



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química – Departamento de Inorgânica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Compósitos de matriz cerâmica contendo cargas com diferentes condutividades elétricas

Raphael Rodrigues Lage

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

Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli

Campinas, Março de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

L135c Lage, Raphael Rodrigues.
Compósitos de matriz cerâmica contendo cargas com diferentes condutividades elétricas / Raphael Rodrigues Lage. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.

Orientadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida.
Co-orientador: Fernando Aparecido Sígoli.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Pirólise. 2. Polímeros precursores. 3. Compósitos de matriz cerâmica. I. Yoshida, Inez Valéria Pagotto. II. Sígoli, Fernando Aparecido. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Título em inglês: Ceramic matrix composites containing fillers with different electrical conductivities

Palavras-chaves em inglês: Pyrolysis, Precursors polymers, Ceramic matrix composites

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Inez Valéria Pagotto Yoshida (orientadora), Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP), Marco Antonio Schiavon (DCNat-UFSJ)

Data de defesa: 16/03/2010

“Eu não sei usar espadas, não sei navegar, também não sei cozinhar, e não sei mentir...o que eu sei, é que dependo dos meus amigos se quiser continuar vivendo!”

Monkey D. Luffy (Eiichiro Oda)

*Dedico este trabalho aos
meus Pais e Avós, a quem
devo muito por todo o amor,
carinho e atenção recebidos
durante toda minha vida.*

*Dedico em especial à minha
mãe, Magda, que sempre foi
muito mais do que uma mãe, e
que sempre terá de mim o amor
incondicional de um filho e amigo.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeiramente aos meus grandes amigos Heitor, Miguel, Dieguinho, Chimbinha, Trinca e Geovanna, por me ajudarem a rir mais.
- ✓ À minha namorada Cintia, que mesmo presente há pouco tempo em minha vida, tem sido valiosa a todo o momento pela companhia e pelo carinho.
- ✓ À Prof^a Dr^a Inez Valéria Pagotto Yoshida pela orientação valiosa, dedicação incansável e preciosa durante todas as etapas. Obrigado pela compreensão e paciência.
- ✓ Ao Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli pela orientação, dedicação e paciência ao longo do desenvolvimento do projeto.
- ✓ Ao Prof. Dr. Marco Schiavon, a quem devo bastante por algumas das conquistas alcançadas em minha trajetória acadêmica.
- ✓ A Prof^a. Maria Isabel Felisberti pela contribuição e o convívio.
- ✓ Aos amigos dos Laboratórios I-102 e I-114, Sérgio, Ricardo, Pederneiras, Raphael Enoque, Prof. Formiga, Prof. Corbi, Eduardo, Jonathan, Caio, Valdir, Daniel, Márcia, Ana Paula e Fabiana, pelo convívio agradável.
- ✓ A todos os funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, especialmente à Priscila, Fabiana, Márcia, Diva, Raquel, e Daniel, pelo ótimo atendimento e serviços prestados.
- ✓ Ao Laboratório nacional de luz síncrotron pelo treinamento e disponibilidade de operação dos microscópios.
- ✓ À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo auxílio financeiro concedido.
- ✓ A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais

Nome: Raphael Rodrigues Lage

Filiação: Luiz Carlos Lage e Magda das Graças Rodrigues

Nascimento: 05/07/1986 – Varginha/MG – Brasil

e-mail: rlage@iqm.unicamp.br

2. Formação Acadêmica

Licenciatura em Química (2004-2007)

Universidade Federal de São João Del Rei, MG, Brasil

3. Atividades Didáticas Desenvolvidas

- Monitoria da disciplina de cálculo I orientada pelo professor José Waldemar da Silva, professor substituto do Departamento de Matemática, Estatística e ciência da computação da UFSJ, no período de 02/2005 a 07/2005.
- Monitoria das disciplinas de química geral II e química geral experimental II sob orientação da professora Hosane Aparecida Tarôco, Professora substituta do Departamento de Ciências Naturais da UFSJ, no período de 08/2005 a 11/2005.
- Monitoria da disciplina de química inorgânica I no período acima citado, sob orientação de Marco Antônio Schiavon, professor efetivo do Departamento de ciências naturais da UFSJ, no período de 02/2006 a 07/2006.
- Participação no programa de estágio docente PED no segundo semestre de 2009, na disciplina QG650 – Laboratório de Química Orgânica e Inorgânica, Sob orientação da professora Luzia Koike, Professora efetiva do Instituto de Química da Unicamp.

4. Trabalhos apresentados em eventos científicos

- LAGE, R. R.; SCHIAVON, M. A. ; Yoshida, I. V. P. . Síntese de vidros fosfossilicatos via processo sol-gel. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. Síntese de vidros fosfossilicatos via processo sol-gel, 2006.
- LAGE, R. R.; SCHIAVON, M. A. ; Yoshida, I. V. P. ; GODOY, A. L. E. . Thermal and morphologic characterization of phosphosilicate gels obtained by the sol-gel process.. In: XIII Conference of Portuguese society of materials, 2007, Porto. Thermal and morphologic characterization of phosphosilicate gels obtained by the sol-gel process. Porto: Abstract book of XIII Conference of Sociedade Portuguesa de Materiais, 2007.
- “Morphological and structural investigation on Si-C-O ceramic derived from a phenyl-rich hybrid polymer. Effect of the presence of Ni in the polymeric precursor”. Segatelli, M.G., Lage, R.R., Radovanovic, E., Yoshida, I. V. P., First French-Brazilian Carbon Meeting, 2009.
- “Study of electrical conductive C/SiC_xO_y ceramic composites”. Lage, R. R., Vidotti, M. E., Kubota, L. T., Sígoli, F. A., Yoshida, I. V. P. 9th International Symposium on Crystallization in Glasses and liquids - Crystallization 2009, Foz do Iguaçu.
- “Synthesis and characterization of moldable electric conductive ceramic matrix composites”. Lage, R. R., Sígoli, F. A., Yoshida, I. V. P. Submetido para o 11th International Conference on Advanced Materials - ICAM 2009, Rio de Janeiro.

5. Prêmio

- Destaque na área de Ciências exatas e Engenharias Do VI Congresso de Produção Científica da UFSJ, Comitê Externo de Avaliação do PIBIC/CNPq.

RESUMO

Neste trabalho pretendeu-se obter compósitos de matriz cerâmica à base de oxicarbeto de silício, SiC_xO_y , carregados com cargas de diferentes naturezas (grafite (GCM), carbeto de silício (SCM) e siliceto de tungstênio (WCM)), de modo a explorar a influência destas cargas na condutividade das vitrocerâmicas obtidas. Os CMC foram preparados pela pirólise controlada de precursores poliméricos obtidos *in situ* pela reação de hidrossililação catalisada por um complexo de platina (II), do poli(metilsiloxano) (PMS) e 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano (D_4Vi), contendo as respectivas cargas previamente dispersas. Foi enfatizado o efeito da natureza das cargas e da matriz na composição e morfologia das fases resultantes nos materiais finais, correlacionando-as com as condutividades elétricas destes. Os compósitos obtidos e a matriz vítrea foram submetidos à caracterização estrutural por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C , quando possível, espectroscopia Raman e DRX. Medidas de densidade, volume de poros, e porosidade aberta também foram conduzidas. A morfologia dos materiais cerâmicos foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Por final, medidas de condutividade elétrica por meio da técnica de quatro pontas foram realizadas em todos os materiais que cumpriam os requisitos prévios para esta análise. Os compósitos SCM não apresentaram formação de novas fases, indicando a inércia da carga de SiC diante da matriz não cristalina. Por outro lado a não observação de perda de massa para os compósitos GCM e WCM, juntamente com o surgimento de novas fases, comprovado por DRX, indicaram a reatividade das cargas grafite e WSi_2 , especialmente à temperatura de 1500°C . A condutividade elétrica dos compósitos correspondeu à natureza das cargas sendo o compósito SCM semicondutor, e os compósitos WCM e GCM condutores. Para o compósito GCM a dependência dos valores de condutividade em relação à quantidade carga, indicou uma transição isolante-condutor por volta de 16,5% em massa de grafite, segundo cálculo efetuado pela equação de percolação.

ABSTRACT

In this study, it was intended to obtain ceramic matrix composites (CMC) based on silicon oxycarbide SiC_xO_y , filled with powders of different nature (graphite (GCM), silicon carbide (SCM), and tungsten silicide (WCM)), in order to explore the influence of these fillers on the electrical conductivity of the vitro-ceramic obtained. CMC was prepared by controlled pyrolysis of polymeric precursors obtained by hydrosilylation reaction, catalyzed by a platinum complex, from poly(methylsiloxane) (PMS) and 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxane (D_4Vi), containing the respective fillers previously dispersed in the polymer. The effect of the nature of fillers and matrix was emphasized in the composition and morphology of the resulting phases in the final materials, correlating them with the electrical conductivity of those. The obtained composites were submitted to structural characterization by magnetic nuclear resonance (^{29}Si and ^{13}C), when possible, Raman spectroscopy and X ray diffraction (XRD). Specific mass, pore volume and open porosity were also measured. The morphology of the ceramic materials was evaluated by scanning electronic microscopy (SEM). Finally, electrical conductivity measurements were performed by the four points probe technique. The SCM composites do not present formation of new phases, indicating the inertia of SiC filler. On other hand, there was no observation of mass loss for WCM and GCM, in agreement with the emergence of new phases, proved by XRD, suggests the reactivity of WSi_2 and graphite fillers, specially at 1500°C . The electrical conductivity of composites was related to the nature of fillers, SCM was semiconductor, and WCM and GCM were electrical conductor composites. For the GCM composites, the dependence of electrical conductivity as function of graphite content, indicated an insulating-conductor transition around 16,5% in mass of graphite, according to the percolation equation.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. A pirólise de polímeros precursores.....	1
1.2. Polissiloxanos como precursores de oxicarbeto de silício.....	4
1.3. Compósitos de matriz cerâmica.....	7
1.4. Condutividade em compósitos condutores elétricos.....	8
2. OBJETIVOS.....	11
3. EXPERIMENTAL.....	12
3.1. Materiais de partida.....	12
3.2. Obtenção dos corpos verdes (CV).....	12
3.3. Obtenção dos Compósitos Cerâmicos (CMC).....	12
3.4. Técnicas de caracterização.....	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1 Obtenção da matriz de oxicarbeto de silício por pirólise do polímero precursor.....	18
4.2 Caracterização estrutural e morfológica dos compósitos.....	30
4.2.1 Evolução térmica e estrutural do compósito SCM (a-SiC/SiC _x O _y).....	30
4.2.2 Evolução térmica, estrutural e morfológica do compósito WCM (WSi ₂ /SiC _x O _y).....	37
4.2.3 Evolução térmica, estrutural e morfológica do compósito GCM (C/SiC _x O _y).....	46

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura e composição percentual da carga nos corpos verdes constituídos de PMS/D ₄ Vi + Carga.....	14
Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos segundo a equação de Scherrer a partir do pico principal de difração do carbeto de silício em 35,5° (2θ).....	32
Tabela 3. Condutividade elétrica das amostras SCM.....	34
Tabela 4. Tamanho médio dos cristalitos dos compósitos WCM-1 e WCM-2 (90% WSi ₂) segundo a equação de Scherrer calculado a partir do pico principal de difração do WSi ₂ em 30,1° (2θ)	38
Tabela 5. Condutividade elétrica dos compósitos WCM.....	42
Tabela 6. Tamanho médio dos cristalitos segundo a equação de Scherrer calculado a partir do principal pico de difração do grafite em 26,2° (2θ).....	48
Tabela 7. Valores de área superficial específica (AS), volume de meso e microporos além dos tamanhos médios dos poros.....	51
Tabela 8. Valores médios de condutividade elétrica obtidos para todos os compósitos.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado do processo Yajima.....	2
Figura 2. Esquema das transições moleculares e microestruturais que ocorrem durante a preparação de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos.....	3
Figura 3. Principais rotas de síntese de polissiloxanos. a) Policondensação de organossilanos, e b) Abertura de anéis de ciclossiloxanos.....	4
Figura 4. Principais mecanismos de reações de termo-despolimerização de polissiloxanos lineares.....	5
Figura 5. Representação da formação de arranjos aleatórios de sítios e ligações dentro de uma rede finita.....	9
Figura 6. Discos cerâmicos obtidos a partir dos corpos verdes moldados sob prensagem.....	13
Figura 7. Curva termogravimétrica para o polímero PMS/D ₄ Vi.....	19
Figura 8. Medidas de densidade realizadas para o precursor polimérico e para os materiais obtidos a 950 e 1500°C.....	20
Figura 9. Difratogramas de raios X obtidos para os materiais obtidos a 950 e 1500°C.....	21
Figura 10. Espectros de RMN ²⁹ Si do precursor polimérico e dos materiais obtidos a 950 e 1500°C.....	22
Figura 11. Espectro RMN ²⁹ Si original, ajustado e após o tratamento matemático utilizando-se o ajuste gaussiano, para SiC _x O _y obtido a 950°C.....	24
Figura 12. Espectros de RMN ¹³ C do precursor polimérico e dos materiais obtidos a 950 e 1500°C.....	25
Figura 13. Espectros Raman das amostras SiC _x O _y	27
Figura 14. Esquematisação da análise por quatro pontas.....	29
Figura 15. Curva termogravimétrica para o precursor do compósito SCM.....	30
Figura 16. Difratogramas de raios X obtidos para os compósitos SCM-1 e SCM-2.....	31

