158] – F. W. Billmeyer, Jr in *Textbook of polymer Science*, John Wiley, New York ,**1984**, ch. 03.
- [159] – J. I. G. Cadogan in *Principles of free radical chemistry*, The chemical Society, London, **1973**, pp. 29.
- [160] - M. A. Schiavon, G. D. Sorarù, I. V. P. Yoshida, “*Synthesis of a polysilazane network and its evolution to silicon carbonitride glass*”. *J. Non-Cryst. Solids* 304, **2002**, 76.
- [161] – A. Lavedrine, D. Bahloul, P. Goursat, N. Coong Kwet Yive, R. Corriu, D. Leclerq, H. Mutin, A. Vioux, “Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride” *J. Eur. Ceram. Soc.* 8 , **1991**, 221.
- [162] – D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, “Preparation of silicon carbonitrides from an organosilicon polymer: I. Thermal decomposition of the cross-linked polysilazane” *J. Am. Ceram. Soc.* 76, **1993**, 1156.

- [163] – N. Coong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclerq, P. H. Mutin, A. Vioux, “Silicon carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds” *Chem. Mater.* 4, **1992**, 141.
- [164] – D. Bahloul, M. Pereira, C. Gerardin, “Pyrolysis chemistry of polysilazane precursors to silicon carbonitride. Part 1. Thermal degradation of the polymers” *J. Mater. Chem.* 7, **1997**, 109.
- [165] – T. Breuning, “Study of pyrolysis of polysilazane precursor in Si-C-(O,N) system” *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 49, **1999**, 43.
- [166] – H. N. Han, D. A. Lindquist, J. S. Haggerty, D. Seyferth, “Pyrolysis chemistry of poly(organosilazanes) to silicon ceramics”, *Chem. Mater.* 4, **1992**, 705.
- [167] – C. Gerardin, F. Taulelle, J. Livage, “Pyrolysis of a polyvinylsilazane, polymeric precursor for silicon carbonitride: structural investigation by ^1H , ^{13}C , ^{15}N and ^{14}N nuclear magnetic resonance” *J. Chim. Phys.* 89, **1992**, 461.
- [168] – Y. El Kortobi, H. Shihi, A. P. Legrand, E. Musset, N. Herlin, M. Cauchetier, “Magic angle spinning-nuclear magnetic resonance characterization of nanometric Si/C/N powders formed by laser spray pyrolysis” *Colloids Surfaces A* 115, **1996**, 319.
- [169] – J. Seitz, J. Bill, N. Egger, F. Aldinger, “Structural Investigations of Si/C/N-ceramics from polysilazane precursors by Nuclear magnetic resonance” *J. Eur. Ceram. Soc.* 16, **1996**, 885.
- [170] – J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürn, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, A. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Mayer, F. Aldinger, *Phys. Stat. Solidi (a)* 166, **1998**, 269.
- [171] – D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, “Preparation of silicon carbonitrides from an organosilicon polymer: II, Thermal Behavior at high temperatures under argon” *J. Am. Ceram. Soc.* 76, **1993**, 1163.
- [172] – D. Galusek, S. Reschke, R. Riedel, W. Dreßler, P. Šajgalík, Z. Lencés, J. Majling, “In-situ carbon content adjustment in polysilazane derived amorphous SiCN bulk ceramics” *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, **1999**, 1911.
- [173] – H. C. Brown in *Organometallic chemistry*; H. Zeiss, Ed. Reinhold Publishing Company, New York, NY, **1960**, p. 171.
- [174] – P. F. Winternitz, A. A. Carotti, *J. Am. Chem. Soc.* 82, **1960**, 2430.
- [175] – G. D. Sorarù, F. Babonneau, S. Maurina, H. Vicens, “Sol-Gel synthesis of SiBOC glasses” *J. Non-Cryst. Solids* 224, **1998**, 173.

- [176] – R. E. Loehman, *J. Non-Cryst. Solids* 42, **1980**, 433.
- [177] – G. D. Sorarù, N. Dallabona, C. Gervais, F. Babboneau, “Organically modified SiO₂-B₂O₃ gels displaying a high content of borosiloxane (B-O-Si) bonds” *Chem. Mater.* 11, **1999**, 910.
- [178] – G. D. Sorarù, F. Babonneau, C. Gervais, N. Dallabona, “Hybrid RSiO_{1.5}/B₂O₃ gels from modified silicon alkoxydes and acid boric” *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 18, **2000**, 11.
- [179] – A. D. Irvin, J. S. Holmgren, T. W. Zerda, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids* 101, **1987**, 249.
- [180] – A. S. Tenney, J. Wong, “Vibrational spectra of vapor-deposited binary borosilicate glasses”, *J. Chem. Phys.* 56 **1972**, 5516.
- [181] – G. D. Sorarù, R. Campostrini, S. Maurina, “Gel precursor to silicon oxycarbide glasses with ultrahigh ceramic yield” *J. Am. Ceram. Soc.* 80, **1997**, 999.
- [182] – C. Gervais, F. Babboneau, N. Dallabonna, G. D. Sorarù, “Sol-gel-derived silicon-boron oxycarbide glasses containing mixed silicon oxycarbide (SiC_xO_{4-x}) and boron oxycarbide (BC_yO_{3-y}) units”, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, **2001**, 2160.
- [183] – J. Haines, J. M. Léger, G. Bocquillon, “Synthesis and design of superhard materials”, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31, **2001**, 1.