AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS A PARTIR DE MISTURA DE ALUMINA E POLÍMERO PRECURSOR CERÂMICO POLISSILSESQUIOXANO

Glauson Aparecido Ferreira Machado

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais.
Orientadora:
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

São Paulo

2009

À D.Esther e à Suzi.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e pelos recursos materiais disponibilizados.

Agradeço imensamente a Dra. Ana Helena A. Bressiani pela orientação neste trabalho e por ter me ensinado a aprender.

Também sou grato a Dra. Rosa Maria da Rocha, amiga desde meu ingresso no IPEN, pelas sugestões, que foram de grande importância no presente trabalho.

Agradeço ao Dr. Vanderlei Ferreira pela realização dos ensaios termo-mecânicos e pelo voluntarismo em ajudar, nas diversas etapas do trabalho.

Ao Dr. Luis Antonio Gênova por compartilhar seu conhecimento no processamento da alumina utilizada no trabalho.

Sou grato ao Pedro Pinto de Freitas, pela disposição com que colaborou em várias etapas do trabalho.

Agradeço aos bolsistas de mestrado: Eliner Afonso Ferreira, pela prestimosa assistência em *hardware* e *software*; Rodrigo Mendes Mesquita, pela ajuda na fase inicial do trabalho; e Karolina Pereira dos Santos Tonello, pela colaboração em como utilizar os recursos de edição de texto.

Agradeço a Dra. Ana Lúcia Exner Godoy, pela ajuda na etapa inicial do trabalho e pelas valiosas discussões e sugestões.

Sou muito grato aos: Dr. Valter Ussui, Dr. Walter Kenji Yoshito e Dra. Chieko Yamagata, cuja contribuição foi muito importante, nesta realização.

Pela realização das análises de infravermelho, quero agradecer a Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho e ao Dr. Antonio Carlos da Silva.

Agradeço também ao Olandir Vercino Corrêa, pelas análises termogravimétricas; ao Jorge Clementino dos Santos e Felipe Bonito J. Ferrufino, pelas análises de densidade.

Agradeço de forma especial a Suzi Maria Morais, minha esposa, que sempre foi uma grande incentivadora.

Por compartilhar conhecimentos, experiências e a vida cotidiana neste instituto, sou imensamente grato aos *Daruê Malungo******: Cebolinha (Celso Vieira de Morais); Cebola (Nildemar Aparecido Messias Ferreira); Camacho (Mariano Castagnet) e Renê (Renê Ramos de Oliveira).

À todos, que de alguma forma, contribuíram na realização deste trabalho: muito obrigado.

****** *Iorubá: Companheiro de luta*

"Um passo à frente e você não está mais no mesmo lugar"

Chico Science

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS A PARTIR DE MISTURA DE ALUMINA E POLÍMERO PRECURSOR CERÂMICO POLISSILSESQUIOXANO

Glauson Aparecido Ferreira Machado

RESUMO

O processamento de materiais cerâmicos, a partir de pirólise de polímeros precursores, tem sido intensivamente pesquisado no decorrer das últimas décadas, devido às vantagens que esta via proporciona, como: temperaturas de processo inferiores as das técnicas convencionais; controle da estrutura em nível molecular; possibilidade de síntese de grande variedade de compostos cerâmicos; obtenção de peças semi-acabadas; etc. O processo de pirólise controlada de polímero e carga ativa (AFCOP-*active filler controlled polymer pyrolysis*) possibilita a síntese de compósitos cerâmicos, por meio de reação entre cargas adicionadas (óxidos, metais, intermetálicos, etc.) e produtos sólidos e gasosos, provenientes da decomposição polimérica. Com base neste processo, no presente trabalho foram confeccionadas amostras de alumina, contendo adições de 10 e 20% em massa, de polímero precursor polissilsesquioxano. Estas foram pirolisadas a 900°C e tratadas termicamente em temperaturas de 1100, 1300 e 1500ºC, empregando-se taxa de aquecimento de 5°C/ min. e atmosfera de N_2. As amostras foram caracterizadas em relação à densidade aparente, porosidade e dureza, após cada etapa de tratamento térmico. As transformações estruturais foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho. As amostras tratadas até 1300°C resultaram em compósitos de alumina e oxicarbeto de silício, enquanto as tratadas a 1500°C, formaram compósitos de mulita e alumina. Na amostra da composição com 20% de polímero, se observou início de densificação em torno de 800°C e alta taxa de retração foi obtida a 1400°C.

DEVELOPMENT OF CERAMIC COMPOSITES FROM MIXTURE OF ALUMINA AND CERAMIC PRECURSOR POLYMER POLY (SILSESQUIOXANE)

Glauson Aparecido Ferreira Machado

ABSTRACT

Processing of ceramics materials, by polymer precursors pyrolysis, has been intensively researched over the past decades, due to advantages that this path provides, such as: lower temperature process compared to conventional techniques; structure control at molecular level; synthesis possibility of a wide range of ceramic compounds; obtaining parts with dimensions of the final product etc. The active filler controlled polymer pyrolysis (AFCOP) process, enables the synthesis of ceramic composites, by reaction between added filler (oxides, metals, intermetallic etc.) and solid and gaseous products, from polymer decomposition. In this study, based on this process, samples of alumina, with addition of 10 and 20 mass% of poly silsesquioxane polymer precursor, were manufactured. These samples were pyrolyzed at 900 °C and thermal treated at temperatures of 1100, 1300 and 1500 °C. The samples were characterized for bulk density, porosity and hardness, after each stage of thermal treatment. Structural transformations were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. Samples treated until 1300 °C resulted in composites of alumina and silicon oxicarbide, while those treated at 1500 °C, formed composites of mullite and alumina. The samples with 20% of polymer added started to densify around 800°C and high retraction rate was observed at 1400°C.

LISTA DE TABELAS

TABELA **Página**

TABELA 3.1- Comparação de propriedades entre SiOC e sílica vítrea.....13

TABELA 4.1- Codificação adotada relacionando composição e temperatura de tratamento térmico das amostras.....26

Tabela 5.1- Valores das densidades das amostras das duas composições tratadas entre 900 e1500°C.....42

Tabela 5.2- Perda de massa das composições 80/20 e 90/10, em diferentes faixas de temperatura 43

TABELA 5.3- Comparação dos valores de densidade obtidos pelo método de Arquimedes e picnometria de hélio e porosidade aparente de amostras da composição 80/20.....60

TABELA 5.4-Comparação dos valores de densidade obtidos pelo método de Arquimedes e picnometria de hélio e porosidade aparente das amostras da composição 90/10.....62

TABELA 5.5- Valores de dureza obtidos em função da temperatura de tratamento térmico.....63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA **Página**

Figura 3.1.-Seqüência de transformações estruturais, em função da temperatura.....08

Figura 3.2- Estrutura molecular dos polissilanos.....08

Figura 3.3- Principais polímeros do sistema Si-C-M-N, M=metal.....09

Figura 3.4 - Representação esquemática do processo AFCOP.....12

Figura 3.5- (a) grupos T ligados a átomo de carbono central e (b) silício do grupo D, ligado a seis grupos T 15

Figura 3.6.-Seqüência das transformações da alumina, em função da temperatura de tratamento térmico.....18

Figura 3.7- Plano basal de empacotamento de átomos de Al e O; à direita, arranjos de coordenação de ânions (a) e cátions (b).....19

Figura 4.1- Representação do aparato utilizado para homogeneização e desaglomeração das matérias primas (alumina e polímero).....23

Figura 4.2- Esquema representando a maneira como foram secionados os compactos para retirada das amostras para os tratamentos térmicos pós-pirólise..... 24

Figura 4.2- Fluxograma da seqüência de etapas na confecção das amostras, até pirólise.....25

Figura 5.1- Micrografias dos pós de alumina (a), polissilsesquioxano (b), e das composições 80/20 (c) e 90/10 (d).....30

Figura 5.2- Curvas de retração (a) e respectivas derivadas (b) das amostras das composições 80/20 e 90/10 sem adição de catalisador. 31

Figura 5.3- Difratogramas das amostras da composição 80/20 tratadas a 900, 1100, 1300 e 1500°C.....32

Figura 5.4- Difratogramas das amostras da composição 90/10 tratadas a 900, 1100, 1300 e 1500°C.....33

Figura 5.5- Micrografia de superfície polida da amostra 80/20-9cat e análises de EDS das regiões indicadas.....34

Figura 5.6- Micrografia da amostra 80/20-11cat e análise de EDS.....35

Figura 5.7- Micrografia da amostra 80/20-13cat e regiões analisadas por EDS.....36

Figura 5.8- Micrografia da amostra 80/20-15cat e caracterização por EDS de três regiões.....37

Figura 5.9-Micrografia da amostra 90/10-9cat, sendo mostrados
o aspecto geral e análises de EDS de região em detalhe.....38

Figura 5.10- Micrografia da amostra 90/10-11cat, apresentando
aspecto geral e análises de EDS de região em detalhe.....39

Figura 5.11-Micrografia da amostra 90/10-13cat e análise de EDS
das regiões assinaladas.....40

Figura 5.12- Microestrutura da amostra 90/10-15cat, mostrando
aspecto geral e região em detalhe, analisadas por EDS.....41

Figura 5.13-Gráficos das densidades das amostras 80/20 e 90/10
nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.....43

Figura 5.14- Curva de perda de massa do polissilsesquioxano em função da
temperatura, com taxa de aquecimento de 5°C/min.,
atmosfera de N_2 ,e sua derivada.....45

Figura 5.15- Curvas de análise termogravimétrica, e respectivas derivadas,
das composições 80/20 (a) e 90/10 (b), ensaiadas sob taxa de aquecimento de
5°C/min. e atmosfera de N_2.....46

Figura 5.16- Curvas de retração (a) e derivada (b), da amostra 80/20,
nas condições: pirolisada e não pirolisada, ensaiadas a taxa de aquecimento de
5°C/min. e atmosfera de N_2.....48

Figura 5.17- Curvas de retração (a) e derivada (b), da amostra 90/10,
nas condições: pirolisada e não pirolisada 49

Figura 5.18- Curvas de retração (a) e derivadas (b) do estudo
comparativo entre as amostras 80/20 e 90/10 pirolisadas e alumina.....50

Figura 5.19- Difratogramas do polímero pirolisado e tratado
termicamente a 1300 e a 1500°C.....51

Figura 5.20- Difratograma das amostras da composição 80/20.....52

Figura 5.21- Difratograma das amostras da composição 90/10.....52

Figura 5.22- Espectros de infravermelho da composição 80/20, nas diferentes
temperaturas de tratamento térmico.....54

Figura 5.23- Espectros de infravermelho da composição 90/10, nas diferentes
temperaturas de tratamento térmico.....55

Figura 5.24- Micrografias de microscopia eletrônica de varredura,
de superfícies de fratura das amostras 80/20-9 (a); 80/20-11 (b);
80/20-13 (c); 80/20-15(d) e imagens de superfície polida das amostras
80/20-9 (e); 80/20-11(f); 80/20-13 (g) e 80/20-15 (h).....57

Figura 5.25-Micrografias de microscopia eletrônica de varredura, de
superfícies de fratura das amostras 90/10-9 (a); 90/10-11 (b); 90/10-13
(c); 90/10-15 (d) e imagens de superfície polidas das amostras
90/10-9 (e); 90/10-11 (f); 90/10-13 (g) e 90/10-15 (h).....59

Figura 5.26- Gráfico da variação da densidade e porosidade aparente,
em função da temperatura de tratamento e técnica de medida. 61

Figura 5.27- Gráfico da variação da densidade e porosidade aparente,
em função da temperatura de tratamento e técnica de medida.....62

Figura 5.28- Variação de dureza Vickers em função da temperatura
de tratamento térmico.....64

SUMÁRIO

Página

1.INTRODUÇÃO 01
2.OBJETIVOS 04
3.REVISÃO DE LITERATURA 05
3.1.Compósitos reforçados por fibras: Breve histórico.....05
3.2.Pirólise de polímeros precursores.....06
3.3.Poliorganossilanos.....08
3.4.Compósitos cerâmicos a partir de polímeros precursores.....10
3.5.Pirólise controlada de polímero e carga ativa (AFCOP).....11
3.6.Oxicarbeto de silício.....12
3.6.1.Estrutura do oxicarbeto de silício 14
3.7.Alumina 17
3.7.1.Processo Bayer 17
3.7.2.Estrutura da alfa alumina 19
3.7.3.Sinterização da alumina 20
4.MATERIAIS E MÉTODOS 22
..4.1.Materiais.....22
4.2.Procedimento para obtenção dos compósitos.....22
4.3.Pirólise e tratamentos térmicos.....24
4.4.Caracterização.....26
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO 29
5.1.Caracterização das matérias-primas 29

5.2.Amostras com utilizaçãocatalisador 30
5.2.1.Dilatometria.....30
5.2.2.Difração de raios X.....32
5.2.3.Caracterização microestrutural.....34
5.2.4.Densidade aparente.....42
5.3.Amostras sem adição de catalisador.....45
5.3.1.Análises térmicas.....45
5.3.2.Difração de raios X.....50
5.3.3.Espectroscopia de infravermelho.....53
5.3.4.Caracterização microestrutural.....55
5.3.5.Análise da densidade aparente.....60
5.3.6.Análise da dureza 63
6.CONCLUSÕES 65
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 67

1- INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas grande progresso foi alcançado com relação à métodos de síntese e processamento de materiais cerâmicos. Tais avanços possibilitaram a obtenção de cerâmicas de alta pureza, homogeneidade química em sistemas multicomponentes, menores temperaturas de processamento, desenvolvimento de novas composições e facilidade de fabricação de produtos especiais, como fibras e filmes. Isto se deve, em grande parte, à introdução da abordagem científica no que diz respeito ao controle de processos como também das técnicas de análise das matérias primas e dos produtos finais[1]. Esta evolução teve como resultado o desenvolvimento das chamadas *cerâmicas avançadas.* Esta denominação diferenciaria estes materiais das *cerâmicas tradicionais*, que são obtidas a partir matérias primas minerais sem beneficiamento, por exemplo - argilas naturais, conhecidas desde as antigas civilizações[2].

As cerâmicas ditas avançadas destinam-se principalmente a aplicações funcionais (elétricas, magnéticas, eletrônicas, químicas, etc.), e estruturais, como utilização em temperaturas elevadas[2]. Os processos de síntese, entre outros fatores, estão estreitamente relacionados à obtenção destas características nos produtos finais. O processo sol-gel, por exemplo, possibilita a obtenção de cerâmicas óxidas, como Al_2O_3 e SiO_2, a partir de alcoóxidos metálicos, que ao receber a adição de dopantes, proporcionam funcionalidades específicas às cerâmicas obtidas[2].

Além de cerâmicas óxidas, outro grupo de cerâmicas avançadas é constituído pelas cerâmicas covalentes. As ligações atômicas covalentes são predominantes nestes materiais, o que resulta em propriedades como: altas dureza, tenacidade, estabilidade à alta temperatura, inércia química e resistência ao choque térmico; como exemplo, podem ser citados: AlN; B_4C; BN; SiC e Si_3N_4[3;4]. Estes compostos não são encontrados na natureza; sua síntese, em geral, requer o emprego de altas temperaturas (como no caso da obtenção de SiC, pelo processo *Achesson*: 2400ºC)[4]. Na sinterização destes materiais é necessário o uso de temperaturas na faixa de 1700 à 2000ºC para que sejam densificados. No entanto,

temperaturas desta magnitude, muitas vezes ocasionam o crescimento exagerado de grãos, com prejuízo das propriedades mecânicas. Para que estes problemas sejam contornados, faz-se uso de: prensagem a quente (HP); prensagem isostática a quente (HIP) e utilização de aditivos de sinterização. O inconveniente da utilização de aditivos, é a formação de fases secundárias em contornos de grão, que podem ser prejudiciais às propriedades desejadas[5;6;7].

Pesquisas independentes, conduzidas por diferentes grupos de pesquisas, Yajima[8], Veerbeck[9] e colaboradores, durante os anos 1970, causaram um impacto transformador com relação à obtenção e processamento de cerâmicas não-óxidas. Estes pesquisadores demonstraram a possibilidade de obtenção de cerâmicas, à base de Si, a partir da decomposição térmica de polímeros; de maneira semelhante à produção de espumas, fibras e outros produtos de carbono, a partir de poliacrilonitrila[10]. Os polímeros, utilizados nos trabalhos acima citados, pertencem à classe dos poliorganossilanos. Estes, diferentemente dos polímeros orgânicos, possuem átomos de Si, constituindo sua cadeia principal[11].

Os principais poliorganossilanos utilizados como precursores cerâmicos são: polissilanos; policarbossilanos; polissilazanos; polissiloxanos e polissilsesquioxanos[3]. Nos trabalhos de Yajima, foi utilizado o policarbossilano, que foi processado para obtenção de fibras poliméricas; estas, ao serem submetidas à termólise no estado sólido (pirólise), foram convertidas em fibras de SiC altamente resistentes[11]. As fibras obtidas por meio deste processo passaram a ser produzidas comercialmente, sob a denominação de *Nycallon*[10].

Desde então, uma grande variedade de poliorganossilanos, têm sido desenvolvidos possibilitando a obtenção de cerâmicas à base de Si, contendo Al, B e Ti, introduzidos a partir de polímeros[3].

Polímeros precursores cerâmicos podem ser empregados em diversos processos de obtenção de corpos cerâmicos. Peças monolíticas de SiC podem ser produzidas a partir de pós cerâmicos obtidos da pirólise de polímeros precursores. Estes também se mostram viáveis como elementos auxiliares de sinterização[12;13].

A pirólise de polímeros também se mostra uma alternativa promissora de obtenção de materiais compósitos. A técnica de infiltração de pré-formas, como

fibras ou tecidos de fibras, por soluções contendo polímero precursor e pós cerâmicos, seguida de pirólise, permite a obtenção de produtos constituídos por materiais compósitos, com as dimensões do produto final[14].

O processo de *pirólise controlada de polímeros e carga ativa* (*AFCOP*) permite a formação de compósitos contendo carbetos e nitretos, dispersos em matriz cerâmica, por meio da adição de cargas de elementos, ou compostos intermetálicos, que durante a pirólise reagem com produtos da decomposição polimérica, e/ou atmosfera de tratamento térmico[15]. As vantagens desta técnica são: precisão dimensional e possibilidade de projetar propriedades específicas[15].

No presente trabalho, buscou-se o desenvolvimento de um material compósito, que pudesse ser sinterizado em temperaturas mais baixas que as dos processos convencionais. Para tanto, foi utilizada pirólise de mistura de α-alumina e polímero precursor cerâmico, polissilsesquioxano. Foram estudadas duas composições, que após pirólise, foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. A evolução estrutural do compósito, durante os tratamentos térmicos, foi analisada por microscopia eletrônica, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho; complementadas por análises termogravimétricas e de dilatometria. Foram também avaliadas, dureza e densidade.

2- OBJETIVO

O objetivo deste projeto foi o desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos à base de alumina, com diferentes propriedades, por meio da adição de polímero precursor cerâmico e utilização de menores temperaturas de processamento. Estudo do processamento envolvendo: conformação por prensagem à quente; pirólise controlada do polímero, adicionado em proporções mássicas de 10 e 20% e tratamentos térmicos posteriores.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são abordados os seguintes assuntos:

- materiais compósitos;
- síntese, sinterização e estrutura da alumina;
- métodos de síntese e estrutura do oxicarbeto de silício.

3.1-Compósitos reforçados por fibras: Breve histórico.

Compósitos podem ser definidos como materiais formados por uma ou mais fases, física e/ou quimicamente distintas[16]. Relatos antigos fazem referência ao emprego de materiais fibrosos, como reforço, na confecção de tijolos de barro. Os versos da Ilíada de Homero, também descrevem um exemplo de compósito laminado, do qual era feito o escudo de Ulísses[17].

No entanto, o grande impulso no desenvolvimento de materiais compósitos só se deu na primeira metade do século XX, com o aparecimento das fibras sintéticas. A fibra de vidro, descoberta casualmente nos anos 1930, foi a primeira a ser produzida comercialmente. À época, a demanda da indústria aeronáutica, por materiais leves e resistentes, levou ao emprego de resinas reforçadas por fibras de vidro na fabricação de componentes de aeronaves. Ainda nos dias atuais, a fibra de vidro é empregada na fabricação de barcos e carroceria de automóveis, entre outras aplicações[18].

A corrida espacial, nos anos 1960, deu lugar à busca de novos materiais com características de resistência e leveza, mas que adicionalmente, pudessem suportar elevadas temperaturas, requisito para os componentes de revestimento de espaçonaves. Neste período foram desenvolvidas as fibras de carbono e de boro. As fibras de carbono demonstraram maior viabilidade de processamento, e após recobrimento apropriado, ainda podem ser empregadas como reforço em matrizes metálicas. A expansão da utilização de fibras de carbono se deu principalmente em

função da evolução da indústria de materiais esportivos, sendo utilizadas na fabricação de raquetes de tênis, esquis, tacos de golfe, etc[18].

Em 1971, foi apresentada uma nova fibra, baseada num polímero da família do nylon: a aramida. Tal fibra, que recebeu a denominação comercial de *Kevlar,* possui valores de resistência à tração até cinco vezes superiores à do aço carbono comum; característica que a habilitou à aplicação como blindagem balística e na fabricação de componentes com característica de alta resistência ao impacto[18].

A melhora de desempenho estrutural em materiais cerâmicos por meio de adição de reforço teve que esperar pelo desenvolvimento de fibras que resistissem a altas temperaturas de sinterização sem se fundir ou decompor, como ocorreria com aquelas até então conhecidas. Este passo foi dado, em meados dos anos 1970, quando foram desenvolvidas as fibras cerâmicas de alumina, pela empresa Du Pont, e de carbeto de silício, obtidas a partir da pirólise de um polímero precursor, em pesquisa conduzida por Yajima e colaboradores[18;19;20].

3.2-Pirólise de polímeros precursores

A possibilidade de síntese de cerâmicas a partir de precursores que já possuíssem em sua constituição molecular as unidades básicas da estrutura dos materiais a serem obtidos, já fora demonstrada na década de 1960, quando Popper e colaboradores conseguiram sintetizar nitreto de silício a partir de pirólise de polissilazanos, e em meados dos anos 1970, Winter e Verbeek, da Bayer, utilizando o mesmo polímero, obtiveram carbonitreto de silício[20;21].