Figura 17. Espectros de RMN ^{29}Si (a) e ^{13}C (b) obtidos para o compósito SCM-1.....	33
Figura 18. Micrografias eletrônicas obtidas para os compósitos:(a-b) SCM-1, (c-d) SCM-2.....	35
Figura 19. Espectros Raman das amostras SCM: (a) SCM-1, (b) SCM-2.....	36
Figura 20. Curva termogravimétrica obtida para o precursor do compósito WCM.....	37
Figura 21. Difratogramas de raios X obtidos para os compósitos WCM-1 e WCM-2.....	38
Figura 22. Difratogramas de raios X obtidos para os compósitos WCM contendo 10% em massa WSi_2 (s – SiC , c – cristobalita, w – carvão de tungstênio).....	39
Figura 23. Espectros da amostra WCM-1a de RMN ^{29}Si (a) e (b) RMN ^{13}C ajustado e após o tratamento matemático utilizando-se o ajuste gaussiano obtidos.....	40
Figura 24. Espectros Raman das amostras WSi_2 , WCM-1a e WCM-2a.....	41
Figura 25. Micrografia eletrônica obtida para o compósito WCM-1.....	43
Figura 26. Micrografias eletrônicas de maior resolução obtidas para o compósito WCM-1.....	44
Figura 27. Micrografia eletrônica obtida para o compósito WCM-2.....	45
Figura 28. Micrografias eletrônicas de maior resolução obtidas para o compósito WCM-2.....	45
Figura 29. Curva termogravimétrica obtida para o precursor do compósito GCM.....	46
Figura 30. Difratogramas de raios X obtidos para o grafite em pó e para os compósitos GCM.....	47
Figura 31. Difratogramas de raios X obtidos para os compósitos GCM-1a e GCM-2a. (b) Imagem ampliada.....	48
Figura 32. Espectro RMN ^{13}C obtido para o compósito GCM-1.....	49

Figura 33. Espectros Raman das amostras GCM e do grafite puro.....	50
Figura 34. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos compósitos com grafite. (a) GCM-1a, (b) GCM-2a , (c) GCM-1, (d) GCM-2.....	52
Figura 35. Histogramas de volume de Hg normalizado em função do diâmetro de poros das amostras GCM. (a) GCM-1a e (b) GCM-2a sob baixa pressão, (c) GCM-1a e (d) GCM-2a sob alta pressão.....	54
Figura 36. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para o compósito GCM-1a.....	56
Figura 37. Micrografias eletrônicas obtidas para o compósito GCM-2a.....	57
Figura 38. Medidas de condutividade elétrica para o compósito GCM em função da quantidade de grafite.....	58
Figura 39. Medidas do logaritmo natural da condutividade (σ_t) dos compósitos poliméricos (corpo verde) em função do logaritmo da fração em volume de grafite adicionada.....	60

1. INTRODUÇÃO

1. 1. A pirólise de polímeros precursores

A pirólise controlada de polímeros de silício como polissilanos, policarbossilanos, policarbossilazanos e polissiloxanos tem se apresentado como uma alternativa promissora para a obtenção de materiais cerâmicos no sistema Si-C-O-N [1-5]. Quando comparado aos métodos convencionalmente empregados para a obtenção destes materiais, esta rota permite o processamento em temperaturas menores do que aquelas necessárias para a fusão e/ou sinterização dos correspondentes pós (SiC , Si_3N_4 , SiO_2). Outras vantagens relacionadas a este método são o alto controle em escala nano/micrométrica da estrutura final das cerâmicas, usualmente alcançado pela seleção adequada da arquitetura molecular das unidades presentes em cada polímero [6, 7], além da possibilidade de utilização de rotas de processamento empregadas na indústria de polímeros, as quais oferecem considerável flexibilidade de moldagem, permitindo a fabricação de cerâmicas em forma de fibras [8], monólitos [9], espumas [10, 11], filmes [12], etc. Nesse contexto, uma variedade de polímeros baseados em silício tem sido objeto de estudo para a obtenção de materiais cerâmicos com uma vasta extensão de composição no sistema Si-C-O-N [13], inclusive com a inserção de outros elementos.

Os trabalhos iniciais de Ainger e Hebert, no início da década de 60, descreveram a preparação de monólitos cerâmicos pela termólise de precursores constituídos de compostos moleculares baseados em fósforo e nitrogênio [14]. Entretanto, a primeira descrição da transição de poliorganossilanos a materiais cerâmicos foi desenvolvida por Verbeek, Winter e Mansmann [15,16], no início da década de 70, após o trabalho de Yajima et al. [17], no qual policarbossilanos foram convertidos por pirólise sob atmosfera inerte em fibras de SiC (Figura 1). A aplicabilidade da termólise de materiais poliméricos, como precursores de materiais cerâmicos ganhou então grande projeção. O processo descrito por Yajima, o qual carrega o nome do pesquisador, foi patenteado e então deu origem às fibras comercializadas sob o nome de NICALON[®] (Nippon Carbon Co. Ltd. – Japão) e TYRANNO[®] (Ube

Industries Ltd. – Japão) [18]. Desde então, grandes avanços nos estudos envolvendo cerâmicas preparadas por pirólise polimérica (“*Polymer-derived ceramics* – PDC’s”) tem sido descritos na literatura [13,15-20].

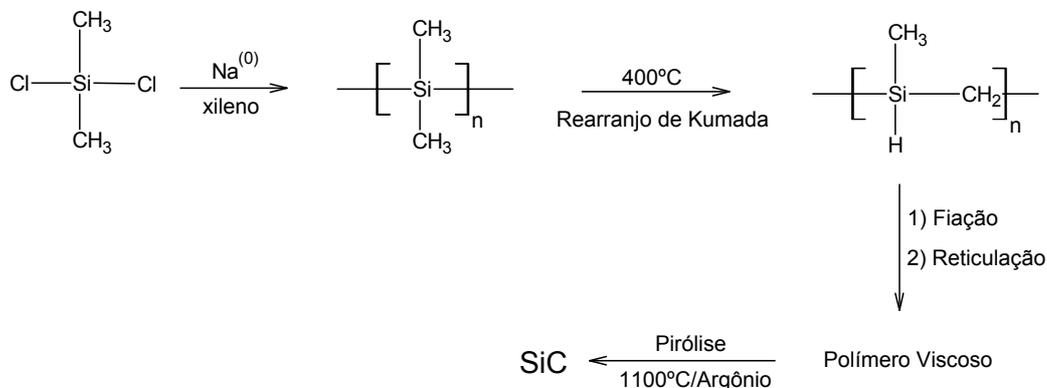


Figura 1. Esquema simplificado do processo Yajima [18].

A Figura 2 ilustra as principais transições moleculares e microestruturais envolvidas na manufatura de materiais cerâmicos, a partir de precursores poliméricos. A primeira etapa envolve a síntese do polímero por reações de condensação ou de adição de monômeros ou oligômeros, seguida do processamento, moldagem e cura do polímero formado, proporcionando assim o controle da densidade de reticulação do corpo verde. A segunda corresponde à pirólise dos corpos verdes sob atmosfera inerte ou reativa que define a transição orgânica-inorgânica do material, a qual ocorre, geralmente, entre 400 e 800°C , e por último entre 1000 e 1600°C , ocorre a cristalização parcial ou total do material. Estas etapas influenciam de forma marcante as propriedades finais dos vidros ou cerâmicas, as quais associadas à densidade de reticulação e à natureza molecular do polímero promovem uma diversidade de propriedades físicas e químicas do material final [13]. Desta forma, uma grande variedade de polímeros organossilanos precursores foi desenvolvida para ser utilizada na produção de materiais cerâmicos, com uma vasta extensão de composição no sistema Si-B-O-C-N. O tempo e a temperatura de pirólise, a composição e o fluxo do gás utilizado também influenciam a estrutura e a composição do material final. A clivagem térmica das ligações químicas presentes na estrutura do polímero precursor gera a volatilização de fragmentos orgânicos, levando à mineralização do material o que dá origem a

uma rede inorgânica metaestável e não cristalina (resíduo). O aumento da temperatura de tratamento térmico induz à difusão de átomos e/ou radicais no material e o amolecimento do mesmo, favorecendo a cristalização das fases termodinamicamente mais estáveis. Dessa forma, a natureza química do polímero precursor tem papel fundamental no rearranjo estrutural dos materiais durante a pirólise. Por exemplo, enquanto a nucleação de fases cristalinas para sistemas baseados em Si-C tem início por volta de 950°C, a cristalização em sistemas ternários de Si-C-N e Si-C-O inicia-se por volta de 1100 e 1200°C, respectivamente. A inserção de boro na estrutura polimérica precursora de cerâmicas dos sistemas quaternários Si-B-C-N e Si-B-C-O, eleva a temperatura de cristalização a 1400 e 1600°C, respectivamente [24,25]. Deste modo, vidros de Si-B-C-N apresentam alta resistência à cristalização e decomposição, uma vez que o átomo de boro tricoordenado, retarda o rearranjo de fases cristalinas termodinamicamente mais estáveis, no caso Si₃N₄, SiC, devido à presença de BN turbostrático que age como barreira à difusão dos átomos dentro da rede não cristalina [22]. Este efeito também é observado em outros tipos de sistemas, que possuem três ou mais centros com diferentes números de coordenação, como é o caso de cerâmicas Si-Al-C-O [23] e Si-B-C-O [24, 25].

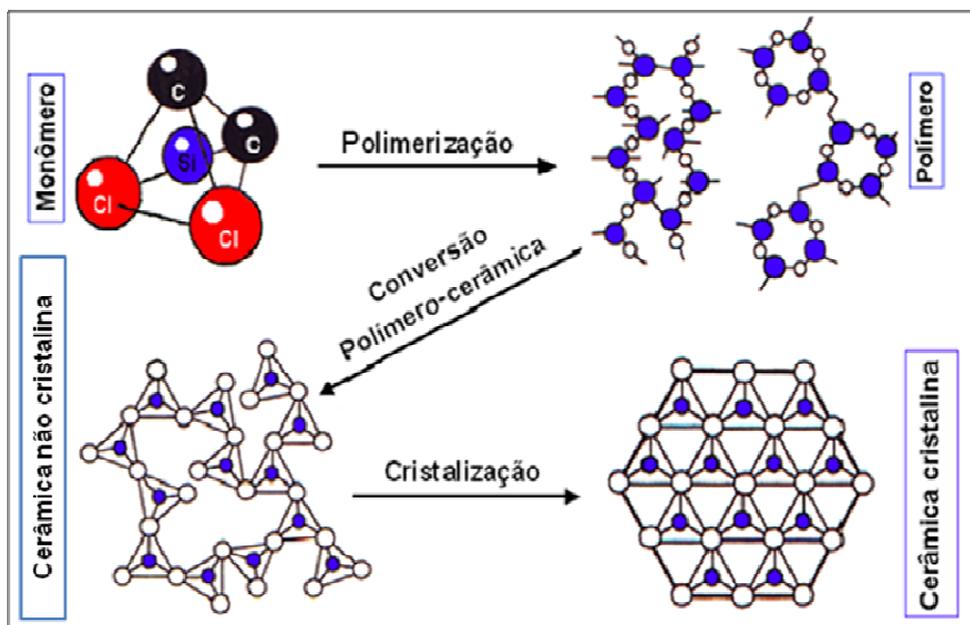


Figura 2. Esquema das transições moleculares e microestruturais que ocorrem durante a preparação de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos [26].

Dentre os polímeros baseados em silício, os polissiloxanos ou siliconas tem merecido destaque na síntese de materiais vitro-cerâmicos por apresentarem vantagens singulares no que diz respeito à diversidade estrutural de polímeros comercializados, facilidade de processamento, e estabilidade/inércia química, sendo assim amplamente utilizados como precursores. Os polissiloxanos lineares são basicamente obtidos por dois métodos: policondensação de siloxanos funcionalizados, ou polimerização por abertura de anéis de ciclossiloxanos (*“ring opening polymerisation - ROP”*) [27].

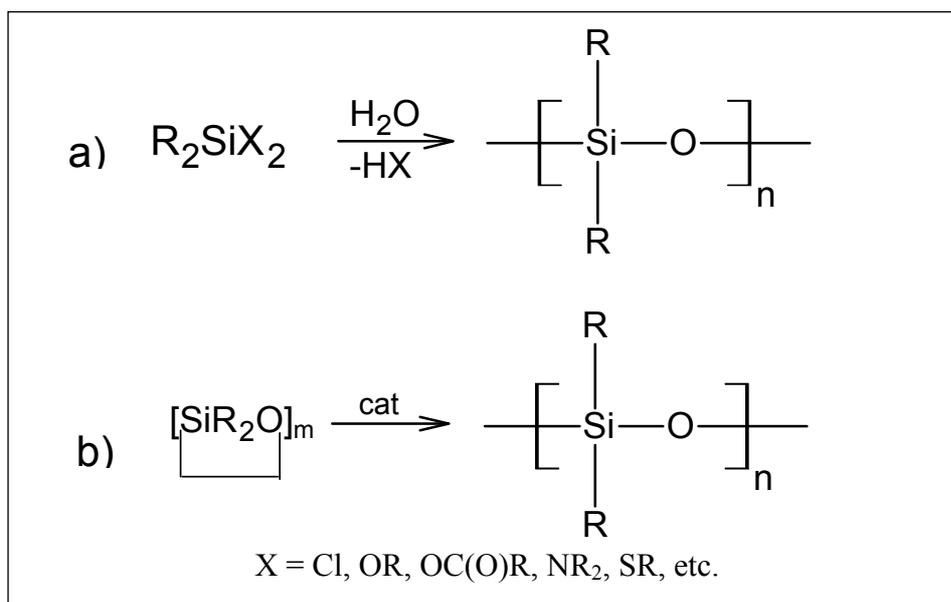


Figura 3. Principais rotas de síntese de polissiloxanos. a) Policondensação de organossilanos, e b) Abertura de anéis de ciclossiloxanos.

A possibilidade de retenção de grupos funcionais no esqueleto da cadeia de polissiloxanos oferece de maneira simples a modificação da composição inicial do precursor, de forma a estender o uso de redes de polissiloxanos na formação de sistemas cerâmicos, com composições variadas, nos sistemas Si-C-O-X, em que X= B, Al, N, F, etc [28].

Embora a pirólise de polissiloxanos lineares leve a reações de termodespolimerização (Figura 4), e conseqüentemente a rendimento cerâmico nulo, a termólise controlada de redes de polissiloxanos, obtida por diversas rotas de cura já fundamentadas, dão origem ao sistema não cristalino metaestável de

oxicarbeto de silício, que é representado genericamente pela fórmula $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, em que $0 \leq x \leq 4$, ou então simplesmente por SiC_xO_y [9,13,29].

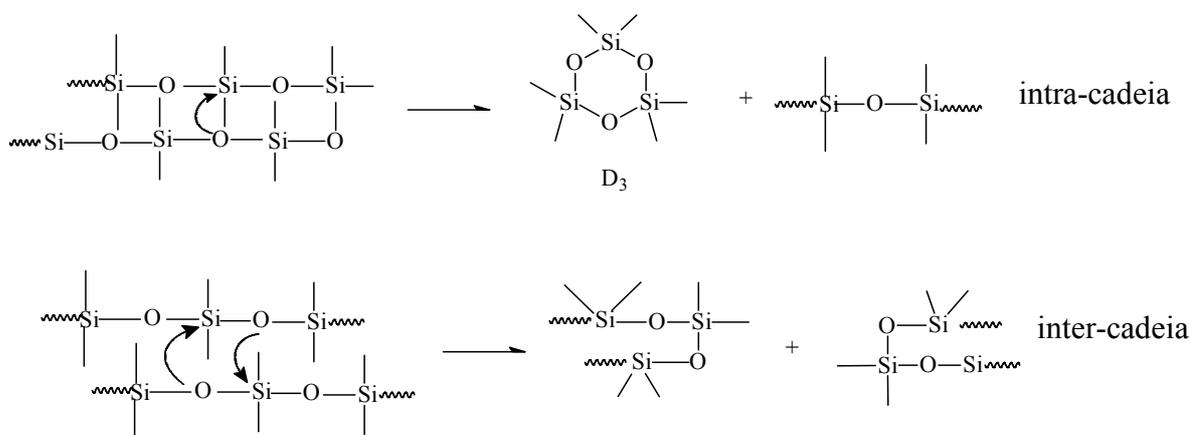


Figura 4. Principais mecanismos de reações de termo-despolimerização de polissiloxanos lineares.

A estrutura de oxicarbeto de silício é baseada na distribuição aleatória de sítios tetraédricos de silício ligados a átomos de carbono e oxigênio, além de apresentar uma fase dispersa de carbono livre. A quantidade de carbono livre varia com a natureza do precursor polimérico [30, 31].

Vidros de SiC_xO_y apresentam melhores propriedades térmicas e mecânicas quando comparados a vidros de sílica, devido à substituição parcial de átomos de oxigênio bicoordenados por átomos de carbono tetracoordenados, o que leva a uma estrutura com maior interconexão. A dispersão da fase de carbono livre na estrutura do material não cristalino, também tem influência direta nas propriedades físicas e químicas dos SiC_xO_y .

A influência da fase carbono na estrutura de oxicarbeto de silício tem também sido avaliada por modelos teóricos baseados na teoria de densidade funcional e em cálculos *Ab-initio*, descritos por Kroll [33]. Neste estudo, é proposto que existe uma quantidade crítica de carbono na matriz de oxicarbeto de silício capaz de desestabilizá-la e promover a segregação das fases de sílica e carbeto de silício no material, as quais são fases termodinamicamente mais estáveis.

A espectroscopia Raman tem sido utilizada para a caracterização da fase de carbono dispersa em SiC_xO_y . Segatelli *et al* [31] basearam-se no modelo teórico proposto por Ferrari e Robertson [34] para a interpretação do

espectro Raman da fase de carbono dispersa em matriz de oxycarbeto de silício derivada de polímero híbrido de polissiloxano/divinilbenzeno contendo níquel, podendo assim estimar o tamanho dos domínios grafíticos na matriz. Por outro lado, Gregori e colaboradores [35] efetuaram uma investigação estrutural de oxycarbeto de silício rico em carbono, e propuseram um modelo de estrutura no qual pequenos *clusters* compostos por carbono turbostrático, de tamanho entre 4 e 10 nm, são envolvidos por domínios de sílica não cristalina apresentando na interface nanocristais de carbeto de silício. Tal proposta estrutural obteve êxito na explicação da baixa atividade de redução carbotérmica encontrada no material, bem como na elucidação do seu comportamento viscoelástico não usual.

Quanto às propriedades elétricas, o oxycarbeto de silício com baixo teor de carbono livre tem sido explorado como barreira dielétrica [36] (“*low k materials*”), por apresentar valores de $\varepsilon = 3 - 3,5$ que são inferiores ao da sílica [37]. A inserção de heteroátomos como flúor [38] e boro [39] na matriz precursora alteram estas características.

No oxycarbeto de silício, nanodomínios de SiO_2 possuem características de isolante elétrico ($\sigma_{dc} = 10^{-14}$ - 10^{-12} S.cm⁻¹), SiC e carbono não cristalino (a-C) são semicondutores ($\sigma_{dc} = 10^{-5}$ - 10^2 S.cm⁻¹), e grafite e carbono turbostrático possuem altos valores de condutividade elétrica ($\sigma_{dc} = 1$ - 10^5 S.cm⁻¹), sendo classificados como condutores. Em baixas temperaturas, a condutividade elétrica em matrizes de SiC_xO_y é regida pelo mecanismo de condução previsto para semicondutores amorfos [40], no qual a presença de ligações erráticas dá origem a estados intermediários de energia em relação ao “*band gap*”. Com o aumento de temperatura a condução elétrica nesse tipo de material passa a depender do tunelamento de portadores de carga presentes na banda de condução levando a valores de condutividade que apresentam dependência do tipo *Arrhenius* em função da temperatura [41]. A temperaturas superiores a ~ 1200°C, ocorre a mobilidade de segmentos da rede de SiC_xO_y com a conseqüente nucleação de domínios cristalinos de SiC e C, o que pode levar à percolação destes, gerando um estado de transição isolante-condutor no *bulk*, com aumento significativo da condutividade. Sendo assim, a dependência da quantidade da fase carbono nas propriedades elétricas do oxycarbeto de silício

caracteriza este último como um material nanocompósito constituído de uma matriz isolante, semicondutora, e cargas condutoras elétricas [42].

1.3. Compósitos de matriz cerâmica

A maior limitação encontrada na preparação de monólitos cerâmicos a partir de precursores poliméricos é a grande retração decorrente do aumento acentuado de massa específica durante a conversão do polímero à cerâmica. Como conseqüência, ocorre a formação de poros e geração de trincas na matriz o que compromete diretamente a integridade mecânica de corpos cerâmicos previamente moldados. Como alternativa à diminuição da redução da retração em materiais vitro-cerâmicos, obtidos por pirólise de polímeros, a inserção de cargas em forma de pó ao polímero precursor tem sido utilizada com êxito, formando assim após a pirólise, compósitos de matriz cerâmica (CMC's) [43]. Em materiais obtidos via pirólise polimérica, Greil [44] propôs a utilização de cargas capazes de reagir com os subprodutos da degradação térmica da matriz polimérica ou mesmo com as próprias moléculas do gás utilizado na pirólise, como por exemplo N_2 , gerando assim, em altas temperaturas, carbetos ou nitretos, como possíveis novas fases cerâmicas, minimizando a retração e a porosidade residual. Desta forma, esta carga foi denominada reativa, ao contrário das descritas anteriormente, classificadas como inertes. O processo envolvendo a pirólise de precursores poliméricos em presença de carga reativa ficou conhecido como AFCOP (*“Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis”*). Neste método, o polímero é preenchido parcialmente com as partículas reativas do pó, que após a pirólise, sob condições apropriadas, geram componentes monolíticos sem rachaduras e com taxas de retração e porosidade controladas, além de uma ou mais fases cerâmicas. Além das vantagens preparativas descritas na obtenção de CMC's pela pirólise de polímeros carregados, outra importante característica deste processo é a maior possibilidade de combinarem-se as propriedades da matriz e carga, de modo a controlar as propriedades térmicas [45,46], mecânicas [47-49], elétricas [50-53] e magnéticas [54,55], as quais podem levar à obtenção de novos materiais com propriedades diferenciadas.

1.4. Condutividade em compósitos condutores elétricos

O movimento de portadores de carga em um sólido submetido a um campo elétrico resulta na condução elétrica. Dependendo do tipo de portador de carga, a condutividade elétrica total (σ_T) pode ser eletrônica (σ_e) ou iônica (σ_i). De modo geral ela é a soma destas duas contribuições, ou seja:

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i \quad (1)$$

Elétrons possuem uma mobilidade maior que os íons e, portanto, mesmo livres em pequenas concentrações, contribuem para a condução. A concentração desses portadores de cargas "livres" em materiais estequiométricos é função das massas efetivas e da diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução [56]. Por outro lado, os íons (ou vacâncias) são portadores de carga que podem contribuir para a condução elétrica principalmente em materiais considerados isolantes. Tal tipo de condução é muito importante para explicar condução elétrica de óxidos refratários, sendo estes tipos de materiais bastante empregados em situações onde a condutividade iônica é necessária, como por exemplo, células combustíveis [57]. Para materiais compósitos constituídos por dispersões de partículas condutoras numa matriz isolante, a condutividade elétrica não resulta apenas da soma das contribuições eletrônica e iônica das fases metálica e isolante, mas depende da fração volumétrica e interconectividade das dispersões condutoras na matriz isolante [58], fatores que são principalmente abordados pela teoria da percolação e seus modelos associados [59].

Da teoria da percolação resulta uma equação fenomenológica para a condutividade de um compósito. Embora a mesma tenha sido desenvolvida para descrever sistemas de rede regulares, pode ser usada para estudo de sistemas reais, tais como ligas metálicas, óxidos, polímeros, compósitos e outros [60]. A teoria da percolação foi primeiramente desenvolvida para sistemas onde uma das fases é altamente resistiva e a outra é altamente condutiva, ou seja, nos limites extremos onde $\rho_I = (1/\sigma_I)$ com $\sigma_I \rightarrow 0$, ou $\sigma_C = (1/\rho_C)$, com $\rho_C \rightarrow 0$, respectivamente, em que ρ_I é a resistividade do isolante, σ_I

é a condutividade do isolante, ρ_c a resistividade do condutor e σ_c a condutividade do condutor. Tais considerações embora válidas desviam-se substancialmente dos sistemas reais. As limitações da Teoria da Percolação foram estudadas com detalhes por Straley [61] e revisadas por Landauer [62]. Uma rede regular pode ser considerada como formada por sítios e ligações distribuídas de forma aleatória (Figura 5). Os sítios e as ligações estão relacionados com uma probabilidade P (para cada sítio ou ligação), para o caso de uma rede bidimensional quadrada. Nesses casos nota-se que todos os sítios são ligados a outros adjacentes com probabilidades " P " entre um valor crítico P_{cs} (para sítios) e P_{cl} (para ligações). A figura também ilustra a formação de aglomerados finitos, considerando-se o caminho formado por sítios e ligações como condutores e os demais espaços isolantes. Quando uma rede muito grande (infinita por hipótese) é formada, há certa probabilidade (P_{cs} ou P_{cl}) de ocorrer a condução, quando houver conectividade no interior da rede. A probabilidade (P_{cs} ou P_{cl}) para ocorrer a condutividade do meio é dada pela relação $(P-P_{cs})^t$ para sítios ou $(P-P_{cl})^t$ para ligações, onde P_{cs} e P_{cl} são as probabilidades críticas ou limiares de percolação, e t o expoente crítico que está diretamente relacionado à dimensionalidade em que há percolação. Para redes tridimensionais valores de " t " entre 1.65 e 2.0 são os mais usuais [63].