A pirólise de polímeros é uma alternativa viável para obtenção de cerâmicas à base de Si, pelos seguintes aspectos[21]:

a) permite homogeneidade dos precursores em nível molecular;
b) temperatura de processamento baixa, em comparação aos processos convencionais;
c) utilização de técnicas de conformação aplicadas a polímeros, permitindo obtenção de peças de formato complexo;
d) possibilidade de síntese de novos compostos;

e) obtenção de materiais cerâmicos sob diversas formas (fibras, recobrimentos, compósitos,etc.);
f) retenção de estrutura amorfa até temperaturas acima de 1000°C.

A obtenção de cerâmicas, a partir da pirólise de polímeros precursores, pode ser compreendida por meio de um paralelo com a técnica com que se obtêm produtos de carbono, como: fibras; mantas; feltros; etc. O precursor polimérico, neste caso, é o poli-acrilonitrila. Este polímero tem sua cadeia constituída por monômeros, formados principalmente por átomos de carbono e hidrogênio. Quando submetido à pirólise, em temperaturas na faixa de 250-400°C, sob atmosfera inerte, os átomos de hidrogênio são removidos, deixando remanescente uma estrutura contendo somente átomos de carbono[19;21].

O processamento de materiais cerâmicos via precursores poliméricos envolve, em geral: síntese do polímero a partir de monômeros ou oligômeros; moldagem; reticulação (150-250ºC) e pirólise. A reticulação é uma etapa necessária à formação de ligações cruzadas entre as macromoléculas poliméricas, tornando o polímero mais estável, de modo a não se fundir durante a pirólise; também determina o rendimento cerâmico do precursor polimérico, que é definido como a razão entre a massa do resíduo cerâmico formado na pirólise e a massa inicial do precursor[22]. A pirólise é o processo em que se dá a transformação do material polimérico em cerâmica. A transição ocorre em etapas sucessivas, à medida que a temperatura é elevada. Na faixa de 250 à 400°C, são eliminados, por evaporação, compostos de baixa massa molar, constituídos por grupos funcionais orgânicos, ligados à cadeia polimérica principal. Entre 550 e 1600°C, tem lugar a conversão polímero-cerâmica, por meio de um complexo rearranjo estrutural, resultando em uma fase amorfa metaestável entre 500 e 800°C, e nucleação de nanocristais mais uma fase de carbono livre, entre 1300 e 1600°C[21;22]. Na FIG. 3.1 está esquematizada a seqüência de transformações estruturais.

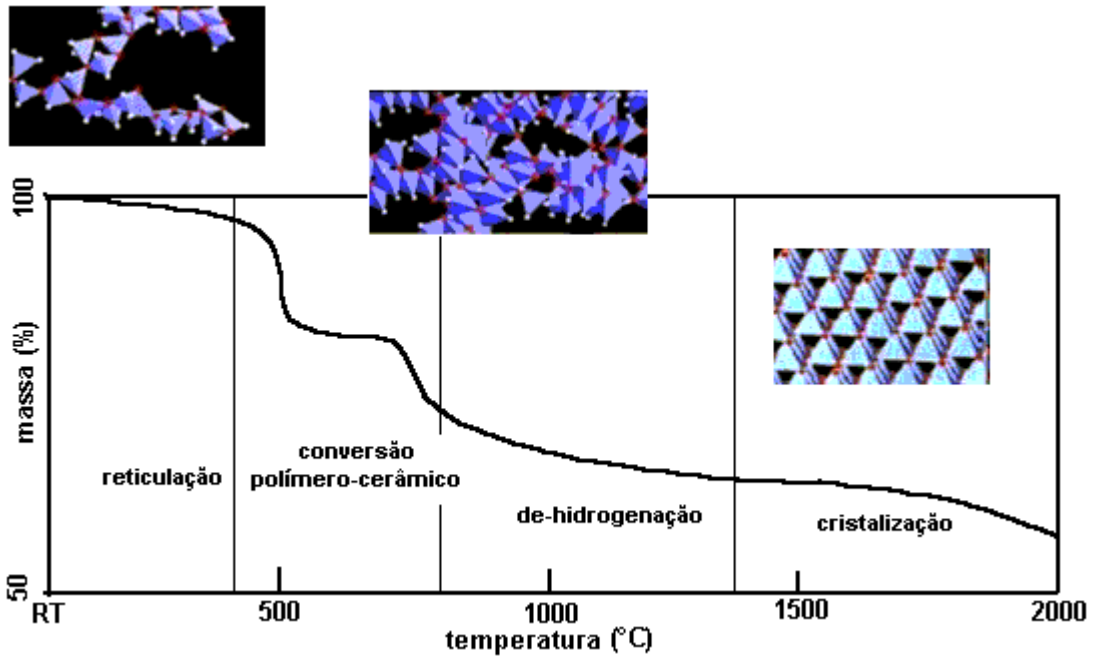


Figura 3.1.-Seqüência de transformações estruturais, em função da temperatura[23].

3.3-Poliorganossilanos

Os poliorganossilanos são polímeros empregados como precursores de cerâmicas não-oxidas, à base de Si, sendo constituídos por cadeias de átomos de silício. Este elemento, à semelhança do carbono, pode formar longas cadeias poliméricas; carbono e silício compartilham a característica de possibilidade de hibridação dos orbitais *s e p*; em função de pertencerem ao mesmo grupo periódico[24]. No esquema da FIG.3.2, está representada a estrutura molecular dos polissilanos, onde R e R', representam os grupos orgânicos ligados à cadeia principal, que podem ser: H; CH_3 (metil); C_6H_5 (fenil) e $CH{=}CH_2$ (vinil).

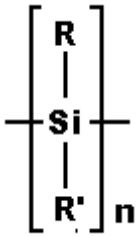


Figura 3.2- Estrutura molecular dos polissilanos[24].

A síntese de precursores, a partir de unidades monoméricas formadas por átomos de Si; C e N, resulta na obtenção de polímeros contendo hetero-átomos, que se alternam com o silício na constituição das cadeias poliméricas[25]. A presença destes hetero-átomos na cadeia polimérica, permite a obtenção de cerâmicas com diferentes composições.

Polímeros contendo hetero-átomos de metais de transição, como: B; P; Ti ou Al, possibilitam que sejam obtidos materiais nos sistemas cerâmicos quaternários (Si-C-M-N; M= B, Al, Ti, P), além de cerâmicas de sistemas binários (Si-C, Si-N) e ternário (Si-C-N)[22]. Na FIG.3.3 estão representados os principais polímeros precursores do sistema Si-C-M-N; M=metal.

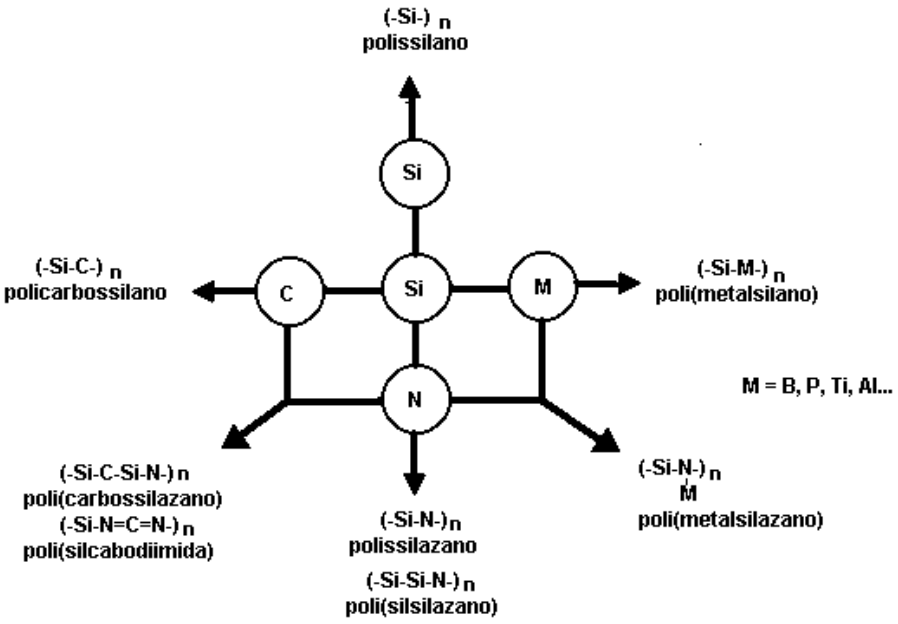


Figura 3.3- Principais polímeros do sistema Si-C-M-N, M=metal [22].

Ainda, dentro da categoria dos poliorganossilanos, os polissiloxanos, comercialmente conhecidos como siliconas, constituem outro importante grupo de polímeros empregados como precursores. Diferentemente dos precursores

anteriormente citados, este possui átomos de oxigênio, que se alternam com os de silício, na formação da cadeia principal do polímero[26].Sua formulação geral pode ser descrita: $(R_nSiO_{(4-n/2)})_m$, onde n=1-3 e m≥2. A pirólise dos polissiloxanos, em atmosfera inerte, resulta em um composto amorfo metaestável, do sistema Si-O-C: o oxicarbeto de silício[27]. A adição de diferentes óxidos, carbetos, ou pós metálicos, a estes polímeros, possibilita a obtenção de compósitos como: SiOC-SiC; SiOC-TiC; SiOCN-TiN e SiOCN-BN[28;29].

3.4- Compósitos cerâmicos a partir de polímeros precursores

Compósitos cerâmicos são materiais promissores para aplicações em que se necessita de tenacidade, combinada à resistência mecânica e estabilidade em temperaturas elevadas. A possibilidade de controle de características microestruturais, de modo a se obter compósitos com propriedades específicas, como condutividade elétrica, por exemplo, constitui outra das vantagens proporcionadas por esta classe de materiais[30;31]

A rota convencional para a produção de compósitos consiste em se misturar mecanicamente, pós de diferentes composições, ou pós e componentes especiais, como wiskers e fibras, e posterior sinterização[32;33]. Pós de compósitos óxidos, como alumina-titânia, podem ser obtidos de forma direta, por meio do processo sol-gel. A rota utilizando precursores poliméricos constitui uma alternativa para obtenção de compósitos contendo silicetos, carbetos e nitretos, de elementos como: Al; Ti; V; Nb e W, a partir da mistura de pós destes metais e policarbossilanos e polissilazanos[34]. A síntese de compósitos de cerâmicas de sistemas binários como: SiC, Si_3N_4 e AlN, é onerosa se realizada por meio dos processos convencionais. A rota dos polímeros precursores permite a obtenção destes materiais, utilizando-se menores temperaturas de processamento; composição e estrutura podem também ser controlados, em função do polímero precursor utilizado e do controle dos parâmetros de pirólise (temperatura, atmosfera, etc.)[21].

3.5- Pirólise controlada de polímero e carga ativa (AFCOP)

O processo de pirólise de poliorganossilanos apresenta um aspecto prejudicial à sua utilização - a elevada retração (da ordem de até 80%) que ocorre durante a conversão polímero-cerâmica. Isto se dá em conseqüência do aumento de densidade, já que a cerâmica formada é três vezes mais densa que o material polimérico de partida, que apresenta valores de densidade em torno de 1g/cm^3. A excessiva retração ocasiona a formação de trincas e porosidade, o que dificulta a obtenção de peças monolíticas de grande volume[35]. O processo *AFCOP,* desenvolvido por Greil evita a retração excessiva, por meio da adição de cargas, que reagem com produtos sólidos e gasosos, como carbono livre e hidrocarbonetos (CH_4, C_2H_5, C_6H_6, etc.), provenientes da decomposição polimérica. A partir destas reações são formados compostos que resultam em expansão volumétrica, compensando a retração[29]. Neste processo é possível que se obtenha limites de tolerância dimensional inferiores a 0,1%, enquanto que nos processos convencionais, estes valores situam-se numa faixa mais ampla, entre 0,1 e 1%[35].

Normalmente são adicionadas cargas de elementos (Al, B, Si, Ti) e de intermetálicos ($CrSi_2$ e $MoSi_2$), que são formadoras de carbetos e nitretos. Cargas cerâmicas, como: AlN e B_4C, ao reagirem com polissiloxanos, por exemplo, possibilitam a formação de matrizes de SiAlON, mulita e borossilicato[35].

Outra possibilidade do processo *AFCOP* é a obtenção de compósitos cerâmicos com funcionalidades específicas, como condutividade elétrica, por exemplo. Neste caso, cargas adicionadas de óxidos metálicos (NiO_2, Mn_2O_3, CuO) sofrem redução, que resulta na dispersão de metais na matriz cerâmica[36]. Na FIG.3.4 está representada de forma esquemática, o processo *AFCOP.*

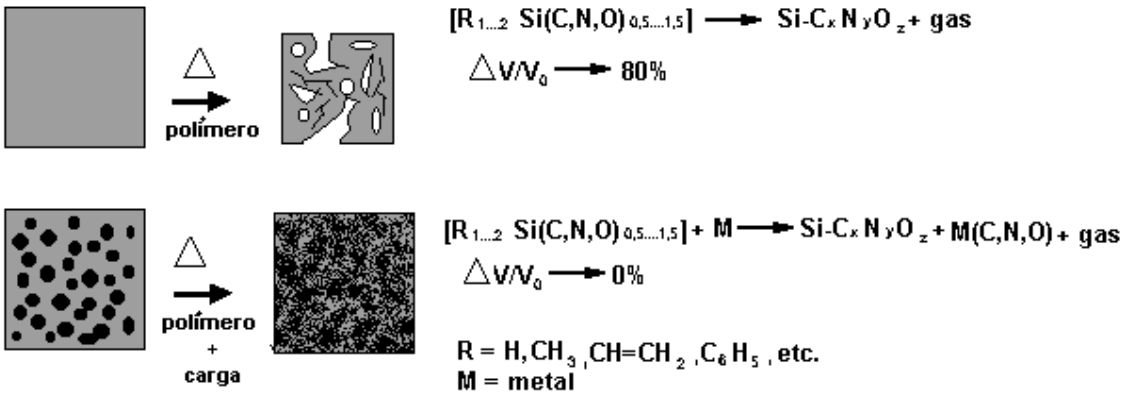


Figura 3.4 - Representação esquemática do processo AFCOP[29]

3.6- Oxicarbeto de silício

Tem sido muito estudada a substituição de íons de oxigênio, na constituição da estrutura de vidros. Em particular, a adição de átomos de carbono oferece a possibilidade de incorporação de ânions de quádrupla coordenação, resultando em estruturas com maior densidade de ligações entre os átomos componentes e proporcionando melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas[37].

As técnicas convencionais de obtenção de vidros por fusão dificultam a introdução do carbono; pois mesmo quando realizadas em atmosfera inerte, ocorrem reações de decomposição, com eliminação de gás carbônico[37].

Há um grande número de referências relativas à síntese de vidros contendo carbono (*black glasses*): Smith e Crandall conseguiram adicionar carbono à sílica, utilizando compactação a quente de sílica e Carbowax™.[38]; Elmer e Meissner, utilizaram a decomposição do furfuril-álcool, na obtenção de vidro Vycor™, com maior teor de carbono [39]; outros procedimentos incluem mistura de partículas de carbono, SiC e fumo de sílica, submetidos à fusão ou prensagem a quente, para que ocorra reação e densificação[37]. No entanto, este tipo de processamento possibilita somente a obtenção de misturas de vidro óxido e carbono amorfo[37]. O oxicarbeto de silício (SiOC) é um composto que, de fato, incorpora o carbono na constituição de sua estrutura, que pode ser definida como um arranjo aleatório de sítios tetra-

coordenados, de formulação geral: $SiC_xO_{(4-x)}$, onde $0 \leq x \leq 4$, e mais uma fase dispersa de carbono livre. São observadas ligações Si-O, Si-C; não ocorrendo ligações Si-Si ou C-O. Ligações C-C, só ocorrem na fase dispersa de carbono[39;40]. O SiOC apresenta propriedades térmicas, mecânicas e químicas superiores em comparação à sílica vítrea. Além disto, mantém estrutura amorfa até temperaturas acima de 1000ºC[41]. Na TAB.3.1 são comparadas algumas propriedades do SiOC, em relação à sílica vítrea.

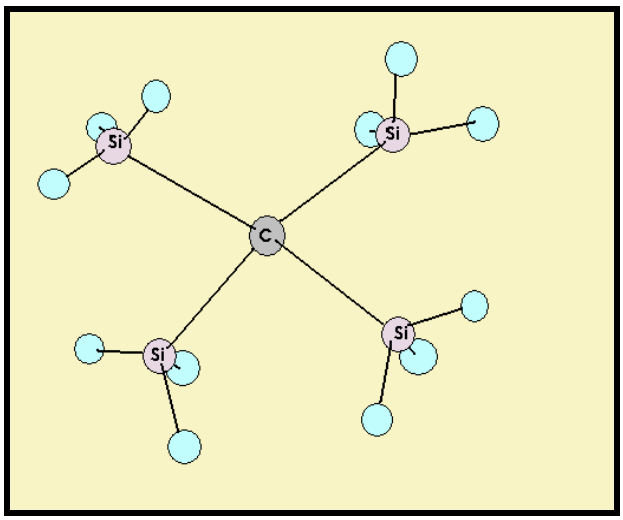
Tabela 3.1- Comparação de propriedades entre SiOC e sílica vítrea

propriedade	***SiOC***	***Sílica vítrea***
Densidade	**2,35 g/cm³**	**2,20 g/cm³**
Coef. expansão térmica	**$14(10)^{-6}$/K**	**$0,5(10)^{-6}$/K**
Tg	**1350ºC**	**1190ºC**
Dureza	**8,67 GPa**	**6,37 GPa**
Módulo de Young	**97,9 GPa**	**70 GPa**

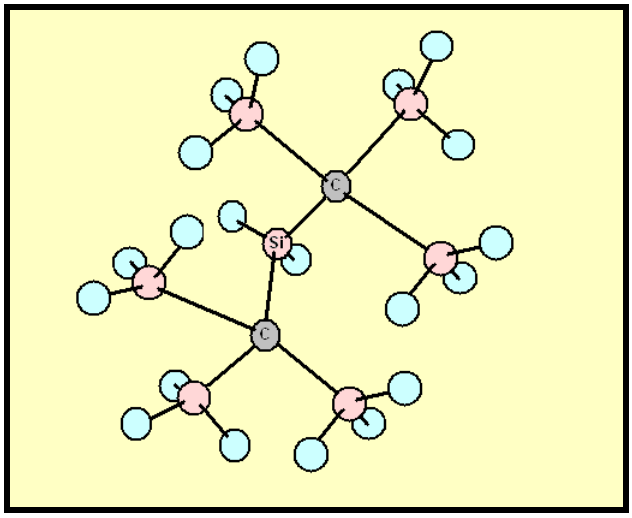
Uma rota relativamente nova e promissora na síntese de SiOC é a pirólise de polímeros. Os polissiloxanos comerciais, ou obtidos por hidrólise de alcoóxidos no processo sol-gel, são os precursores poliméricos para estes materiais. Com esta metodologia são requeridas temperaturas relativamente baixas para a conversão polímero/cerâmica, é possível o controle da composição química, e a quantidade de carbono adicionado ao vidro é função dos grupos funcionais orgânicos, ligados à cadeia polimérica[41]. Estes aspectos constituem as principais vantagens deste tipo de processamento.

3.6.1-Estrutura do oxicarbeto de silício

O SiOC é um composto amorfo, de estrutura constituída por tetraedros de átomos de silício e oxigênio, onde também ocorre a ligação átomos de silício a um ou dois átomos de carbono, que por sua vez formam ligações tetraédricas com outros átomos de silício [39]. Quatro tipos de unidades estruturais são consideradas, e recebem as designações: Q; T; D e C. As unidades Q consistem em ligações do silício a quatro átomos de oxigênio, e como todos átomos de oxigênio são ligados a dois de silício, esta configuração apresenta quatro átomos de silício, como segundos vizinhos. A configuração T tem o silício ligado a três átomos de oxigênio e a um de carbono. As configurações D e C têm, respectivamente, dois e quatro carbonos ligados ao silício. O grupo C, no entanto, não faz parte da química dos siloxanos e diz respeito ao tipo de ligações presentes no carbeto de silício[39]. Na FIG 3.5, estão representados quatro grupos T ligados a um átomo central de carbono (a), e um silício do grupo D, ligado a seis grupos T (b).



(a)



(b)

Figura 3.5- (a) grupos T ligados a átomo de carbono central e (b) silício do grupo D, ligado a seis grupos T[41]

Esta estrutura mista, entre a sílica e carbeto de silício, prevalece até temperaturas em torno de 800ºC, quando tem início a precipitação do carbono[42]. Na fase inicial de aparecimento da fase de carbono livre, são formados empilhamentos em camadas de anéis poliaromáticos (grafenos), saturados por átomos de hidrogênio, que recebem a denominação de unidades estruturais básicas (BSU-*basic structural units*).

Entre 1000 e 1250ºC, ocorre a eliminação do hidrogênio, na forma de gás, isto induz insaturações, fazendo com que ocorram ligações mútuas entre as BSU, formando longos empilhamentos distorcidos de grafeno. Com a continuidade da elevação de temperatura, essa associação entre grafenos continua até a formação de uma rede de longa distância de carbono poliaromático. A quantidade de carbono disponível determina a extensão destas cadeias[43].

O carbeto de silício é sempre a segunda fase a nuclear, na forma de cristais nanométricos. Estes cristais geralmente aparecem associados à fase de carbono livre, o que sugere que as BSU atuam como núcleos na formação de SiC. Na faixa de 1100 a 1600ºC, à medida que os cristais de SiC crescem, ocorre a separação das fases SiC e SiO_2, o que resulta no consumo da fase amorfa, e redução do teor de oxigênio pela evaporação de SiO e CO[42;43].

3.7- Alumina

A alumina está presente em uma grande variedade de produtos aplicados aos mais diversos usos na sociedade atual. Alguns produtos que de alguma forma envolvem a utilização de alumina, incluem: dentrifícios; plástico; papel; tintas; cerâmicas industriais; substratos eletrônicos; isolantes elétricos; anti-ácidos; refratários; retardadores de chama; vidros; catalisadores; abrasivos; compostos para polimento, absorventes, entre outros[44]. Apesar da larga aplicação, como material cerâmico, a alumina foi, a princípio, utilizada para obtenção de alumínio metálico. Em 1886, Charles Martin Hall, nos Estados Unidos e Paul Heroult, na França, depositaram patentes, de suas descobertas independentes, de um processo eletrolítico para obtenção de alumínio a partir da alumina[44]. Outro avanço significativo na produção de alumínio, foi proporcionado por Karl Josef Bayer, que desenvolveu um processo para extração de alumina, a partir da bauxita. Este processo passou a ser denominado Processo Bayer[44].

3.7.1- Processo Bayer

A matéria prima do processo Bayer é a bauxita, um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre. Em sua ocorrência natural, costuma ser constituído por óxidos hidratados de alumínio, ferro e óxido de titânio[45;46].

Na obtenção de alumina, a bauxita é primeiramente beneficiada, para então ser submetida à digestão a alta temperatura e em presença de hidróxido de sódio (NaOH). Durante a digestão os hidratos de alumina formam aluminato de sódio, conforme a reação:

$$Al_2O_3.3H_20 + 2\ NaOH \rightarrow 2\ NaAlO_2 + 4\ H_2O$$

As impurezas insolúveis são removidas por decantação e filtragem. Após resfriada, a solução recebe a adição de partículas de gipsita, introduzidas com o propósito de servir como agente nucleante de precipitação. Os precipitados formados são continuamente classificados, lavados para remoção do sódio e finalmente,

calcinados. Temperaturas de calcinação entre 1100 e 1200ºC, resultam em α-Al_2O_3[47].

O processo pode produzir hidratos de alumina de diferentes estruturas cristalinas, dependendo da quantidade de água incorporada ao reticulado. Gipsita e diáspora são hidratos minerais conhecidos desde fins do século XIX; bayerita e bohemita, foram pela primeira vez sintetizados nos anos 1920, e a nostrandita, em 1956. Na FIG.3.6 está esquematizada a seqüência de transformações dos hidratos, incluindo as fases transitórias, termodinamicamente instáveis: *chi, eta, kapa, theta e gama*, até o aparecimento da estrutura mais estável: a α-alumina.

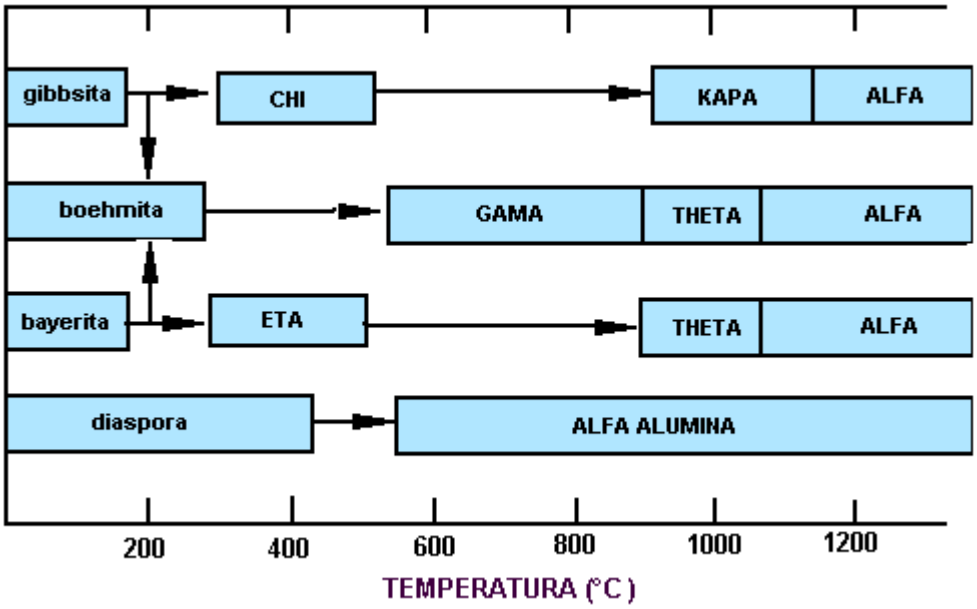


Figura 3.6.-Seqüência das transformações da alumina, em função da temperatura de tratamento térmico[47].

Apesar de ser utilizado há mais de cem anos, o processo Bayer ainda é o meio mais econômico de obtenção de alumina; no entanto, a quantidade relativamente alta de Na_2O, introduzida durante o processamento, impossibilita utilização das aluminas Bayer, em aplicações em que alta pureza é requerida.

3.7.2- Estrutura da α-alumina

A existência de sete fases cristalinas de alumina desidratada e calcinada foi relatada em trabalho conduzido por Gitzen[47]. No entanto, a maior parte das aplicações do óxido de alumínio limita-se à utilização de α-alumina, também conhecida como corundum, ou na sua forma monocristalina, safira[46]. Uma estrutura de corundum, próxima à real, foi pela primeira vez determinada por Bragg e Bragg, em 1915[46]. A estrutura precisa, romboédrica, foi determinada por Pauling e Hendrix, em 1925, com parâmetros de rede ainda não rigorosamente determinados. Estudos complementares foram conduzidos por Winchell, que propôs um procedimento numérico e um mapa de projeção estereográfica, para determinação dos principais planos e direções cristalográficas, a partir de padrões de reflexão de Lawe[48].

A estrutura da Al_2O_3 consiste em planos compactos de átomos de oxigênio, empilhados numa seqüência A-B-A-B, formando um arranjo hexagonal compacto de ânions. Os átomos de alumínio ficam posicionados em sítios octaédricos, nos interstícios entre átomos de oxigênio, formando planos catiônicos. Na FIG.3.7 é mostrado o empacotamento dos íons Al e O num plano basal, além das estruturas de número de coordenação quatro (a) e seis (b)[48]. Esta configuração resulta nos números de coordenação seis e quatro, para cátions e ânions, respectivamente; os raios iônicos para esta coordenação, são 0,053 nm para o Al^{+3}, 0,138 nm para o O^{-2}. Para que seja mantida a neutralidade de cargas, apenas dois terços dos interstícios octaédricos são preenchidos pelos cátions[46].

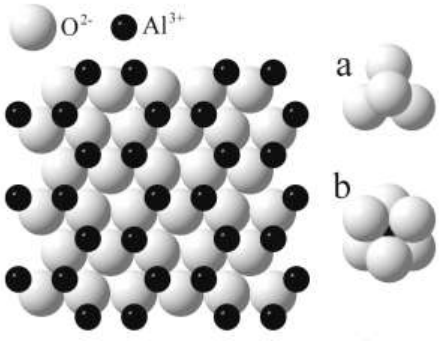


Figura 3.7- Plano basal de empacotamento de átomos de Al e O; à direita, arranjos de coordenação de ânions (a) e cátions (b)[48].

3.7.3- Sinterização da alumina

São reconhecidas três etapas na sinterização, denominadas: inicial; intermediária e final. A etapa inicial é caracterizada pelo crescimento da região do pescoço, formado entre as partículas adjacentes, e um aumento de densidade em torno de 10%. O início da etapa intermediária coincide com o crescimento de tamanho de grão. Durante este estágio, as partículas crescem até que sejam formados grãos; os poros passam a se situar em junções de três grãos, constituindo uma rede de poros entre estes. A etapa final tem início em torno de 5% de porosidade; é quando a rede de poros se torna descontínua e os poros remanescentes adquirem formato esférico, ficando confinados entre quatro grãos[49].

Para que seja obtida máxima densificação é necessário que a forma dos grãos seja homogênea, assim como o tamanho destes deve ser mantido numa faixa de distribuição estreita. Durante a sinterização, a presença de grãos não uniformes, faz com que os maiores cresçam as custas dos menores, ocasionando o crescimento exagerado de grãos. A granulometria grosseira, além de prejudicar a densificação, afeta de forma negativa, propriedades físicas e mecânicas, como resistência, dureza e condutividade elétrica[50].

O emprego de aditivos na sinterização da alumina tem demonstrado ser efetivo na prevenção de crescimento exagerado de grãos, além de possibilitar a obtenção de densidades próximas da teórica[50]. O aditivo mais comumente utilizado, no caso da alumina, é o MgO, em quantidades de ~300 ppm[51].

Outros aditivos, como NiO, ZnO, CoO e SnO_2, numa quantidade de 0,25% em massa, também demonstraram ser efetivos na obtenção da densidade próxima do valor da teórica. Tal resultado foi atribuído à volatilidade e baixa solubilidade destes óxidos na alumina[52].

Na etapa final de sinterização, à medida que a porosidade diminui e os poros se tornam isolados entre os grãos, há ocorrência de aprisionamento de gases nos poros. Conforme diminuem os poros, os gases no interior destes podem ser dissolvidos na fase sólida, ou caso não sejam, causam um aumento de pressão no interior dos poros, impedindo a densificação[53]. Estudos demonstraram que a alumina contendo 0,25% em massa de MgO, alcançam a densidade teórica, quando

são empregadas atmosferas de hidrogênio, oxigênio ou vácuo, enquanto o mesmo não se observa em atmosferas de hélio, argônio ou nitrogênio[54].

Outro recurso utilizado para a melhoria da densificação é a prensagem à quente. Entre as vantagens da técnica estão: a possibilidade de se alcançar alta densidade sem a necessidade do uso de aditivos; obtenção de microestrutura com grãos finos e temperaturas de processamento inferiores às das técnicas convencionais. A aplicação de pressão contribui com dois mecanismos adicionais de transporte de matéria: (1) fluxo plástico, nas regiões de contato entre partículas e (2) difusão induzida por tensão[55].

4- MATERIAIS E MÉTODOS

Foram confeccionadas, para o estudo, amostras com duas diferentes proporções de material polimérico e alumina (10 e 20% de polímero adicionado), conformadas por compactação à quente. A reticulação do polímero foi induzida termicamente, nas amostras, com e sem a utilização de agente catalisador. Os compactos obtidos foram pirolisados e retiradas amostras para tratamentos térmicos, em diferentes temperaturas. A caracterização envolveu: análise por microscopia eletrônica; difração de raios X; termogravimetria; dilatometria, espectroscopia de infravermelho e determinação de dureza.

4.1- Materiais

Na confecção das amostras dos compósitos estudados foram utilizados: alumina; polímero precursor cerâmico e agente catalisador; suas características são:

- α-Alumina (Al_2O_3): A16SG, Alcoa (E.U.A); grau de pureza 99,8%; densidade 3,98 g/cm^3.
- Poli(metilsilsesquioxano)- PMS: resina MK, Wacker Chemie (Alemanha); formulação geral $(CH_3SiO_{1,5})n$, n= 130-150; densidade 1,2 g/cm^3; temperatura de amolecimento de 42°C; reticulada por policondensação, em temperatura de ~200°C.
- Agente catalisador: acetil-acetonato de alumínio, Merck (Alemanha).

4.2- Procedimento para obtenção dos compósitos

A alumina utilizada foi primeiramente moída em moinho de bolas, por 12 horas, para eliminação de aglomerados, seguindo-se secagem em *spray-drier.*

Foram utilizadas duas composições para o estudo, com proporções mássicas de polímero de 10 e 20%, sendo o restante, alumina. Foram confeccionadas amostras das duas composições, com e sem adição de agente catalisador. Para obtenção das composições sem adição de catalisador, a alumina foi submetida à uma segunda etapa de moagem, por 12 horas.

Para obtenção de uma mistura homogênea dos componentes, o polímero foi inicialmente dissolvido em isopropanol, sob constante agitação mecânica. Mantendo-se a agitação, a alumina foi gradativamente adicionada à solução contendo o polímero. Nas amostras com catalisador, este foi adicionado subseqüentemente à alumina, na proporção de 2% relativamente a massa do polímero. A desaglomeração do material durante a mistura foi realizada com agitação mecânica, juntamente com ultrassom, por 15 min., como ilustrado na FIG. 4.1. Foi feita secagem em estufa, em temperatura na faixa de 40-50 ºC, por 12 horas. Do procedimento resultou um pó fracamente aglomerado, que foi moído em almofariz de ágata e peneirado em malha 100 Mesh (150 µm).

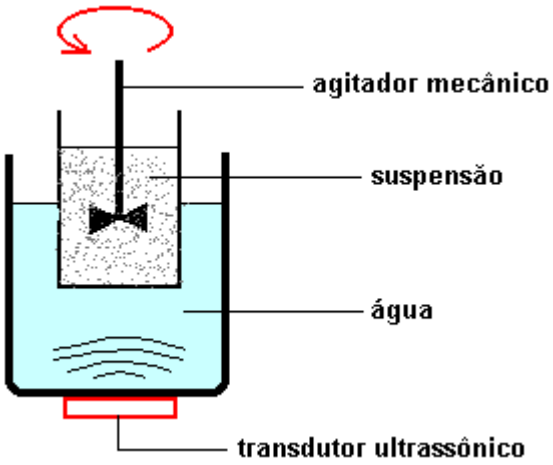


Figura 4.1- Diagrama esquemático do aparato utilizado para homogeneização e desaglomeração das matérias primas (alumina e polímero).

Os pós das duas composições, com e sem catalisador, foram conformados por compactação uniaxial a quente (prensa Marconi- MA 098/A), sob carga de 20 MPa e temperatura de 200 °C, durante uma hora. O aquecimento foi utilizado para que fosse induzida a reticulação do polímero precursor. Deste procedimento resultaram compactos cilíndricos, de diâmetro 25,4 mm e altura média de 20 mm.

4.3- Pirólise e tratamentos térmicos

Os compactos foram submetidos à pirólise, em temperatura de 900°C por uma hora, com taxa de aquecimento de 5° C/min., em atmosfera de N_2 (99,999%). Após pirólise, foram retiradas amostras dos compactos para tratamento nas temperaturas de 1100, 1300 e 1500°C, nas mesmas condições em que foi realizada a pirólise. No esquema da FIG.4.2 é mostrado como foram retiradas as amostras; as linhas tracejadas indicam onde foram feitos os cortes. Todos os tratamentos térmicos foram feitos em forno tubular (tubo de alumina), dotado de resistência de super-Kantal (modelo Lindberg-Blue).

No fluxograma da FIG.4.3 é mostrada a seqüência de etapas para obtenção dos materiais do estudo.

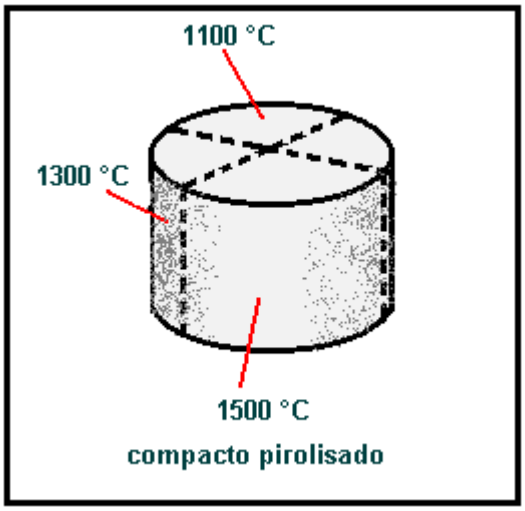


Figura 4.2- Esquema representando a maneira como foram secionados os compactos para retirada das amostras para os tratamentos térmicos pós-pirólise.

Foi adotada codificação para as amostras relacionando porcentagem dos componentes de partida e temperatura de tratamento térmico. As amostras com catalisador foram discriminadas pelo sufixo *"cat"*, na codificação. Na TAB. 4.1 está resumida a codificação das amostras estudadas.

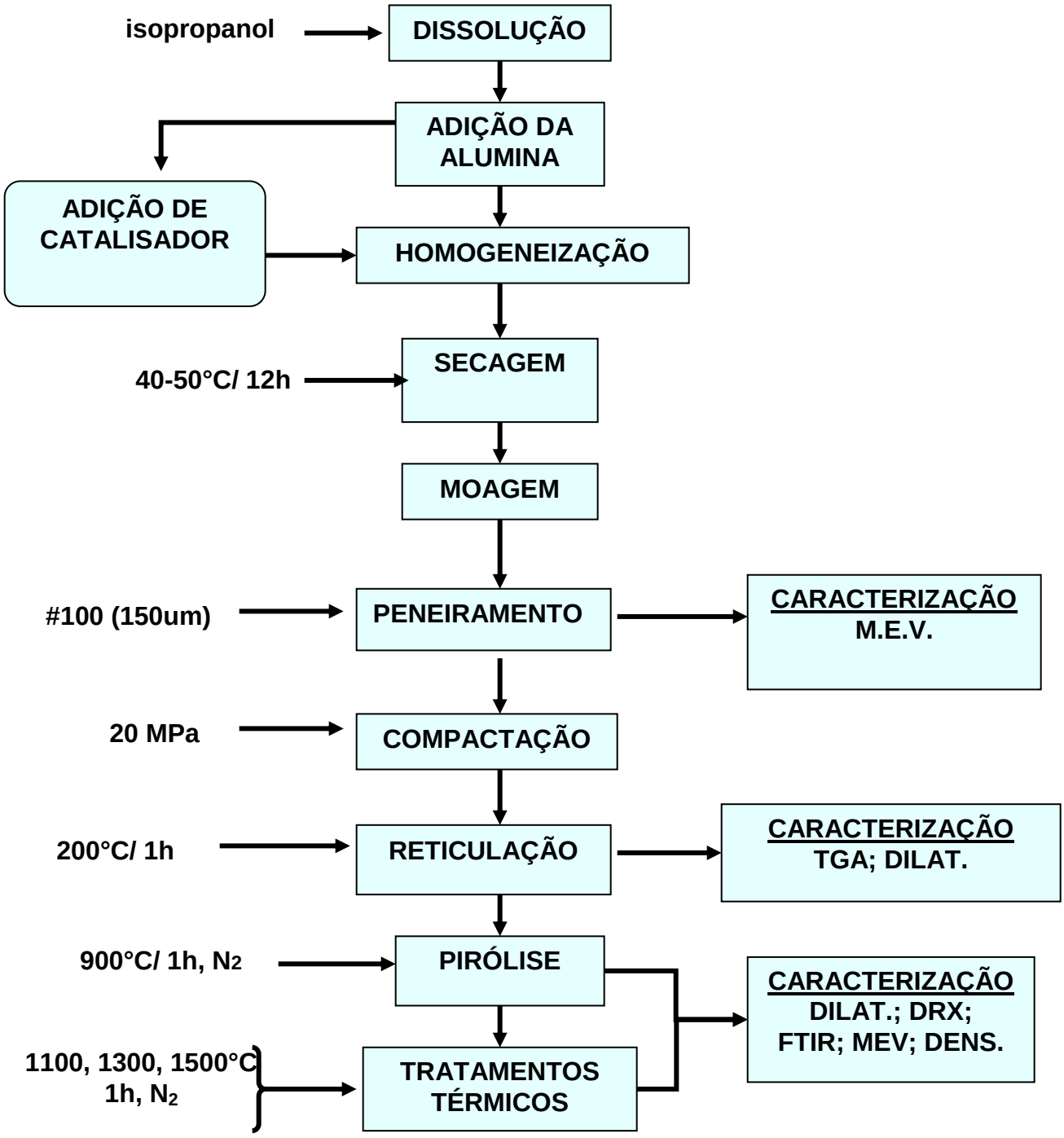


Figura 4.3- Fluxograma da seqüência de etapas para obtenção dos compósitos alumina - polímero precursor

Tabela 4.1- Codificação adotada das amostras, relacionando composição, temperatura de tratamento térmico e adição, ou não, de catalisador.

% alumina (massa)	*% polímero (massa)*	*Tratamento térmico (°C)*	*Códigos*	
			Sem catalisador	*Com catalisador*
80	20	900	80/20-9	80/20-9cat
80	20	1100	80/20-11	80/20-11cat
80	20	1300	80/20-13	80/20-13cat
80	20	1500	80/20-15	80/20-15cat
90	10	900	90/10-9	90/10-9cat
90	10	1100	90/10-11	90/10-11cat
90	10	1300	90/10-13	90/10-13cat
90	10	1500	90/10-15	90/10-15cat

4.4- Caracterização

Microscopia eletrônica

Foi empregado microscópio eletrônico de varredura (M.E.V.; Philips XL-30), dotado de espectrômetro de energia dispersiva (EDAX), na caracterização das matérias-primas e nas análises de amostras fraturadas e de superfícies polidas das amostras, após cada etapa de tratamento térmico. As amostras receberam recobrimento de ouro ou carbono para serem analisadas.

A morfologia dos pós dos materiais: alumina e polímero precursor foi analisada, antes e após mistura.

Análise térmica

A análise térmica envolveu: termogravimetria e dilatometria. Na análise termogravimétrica foi avaliada a perda de massa do precursor polimérico, e de amostras das composições estudadas, em função da temperatura. Os ensaios foram realizados utilizando termo-analisador Shimadzu TGA 50, na faixa de temperatura:

ambiente até 1300°C, nas condições: taxa de aquecimento de 10°C/ min.; atmosfera de nitrogênio, com vazão de 30ml/min.

Os ensaios de dilatometria foram realizados em amostras pirolisadas das duas composições, com e sem adição de catalisador. As amostras sem catalisador foram também ensaiadas na condição somente reticuladas. Foi utilizado dilatômetro Netzsch, modelo 402 E, e as condições de ensaio foram: taxa de aquecimento de 10°C/min.; patamar de meia hora a 1600°C; atmosfera dinâmica de nitrogênio. Os ensaios das amostras sem catalisador, nas condições - somente reticuladas, e reticuladas e pirolisadas, foram realizados em diferentes suportes no dilatômetro, o que permite a coleta de dados sobre retração em diferentes faixas de temperatura, isto é, de 100 a 1600°C, de 600 a 1600°C, respectivamente.