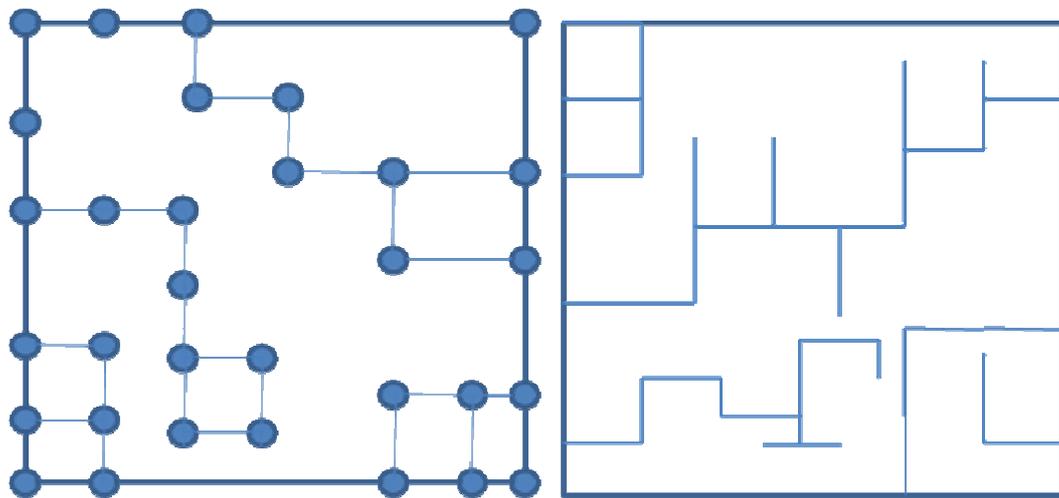


Figura 5. Representação da formação de arranjos aleatórios de sítios e ligações dentro de uma rede finita (Adaptado da Ref. 60).

Considerando agora uma rede regular em que os sítios são aleatoriamente ocupados por partículas condutoras, existe uma probabilidade

P_{cl} de cada grão estar ligado ao seu vizinho. Neste caso a condução é determinada pela razão entre P_{cs} e P_{cl} , correspondente à formação do caminho de condução por grãos interconectados. Determinada essa probabilidade sabe-se que, a partir deste ponto o sistema passa a conduzir.

Num meio contínuo, a teoria da percolação prediz que na transição isolante-metal ou condutor-perfeitamente condutor, a condutividade é dada pela equação de percolação:

$$\sigma_t = \sigma_0 (f - f_c)^{-t} \quad (2)$$

Em que σ_t é a condutividade do compósito, σ_0 condutividade da carga condutora, f a fração em volume da carga condutora, f_c a fração em volume da carga no limiar de percolação, e t o expoente crítico. Embora os valores de " t " geralmente variem dentro de uma faixa de 1,65 a 2,0, para alguns casos valores de $t > 2,0$ podem ser observados. Nestes últimos as partículas condutoras apresentam formas geométricas regulares. Carmona e outros [64] obtiveram valores de $t = 3,1$ para grãos de grafite em polímeros; Deprez e Maclachlani [65] obtiveram valores de $t = 2,8$ para misturas de pós cerâmicos à base de grafite; e Balberg obteve valores de $t > 4,0$, para o sistema baseado em grafite-alumina, estabelecendo uma correlação entre a estrutura e a condutividade do compósito utilizando o efeito de tunelamento como explicação para a não universalidade dos valores de " t ". Convém ressaltar que a teoria da percolação apresenta resultados satisfatórios próximo do limiar de percolação [65].

Como citado anteriormente, a possibilidade da combinação de propriedades entre matrizes e cargas, dá a pesquisa envolvendo materiais compósitos um vasto campo de atuação na obtenção de dispositivos diferenciados e de alto impacto tecnológico. Dentre as inúmeras propriedades passíveis de controle via processamento de compósitos, as propriedades elétricas, sobretudo a condutividade, é foco de estudo envolvendo diversos sistemas [66]. Em se tratando de compósitos poliméricos, a facilidade de inserção e dispersão de cargas condutoras como: pós metálicos, cerâmicas intermetálicas, materiais à base de carbono, permitem o aumento da

condutividade elétrica com o aumento da fração em volume da carga [67]. Por outro lado, o forte caráter isolante dos polímeros e a baixa estabilidade térmica e à oxidação dessa classe de materiais, limita a aplicação dos polímeros na construção de dispositivos condutores elétricos para aplicação em altas temperaturas. No caso de compósitos de matriz cerâmica a resistência à oxidação e alta estabilidade térmica, principalmente dos óxidos, contrasta com a dificuldade de dispersão das cargas, conectividade entre as partículas de matriz e carga, e a formação potencial de porosidade.

Com base no exposto até então, foi tomado por motivação do presente trabalho lançar mão das vantagens envolvidas na utilização de precursores polissiloxanos, na obtenção de compósitos de matriz cerâmica (CMC) com potencial para aplicação em situações em que a condutividade elétrica é um fator importante. Foi considerada também a experiência do grupo de pesquisa no emprego deste tipo de rota na obtenção de materiais vitro-cerâmicos e compósitos, sobretudo os baseados em oxycarbeto de silício, e, finalmente, o fato de que existem poucas descrições desta metodologia envolvendo a obtenção de compósitos cerâmicos condutores.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi a obtenção de compósitos de matriz cerâmica pela pirólise de precursores poliméricos, contendo cargas na forma de pó, e a avaliação da condutividade elétrica dos materiais finais em função da natureza das cargas. Para atingir este objetivo foram traçadas as seguintes etapas:

- Obtenção dos compósitos de matriz cerâmica por pirólise de polímeros precursores siloxanos, obtidos de PMS e D₄Vi, contendo cargas com diferentes condutividades elétricas. Análise das transformações estruturais ocorridas no sistema matriz/carga e da morfologia das cerâmicas obtidas.
- Avaliação dos valores de condutividade elétrica para os diferentes compósitos, assim como para a matriz vitro-cerâmica isoladamente.

- Avaliação do papel da reatividade das cargas e/ou matriz, e conseqüentemente da formação de novas fases, na condutividade elétrica dos compósitos.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais de partida

O polímero precursor da matriz cerâmica foi preparado a partir do poli(metilsiloxano), $(\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{O})_n$, PMS, com massa molar de ~ 2000 g/mol, e (1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano), D_4Vi , em presença do catalisador dicloro-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildissiloxano platina (II), todos de procedência Dow Corning. O α -SiC é proveniente da Carborundum do Brasil Ltda, apresenta granulometria de aproximadamente $9,1 \mu\text{m}$, e pureza de 96,4%. O grafite e o siliceto de tungstênio procedem da empresa Aldrich, e apresentam granulometria de 45 e $6,7 \mu\text{m}$, respectivamente.

3.2. Obtenção dos corpos verdes (CV)

Os precursores poliméricos PMS/ D_4Vi foram obtidos por reação de hidrossililação de PMS com D_4Vi , em proporção 1:1 em massa. As cargas (α -SiC, $\text{C}_{(\text{GRAFITE})}$ ou WSi_2) foram dispersas em D_4Vi sob agitação, seguida da adição do catalisador e do PMS. Os materiais obtidos foram transferidos para moldes de aço inox para a finalização da etapa de cura sob ação de temperatura (70°C) e pressão (~ 80 MPa).

As proporções de massa entre carga e matriz polimérica utilizadas na preparação dos diferentes compósitos, foram resultantes de estudos prévios, os quais resultaram nas proporções otimizadas de modo a gerar corpos cerâmicos livres de deformação após a pirólise. No caso dos corpos contendo grafite, a baixa densidade e a fácil dispersão da carga, possibilitou a obtenção de corpos cerâmicos finais em diferentes faixas de composição, livres de deformação após a pirólise. Para os demais compósitos, as composições foram mantidas em valores fixos de acordo com o requisito prévio.

3.3. Obtenção dos Compósitos Cerâmicos (CMC)

Os CMC foram obtidos pela pirólise dos compósitos poliméricos (CV) a 950°C em um forno tubular (EDG 5P), sob fluxo de argônio de ~ 100 mL/min. Todas as amostras foram colocadas em navetas de grafite e então introduzidas nos fornos para realização do programa de pirólise. O programa de pirólise empregado nesta transformação foi otimizado em trabalhos anteriores desenvolvidos neste grupo, para precursores preparados por reação de hidrossililação, como segue: aquecimento da temperatura ambiente à 200°C, à 2°C/min, seguido de isoterma por 60 minutos nesta temperatura; aquecimento à 2°C/min, até 450°C, seguida de isoterma nesta temperatura por 120 minutos; aquecimento à 2°C/min até 950°C, seguida de isoterma por 120 minutos nesta temperatura; e resfriamento das amostras à temperatura ambiente à 2°C/min. Para pirólises à temperatura de 1500°C, foi utilizado um forno tubular (Thermolyne, F59340-CM F59300). Nestes casos, as pirólises foram conduzidas a 2°C/min, a partir de amostras previamente pirolisadas a 800°C. Os compósitos obtidos na forma de discos são apresentados na Figura 6, enquanto as composições em massa e volume dos corpos verdes que deram origem aos compósitos cerâmicos, e nomenclaturas utilizadas estão descritas na Tabela 1.



Figura 6. Discos cerâmicos obtidos a partir dos corpos verdes moldados sob prensagem.

Tabela 1. Nomenclatura e composição percentual da carga nos corpos verdes constituídos de PMS/D₄Vi + Carga.

Amostra	Carga	Composição (%)	
		Massa	Volume
SiOC-1 (Pirolisado à 950°C) SiOC-2 (Pirolisado à 1500°C)	-	-	-
SCM-1 (Pirolisado à 950°C) SCM-2 (Pirolisado à 1500°C)	α -SiC	70	46
WCM-1 (Pirolisado à 950°C) WCM-2 (Pirolisado à 1500°C)	WSi ₂	90	52
		10	32
		15	42
		20	51
		25	58
		30	64
GCM-1 (Pirolisado à 950°C) GCM-2 (Pirolisado à 1500°C)	C _{GRAFITE}	35	69
		40	74
		45	78
		50	81

3.4. Técnicas de caracterização

- **Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si and ¹³C (RMN):** os espectros de RMN foram registrados em um espectrômetro Bruker Avance II – 400, operando a 79,46 e 100,58 MHz para os núcleos de ²⁹Si e ¹³C, respectivamente, utilizando-se a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS), 54.74°. Os espectros de ²⁹Si foram adquiridos com pulso de 90°, tempo de espera de 300 s e tempo de aquisição de 25 ms. Já os espectros de ¹³C foram registrados com tempo de espera de 60 s e tempo de aquisição de 34 ms. Nos experimentos para o núcleo de ²⁹Si, o componente utilizado como referência de deslocamento químico foi caulin (-91,2 ppm em relação ao tetrametilsilano), e

para os espectros de ^{13}C foi utilizado adamantano (38,3 ppm em relação do tetrametilsilano) como referência.

- **Análise termogravimétrica (TGA):** as análises térmicas do polímero precursor cerâmico e dos corpos verdes foram efetuadas em uma termobalança TA Instruments modelo 2950. Amostras de ~10 mg foram aquecidas da temperatura ambiente até 980°C, com taxas de aquecimento de 20°C/min, sob fluxo constante de argônio (~100 mL/min) O rendimento cerâmico para cada corpo verde foi determinado pela porcentagem de resíduo gerado a 980°C.

- **Difratometria de raios X (DRX):** as análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O tamanho médio dos cristais foi calculado segundo a equação de Scherrer [29].

- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** a análise morfológica foi realizada na superfície de fratura dos materiais em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360 - LV ou no microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo JEOL JSM 6330F, com voltagem de aceleração de 20 e 3 kV, respectivamente. Previamente às análises, a superfície de fratura exposta foi recoberta com uma camada fina da liga ouro/paládio, utilizando-se um metalizador Bal-Tec MED 020.

- **Análise de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas:** a condutividade elétrica dos materiais foram determinadas no medidor de quatro pontas “cascade microtech” C4S conectado a uma fonte Keithley 617, ligado a computador por placa GPIB. Os cálculos de condutividade elétrica foram realizadas de acordo com a seguinte equação:

$$\sigma = \frac{I}{(V \cdot w \cdot F_3 \cdot F_4)} \quad (3)$$

Sendo σ , a condutividade ($S \cdot cm^{-1}$), I a corrente determinada (A), V a diferença de potencial aplicada (V), w a espessura (cm), F_3 uma função da razão entre o diâmetro e a espessura da amostra e F_4 uma função entre a distância das pontas e o diâmetro da amostra.