Determinação das fases cristalinas

As fases cristalinas formadas durante os tratamentos térmicos foram determinadas por difratometria de raios X. Foi utilizado difratômetro Rigaku, modelo Multiflex, e as condições de análise foram: radiação CuKα (λ = 0,1518nm); faixa de varredura de 10-80° e passo de 1/2°. Foram utilizadas amostras na forma de pó, das duas composições, tratadas a 900 (pirólise), 1100, 1300, 1500°C. Foram também analisados pós de SiOC, obtidos a partir de tratamento térmico do polímero precursor, a 1300 e 1500°C.

Análise das ligações Si-O e Si-C

Foi realizada análise por espectroscopia de infravermelho para determinação das temperaturas de transformação no material de estudo. Amostras das duas composições tratadas nas diferentes temperaturas (900 a 1500°C) foram analisadas na forma de pó, prensado em KBr. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Nicolet Nexus.

Determinação da dureza

A evolução da dureza (Vickers) das amostras em função da temperatura de tratamento térmico, foi analisada utilizando-se durômetro Buehler, modelo 5112, carga aplicada de 29,4N, durante 15 s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises das composições com e sem adição de agente catalisador, onde foram realizadas: dilatometria, difração de raios X, microscopia eletrônica e densidade aparente, pelo método de Arquimedes; foi também utilizada picnometria de hélio e avaliada a porosidade aparente, para as composições sem adição de catalisador. A caracterização do material sem catalisador foi complementada por espectroscopia de infravermelho e ensaios de dureza Vickers.

5.1- Caracterização das matérias- primas

A morfologia das partículas das materiais primas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura: alumina e polissilsesquioxano, em separado, e misturadas. Na mistura dos componentes, o polímero foi dissolvido em álcool isopropílico; alumina foi adicionada à solução, que foi, posteriormente, seca em estufa, conforme descrito no capítulo Materiais e Métodos.

Na FIG.5.1 são apresentadas micrografias dos pós de: alumina (a), na condição moída após secagem em *spray-drier*; polissilsesquioxano (b); das composições 80/20 (c) e 90/10 (d), sem adição de catalisasdor. São observadas em (a), partículas de alumina de formato entre esférico e alongado, enquanto o material polimérico (b) apresenta partículas angulares, com dimensões maiores que as de alumina. Nas micrografias (c) e (d), dos pós misturados, são observadas partículas em aglomerados de alumina, com o material polimérico, envolvendo as partículas.

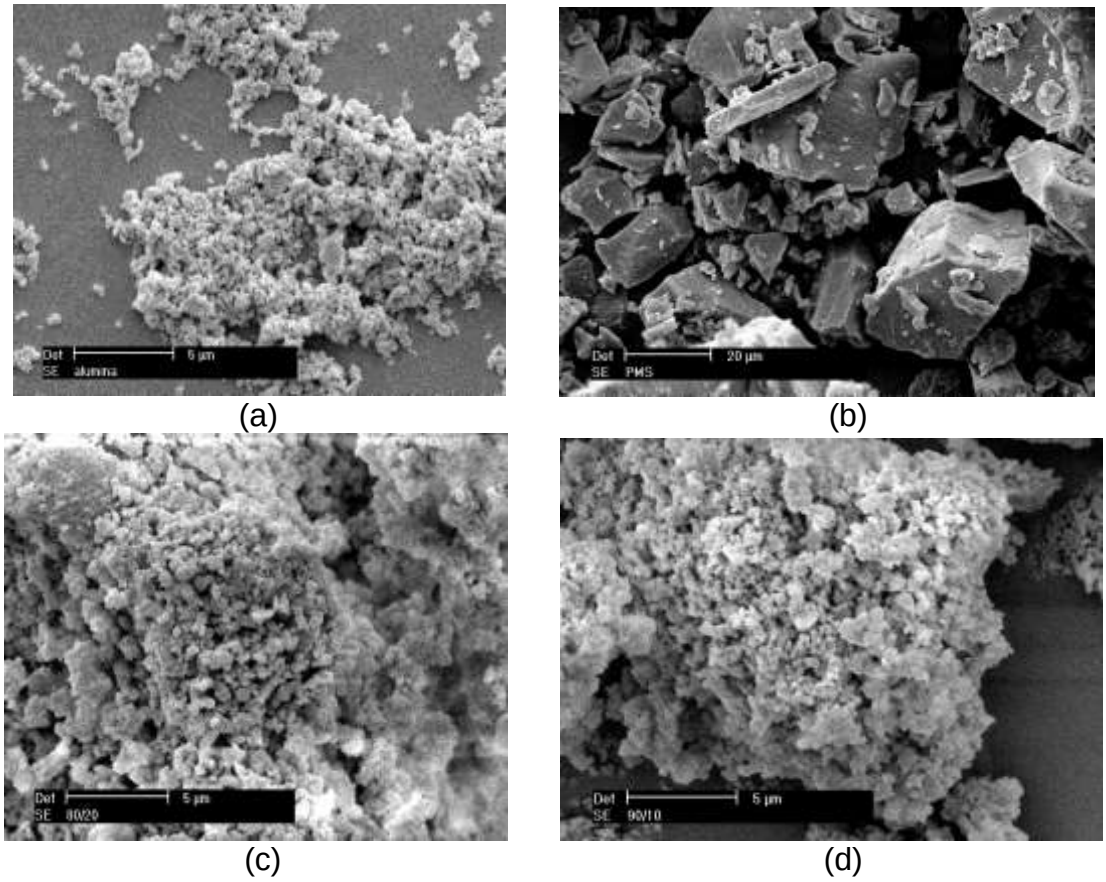


Figura 5.1- Micrografias dos pós de alumina moída após *spray-drying* (a), polissilsesquioxano (b), e das composições 80/20 (c) e 90/10 (d), após dissolução do polímero, mistura, secagem e moagem em almofariz.

5.2-Amostras com utilização de catalisador

Neste tópico são apresentados os resultados de dilatometria, difração de raios X, microscopia eletrônica e densidade aparente, pelo método de Arquimedes, das composições 80/20 e 90/10 com adição de catalisador.

5.2.1- Dilatometria

Na Fig. 5.2 são apresentados os gráficos dos ensaios de dilatometria, das amostras das duas composições. Em 5.2a são apresentadas as curvas de retração percentual, em função da temperatura. Nota-se que o início da retração na amostra de composição 80/20 ocorre em torno de 900°C, o que pode ser confirmado pelo pico

de mudança de taxa, observado na FIG.5.2b. Na faixa entre 1200 e 1300°C, a curva de mudança de taxa de retração apresenta um outro pico, que pode estar relacionado ao início de densificação como conseqüência de formação de fase viscosa, na região de transição vítrea do SiOC; observa-se também uma expansão em torno de 1500°C. A retração na amostra da composição 90/10 tem início na mesma faixa de temperatura em que se inicia a densificação da amostra 80/20, ou seja, entre 1200 e 1300°C. Possivelmente isto caracteriza densificação, em função do mesmo mecanismo que atua na composição 80/20 (densificação em presença de fase viscosa); nesta amostra (90-10) não se observa expansão.

Em torno de 1450°C, as curvas de retração das duas composições apresentam mudança de taxa, o que pode caracterizar fase final de sinterização. Na faixa em torno de 1500°C, a amostra 90/10 apresenta um pico de mudança de taxa, onde o provável mecanismo atuando na densificação seja a reação no estado sólido, comum à alumina.

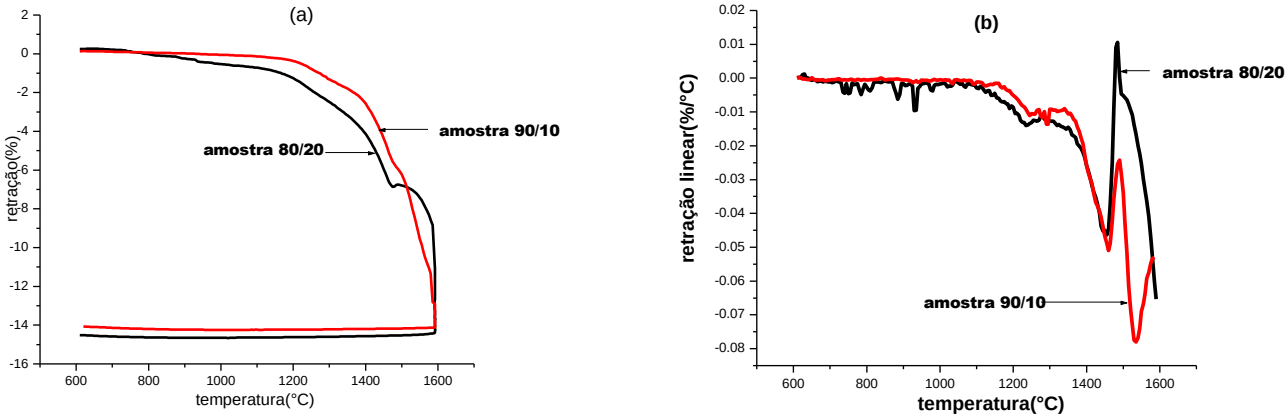


Figura 5.2- Curvas de retração (a) e respectivas derivadas (b) das amostras das composições 80/20 e 90/10 sem adição de catalisador.

5.2.2- Difração de raios X

São apresentados nas FIGs.5.3 e 5.4, respectivamente, os difratogramas das amostras das composições 80/20 e 90/10, tratadas nas temperaturas de 900 (pirólise), 1100, 1300 e 1500°C.

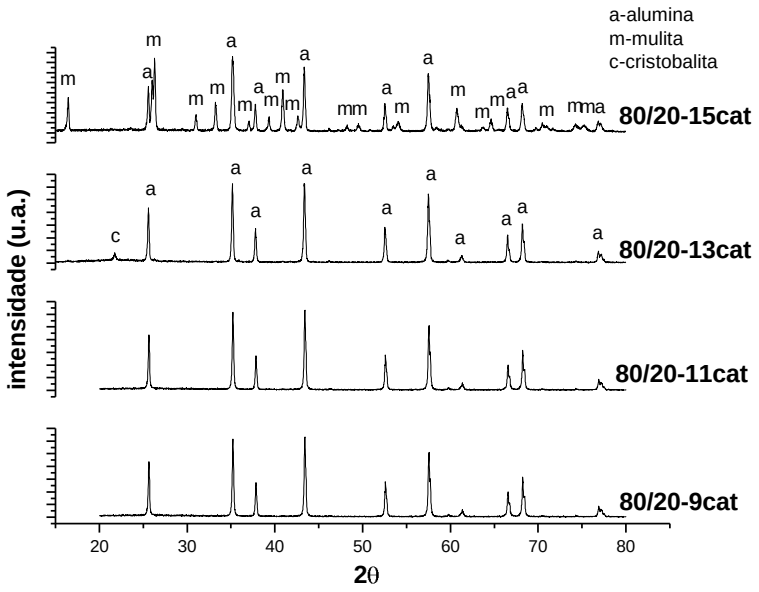


Figura 5.3- Difratogramas das amostras da composição 80/20 tratadas a 900, 1100, 1300 e 1500°C.

Os difratogramas das amostras tratadas a 900 e 1100°C apresentam como única fase cristalina, a alumina (JCPDS #10-173). O difratograma da amostra tratada a 1300°C, além da presença da alumina, se nota o aparecimento de cristobalita (JCPDS # 39-1425), possivelmente em conseqüência da separação das fases SiO_2 e SiC, formadas a partir da decomposição do SiOC. Não são observados picos relativos ao SiC, o que pode estar relacionado ao fato de que os nanocristais formados têm dimensões inferiores à capacidade de resolução do equipamento[56]. A amostra tratada a 1500°C apresenta como fases cristalinas, alumina e mulita (JCPDS # 01-074). O aparecimento de mulita se dá pela reação entre a sílica formada a 1300°C e a alumina. A mulita é a única fase binária estável do sistema Al_2O_3- SiO_2 existido em condições ambiente. Sua estrutura cristalina é composta por

cadeias de octaedros de AlO_6, orientados paralelamente ao eixo cristalográfico *c*. As correntes octaédricas são ligadas por tetraedros de AlO_4 e SiO_4. Sua composição estável é $3Al_2O_3.2SiO_2$, apesar de serem observadas composições mais ricas em alumina[57].

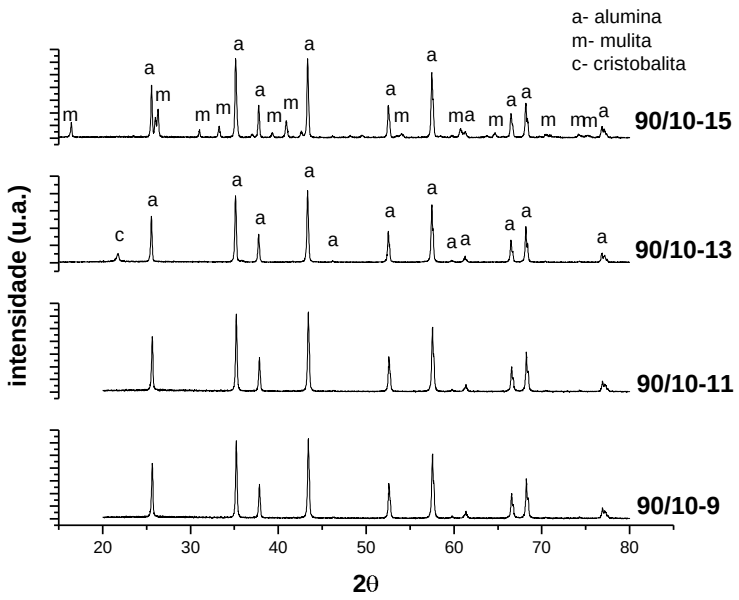


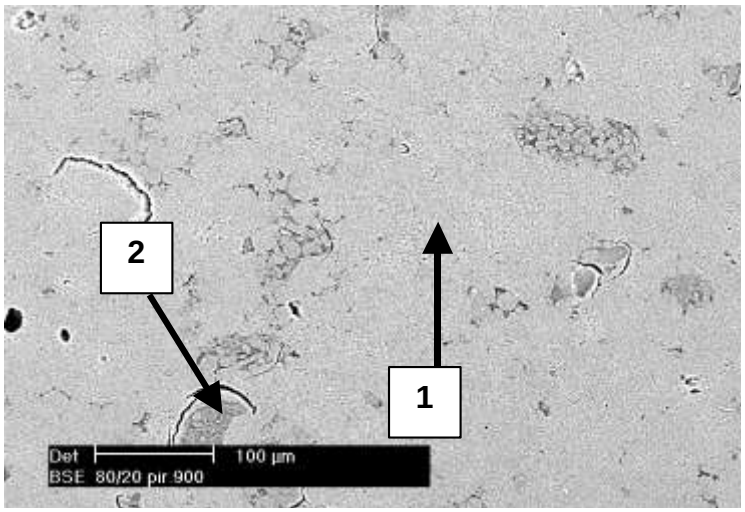
Figura 5.4- Difratogramas das amostras da composição 90/10 tratadas a 900, 1100, 1300 e 1500°C.

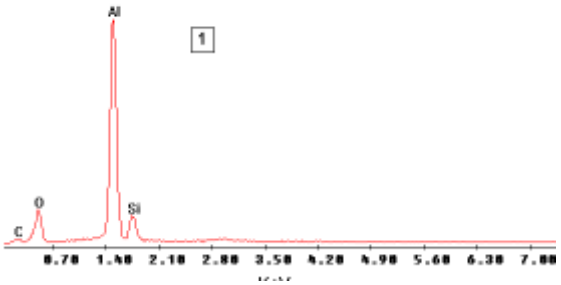
As amostras da composição 90/10 apresentam as mesmas fases presentes na composição 80/20, para as mesmas temperaturas de tratamento térmico. O diferencial está na quantidade relativa de mulita formada a 1500°C, que é menor para esta composição. A menor quantidade de material polimérico das amostras 90/10 e conseqüente menor quantidade de SiOC formado, é a provável causa desta ocorrência.

5.2.3- Caracterização microestrutural

Nesta seção são mostradas micrografias de microscopia eletrônica de varredura, de superfícies polidas, utilizando elétrons retroespalhados, das amostras

das composições 80/20 e 90/10, tratadas na faixa de 900 a 1500°C. A FIG. 5.5 mostra o aspecto geral da amostra 80/20-9 e as composições relativas das regiões analisadas.





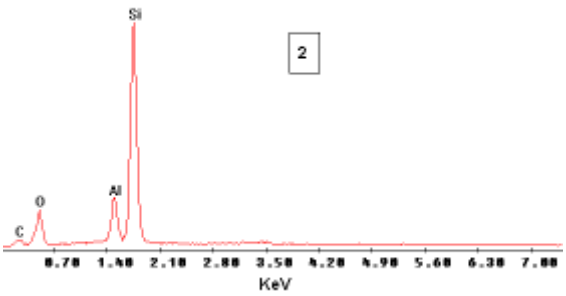


Figura 5.5- Micrografia de superfície polida da amostra 80/20-9cat e análises de EDS das regiões indicadas.

Das análises por EDS, observa-se diferentes proporções de Al e Si nas regiões destacadas. As regiões cinza escuro (1), onde há maior concentração de Si, provavelmente se referem ao oxicarbeto de silício, presente a esta temperatura. A outra região destacada (2) mostra a composição da matriz.

A FIG. 5.6 apresenta a amostra 80/20-11cat, sua microestrutura e as análises por EDS. As composições relativas das diferentes regiões não se alteram de forma significativa, nota-se, no entanto, o aumento da quantidade de fissuras entre a matriz e as regiões ricas em oxicarbeto. Estas fissuras devem estar relacionadas à retração diferenciada das regiões e à perda de massa, em função de transformações da fase do oxicarbeto.

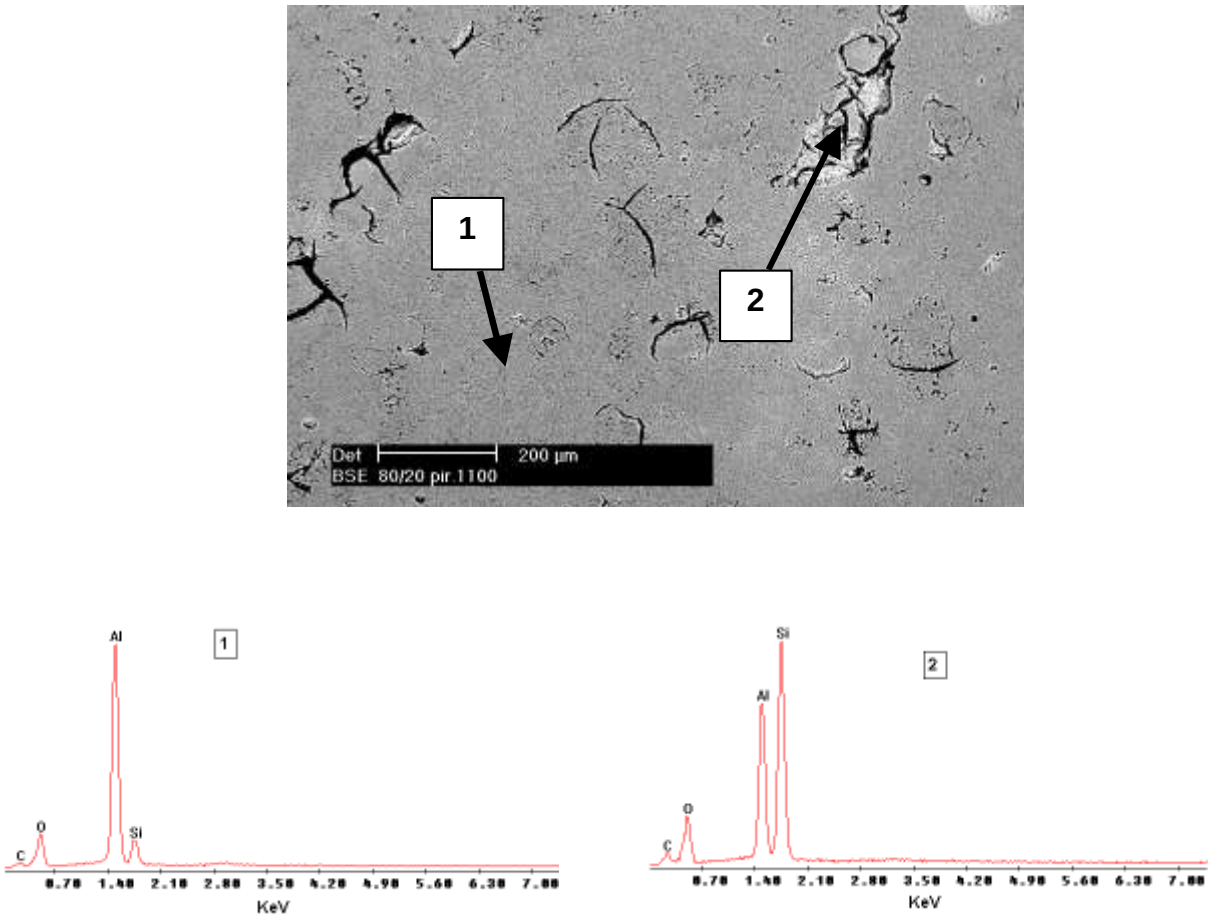
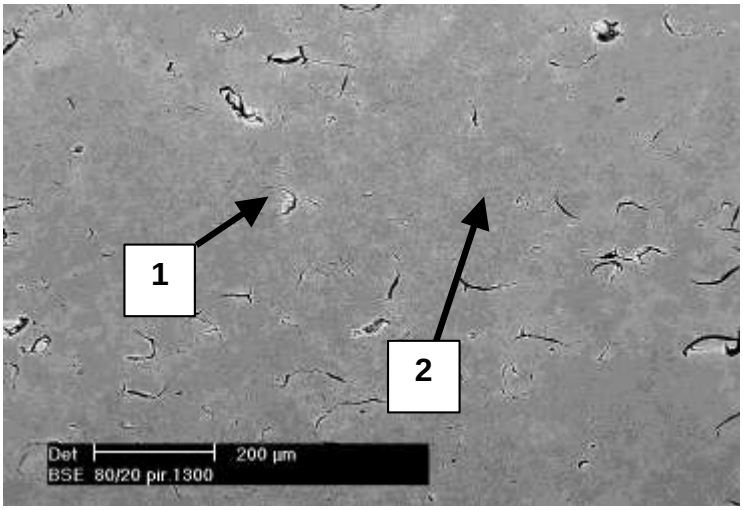


Figura 5.6- Micrografia da amostra 80/20-11cat e análise de EDS.

Na análise da amostra 80/20-13cat, FIG. 5.7, é possível observar a heterogeneidade de composição do material; as diversas regiões apresentam contrastes, decorrente de diferença de número atômico. Exemplos de espectros de EDS obtidos são apresentados, podendo-se observar ainda variação de composição, isto é, relação de intensidade dos picos referentes a Al e Si.



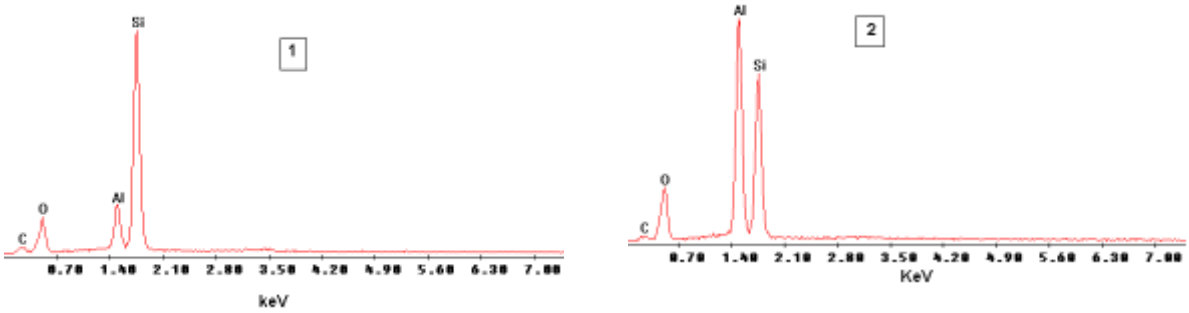
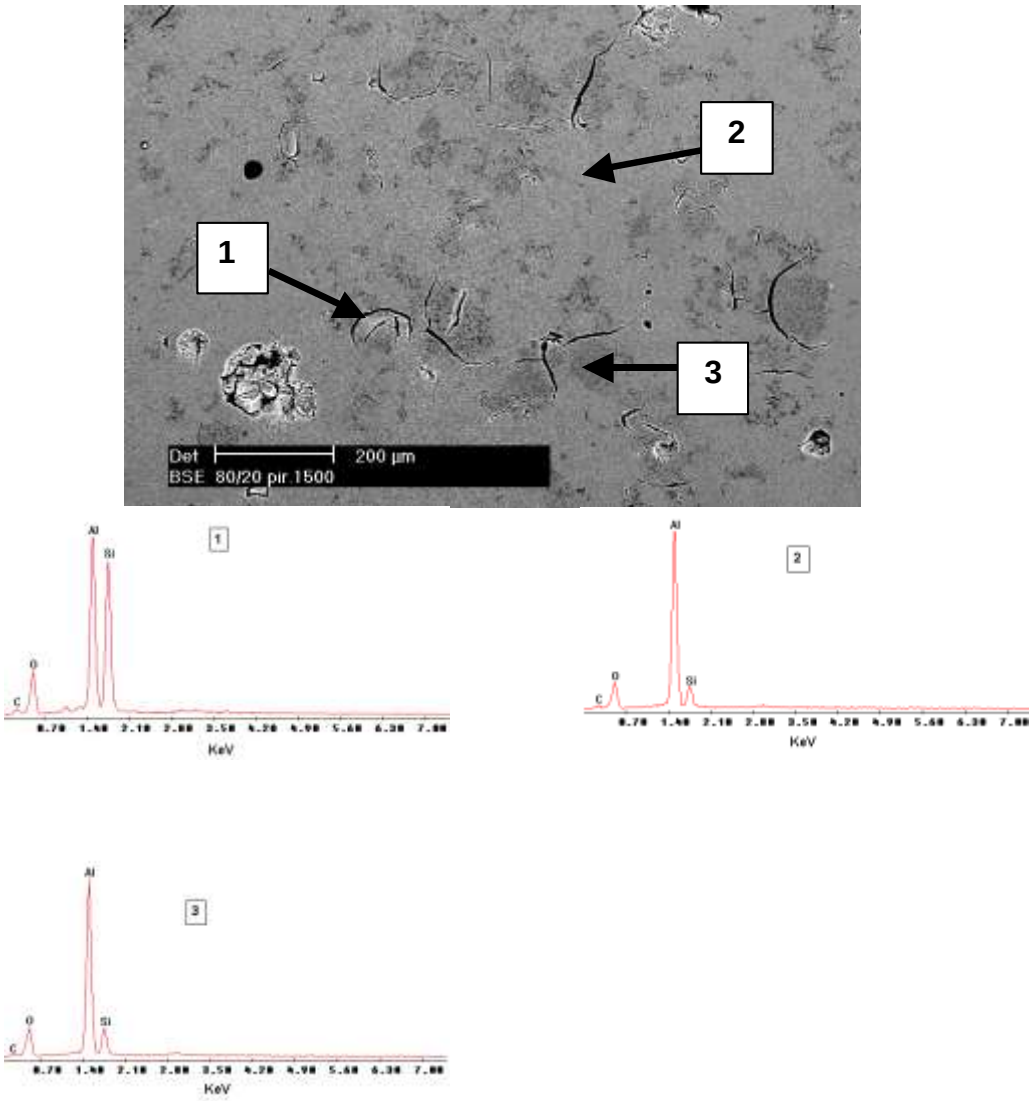


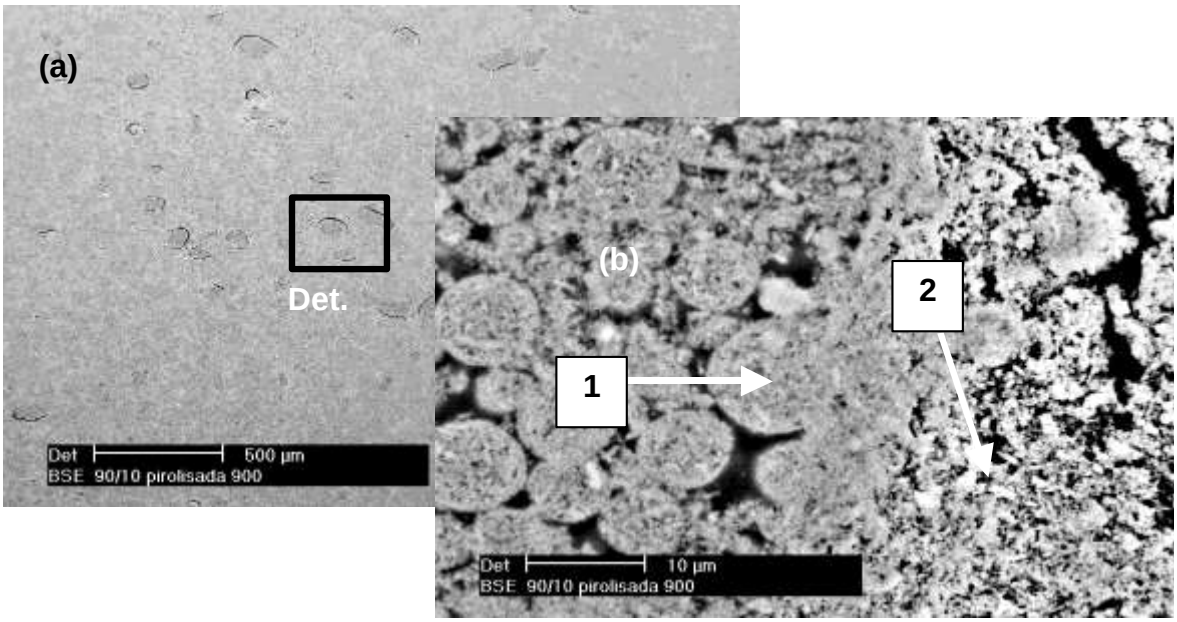
Figura 5.7- Micrografia da amostra 80/20-13cat e regiões analisadas por EDS

A microestrutura típica da amostra 80/20-15cat é apresentada na FIG. 5.8, assim como espectros de EDS de três regiões distintas, com diferentes razões dos elementos Al:Si.

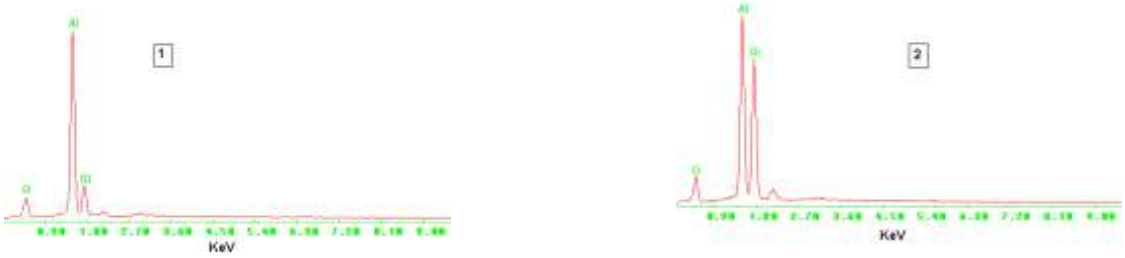


5.8- Micrografia da amostra 80/20-15cat e caracterização por EDS de três regiões

Na amostra 90/10-9cat observa-se microestrutura semelhante à da amostra com composição 80/20 em tratamento térmico nas mesmas condições, tem-se também, regiões ricas em alumina (1) e regiões de reação entre alumina e oxicarbeto de silício (2), micrografia com maior aumento.



Fgura 5.9-Micrografia da amostra 90/10-9cat, sendo mostrados o aspecto geral (a) e análises de EDS (b).



Duas micrografias da amostra 90/10-11cat (FIG.5.10) são apresentadas, sendo uma de aspecto geral e outra com maior aumento. A análise por EDS, mostra continuam existindo regiões com maior concentração de alumina (2), e outras com alta quantidade de silício, material proveniente da decomposição de SiOC.

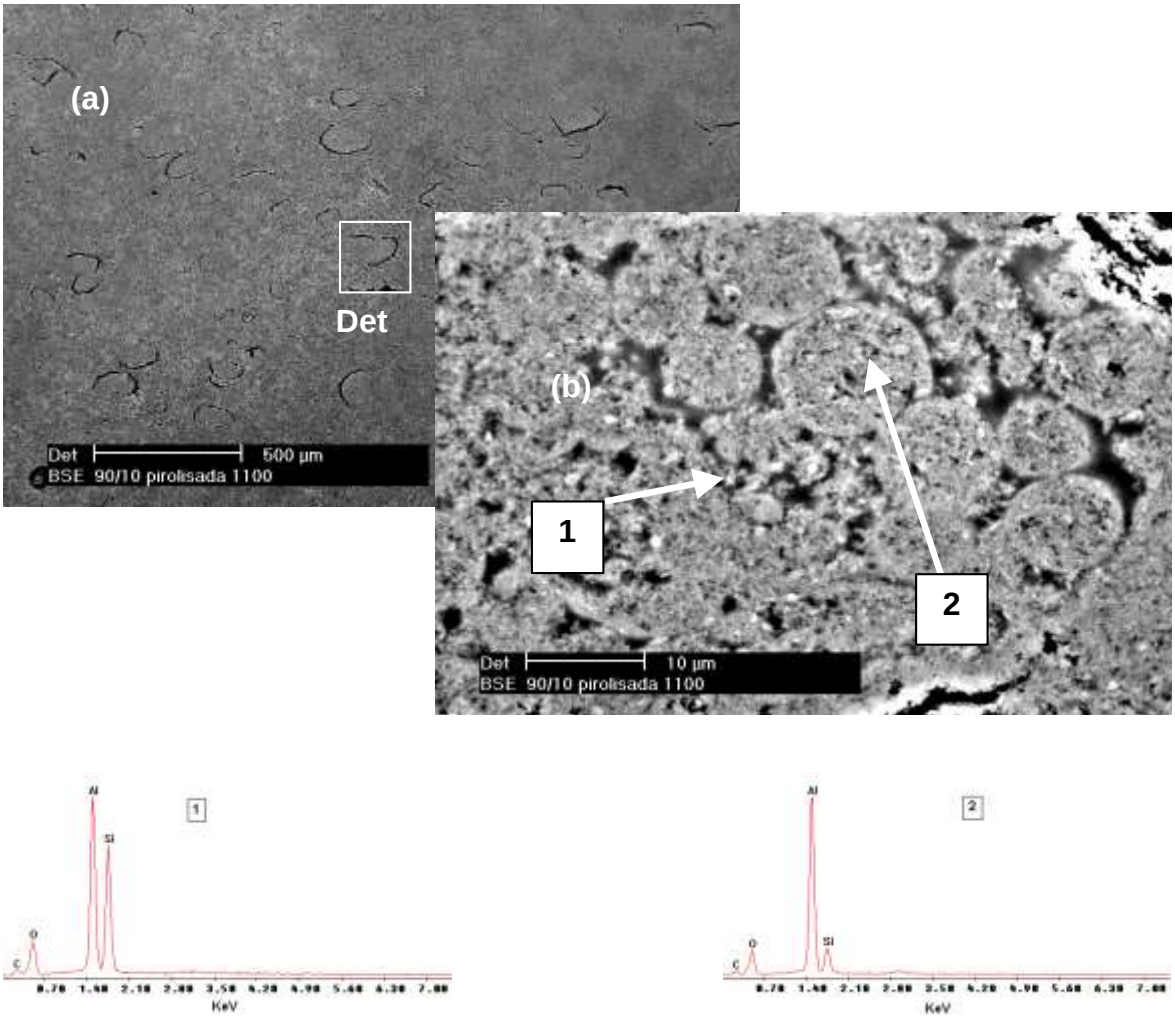
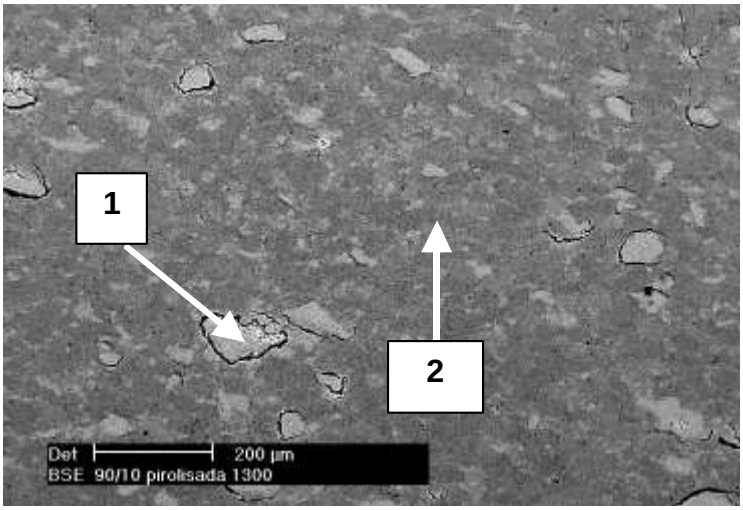
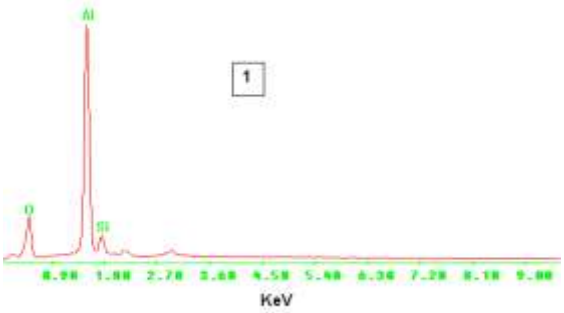


Figura 5.10- Micrografia da amostra 90/10-11cat, apresentando aspecto geral (a) e análises de EDS (b).

Observa-se nas micrografias da amostra 90/10-13cat, Fig.5.11, regiões onde há diferença de composição, evidenciadas pela imagem obtida a partir de elétrons retroespalhados. As análises de EDS confirmam as diferentes proporções Al/Si, das regiões com diferentes contrastes.





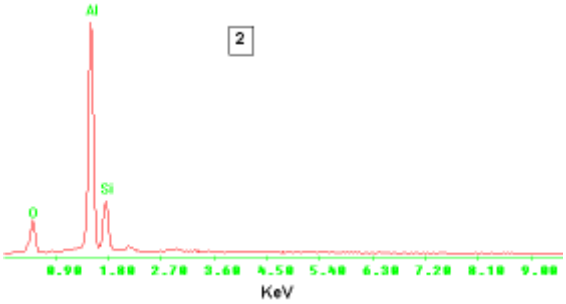


Figura 5.11- Micrografia da amostra 90/10-13cat e análises de EDS das regiões assinaladas.

A microestrutura da amostra 90/10-15 é mostrada na FIG. 5.12, tendo-se o aspecto geral, e região com maior aumento. Fica evidenciada, na micrografia com maior aumento, a presença de porosidade distribuída heterogeneamente. A análise de EDS mostra, novamente, regiões com diferentes proporções dos elementos químicos alumínio e silício.

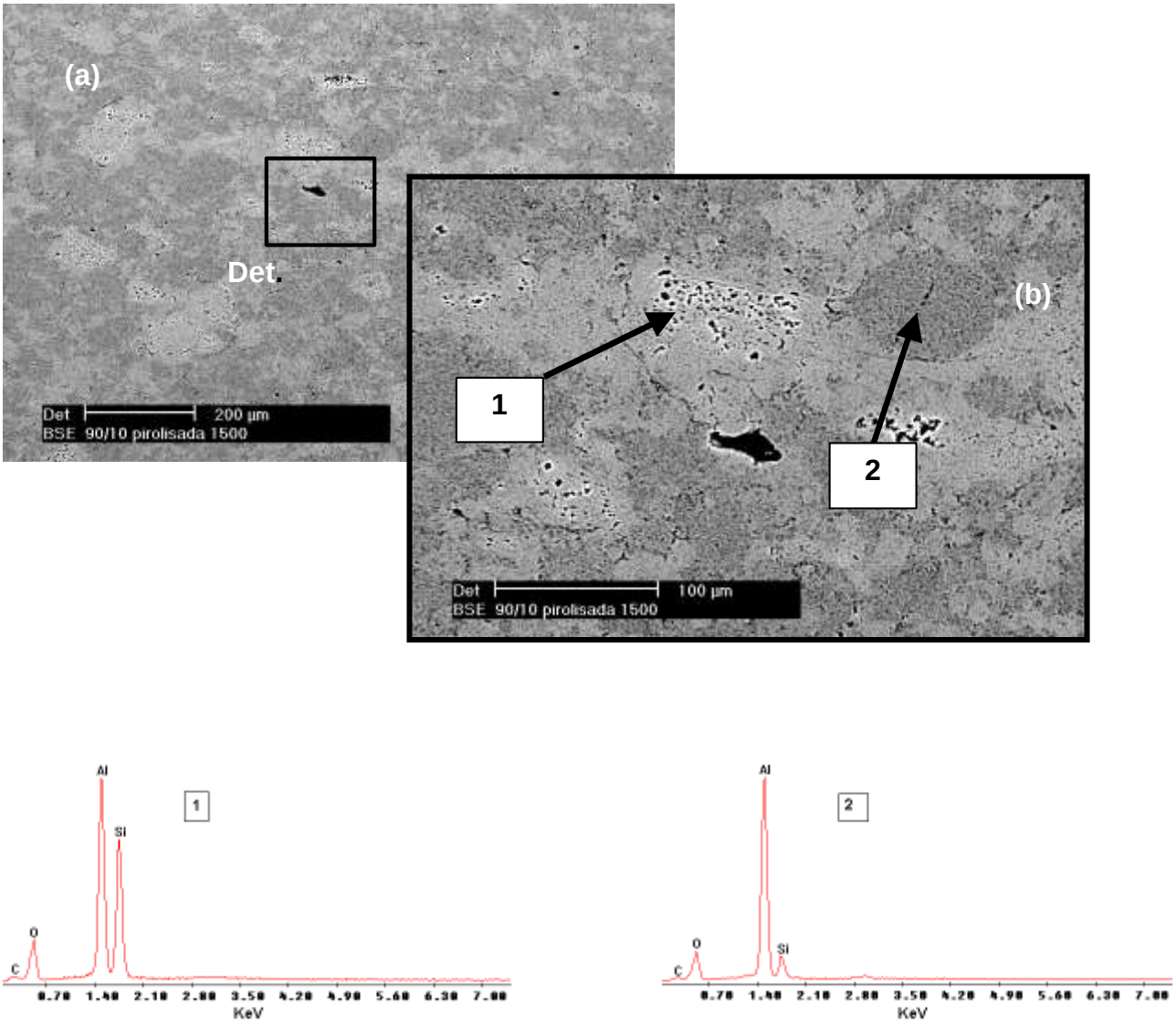


Figura 5.12- Microestrutura da amostra 90/10-15cat, mostrando aspecto geral (a) e região em detalhe analisada por EDS (b).

5.2.4- Densidade aparente

Nesta seção são apresentados: os resultados de densidade aparente das duas composições estudadas, tratadas a 900, 1100, 1300 e 1500°C, obtidas pelo método de Arquimedes e os resultados de perda de massa, nas diferentes temperaturas de tratamento. A TAB. 5.1 apresenta os valores de densidade das amostras, das duas composições estudadas, após serem submetidas a tratamentos

térmicos na faixa de 900 – 1500°C. Pelos gráficos, FIG. 5.13, pode-se observar a evolução da densidade, em função da temperatura de tratamento térmico. As perdas de massa sofridas pelas amostras durante os tratamentos térmicos, em diferentes faixas de temperatura, são mostradas na TAB.5.2.

Tabela 5.1- Valores das densidades das amostras das duas composições, tratadas entre 900-1500°C.