- **Porosimetria por intrusão de mercúrio:** a porosidade aberta dos compósitos GCM-1 e GCM-2 foi determinada utilizando-se um porosímetro de mercúrio Quantachrome Instruments *PoreMaster* com variação de pressão de intrusão de 20 a 33000 psi. O ângulo de contato entre a superfície do sólido e o mercúrio foi fixado em 140° e o valor empregado para a tensão superficial do mercúrio foi de 480 erg cm^{-2} . Previamente às análises, as amostras foram mantidas sob vácuo à temperatura ambiente em pressões da ordem de 50 mTorr. Para a realização das análises, foram utilizados penetrômetros previamente calibrados. Não foi possível determinar a porosidade nos compósitos SCM-1 e SCM-2, WCM-1 e WCM-2.

- **Área superficial e porosidade por adsorção de gás:** a área superficial específica, o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros das amostras foram obtidos pela técnica de adsorção de nitrogênio, utilizando-se um equipamento Quantachrome Instruments *AUTOSORB*. A área superficial específica foi obtida das isotermas de adsorção usando o método de *Brunauer, Emmet and Teller* (BET).

- **Espectroscopia Raman:** os espectros Raman foram medidos usando um espectômetro TS-150 acoplado a um sistema WITECH. Foi usada a linha de laser 532nm para a excitação dos espectros. Uma lente de aumento 100x foi utilizada para focar o feixe na amostra. Para evitar aquecimento das amostras foi utilizado uma potência de 0,5 mW. A geometria de espalhamento foi a de retroespalhamento. As medidas foram realizadas em condições ambientes de

temperatura e pressão, em vários pontos da amostra e o espectro analisado é a média dos espectros obtidos para cada amostra. O tempo de integração de cada espectro é de 2s.

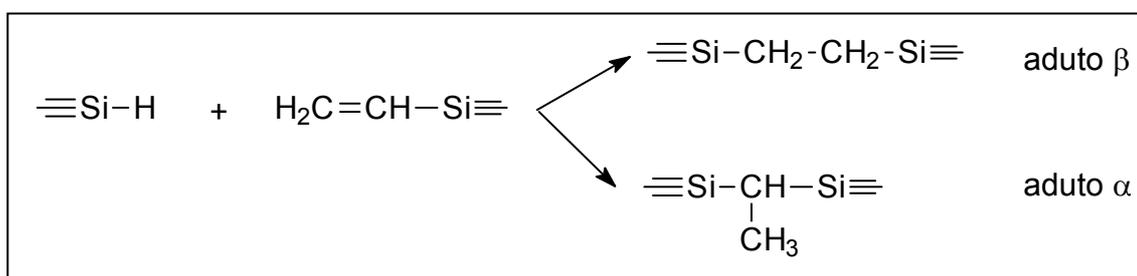
- **Densidade:** medidas de densidade foram obtidas em um picnômetro de deslocamento de gases da Micromeritics, modelo 1305, utilizando-se He como gás de arraste. As medidas foram realizadas após purga do compartimento de análise de pelo menos 10 vezes. Trata-se então de densidade absoluta, que neste trabalho será referida simplesmente como densidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção da matriz de oxicarbeto de silício por pirólise do polímero precursor

O precursor polimérico PMS/D₄Vi foi obtido por reação de hidrossililação, entre poli(metilsiloxano), PMS e 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrassiloxano, D₄Vi. Esta reação foi catalisada por um complexo de Pt (II), e envolve a adição da ligação Si-H (do PMS) a uma ligação insaturada C=C (do D₄Vi). Em escala industrial esta reação é normalmente empregada para a produção de borrachas de silicona de alto desempenho, “paper-coating”, moldes, entre outras. A hidrossililação não promove liberação de subprodutos nem de compostos voláteis, ao contrário de outras reações envolvendo a cura de siliconas como, por exemplo, as reações de condensação. Além disso, esta reação é exotérmica e efetivamente favorecida com o auxílio de luz ultravioleta, radiação gama, descarga elétrica, temperatura e catalisadores tais como complexos metálicos, sendo os complexos de platina (II) os mais utilizados. Na ausência de catalisadores, entretanto, a reação é promovida a temperaturas elevadas (> 300°C) [68].

A adição do Si-H à dupla ligação pode ocorrer tanto na posição α como na β à vinila [69], com predominância da formação do aduto β , conforme esquematizado abaixo:



A rede polimérica PMS/D₄Vi, obtida por reação de hidrossililação, foi convertida por pirólise a 950°C a oxicarbeto de silício. A perda de massa que ocorre na conversão do polímero precursor à cerâmica foi avaliada por

termogravimetria, conforme ilustrado pela curva da Figura 7. O precursor polimérico apresentou temperatura inicial de perda de massa em $\sim 100^{\circ}\text{C}$, o que deve estar associado à evolução de ciclos residuais D_4Vi voláteis ocluídos no sistema, resultando em aproximadamente 2% em massa. Em $\sim 430^{\circ}\text{C}$ iniciou-se o processo de degradação, o qual correspondente à cisão de ligações Si-CH_3 , $\text{Si-C}_2\text{H}_4$ - e C-H da rede polimérica, seguida da mineralização da amostra [30], resultando num rendimento cerâmico de 83% na temperatura final de pirólise.

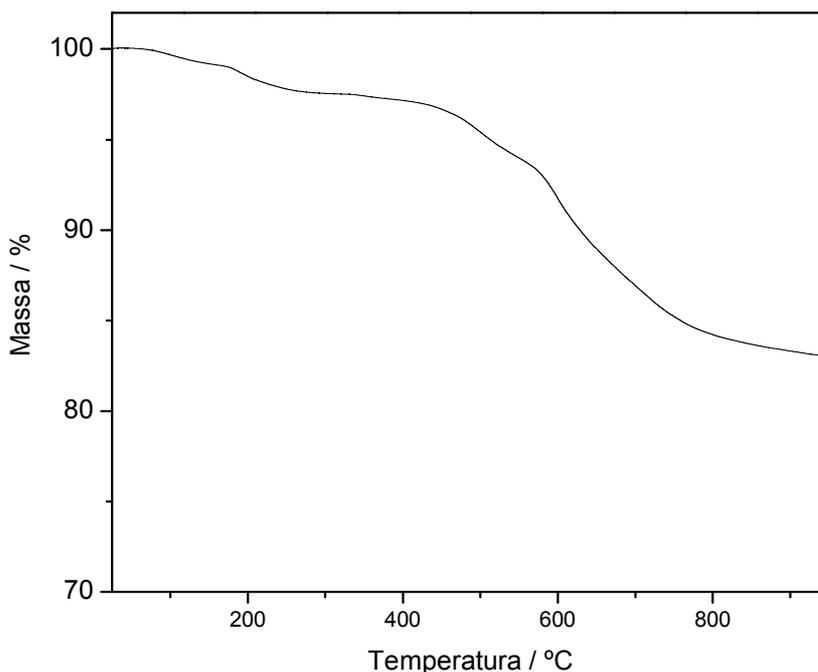


Figura 7. Curva termogravimétrica para o polímero PMS/ D_4Vi .

A análise de densidade do material em função da temperatura de pirólise também comprova as transformações que ocorreram durante a transição polímero-cerâmica, como pode ser verificado no gráfico da Figura 8. Como esperado, a transformação da rede polimérica de PMS/ D_4Vi ($\rho = 1,12 \text{ g/cm}^3$) em SiOC-1 ($\rho = 2,06 \text{ g/cm}^3$) promoveu o aumento da densidade do material, uma vez que a degradação dos grupos orgânicos na matriz polimérica e a conseqüente mineralização do material dão origem a domínios mais densos [70]. Com o aumento da temperatura de pirólise, em SiOC-2 , houve um pequeno aumento da densidade do material ($\rho = 2,37 \text{ g/cm}^3$), conseqüência da reorganização dos sítios de Si e da reação de

carborredução, que leva à formação de SiO_2 ($\rho = 2,65$) e $\beta\text{-SiC}$ ($\rho = 3,22$ g/cm^3), e de possível formação de poros.

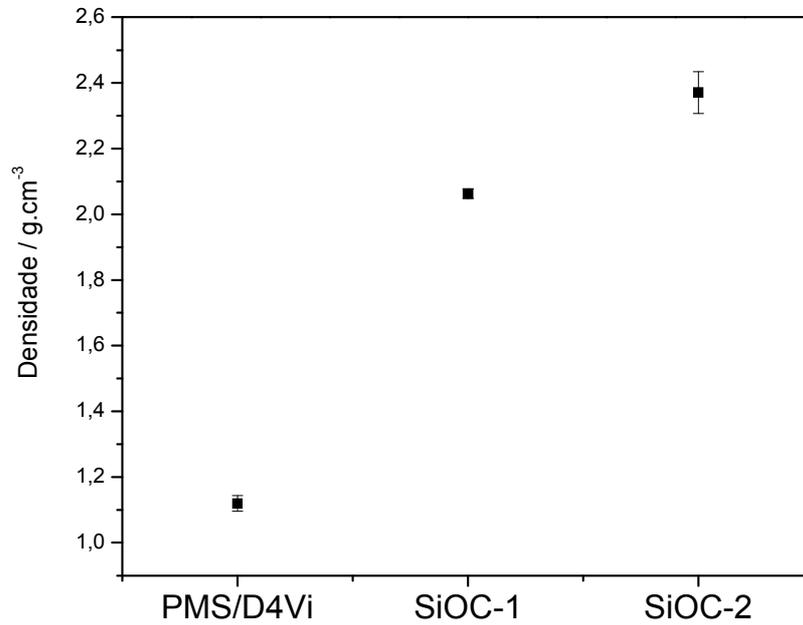


Figura 8. Medidas de densidade realizadas para o precursor polimérico e para os materiais obtidos a 950 e 1500°C.

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras SiOC-1 e SiOC-2 são mostrados na Figura 9.

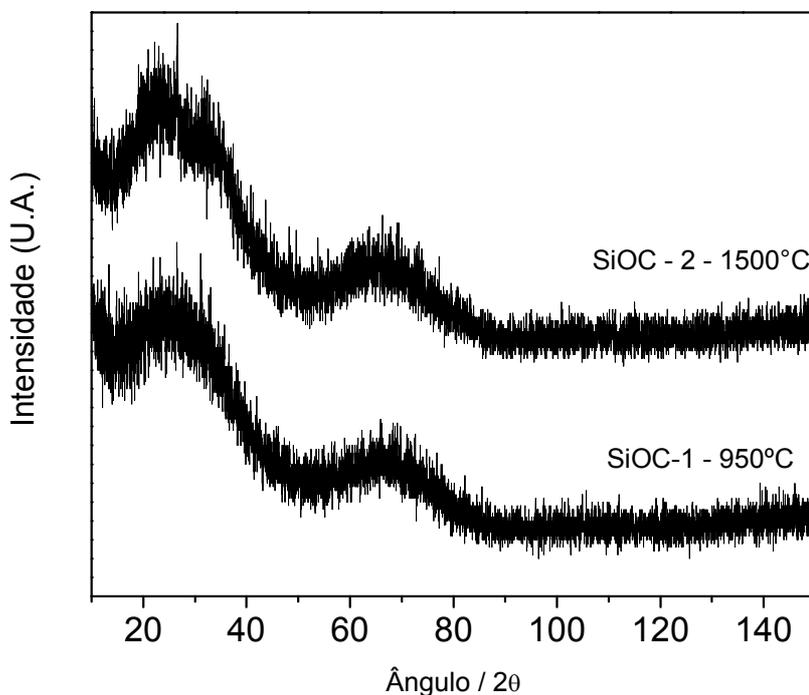


Figura 9. Difratogramas de raios X obtidos para os materiais obtidos a 950 e 1500°C.

O comportamento de ambos é essencialmente de material não cristalino, indicado principalmente pela presença do halo centrado em $\sim 22^\circ$ (2θ), típico da sílica amorfa. Entretanto, a existência de um segundo halo centrado a $\sim 62^\circ$ (2θ) sugere a formação do SiC ainda sem um expressivo ordenamento estrutural à longa distância [29]. Para a amostra SiOC-2, a presença de um ombro à direita do halo mais intenso, em $\sim 35^\circ$ (2θ), é atribuído ao carbeto de silício [29], sugerindo o início da cristalização desta fase formada, provavelmente pela reação carborredução entre nanodomínios de sílica e de carbono (Equação 4). As amostras de SiC_xO_y obtidas apresentaram perfis de difratogramas distintos, em relação à cristalinidade, aos descritos por Radovanovic *et al* [25], utilizando-se o mesmo precursor empregado neste estudo, o que foi atribuído a diferentes tempos de cozimento da amostra na temperatura final de pirólise. No presente trabalho foi utilizado um tempo de

cozimento inferior ao descrito pelo referido autor, resultando numa matriz de SiC_xO_y de natureza não cristalina.



Embora não seja descrita uma temperatura específica de amolecimento do SiC_xO_y , é usualmente aceite que a temperaturas superiores a $\sim 1300^\circ\text{C}$ ocorre um ganho na mobilidade dos segmentos da rede de oxicarbeto de silício, favorecendo reações de reorganização da esfera de coordenação do Si, com a conseqüente formação das fases termodinamicamente mais estáveis como SiO_2 e SiC . Além disso, pode ocorrer reação de carborredução entre nanodomínios de sílica e de carbono, presentes no material.

A conversão do precursor polimérico à matriz de oxicarbeto de silício também foi monitorada pela técnica de ressonância magnética nuclear (RMN). Na Figura 10 estão ilustrados os espectros de RMN de ^{29}Si , obtidos para o precursor PMS/ D_4Vi e para os materiais obtidos da pirólise deste a 950 e 1500°C , indicando resultados similares aos observados na obtenção de matrizes de oxicarbeto de silício, obtidas a partir de redes poliméricas de mesma composição [25].

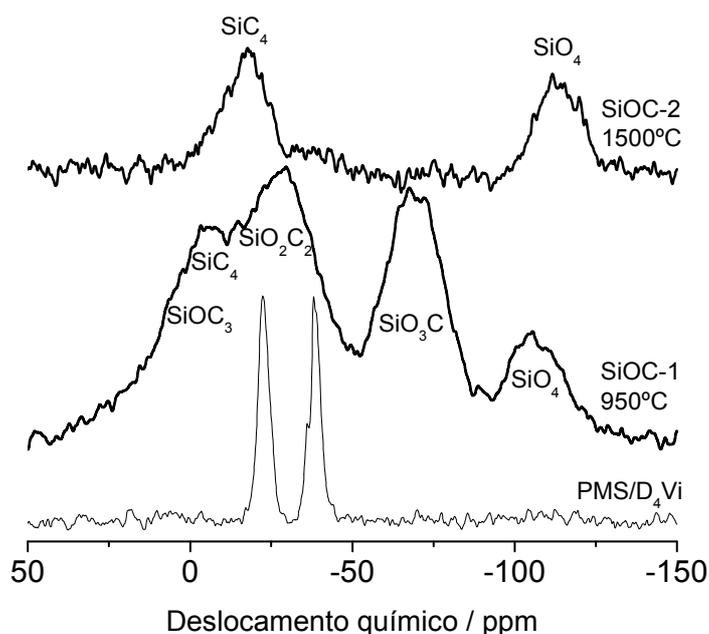
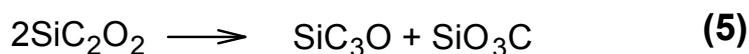


Figura 10. Espectros de RMN ^{29}Si do precursor polimérico e dos materiais obtidos a 950 e 1500°C .

Para o precursor polimérico PMS/D₄Vi observou-se um pico em -22 ppm, atribuído a meros do tipo D, CH₃(-CH₂CH₂-)SiO₂, gerados na formação da rede polimérica por reação de hidrossililação. Outro pico em -38 ppm foi atribuído aos Si dos grupos Si-Vi de unidades CH₃(CH₂=CH-)SiO₂ residuais, as quais não participam diretamente da formação da rede polimérica à temperatura ambiente. A presença de um ombro em -35 ppm, atribuída ao Si dos grupos Si-H de unidades CH₃(H)SiO₂, confirma também a presença de unidades residuais deste mero que não foram consumidas na reação hidrossililação, à temperatura ambiente, como esperado em sistemas em que há perda de mobilidade das espécies reativas à medida em que ocorre a reticulação do polímero. Em decorrência da pirólise, o aumento da rigidez do material, e conseqüentemente do fator anisotrópico na matriz, promove o alargamento dos sinais de ressonância [71]. A 950°C o vidro apresentou cinco sinais em ~ -106, -69, -28, -13 e 6 ppm, atribuídos às unidades SiO₄ (Q), SiO₃C (T), SiO₂C₂ (D), SiC₄ (C) e SiOC₃ (M), respectivamente, típicos de redes de SiC_xO_y, conforme representado na Figura 11. A formação destes diferentes sítios de Si foi promovida por reações de redistribuição ou metátese de ligações Si-O/Si-C, que têm início a ~450°C, inicialmente pela clivagem dos grupos orgânicos presentes no precursor. Com a mineralização da amostra e o aumento da temperatura de pirólise, outras reações de redistribuição podem ocorrer, conforme descrito anteriormente, especialmente em temperaturas superiores à transição vítrea (~1200 – 1300°C). Abaixo encontram-se ilustradas algumas possíveis reações de redistribuição.



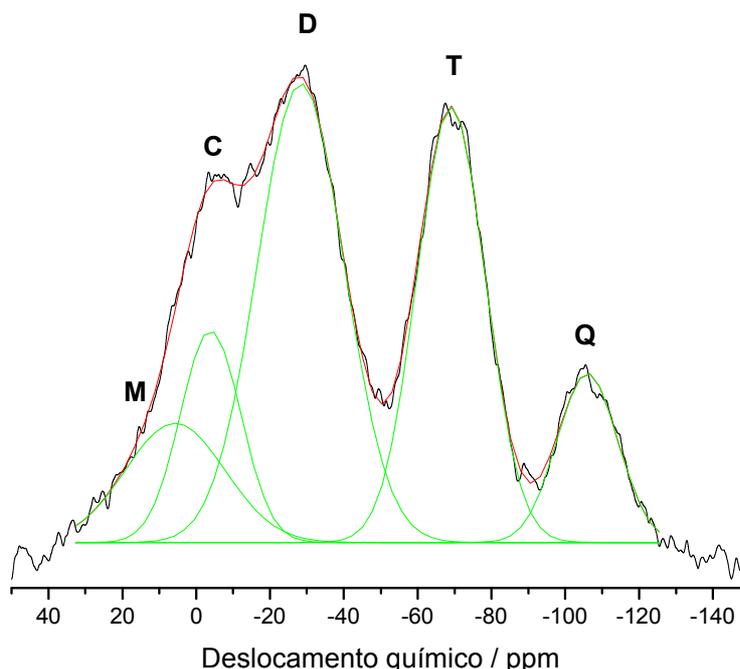


Figura 11. Espectro RMN ^{29}Si original, ajustado e após o tratamento matemático utilizando-se o ajuste gaussiano, para SiOC-1 obtido a 950°C .

O vidro SiOC-2 é constituído basicamente por unidades SiC_4 e SiO_4 , com sinais em -18 ppm e -112 ppm, respectivamente. Com o aumento da temperatura de pirólise, o amolecimento da matriz amorfa favorece a separação das fases termodinamicamente mais estáveis de SiC e SiO_2 o que justifica o rearranjo estrutural dos sítios de Si. Alguns trabalhos na literatura relacionam ainda este rearranjo à formação de uma estrutura classificada como nanocompósito de SiO_2/SiC [72] como sendo a etapa chave para o início da redução carbotérmica usualmente observada em SiC_xO_y [73].

A fase de carbono também foi avaliada por espectro de RMN ^{13}C , que fornece informações dos ambientes locais dos sítios de carbono presentes no precursor e nas cerâmicas, conforme ilustrado na Figura 12. Para a rede polimérica foi observada, assim como no espectro de ^{29}Si , a presença de grupos residuais $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_2$ em 130 e 135 ppm, além de picos associados a C alifático, entre 10 e -5 ppm. Com o tratamento térmico observou-se também o alargamento dos picos de ressonância. Para a amostra pirolisada a 950°C dois principais sinais largos de ressonância foram observados, o primeiro em ~ 15 ppm é atribuído aos carbonos alifáticos (sítios de Csp^3) presentes na matriz, enquanto o outro em ~ 132 ppm confirma a

presença de carbono insaturado (sítios de C_{sp^2}). Embora ambos os sinais estejam relacionados à fase de carbono dispersa no material, somente uma parte do sinal referente ao carbono alifático está relacionado às ligações Si-C na matriz vitro-cerâmica.

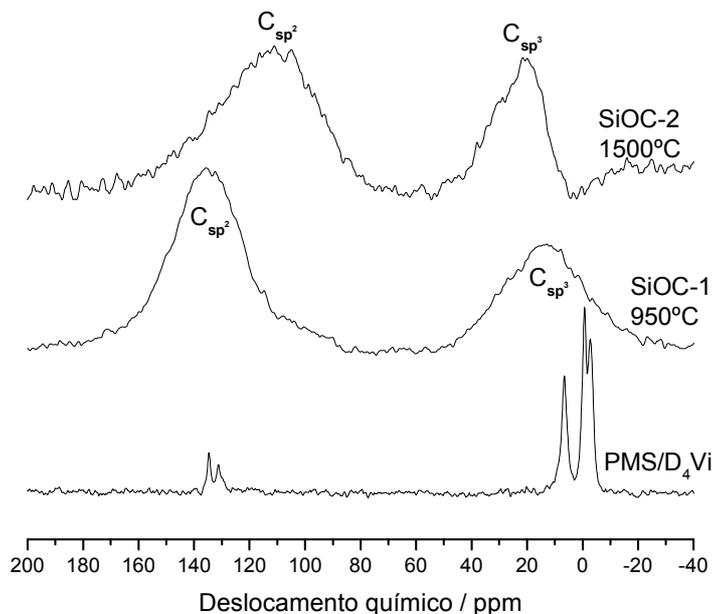


Figura 12. Espectros de RMN ^{13}C do precursor polimérico e dos materiais obtidos a 950 e 1500°C.

Com a pirólise a 1500°C, comportamentos distintos foram observados para os sinais de ressonância. Para o sinal referente ao carbono alifático ocorreu a diminuição de largura e o deslocamento da ressonância para ~20 ppm. Entretanto o sinal atribuído aos carbonos sp^2 , apresentou um alargamento e um deslocamento para a região de ~112 ppm. Diferentes comportamentos têm sido reportados na literatura para a fase de C dispersa na matriz de SiC_xO_y , obtida por pirólise de polissilanos ou polissiloxanos. Hartman e colaboradores [74] observaram um pico largo de ressonância entre 26 e 30 ppm para o espectro de RMN ^{13}C para as fibras comerciais Nicalon e Tyrano, indicando uma grande variedade de sítios no ambiente SiC_4 (do SiC), embora não tenham conseguido caracterizar o excesso de carbono grafitico remanescente no material devido ao grande alargamento do sinal e ao longo tempo de relaxação destes núcleos. Por outro lado, Schmidt et al. [75]

obtiveram um sinal largo centrado em ~ 19 ppm que foi atribuído à presença de SiC cristalino, e outro na região de ~ 121 ppm relacionado à fase de C-sp² presente na matriz cerâmica, obtida a partir da pirólise de um polissilano vinílico sob atmosfera de N₂. O aumento da temperatura de pirólise, como previsto, induziu a cristalização da matriz, gerando assim ambientes químicos similares aos encontrados em SiC [50] e grafite cristalinos [76]. Sendo assim, no sinal referente ao carbono alifático, a redução da largura do pico de ressonância está diretamente relacionada à cristalização de SiC, com segregação de fase, o que resulta numa menor dependência do fator anisotrópico para os átomos de C diretamente ligados ao Si. O comportamento contrário observado para o sinal referente ao carbono livre presente na matriz sugere a grafitação desta fase, uma vez que os efeitos de susceptibilidade magnética do grafite têm efeito direto no valor de deslocamento químico isotrópico, conforme observado por Freitas *et al.* [76], o qual obteve um deslocamento químico isotrópico de ~ 112 ppm para o grafite em pó [77].

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais eficientes para a avaliação de materiais com alto teor de carbono, especialmente carbonos insaturados. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para obter informação sobre a fase de C_{livre} dispersa na matriz de SiC_xO_y, e nos compósitos preparados.

O espectro do cristal de grafite hexagonal é caracterizado por um pico intenso e bem definido em 1575 cm^{-1} , conhecido como banda G (banda do grafite) sendo a banda D, situada em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ (banda relacionada à desordem), proibida. Fatores como a ordenação dos domínios de carbono ao longo dos eixos (L_c e L_a), razão entre quantidade de sítios Csp³/Csp², defeitos localizados nos planos de grafeno [78], influenciam a posição, intensidade e largura das bandas D e G, servindo assim de base para a investigação dos mais variados materiais baseados em carbono.

Os espectros Raman para as amostras SiOC-1 e SiOC-2 (Figura 13), representam a intensidade média obtida em cinco pontos distintos para cada amostra, utilizando-se como fonte de excitação um laser com energia de 2,33 eV. Para a amostra SiOC-1, a relação I(D)/I(G) encontrada foi de 2,65, sendo as respectivas bandas D = 1323 cm^{-1} e G = 1573 cm^{-1} observadas em valores

de comprimento de onda típicos de domínios de C com baixa ordenação a longo alcance. Com a pirólise a 1500°C, observou-se o aumento na relação $I(D)/I(G)$ (2,83), a diminuição na largura de ambas as bandas, e o deslocamento destas para maiores números de onda. Estes resultados sugerem o aumento do “stacking” na amostra, embora o perfil de espectro apresentado ainda seja predominantemente típico de redes de C sp^2 com alto grau de desordem. O aumento da temperatura de pirólise, leva ao amolecimento da matriz e, conseqüentemente ao ganho de mobilidade para as fases presentes na rede de SiOC. A segregação de fases termodinamicamente mais estáveis passa então a ser favorecida havendo assim, a nucleação de nanodomínios gráficos na matriz.