Amostras	Densidade (g/cm^3)
80/20-9	2,74 ± 0,02
80/20-11	2,60 ± 0,01
80/20-13	2,81 ± 0,01
80/20-15	2,78 ± 0,01
90/10-9	2,35 ± 0,01
90/10-11	2,36 ± 0,01
90/10-13	2,75 ± 0,02
90/10-15	3,15 ± 0,01

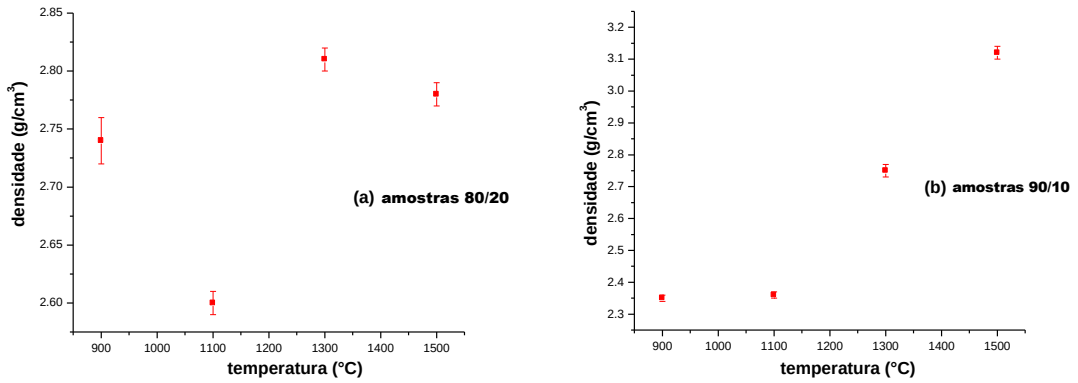


Figura 5.13-Gráficos de densidade das amostras 80/20 e 90/10, nas diferentes temperaturas de tratamento térmico

Tabela 5.2- Perda de massa das composições 80/20 e 90/10, em diferentes faixas de temperatura

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
80/20	t.a.* → 900	3,8
	900 →1100	5,3
	900 → 1300	5,9
	900 →1500	6,3
90/10	t.a*. → 900	2,5
	900 →1100	13,3
	900 → 1300	11,3
	900 →1500	13,1

*t.a.: temperatura ambiente

Com relação à densidade das amostras 80/20, nas temperaturas em que foram tratadas, observa-se um decréscimo dos valores a 1100°C, em comparação aos valores obtidos a 900°C. Isto possivelmente está relacionado à perda de massa observada na faixa de temperatura de 900-1100°C, TAB. 5.2. Esta perda de massa é decorrente da decomposição de SiOC, com a eliminação de espécies gasosas como

SiO, CO e CH_4[58]. Na mesma tabela, nota-se que a perda de massa na faixa de 1100-1300°C, é pequena; e a densidade apresenta valores mais elevados. Nesta faixa de temperatura, a derivada da curva de dilatometria apresenta um pico de máxima retração, em torno de 1200°C, que pode ser atribuída à formação de fase viscosa. Nessa faixa de temperatura tem início a decomposição do oxicarbeto de silício com formação das fases SiO_2 amorfa e nanocristais de SiC[58]. As amostras tratadas à 1500°C apresentam valores de densidade inferiores, em relação às tratadas à 1300°C, o que pode estar relacionado à expansão volumétrica sofrida pela amostra, em torno de 1490°C (FIG.5.2), provavelmente devido à formação de mulita, nesta faixa de temperatura, como observado por difração de raios X, FIG. 5.3.

As amostras de composições 90/10 tratadas a 900 e 1100°C não apresentam diferença nos valores de densidade e a perda de massa nessa faixa de temperatura é bastante elevada, o que pode estar relacionado à reticulação incompleta da fase polimérica, esta por estar em pequena quantidade e dispersa na matriz cerâmica, não forma uma cadeia polimérica estável. Amostras tratadas a 1300°C apresentam aumento significativo nos valores de densidade. A perda de massa total na faixa de 900-1300°C é menor, o que significa que ocorre algum ganho de massa durante o tratamento (1100°C- 1300°C). A derivada da curva de retração obtida por dilatometria (FIG. 5.2b) apresenta um pico de taxa máxima de retração a 1300°C; assim, o ganho de massa e a retração volumétrica podem justificar os maiores valores de densidade. A densidade atinge os valores máximos nas amostras tratadas a 1500°C, temperatura máxima utilizada neste trabalho.

5.3- Amostras sem adição de catalisador

Para a obtenção de compósitos com maior homogeneidade foram também confeccionadas amostras sem adição de agente catalisador, de modo que o polímero, ao ser submetido a temperaturas elevadas, apresentasse maior fluidez, permeando as partículas da matriz de alumina. As amostras das duas composições foram caracterizadas por: dilatometria, termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, microestrutura, densidade e dureza.

5.3.1-Análises térmicas

Neste item são apresentados os resultados de análises térmicas, tendo sido estudados: o comportamento de perda de massa do polissilsesquioxano, e das composições 80/20 e 90/10, com todas as amostras na condição de reticulada e foram realizadas medidas de dilatometria, de amostras pirolisadas a 900°C e não pirolisadas reticuladas, em função da temperatura. Uma amostras de alumina sem aditivos também foi analisada, por dilatometria, para servir de comparação com as amostras com adição de polímero.

Análise termogravimétrica

Na FIG.5.14 é apresentada a perda de massa do polissilsesquioxano reticulado em função da temperatura, e respectiva derivada da curva. Existem duas faixas de temperatura em que a perda de massa é mais intensa: uma entre 150 e 300°C, e outra entre 600 e 800°C. A primeira está relacionada à perda de voláteis provenientes de reticulação incompleta; a segunda está associada à liberação de CH_4 e H_2 resultantes da degradação do polímero e conseqüente mineralização, que resulta na formação do SiOC[56].

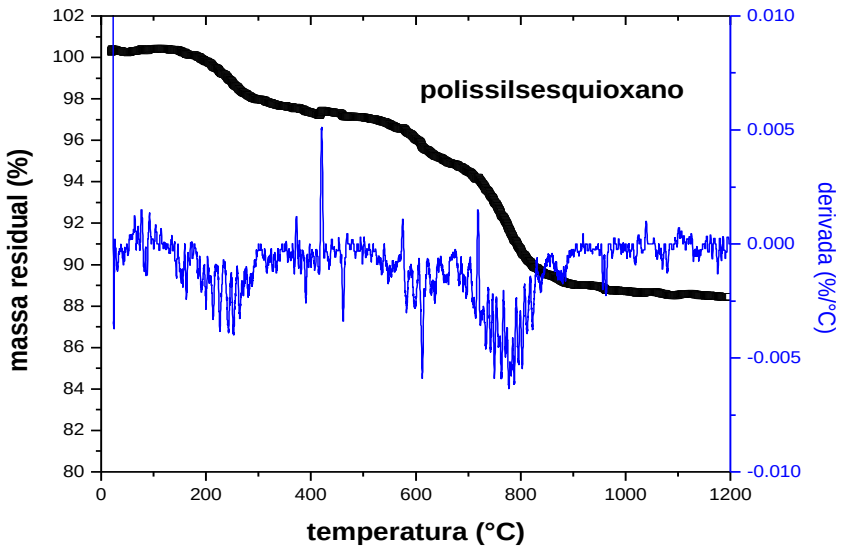
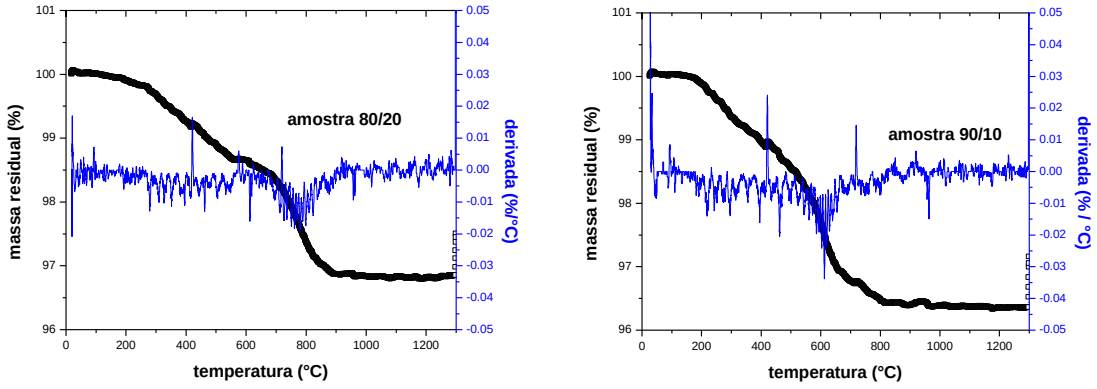


Figura 5.14- Curva de perda de massa do polissilsesquioxano em função da temperatura, com taxa de aquecimento de 5°C/min., atmosfera de N_2 ,e sua derivada.

Na FIG.5.15 é mostrado o comportamento de perda de massa das composições estudadas. Nota-se que as duas curvas apresentam perfil semelhante, e que a partir de 900°C, não é mais observada perda de massa, significando que a conversão polímero-cerâmica se completou. As massas residuais são: 96,8 e 96.3%, para as amostras 80/20 e 90/10, respectivamente. A eliminação de umidade presente na alumina pode contribuir com a perda de massa total da composição. No presente estudo, esta contribuição pode ser considerada desprezível, pois, durante reticulação do polímero, 200°C/1h, a umidade do material deve ter sido totalmente eliminada; assim, a perda de massa das duas composições é relativa apenas ao polímero. O rendimento cerâmico considerando tratamento térmico a 1200º.C foi, para a composição 80/20, de 84%, enquanto que para a composição 90/10 foi de 63%.



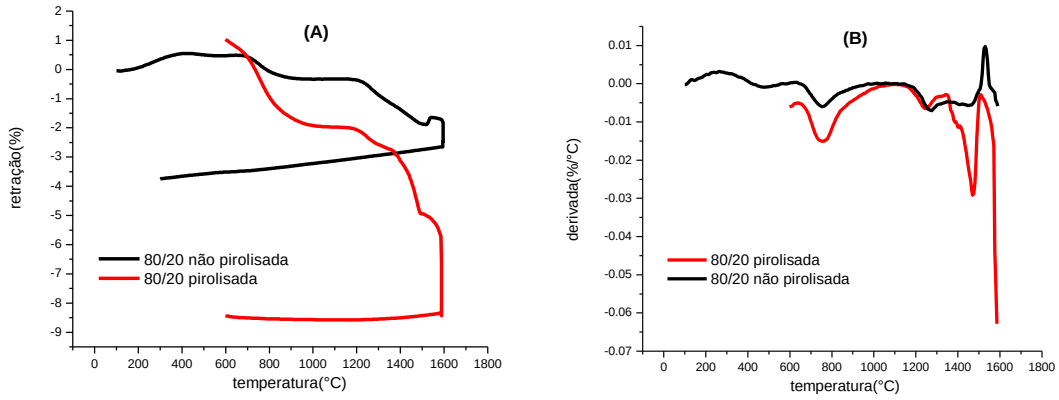
(a) (b)

Figura 5.15- Curvas de análise termogravimétrica, e respectivas derivadas, das composições 80/20 (a) e 90/10 (b), ensaiadas sob taxa de aquecimento de 5°C/min. e atmosfera de N_2.

- Análise dilatométrica

Na FIG.5.16 são apresentadas as curvas de retração linear em função da temperatura (FIG.5.16 a) e respectivas derivadas (FIG.5.16 b), de amostras da composição 80/20, ensaiadas nas condições: pirolisada a 900°C e não pirolisada. Na comparação entre as amostras, observa-se que o material pirolisado apresenta retração linear cerca de duas vezes maior que a amostra não pirolisada. As curvas

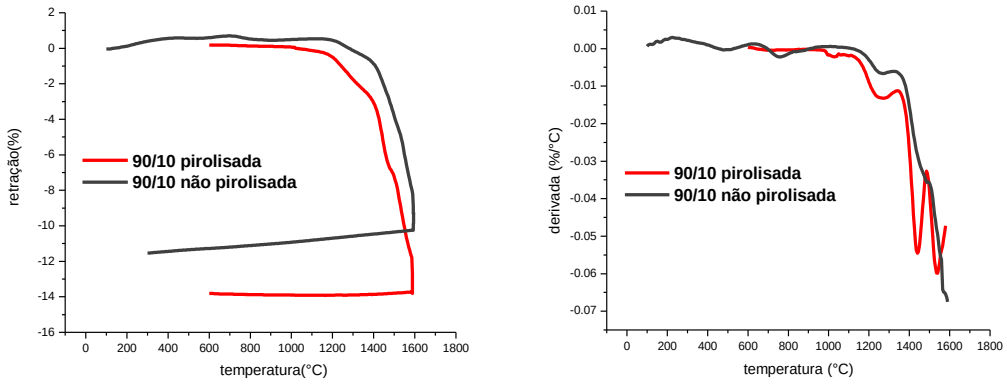
de derivada mostram, para as amostras nas duas condições, um pico de retração, entre 600 e 800ºC. Nesta mesma faixa de temperatura é observada por ATG uma perda de massa, decorrente da eliminação de hidrogênio residual pós-pirólise, o que pode justificar a retração. Entre 1250 e 1300 ºC, tem início a densificação, para as duas condições de amostra, representada pelos picos entre estas temperaturas, nas curvas de derivada. Acima de 1400 ºC, as amostras apresentam comportamentos diferentes, demonstrados pelas respectivas curvas de dilatometria; na amostra pirolisada é observado um pico intenso de taxa de retração, enquanto na amostra não pirolisada isto não ocorre. Este fato pode estar relacionado à maneira como acontece a conversão polímero-cerâmica nas duas condições de processamento, já que a temperatura em que é realizada a pirólise tem grande influência na estrutura do SiOC[56]. As unidades estruturais básicas do oxicarbeto de silício são formadas pela ligação do Si a átomos de oxigênio e carbono. Quando o silício é ligado exclusivamente a átomos de oxigênio, a unidade estrutural recebe a denominação *Q*; que também é a constituinte da estrutura da sílica. Estudos demonstram que quanto mais elevada a temperatura de pirólise, maior é quantidade de unidades *Q* formadas, ou seja, há maior quantidade de sílica[59]. Assim, na amostra não pirolisada, o tratamento térmico em dilatômetro, taxa de aquecimento (10º.C/min) e sem patamares intermediários, pode ter feito com que a decomposição do SiOC e formação de sílica aconteça apenas em elevadas temperaturas. Nesta faixa de temperatura (1400°C), a sílica se apresenta sob a forma de cristobalita, que reage no estado sólido com alumina na formação da mulita, causando diminuição na taxa de retração[60].



(a) (b)

Figura 5.16- Curvas de retração (a) e derivada (b), da amostra 80/20, nas condições: pirolisada e não pirolisada, ensaiadas a taxa de aquecimento de 5°C/min. e atmosfera de N_2.

Na FIG.5.17, são apresentadas as curvas de retração linear em função da temperatura (FIG.5.17 a) e suas respectivas derivadas (FIG.5.17 b), de amostras da composição 90/10, nas condições: pirolisada e não pirolisada. As curvas de retração apresentam perfil semelhante, a amostra pirolisada apresentando maior retração. Nas curvas de derivada, observa-se comportamento semelhante ao das amostras 80/20, sendo observadas taxas de retração máximas nas mesmas temperaturas, para as duas composições. Isto deve estar relacionado à atuação dos mesmos mecanismos de densificação e formação de fases. O diferencial está no fato que a composição 90/10, não pirolisada, não apresenta pico de expansão durante a provável formação de mulita. Isto pode ser explicado pela menor adição de polímero, que geraria menor quantidade de mulita, e portanto menor expansão do material.

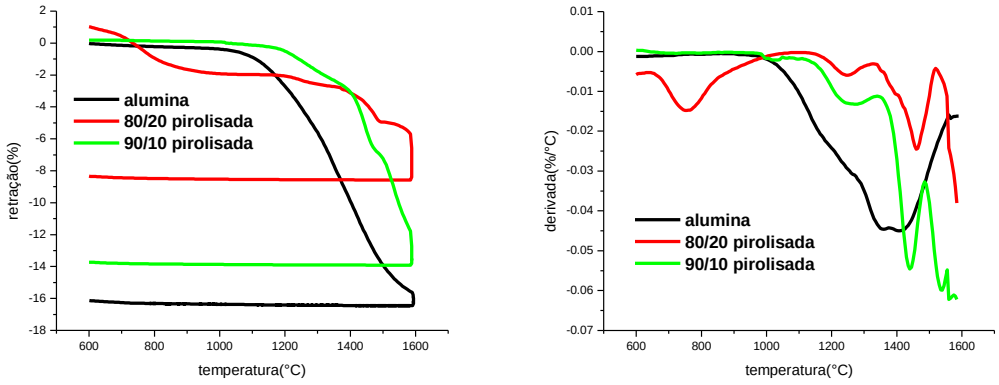


(a) (b)

Figura 5.17- Curvas de retração (a) e derivada (b), da amostra 90/10, nas condições: pirolisada e não pirolisada

Com base nestes dados, adotou-se a condição pirolisada, para estudo das composições, por ser esta a que apresentou maior retração. Foi empregada a máxima temperatura de tratamento térmico de 1500ºC, pelo fato de que, em torno de 1400ºC, foi observada a maior taxa de retração, para as duas composições.

Foi realizada análise comparativa do comportamento de retração, entre amostras das composições 80/20 e 90/10, pirolisadas, e a alumina. As curvas de retração (a) e derivadas (b) são mostradas na FIG.5.18.



(a) (b)

Figura 5.18- Curvas de retração (a) e derivadas (b) do estudo comparativo entre as amostras 80/20 e 90/10 pirolisadas e alumina.

As curvas de retração mostram que alumina foi o material que sofreu a maior retração, depois a amostra 90/10, e a amostra 80/20 foi a que sofreu a menor retração. Os materiais apresentaram comportamentos distintos durante o tratamento térmico; a alumina possui apenas um pico de taxa de retração, o que deve estar associado a apenas um mecanismo de densificação, enquanto as amostra contendo aditivo polimérico apresentam diversos picos de taxa de retração, que são indicativos das transformações de fases que ocorrem no material.

5.3.2- Difração de raios X

Foram analisadas amostras do polímero pirolisado e tratado a 1300, e a 1500°C, também das composições 80/20 e 90/10, tratadas nas temperaturas de 900 (pirólise), 1100, 1300 e 1500°C.

Na FIG.5.19 são mostrados os difratogramas do material polimérico, submetido a pirólise e tratado a 1300, e a 1500°C. Na amostra tratada a 1300 ^{o}C, são observadas bandas características de material amorfo e duas bandas de início de formação de estrutura cristalina, uma centrada em 2θ igual a 21,9^{o}, característica da fase cristobalita, e outra a ~35,6°, indicando o início de formação de beta-SiC. Na amostra tratada à 1500 ^{o}C, são observadas, além de fase cristobalita, bandas com

2θ de ~35,6°, 41,7° e 60°, características da fase β-SiC. A presença de SiO_2 e SiC está relacionada a decomposição da fase amorfa de SiOC [59].

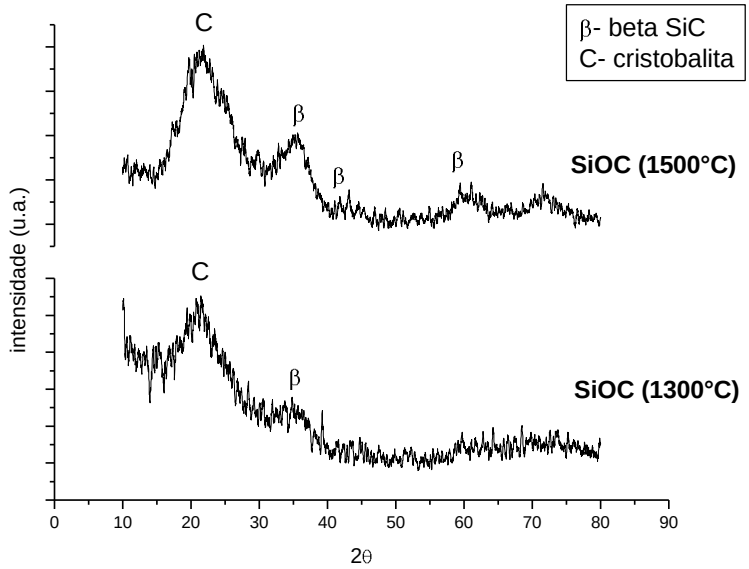


Figura 5.19- Difratogramas de raios X do material polimérico pirolisado e tratado termicamente a 1300 e a 1500°C.

Na FIG.5.20 são mostrados os difratogramas das amostras tratadas a 900, 1100, 1300 e 1500°C, da composição 80/20. Observa-se que nas amostras 80/20-9 e 80/20-11, a única fase cristalina presente é a alumina. No difratograma da amostra 80/20-13, novamente a alumina aparece como única fase cristalina presente; há, no entanto, o início de formação de uma banda centrada em 2Θ=22°, característica da cristobalita. No difratograma da amostra 80/20-15, são observados picos relativos às fases - alumina e mulita.

Difratogramas das amostras da composição 90/10, tratadas termicamente, nas mesmas condições das amostras de composição 80/20, são mostrados na FIG.5.21.

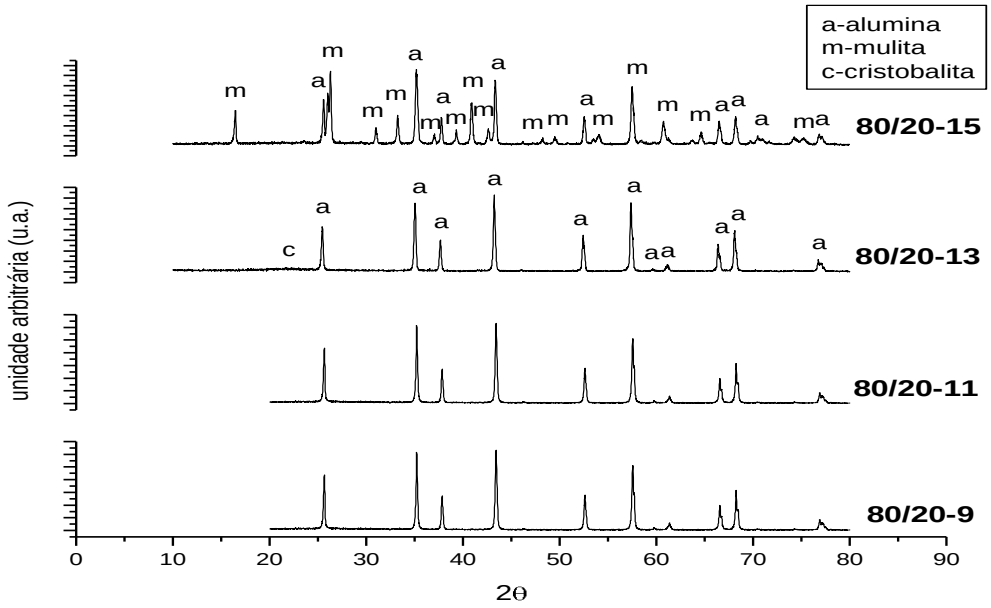


Figura 5.20- Difratogramas das amostras da composição 80/20.