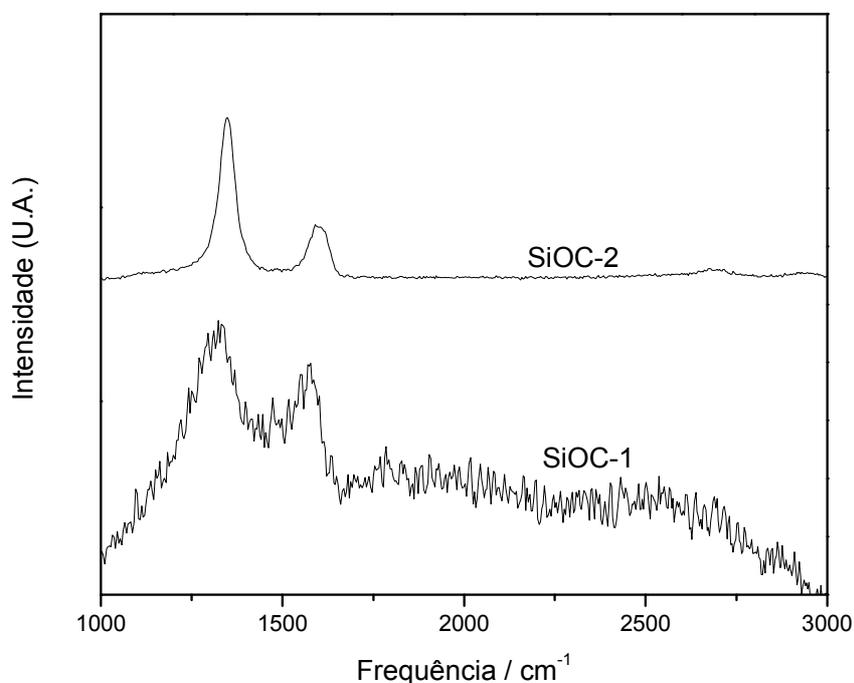


Figura 13. Espectros Raman das amostras SiOC-1 e SiOC-2.

As medidas de condutividade elétrica dos compósitos e da matriz de SiC_xO_y , utilizando a técnica de quatro pontas, foram realizadas no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem de Polímeros do Instituto de Química – UNICAMP. A Figura 14 esquematiza a técnica empregada, a qual é comumente usada na medida de condutividade (σ) de compósitos. A montagem usualmente empregada consiste na endentação de quatro pontas

condutoras elétricas (tungstênio, germânio, ouro, etc.), dispostas em linha reta, e separadas de forma equidistante por um valor conhecido (S). A aplicação de uma diferença de potencial através das pontas externas (V_A), gera uma determinada corrente (i) que é determinada juntamente com a diferença de potencial intrínseca da amostra (V_L), que é medida pelas pontas internas. Embora seja uma análise de fácil execução, é limitada por algumas considerações que devem ser assumidas na realização das medidas, tais como:

- As amostras para a medição devem possuir geometria específica (retangular ou circular prismática) a ser considerada na obtenção de alguns fatores de correção;
- A resistividade do material deve ser uniforme ou com variações mínimas na área de medida;
- Deve-se respeitar um tempo mínimo (~2 min.) para a medição, para que haja a estabilização da corrente medida, de modo a negligenciar qualquer efeito de injeção de transportadores de corrente no material pelo semicondutor;
- A superfície na qual se apóiam as pontas deve ser plana e isenta de trincas e fendas;
- O diâmetro de contato entre as pontas e o material deve ser pequeno quando comparado à distância entre as pontas;
- As pontas devem estar afastadas de qualquer outra superfície do material, podendo assim ser considerada como um volume semi-infinito de material com resistividade uniforme.

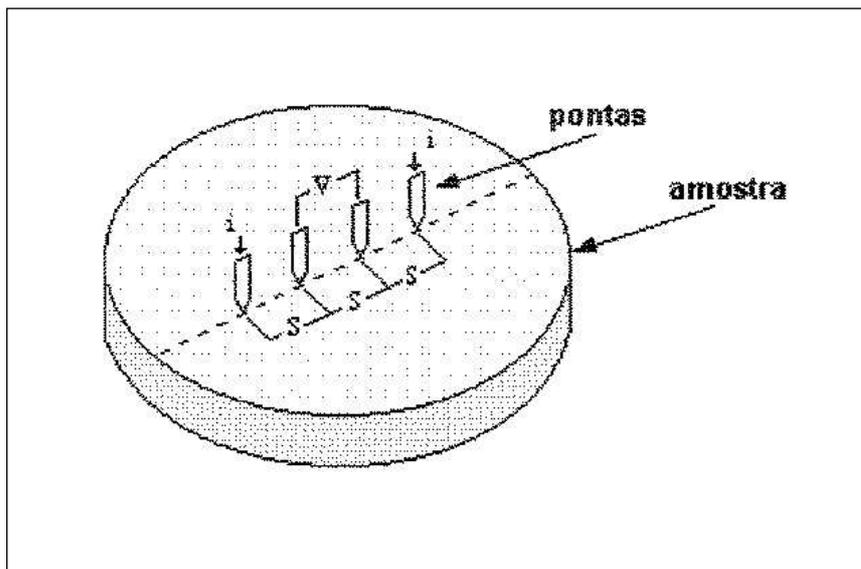


Figura 14. Esquematização da análise por quatro pontas (Adaptado ref. 79).

Foram encontradas dificuldades na obtenção de amostras de vidros de oxycarbeto de silício que atendessem a todos os requisitos necessários para a realização das medidas, sendo a principal a manutenção da integridade física e mecânica do material após pirólise. Conforme discutido anteriormente a grande retração sofrida pelo material durante a conversão polímero-cerâmica leva à formação de trincas e/ou quebra do monólito. Contudo, após diversas tentativas de obtenção de corpos cerâmicos com as geometrias necessárias para a realização da análise, apenas três discos circulares livres de trincas foram obtidos na pirólise a 950°C , não sendo possível a confecção de nenhum material similar à temperatura de 1500°C . A média dos valores de condutividade elétrica determinados para estes discos de SiOC-1 foi de $(3,8 \pm 1,8) \cdot 10^{-10}$.

Considerando a estrutura do oxycarbeto de silício como sendo composta basicamente por SiO_2 ($\sigma_{\text{dc}} = 10^{-14}$ - 10^{-12} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e SiC e a-C ambos com $\sigma_{\text{dc}} = 10^{-5}$ - 10^2 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, os valores de condutividade para as amostras SiC_xO_y encontram-se numa faixa intermediária a estes componentes, como esperado.

O conhecimento das características do oxycarbeto de silício presente, que é a matriz dos compósitos que serão descritos no próximo item, é de grande importância para o entendimento do comportamento dos materiais no que diz respeito à condutividade elétrica, uma vez que as combinações de

características bem como as possíveis interações entre carga e matriz terão influência direta nas propriedades finais dos compósitos.

4.2 Caracterização estrutural e morfológica dos compósitos

4.2.1 Evolução térmica e estrutural do compósito SCM (α -SiC/SiC_xO_y)

O corpo verde constituído de uma matriz polimérica de PMS/D₄Vi contendo 70% em massa de α -SiC foi submetido à análise termogravimétrica, em atmosfera inerte, com taxa de aquecimento de 5°C/min e a curva de perda de massa em função da temperatura é apresentada na Figura 15.

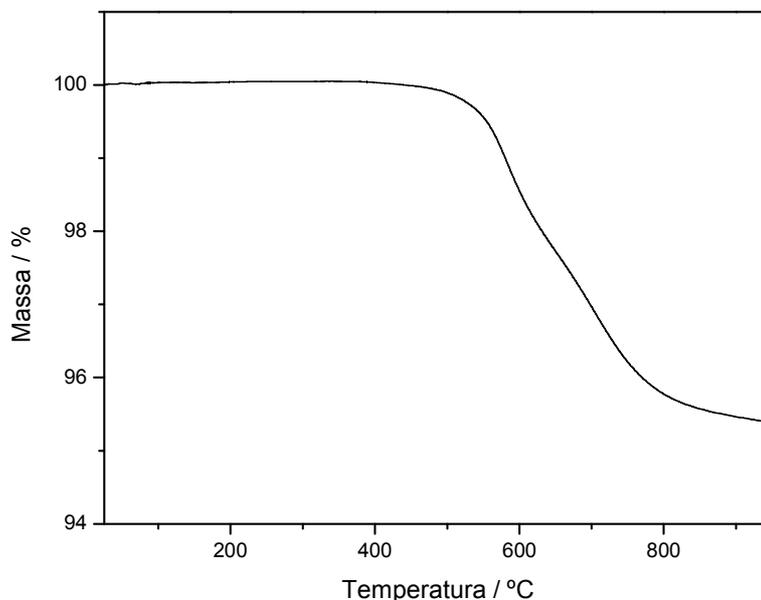
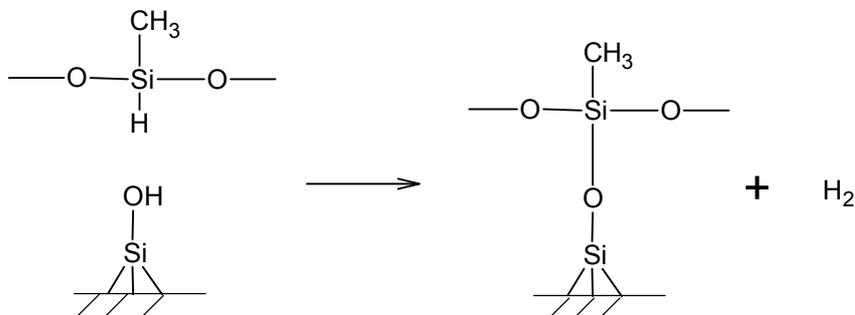


Figura 15. Curva termogravimétrica para o precursor do compósito SCM.

A introdução de SiC no material promoveu um aumento na estabilidade térmica em relação à matriz polimérica pura, apresentando o início de perda de massa em $\sim 510^{\circ}\text{C}$, e um rendimento cerâmico a 950°C de 95%. A perda de massa do compósito SCM foi pouco inferior à encontrada para o polímero precursor puro, considerando a composição da amostra (30% de polímero), o que sugere um possível aumento na reticulação do precursor durante a etapa de cura devido à presença da carga. A presença de grupos silanóis na superfície das partículas de α -SiC possivelmente agem como ponto de

reticulação adicional da rede polimérica, pela formação da interface covalente entre a rede de polissiloxano e a carga, o que pode ocorrer por reação de dehidrogenação:



Os difratogramas de raios X dos compósitos SCM-1 e SCM-2, obtidos a 950 e 1500°C, respectivamente, são mostrados na Figura 16.

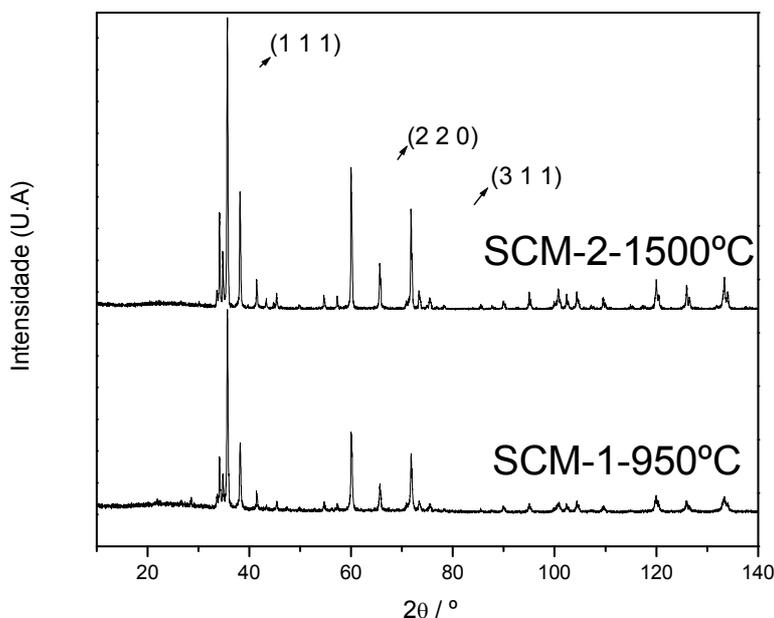


Figura 16. Difratogramas de raios X obtidos para os compósitos SCM-1 e SCM-2.

O padrão de difração observado para estes compósitos foi similar ao da carga de α -SiC utilizada, devido a sua alta cristalinidade. Entretanto, pode-se constatar a presença de um halo muito fraco em $\sim 25^\circ$ (2θ) típico de sílica amorfa, proveniente da matriz. Para o compósito SCM-2 houve o aumento na intensidade relativa dos principais sinais de difração. Vários trabalhos envolvendo o estudo de cristalização de matrizes de oxycarbeto de silício [29, 35], descrevem a formação preferencial do β -SiC. Entretanto, os sinais de

difração das espécies cristalinas (α/β -SiC) são muito próximos, sendo distinguidos somente pela extensão dos ângulos de difração a valores superiores a 100° (2θ), devido à presença da difração de alta intensidade em 120° (2θ) para fase β -SiC [35]. Os tamanhos dos cristalitos presentes nas amostras foram estimados pela equação de Scherrer [29], utilizando-se no cálculo o pico de difração $35,5^\circ$ (2θ) e comparados com o valor obtido para o pó de α -SiC utilizado, conforme Tabela 2.