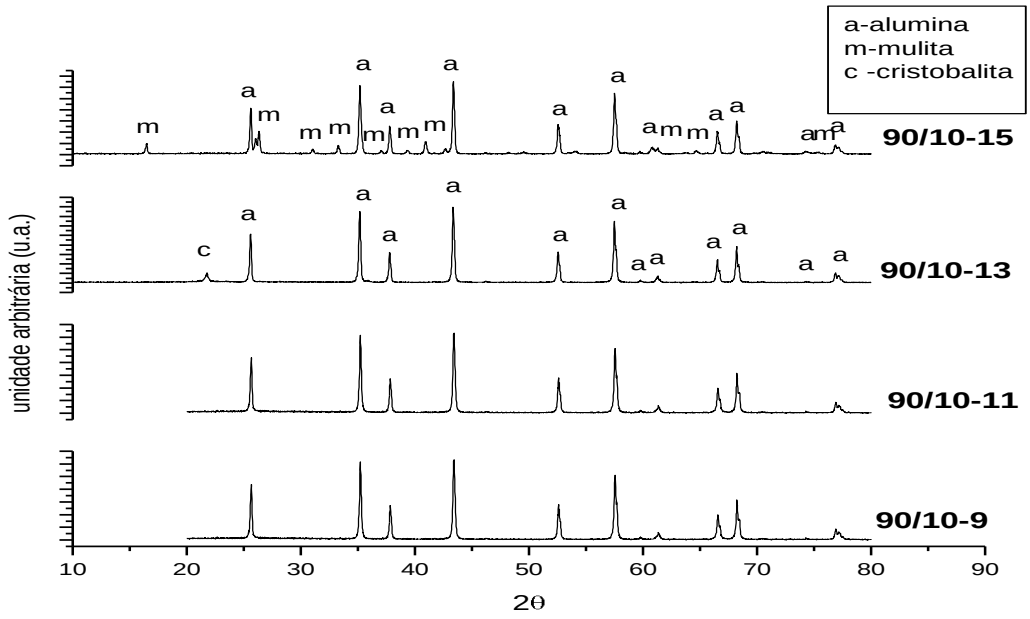


Figura 5.21- Difratogramas das amostras da composição 90/10

As fases detectadas nas amostras 90/10 em função da temperatura de tratamento térmico são as mesmas que para a composição 80/20. Observa-se, pela

análise dos difratogramas, que para a composição 90/10 a quantidade de mulita formada a 1500°C é relativamente menor do que para a composição 80/20.

A análise dos difratogramas das amostras de polímero, pirolisadas e tratadas termicamente, evidencia a presença de SiO_2 amorfa, após tratamento térmico a 1300ºC. Na literatura é mostrado que entre 1200 e 1500ºC, ocorre a decomposição do SiOC, em SiO_2 e SiC[40;43;60]. Bandas de início de formação de cristais de β-SiC também são observadas a 1300ºC. As amostras das duas composições estudadas apresentam formação de mulita, em temperatura de tratamento térmico de 1500ºC. Este fato está relacionado à presença do SiO_2, que nesta faixa de temperatura, reage com a alumina, formando mulita[57]. Os picos de alumina, presentes a esta temperatura, são relativos ao material remanescente. A quantidade de reagentes é uma variável importante; nota-se pelos difratogramas, que ocorre maior formação de mulita, nas amostras 80/20, devido a maior quantidade de polímero, nesta composição.

5.3.3- Espectroscopia de infravermelho

A análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada nas regiões do espectro, referentes às ligações Si-O e Si-C, para a observação da mudança de estrutura do SiOC. No espectro característico deste material, estão presentes bandas de absorção, a 1090 e 464 cm^{-1}, referentes às ligações Si-O e 830 e 850 cm^{-1}, referentes às ligações Si-C. Nas FIG.5.22 e FIG.5.23, são mostrados os espectros das amostras das composições 80/20 e 90/10, respectivamente, nas diferentes temperaturas de tratamento térmico. Para as duas composições observa-se um aumento de intensidade nas bandas de absorção das ligações Si-O e Si-C, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, devido a separação de fases que ocorre na decomposição do SiOC. A medida que a temperatura aumenta ocorre a precipitação de carbono, na forma de anéis de grafeno, que atuam como núcleos de formação de nanocristais de SiC. Isto faz com que haja um empobrecimento no teor de carbono do SiOC, favorecendo o aparecimento de SiO_2[61].

Nas amostras tratadas a 1500°C, das duas composições, há uma diminuição de intensidade nas bandas de absorção das ligações Si-O; o que provavelmente ocorre em razão do consumo de SiO_2 na reação de formação de mulita, que é

evidenciada pelo aparecimento de banda a 1300 cm^{-1}, indicativas da presença de tetraedros de Al-O, característicos da estrutura da mulita[62].

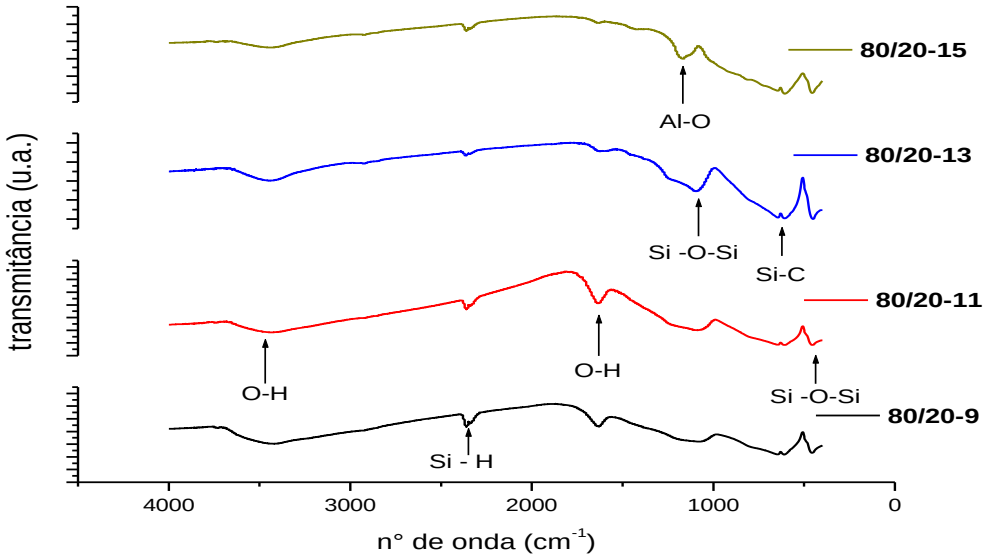


Figura 5.22- Espectros de infravermelho da composição 80/20, nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Nos espectros relativos a amostras da composição 90/10 são observadas bandas de absorção das ligações Si-O, menos intensas, em todas as temperaturas de tratamento térmico. Isto ocorre em função da menor quantidade de polímero, na composição 90/10.

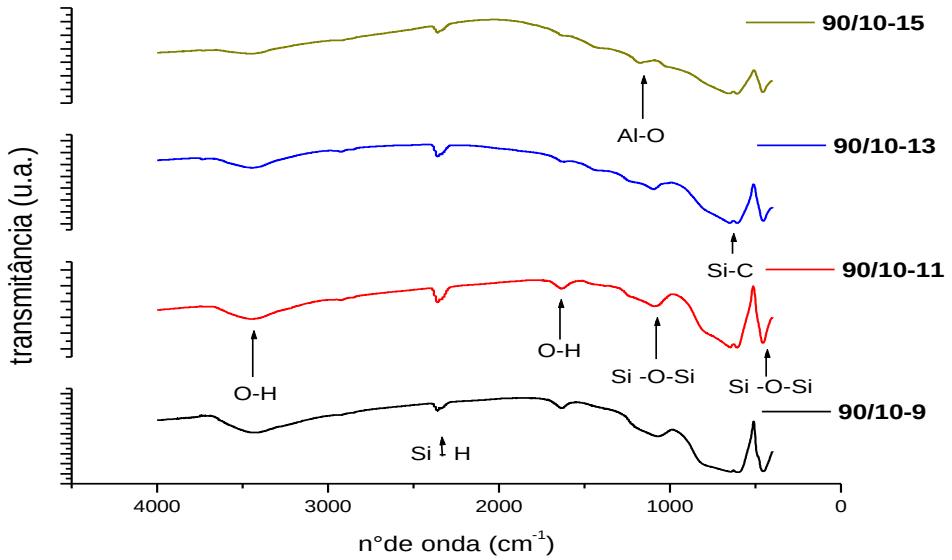


Figura 5.23- Espectros de infravermelho da composição 90/10, nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.

5.3.4- Caracterização microestrutural

Na FIG.5.24 são mostradas, de (a) até (d), micrografias de superfícies de fratura, e de (e) até (h), imagens de superfícies polidas, das amostras 80/20 tratadas termicamente. Na micrografia (a), de superfície de fratura da amostra 80/20-9, é possível observar partículas individuais de alumina; a presença de porosidade de formato alongado, homogeneamente distribuída, é melhor evidenciada na micrografia de superfície polida. A micrografia (b), fratura da amostra 80/20-11, não apresenta aspecto diferente em relação a 80/20-9. A superfície polida da amostra, em (f), apresenta poros mais arredondados e menores, em relação à amostra 80/20-9. A superfície de fratura da amostra 80/20-13, (c), apresenta aspecto diferente das amostras tratadas até 1100°C, pois não aparecem os grãos de alumina bem delineados, o que deve estar relacionado ao início da sinterização, onde as partículas aparecem imersas numa fase amorfa de SiOC, que a esta temperatura, entra na região de transição vítrea. A micrografia da amostra polida também evidencia a diminuição da porosidade. A análise da superfície de fratura da amostra 80/20-15(d) apresenta duas regiões com diferentes aspectos: uma onde é possível se observar a presença de grãos individuais de alumina; e outra onde os grãos não são evidentes. Isto pode ser atribuído a não homogeneidade da amostra, com

regiões possuindo maior quantidade de fase amorfa, decorrente do material polimérico, e outras regiões com menor quantidade de fase amorfa, isto é, regiões basicamente à base de alumina. Nas regiões com menor quantidade de fase amorfa os grãos são observados, e nas regiões onde há o envolvimento dos grãos de alumina pela fase amorfa, eles não podem ser observados na superfície de fratura. A micrografia de superfície polida da amostra confirma a possibilidade de sinterização diferenciada, onde se observa regiões com alta concentração de poros.

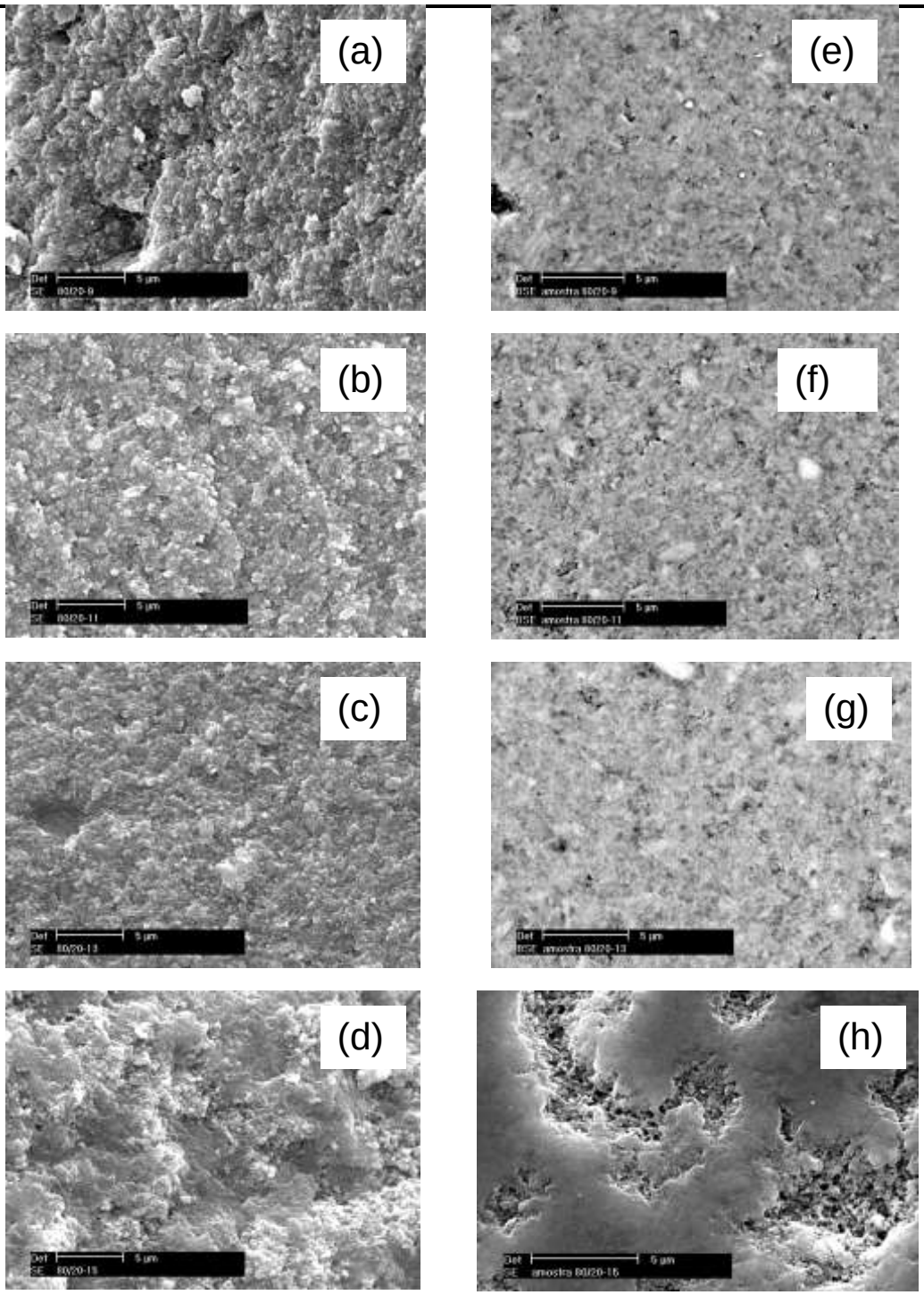


Figura 5.24- Micrografias de microscopia eletrônica de varredura, de superfícies de fratura das amostras 80/20-9 (a); 80/20-11 (b); 80/20-13 (c); 80/20-15(d) e imagens de superfície polida das amostras 80/20-9 (e); 80/20-11(f); 80/20-13 (g) e 80/20-15 (h)

Na FIG.5.25 são mostradas micrografias de superfícies de fratura, de (a) até (d) e imagens de superfícies polidas, de (e) até (h), das amostras 90/10. Na micrografia (a), amostra na condição pirolisada (90/10-9), são observados aglomerados de partículas de alumina, unidos pela presença da fase amorfa. Nota-se grande porosidade, que também é evidenciada na micrografia de superfície polida. Na micrografia (b), fratura da amostra 90/10-11, as partículas de alumina aparecem envolvidas pela fase amorfa de SiOC, de forma semelhante ao que ocorre com a amostra da composição 80/20, tratada na mesma temperatura; possivelmente em função do SiOC, nesta temperatura, apresentar viscosidade suficiente para permear as partículas de alumina. A micrografia (f), superfície polida, mostra ainda haver grande quantidade de poros, o que está de acordo com o valor de densidade para esta temperatura. Na micrografia de fratura (c), amostra 90/10-13, as partículas individualizadas de alumina não são mais tão evidentes. Na micrografia (g), superfície polida, é observada porosidade menor, em relação às amostras tratadas nas temperaturas até 1100°C, com uma densificação ainda não homogênea. Na micrografia (d), amostra 90/10-15, pode-se notar o aspecto da superfície de fratura semelhante à da amostra 80/20-15 (FIG. 5.24d). Isto pode ser justificado também, pela ocorrência de sinterização diferenciada, o que a micrografia (FIG.5.24-h), de superfície polida, parece confirmar; nesta, novamente, são observadas regiões com diferentes porosidades.

Esta densificação diferenciada deve estar relacionada à heterogeneidade na distribuição dos componentes durante a mistura.

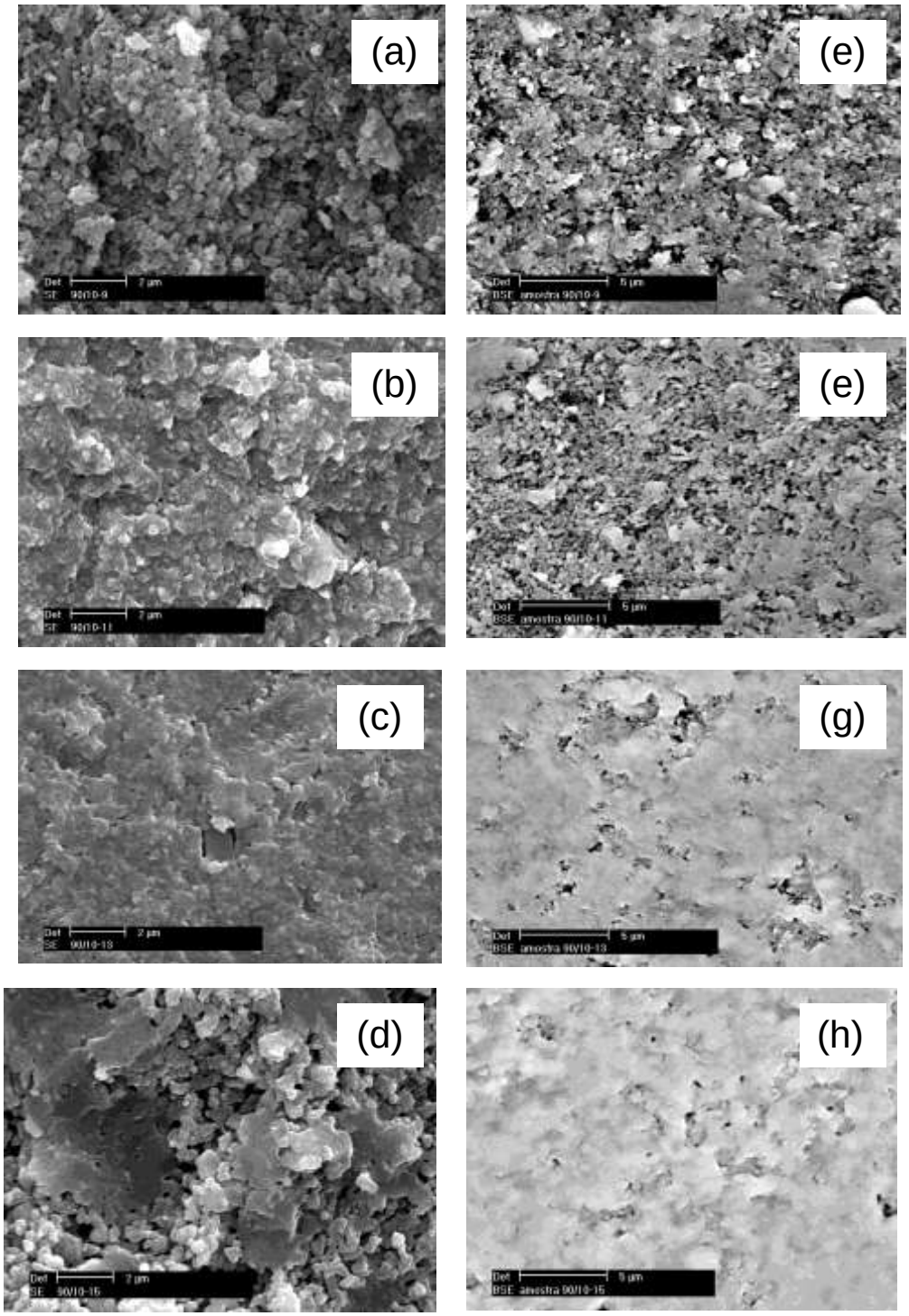


Figura 5.25-Micrografias de microscopia eletrônica de varredura, de superfícies de fratura das amostras 90/10-9 (a); 90/10-11 (b); 90/10-13 (c); 90/10-15 (d) e imagens de superfície polidas das amostras 90/10-9 (e); 90/10-11 (f); 90/10-13 (g) e 90/10-15 (h)

5.3.5- Análise da densidade aparente

Neste item são apresentados os resultados dos valores de densidade aparente, após cada tratamento térmico (900, 1100 1300 e 1500ºC), e comparados os valores obtidos pelo método de Arquimedes e por picnometria de hélio. São também apresentados dados referentes à porosidade aparente.

Amostras 80/20

Na TAB.5.3 são apresentados os valores de densidade das amostras 80/20, obtidos pelo método de Arquimedes e por picnometria de hélio e os valores de porosidade aparente.

Tabela 5.3- Valores de densidade obtidos pelo método de Arquimedes e por picnometria de hélio e porosidade aparente.

Amostra	*Dens.Arquimedes* *(g/cm^3)*	*Dens. picnometria* *(g/cm^3)*	*Poros. aparente* *(%)*
80/20-9	2,85 ± 0,01	3,16 ± 0,01	7,3 ± 0,4
80/20-11	2,79 ± 0,01	3,41 ± 0,01	15,0 ± 1,0
80/20-13	2,93 ± 0,02	3,60 ± 0,01	4,0 ± 1,0
80/20-15	2,85 ± 0,01	3,53 ± 0,01	1,8 ± 0,9

Na FIG.5.26 é apresentado na forma gráfica, um comparativo da variação de densidade e porosidade aparente, em função da temperatura de tratamento térmico e da técnica de medida.

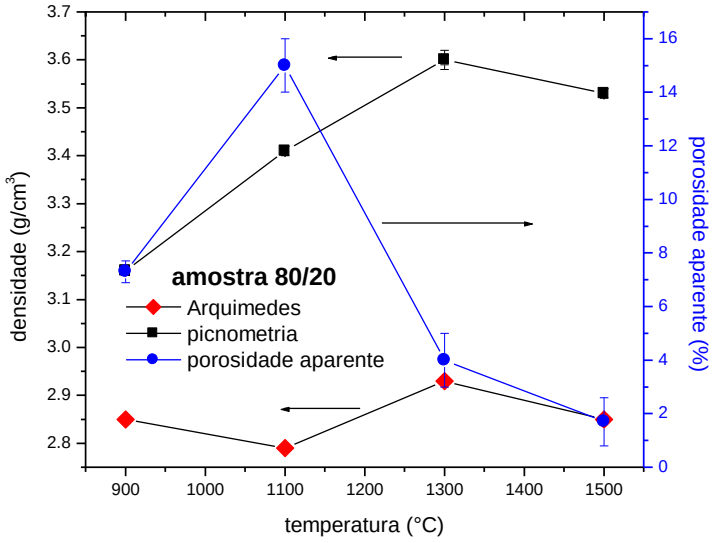


Figura 5.26- Gráfico da variação da densidade e porosidade aparente, em função da temperatura de tratamento e técnica de medida.

Da análise do gráfico, tem-se que os valores de densidade diminuem, entre 900 e 1100ºC, aumentando à 1300ºC, voltando a diminuir em 1500ºC, quando mensuradas pelo método de Arquimedes. Os valores obtidos por picnometria aumentam continuamente, apenas a 1500ºC sofrem pequena diminuição. O aumento da densidade obtida pela técnica de picnometria de hélio, isto é, densidade na parte sólida do material, pode ser explicado devido a existência de transformações de fase que ocorrem no material originário do polímero na faixa de temperatura de 900 a 1300ºC[58]. A queda a 1500.°C é provavelmente causada pela reação em estado sólido da alumina e da sílica, com formação de mulita, que causa expansão do material[63].

O aumento da porosidade aparente, a 1100ºC, pode justificar a diferença dos valores de densidade, obtidos pelos dois métodos. A 1300ºC, a porosidade diminui, ocasionando aumento de densidade, mensurados pelos dois métodos. Nesta temperatura, a maior densificação pode ter ocorrido pela formação de fase liquida, auxiliando na sinterização. Em 1500ºC, apesar da diminuição ainda maior da porosidade, os valores de densidade voltam a cair. Isto possivelmente está

relacionado à expansão apresentada em decorrência do aparecimento da fase mulita, como mostrado pelas análises térmicas e de difração de raios X.

Amostras 90/10

Na TAB.5.4 são apresentados os valores de densidade, obtidos pelo método de Arquimedes e picnometria de hélio, e de porosidade aparente das amostras 90/10.

Tabela 5.4- Valores de densidade obtidos pelo método de Arquimedes e por picnometria de hélio, e porosidade aparente.

Amostras	*Dens.Arquimedes (g/cm^3)*	*Dens. picnometria (g/cm^3)*	*Poros. aparente (%)*
90/10-9	2,39 ± 0,01	3,66 ± 0,01	32,8 ± 0,4
90/10-11	2,41 ± 0,01	3,89 ± 0,01	33,0 ± 1,0
90/10-13	2,78 ± 0,01	3,72 ± 0,01	22,8 ± 0,8
90/10-15	3,15 ± 0,01	3,65 ± 0,01	9,2 ± 0,9

Na FIG.5.27 é apresentado de forma gráfica, um comparativo da variação de densidade e porosidade aparente, em função da temperatura de tratamento térmico e da técnica de medida.

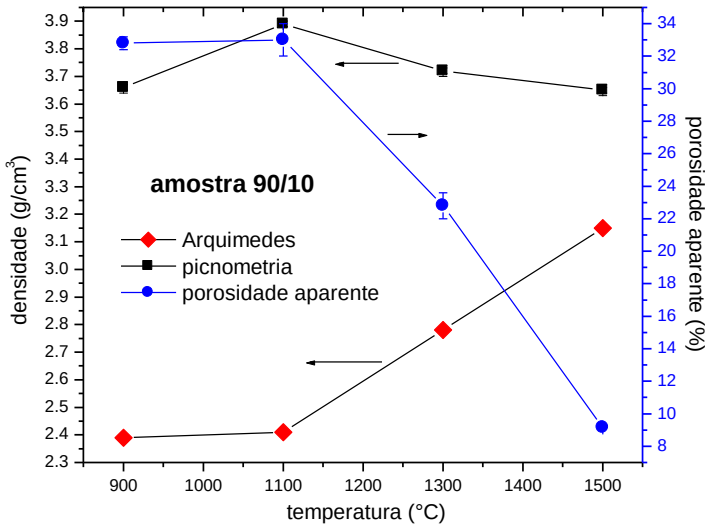


Figura 5.27- Gráfico da variação da densidade e porosidade aparente, em função da temperatura de tratamento e técnica de medida.

A variação da densidade da parte sólida nas amostras 90/10, medida por picnometria, apresenta variação bem menor em função da temperatura de tratamento térmico do que para as amostras com composição 80/20, já que a adição do polímero precursor cerâmico é também menor.

5.3.6- Análise da dureza

Neste item são analisados os resultados referentes à variação de dureza das amostras das composições estudadas, em função das temperaturas em que foram realizados os tratamentos térmicos.

Comparação dos valores de dureza obtidos

Na TAB.5.5, são apresentados os valores de dureza obtidos, em função da temperatura em que foram feitos os tratamentos térmicos.

Tabela 5.5- Valores de dureza Vickers obtidos carga aplicada de 29,4N, em função da temperatura de tratamento térmico.

Temp. de tratamento térmico (°C)	*Amostras 80/20 Dureza (GPa)*	*Amostras 90/10 Dureza (GPa)*
900	2,8 ± 0,1	1,13 ± 0,05
1100	3,3 ± 0,1	1,6 ± 0,2
1300	5,28 ± 0,02	4,6 ± 0,3
1500	5,30 ± 0,08	9 ± 1

Na FIG.5.28, é mostrada a variação de dureza das composições estudadas, em função da temperatura de tratamento térmico.

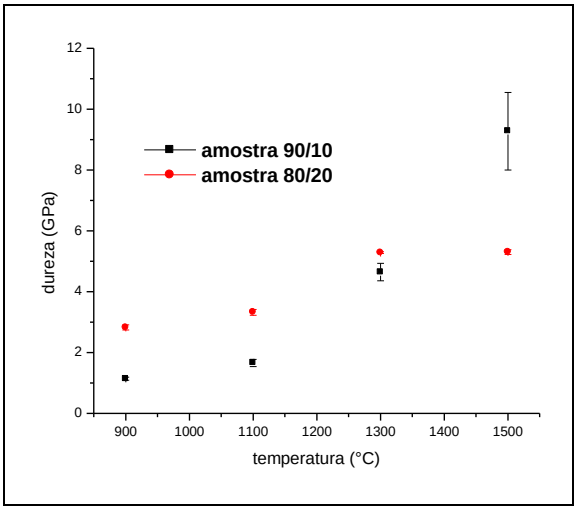


Figura 5.28- Variação de dureza Vickers em função da temperatura de tratamento térmico.

No material estudado, os fatores que influenciam na dureza, são principalmente: as fases presentes e a densificação. Nas amostras de composição 80/20, se observa, pela FIG. 5.28, que os valores de dureza são crescentes, até 1300°C, e se estabilizam, na faixa de 1300 a 1500°C. Na região do gráfico, onde a dureza é crescente, a causa do aumento, é possivelmente, o aumento da densificação. Na amostra tratada a 1500°C, apesar de ainda ocorrer densificação (FIG.5.8), esta não causou aumento na dureza. A causa provável, é a formação de mulita, de menor dureza (em relação à alumina), nesta faixa de temperatura.

Para as amostras 90/10, a observação do gráfico da FIG.5.28, mostra que os valores de dureza aumentam continuamente. Neste caso, o aumento da densificação, também é a provável causa. A menor quantidade de mulita formada, nesta composição, é possivelmente a causa de não se observar diminuição da dureza.

6- CONCLUSÕES

Com base no que foi obtido durante a execução deste trabalho foi possível concluir que:

1. Foram obtidos materiais compósitos a partir de mistura de alumina e polissilsesquioxano, submetidos à pirólise e tratamentos térmicos.
2. A quantidade de polímero na composição das amostras tem influência na densificação e na quantidade das fases formadas. Maior porcentagem de precursor polimérico (20%) resultou em maior densidade relativa e formação de maior quantidade de mulita.
3. A adição de agente catalisador nas composições estudadas ocasiona uma maior retração, em relação às composições sem catalisador. Sua influência também se manifesta na microestrutura dos compósitos cerâmicos obtidos. Os materiais com adição de catalisador apresentaram microestrutura heterogênea, contendo fissuras e descontinuidades.
4. A análise dilatométrica demonstrou a influência da quantidade de material polimérico na composição; maior quantidade de polímero resulta em menor retração, provavelmente em decorrência da fase mulita formada apresentar expansão volumétrica.
5. Foi demonstrada a possibilidade de controle da microestrutura e propriedades, por meio da temperatura de tratamento térmico:
    a. As amostras pirolisadas e tratadas até a temperatura de 1300°C, resultam em compósitos de alumina e fase amorfa de SiOC, enquanto as amostras tratadas a 1500°C, apresentam as fases alumina e mulita.
    b. A dureza está relacionada à densificação e às fases presentes. Em temperaturas de tratamento térmico acima de 1300°C, foi observado aumento de densificação e dos valores de dureza.

6. A composição 80/20 demonstrou viabilidade em termos tecnológicos, pois apresentou início de densificação em temperaturas em torno de 800°C, e elevada taxa de retração a 1400°C. Isto pode representar diminuição de custos, em termos de energia. Outro aspecto importante está relacionado à baixa retração apresentada por esta composição durante os tratamentos térmicos, o que possibilita a obtenção de peças semi-acabadas (*near net shape*).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NORTON, F. H. Cycles in ceramic History. In: ONODA JR., G. Y.; HENCH, L. L. (Ed). ***Ceramic processing before firing.*** New York, N.Y.: Willey, 1978, p.3-10.

2. RAHAMAN, M. N. ***Ceramic processing and sintering.*** New York, N.Y.: Marcel Dekker, 1995, p.1-36.

3. RIEDEL, R.; DRESSLER, W. Chemical formation of ceramics. ***Cer. Inter.***, v.22, p.233-239, 1996.

4. THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, June 1999. Número especial

5. M^{C}MILLAN, S. M.; BROOK, R. J. Syntesis of silicon carbide ceramics at low temperature. In:HAUSNER, H.; MESSING, G. L.: HIRANO, S***. Ceramic processing science and technology***. Westerville, Ohio, 1995, p.187-191.

6. RIEDEL, R.; SEHER, M.; MAYER, J.; VINGA-SZABO, D. Polymer derived Si-based bulk ceramics, Part I: Preparation, processing and properties. ***J. Eur. Cer. Soc.,*** v.15, p.703-715, 1995.

7. KEPPELER, M.; REICHERT, H. G.; BROADLEY, J. M.: THURN, G.; WIEDMANN, I., High temperature mechanical behaviour of liquid phase sintered silicon carbide. ***J. Eur. Cer. Soc.***, v.18, p.521-526, 1998.

8. YAJIMA, S.; HASEGAWA, Y; OKAMURA, K.; MATSUZAWA, T. Development of high tensile strenght silicon carbide fibre using a organosilicon polymer precursor. ***Nature,*** v.273, n.15, p. 525-527, 1978.

9. WINTER, G.; VEERBECK, W.; MAUSMANN, M. Production of shaped articles of silicon carbide and silicon nitride, Ger.Pat. N° 2243537, maio 16,1974 (U. S. Pat.N°3892583)

10. OKAMURA, K.; SHIMOO, T; SUZUYA, K.; SUZUKI, K. SiC based ceramic fibers prepared via organic to inorganic conversion process: A review. ***J. Cer. Soc. Japan***., v.114, n.6, p.445-454, 2006.

11. YAJIMA, S. Special heat-resisting materials resulting from organometallic polymers. ***Am. Cer. Soc. Bull.***, v.62, n.8, p.893-898, 1983.

12. GODOY, A. L. E. ***Estudo da influência da adição de polímeros precursores cerâmicos na sinterização de SiC e Al_2O_3.*** 2006. Tese (Doutorado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

13. WYNNE, K.; RICE, R.W. Ceramic via polymer pyrolysis. ***Ann. Rev. Mater. Sci.***, v.14, p.297-334, 1984.

14. SEPULVEDA, P. Gelcasting foams for porous ceramics. ***Am. Cer. Soc. Bull.***, v.6, p.61-65, 1997.

15. GREIL, P. Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics. ***J. Eur. Cer. Soc.***, v.18, p. 1905-1914, 1998.

16. CHAWLA, K.K.(ed) ***Ceramic matrix composites***. Park Ridge-Noyes,1990

17. DANIEL, I.M. ***Engineering mechanics of composite materials.*** 2ed.New York, N.Y: Oxford, 2006.

18. PALUCKA, T. ; BENSAUDE-VINCENT, B. ***Composites overview***,

Disponível em:

<http://www.sfc.fr/materials/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/composites/

Composites_Overview.html >. Acesso em: 20 jan 2009

19. WARREN, W.R. ***Ceramic matrix composites***. BishopBriggs:Black,1992

20. CHANTRELL, P. G.; POPPER, P. Inorganic polymers for ceramics. In: POPPER, P. (Ed.). ***Special Ceramics.*** New York, N.Y.: Academic Press, 1965, p.67.

21. RICE, R.W. Ceramics from polymer pyrolysis, opportunities and needs- A material perpective,***J. Am.Cer.Soc.*** v.62,n.8, p.889-892, 1984.

22. GREIL,P. Polymer derived engineering ceramics, ***Adv.Cer.Mat.*** v.2. p.339, 2000. THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, June 1999. Número especial.

23. ALDINGER, F., Disponível em: www.itap.physic.uni.stuttgart.de/~gkig/new/en; Acesso em 28 jun 2009

24. DEPT. POL. SCI.; UNIVERSITY OF SOUTHERN MISSISSIPPI. Inorganic polymers,

Disponível em:< http://www.psrc.usm.edu/macrog/inorg.htm>

Acesso em: 29 jan 2009

25. BILL, J.; ALDINGER, F. In: BILL, J; ALDINGER, F.:WAKAI, F. ***Precursor derived ceramics: synthesis, structures and high temperature mechanical properties*** (Eds.).Wenhein, Wiley-VHC, 1999.

26. KROSCHWITZ, J.I. (Ed.).***Concise encyclopedia of polymer science and engineering.*** New York, N.Y.: Wiley, 1990.

27. RENLUNG, G.M.; PROCHASKA, S. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties, ***J.Mat.Res.***, v.6, n.12, p.2723-2734, 1991.

28. SORARU, G.D.; BABONNEAU, F.; MACKENZIE, J.D. Structural concepts on new amorphous covalent solids., ***J.Non-Cryst.Solids,*** v.106, p.256-261, 1988

29. GREIL, P. Active-filler controlled pyrolysis of preceramic polymers. ***J.Am.Cer.Soc.,***v.78, p.835-848, 1995.

30. HAPKE, J.; ZIEGLER, G. Synthesis and pyrolysis of liquid organometallic precursors for advanced Si-Ti-C-N composites. ***Adv.Mat.*** n.7,v.4,p.380-384, 1995.

31. BIROT, M.; PILLOT,J.P.; DUNOGUES,J, Comprehensive chemistry of polycarbosilane, polysilazane, polycarbosilazane as precursors of ceramics. ***Chem. Rev,*** v.95, n.5, p.1443-1478, 1995.

32. BARSOUM, M. W.; EL-RAGLY, T. Synthesis and characterization of remarkable ceramics:Ti3SiC$_{2.}$ ***J.Amer.Ceram.Soc.*** v.79, p.1953, 1996.

33. YOKOI, I.H.; WATANABE, M.; MATSUTO, W. Mechanical properties of Si_2N_2O/SiC wiskers composites. ***J.Amer.Ceram.Soc.***v.74, p.296, 1991.

34. SEYFERTH, D.; BRYSON, N.; WORKMAN, D.P. Preceramic polymers as reagents in preparation of ceramics. ***J.Am.Cer.Soc.***, v.74, p.2687, 1991.

35. ROCHA, R.M.; SCHEFLER, M.; GREIL, P.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Obtenção de substratos cerâmicos no sistema Si-Al-O-N-C empregando polissiloxanos e cargas de Si e Al_2O_3.,***Cerâmica***, v.51, p.42-51, 2005.

36. GAMBARYAN-ROISMAN, T.; SCHEFLER, M.; BUHLER, P.; GREIL, P. Conductive ceramic foams from preceramic polymers. ***J.Am.Cer.Soc.***,v.84, n.10, p.2265-2268, 2001.

37. ZHANG, H.; PANTANO, C. G. Synthesis and characterization of silicon oxicarbide glasses. ***J.Am.Cer.Soc.*** v.73, n.4, p.958-963, 1990.

38. SINGH, A. K.; PANTANO, C.G. Porous silicon oxicarbide glasses. ***J.Am.Cer.Soc.***, v.79, n.10, p. 2696-2704, 1996.

39. U.S. Patent. number 3378431. C.F. Smith; W.B. Crandall. ***Method of making carbon containing glasses***. 1968

40. ELMER, T.H.; MEISSNER, H.E. Increasing of annealing point of 96% SiO_2 glass on incorpotation of carbon***.J.Am.Cer.Soc.,***v.59, p.206, 1976.

41. RENLUNG, G. M. ; PROCHASKA, S. Silicon oxycarbide glasses: Part I.Preparation and chemistry. ***J.Mat.Res.***, v.6, n.12, p.2716-2721, 1991

42. KOLAR, F.; MACHOVIC, V.; SVITILOVA, J.; BORECKA, L. Structural characterization and thermal oxidation resistance of silicon oxicarbide produced by polisiloxane pyrolysis. ***Mat.Chem.Phys.***, v.86, p.88-98, 2004.

43. GREIL,P. Near net shape manufacturing of ceramics. ***Mat.Chem.Phys.***, v.61, p.64-68, 1999.

44. HART, L. D. History of alumina chemicals.In: HART, L. D.(Ed.). ***Alumina chemicals science and technology handbook***. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1990. p.3-6

45. FLOCK, W. M. Bayer processed aluminas. In: ONODA JR, G. Y.; HENCH, L.L. (Ed.). ***Ceramic processing before firing.*** New York NY: Wiley, 1978. p.85-100.

46. DÖRRE, E.; HÜBNER, H. ***Alumina processing and properties.*** New York NY: Springer-Verlag, 1984. cap.4, fabrication/ preparation of powders. p.193-196.

47. GITZEN, W. H.(Ed.). ***Alumina as a ceramic material.*** Columbus,Ohio: The American Ceramic Society, 1970

48. WINCHELL, H. Navigation in crystallography .***Bull. Geol.soc. Am.*** V.57, p.295-308, 1946.

49. COBLE, R.L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final stages diffusion models. ***J. Appl. Phys.***, v. 32, p. 787-792, 1961.

50. CAHOON, H.P.; CHRISTENSEN, C. J. Sintering and grain growth of α-alumina. ***J.Am. Cer. Soc.,*** v. 49, p. 337-344, 1956

51. ROY, S. K.; COBLE, R. L. Solubilities of magnesia, titania and magnesium titanate in aluminum oxide. ***J.Am. Cer. Soc.,*** v. 51, p.1-6, 1968.

52. WARMAN, M. O.; BODWORTH, D. W. Criteria for the selection of additives to enable the sintering of alumina to proceed to theoretical density. ***Trans. Brit. Ceram. Soc.,*** v. 66, p. 253-264, 1967.

53. RAHAMAN, M. N. ***Ceramic processing and sintering.*** New York NY: Marcel Dekker, 1995. cap.7, sintering of ceramics: fundamentals. p. 331-373.

54. COBLE, R. L. Sintering of alumina: effect of atmosphere. ***J.Am. Cer. Soc.,*** v.45, p. 123-127, 1962.

55. COBLE, R. L.; ELLIS, J.S.Hot pressing alumina- Mechanisms of material transport. ***J.Am. Cer. Soc.,***v. 46, p. 438-441, 1963..

56. MONTHIOUX, M.; DELVEDIER, O. Thermal behaviour of organosilicon polymer derived ceramics. V: Main facts and trends. ***J.Eur.Cer.Soc.,***v.16, p. 721-737, 1996.

57. KLUG, F. G.; PROCHASKA, S. Alumina-Silica phase diagram in mullite region. ***J. Am. Cer. Soc.***v.70, n. 10, p. 750-759, 1987.

58. KLEEBE, H. J.; BLUM, Y.D. SiOC ceramic with high excess of free carbon. ***J.Eur.Cer. Soc.*** V.28, p. 1037-1042, 2008.

59. BRUS, J.; KOLAR, F.; MACHOVIC, V.; SVITLOVA, J. Structure of silicon oxycarbide glasses derived from poly[methyl(phenyl)siloxanes] precursors. ***J. Non. Cryst. Sol.***, v.289, p. 67-74, 2001.

60. BOCH, P.; CHARTIER, T. High purity mullite by reaction-sintering. In: SOMYIA, S.; DAVIES, R. F.; PASK, J.A. (Ed.). ***Mullite and mullite matrix composites.*** The American Ceramic Society, Westerville, OH (Ceramic Transations, v.6).

61. BREQUEL, H.; PARMENTIER, J.; SORAR, G. D.; SHIFFINI, T.; ENZO, S. Study of phase separation in amorphous silicon oxycarbide glasses under heat treatment. . ***Nanostruc. Mat.*** V.11, n. 6, p. 721-731, 1999.

62. SUTTOR, D.; KLEEBE, H. ZIEGLER, G.Formation of mullite from filled siloxane. ***J. Am. Cer.Soc.,***v. 80, p. 2541-2548, 1997.

63. VLACK, L. H. van. ***Propriedades dos materiais cerâmicos***. São Paulo: Blucher. 1973.