Observou-se um aumento dos domínios cristalinos nos compósitos, sendo este mais expressivo para o material obtido a 1500°C . Os resultados obtidos sugerem a possível ação da carga de α -SiC como agente de nucleação da cristalização na matriz.

Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos segundo a equação de Scherrer a partir do pico principal de difração do carbeta de silício em $35,5^\circ$ (2θ).

Amostra	Tamanho médio / nm
α -SiC	43,4
SCM-1	46,5
SCM-2	54,4

As Figuras 17a e 17b trazem os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{13}C , respectivamente, obtidos para a amostra SCM-1. Ambos os espectros apresentam um padrão comum de sinais de ressonância típicos da fase cristalina do α -SiC, embora ainda apresentem sítios semelhantes aos encontrados para a matriz de oxicarbeto de silício, mesmo que em menor intensidade, conforme esperado. Para o espectro de ^{29}Si , a observação dos sinais fracos em ~ -106 e -68 ppm é atribuída a formação de sítios SiO_4 (Q), SiO_3C (T), respectivamente. Outros sinais referentes aos sítios SiO_2C_2 (D) e SiOC_3 (M), são encontrados como ombros em ~ -30 e 3 ppm, respectivamente. Os sinais intensos e associados SiC_4 (C) e parcialmente sobrepostos em ~ -24 , -19 e -13 ppm são referentes aos diferentes ambientes químicos encontrados para o Si na estrutura cristalina do α -SiC [80].

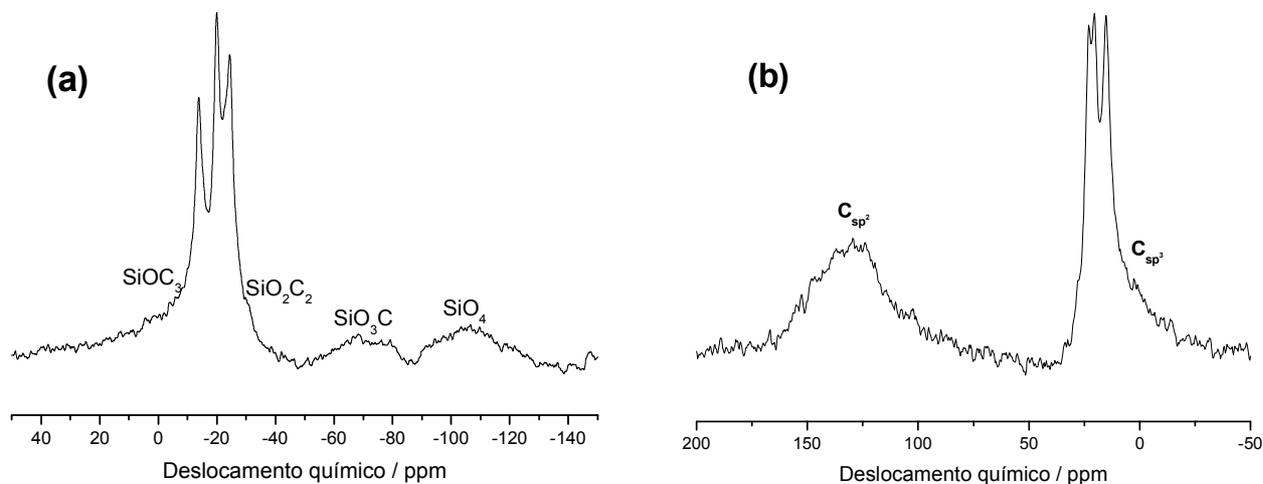


Figura 17. Espectros de RMN ^{29}Si (a) e ^{13}C (b) obtidos para o compósito SCM-1.

De forma similar, o espectro de ^{13}C para o compósito SCM-1 apresenta três intensos sinais de ressonância sobrepostos em ~ 14 , 20 e 23 ppm, igualmente atribuídos aos diferentes ambientes químicos para o C em $\alpha\text{-SiC}$. A direita dos sinais em ~ 28 ppm, observa-se um possível ombro associado aos carbonos alifáticos (C_{sp^3}) ligados diretamente ao silício na matriz de oxicarbeto de silício, enquanto o sinal largo em ~ 129 ppm é atribuído aos carbonos de hibridização sp^2 , da fase C livre, dispersa e com baixo nível de grafitação (amorfo).

A condutividade elétrica dos compósitos SCM foi avaliada de maneira similar à realizada para o SiC_xO_y obtido do precursor polimérico puro. Entretanto no caso dos compósitos SCM a fácil moldabilidade dos precursores, bem como a manutenção da integridade física das amostras após o tratamento térmico, possibilitaram a realização das medidas em 10 diferentes corpos de prova. Como forma de comparação, pastilhas puras de $\alpha\text{-SiC}$ foram confeccionadas por meio da prensagem da carga num molde de aço inox similar ao utilizado na confecção dos compósitos. A Tabela 3 apresenta os valores médios e o desvio padrão, para os compósitos SCM-1 e SCM-2.

Tabela 3. Condutividade elétrica das amostras SCM.

Amostra	Condutividade (média) / S.cm⁻¹
SCM-1	$(3,1 \pm 0,6).10^{-5}$
SCM-2	$(3,8 \pm 0,3).10^{-4}$
Pastilha pura de α-SiC	$(2,8 \pm 0,2). 10^{-3}$

Os valores de condutividade elétrica medidos para SCM-1 e SCM-2, são compatíveis aos esperados para os materiais à base de SiC, incluindo materiais obtidos por pirólise polimérica descritos na literatura [81]. A condutividade elétrica destes compósitos indica que houve percolação das partículas do pó nestes materiais, embora o valor obtido seja ainda inferior ao medido para uma pastilha pura de α -SiC. O aumento da condutividade para o compósito obtido a 1500°C indica o aumento da fase contínua condutora, seja pela indução de cristalização da matriz, na interface SiC/SiC_xO_y, ou então pela grafitação da fase carbono dispersa nesta matriz. Outro fato que sugere que a cristalização da matriz influenciou de maneira direta na condutividade destes compósitos é a diminuição do desvio padrão encontrado para as medidas realizadas nas amostras SCM-2, uma vez que a variação nos valores de condutividade medidos depende entre outras coisas, da uniformidade estrutural local no meio de condução, no caso o compósito.

A avaliação morfológica dos compósitos foi realizada por ensaios de microscopia conduzidos em microscópios eletrônicos de varredura de baixo vácuo (SEM-LV) e com fonte de emissão de campo (FESEM). As micrografias obtidas para os compósitos SCM-1 e SCM-2 são exibidas na Figura 18. Observou-se para o compósito SCM-1 (18a e 18b) uma dispersão uniforme das cargas na matriz de SiC_xO_y, sem que houvesse distinção entre partículas de α -SiC e a matriz. Neste aspecto, polissiloxanos favorecem o processo de dispersão das partículas pela baixa tensão superficial e alta molhabilidade, características comuns a este tipo de polímero [21]. Com a pirólise, a conversão cerâmica faz com que a matriz de oxycarbeto de silício gerada atue como uma espécie de adesivo cerâmico, resultando numa boa adesão na

interface entre as fases. Por outro lado, o compósito SCM-2 (18c e 18d) apresentou além de superfície da fratura aparentemente mais lisa, uma estrutura aparentemente mais densa, e com maior quantidade de fendas e trincas por toda a região observada. A mudança na morfologia do compósito SCM-2 em relação à SCM-1 está relacionada ao amolecimento da matriz nesta faixa de temperatura, já discutido anteriormente, o qual promove o rearranjo da estrutura local dos sítios de Si na matriz, densificando-a e segregando fases.

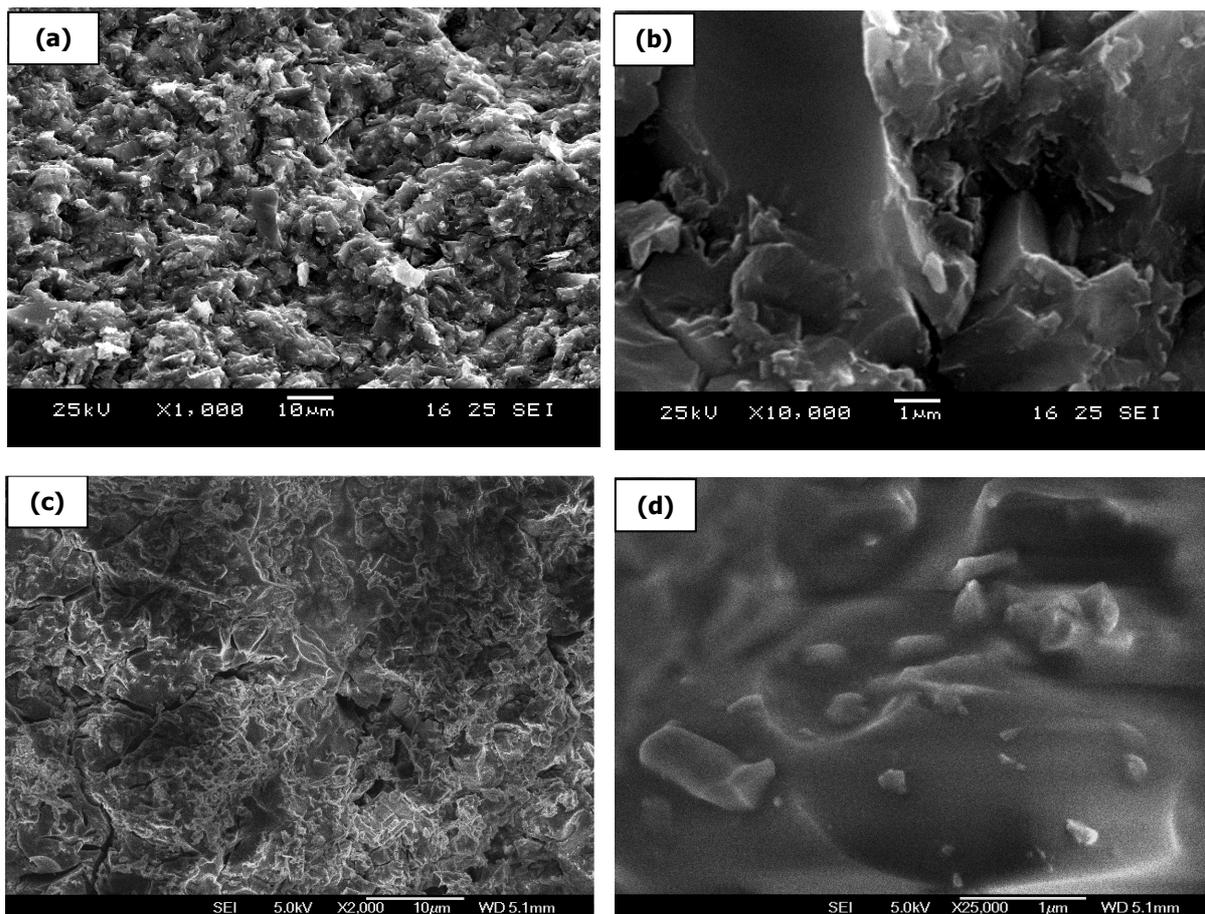


Figura 18. Micrografias eletrônicas obtidas para os compósitos: (a-b) SCM-1, (c-d) SCM-2.

Os espectros Raman obtidos para as amostras SCM-1 e SCM-2 são exibidos na Figura 19a e 19b, respectivamente. A amostra SCM-1 exibiu um forte sinal de fluorescência principalmente acima de 2000 cm^{-1} . O fenômeno de fluorescência já é conhecido e descrito em outros trabalhos de cerâmicas baseadas em SiC_xO_y , o qual está possivelmente relacionado com defeitos presentes nos materiais (“*dangling bonds*”) e com o aprisionamento de radicais formados durante a transformação de polímero à cerâmica [31]. A fim de

eliminar o efeito da fluorescência no cálculo da razão de intensidades entre as bandas D e G, o gráfico da Figura 18a foi submetido ao tratamento de correção de linha base, realizado com auxílio do programa Microcal Origin 6.1.

As bandas em $\sim 791\text{ cm}^{-1}$, com ombro em $\sim 762\text{ cm}^{-1}$, e em $\sim 965\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a modos de fônons da rede de SiC [82]. Observou-se também a presença das bandas alargadas D ($\sim 1365\text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1615\text{ cm}^{-1}$), associadas à fase carbono livre em matrizes de SiC_xO_y . A largura de ambos, assim como a razão das intensidades entre estas bandas ($I(D)/I(G) = 0,83$) indicam a alta desordenação desta fase. Para a amostra SCM-2, além das bandas já assinaladas para os modos da rede do SiC, ocorreu um deslocamento das bandas D (1357 cm^{-1}) e G (1605 cm^{-1}), juntamente com o aumento na relação de intensidades ($I(D)/I(G) = 1,36$) indicando o aumento do número de domínios grafíticos na fase de Csp^2 proveniente da matriz vitro-cerâmica, conforme esperado com o aumento de temperatura pirólise, devido ao já mencionado aumento da mobilidade da rede de SiC_xO_y e a conseqüente segregação das fases termodinamicamente mais estáveis.

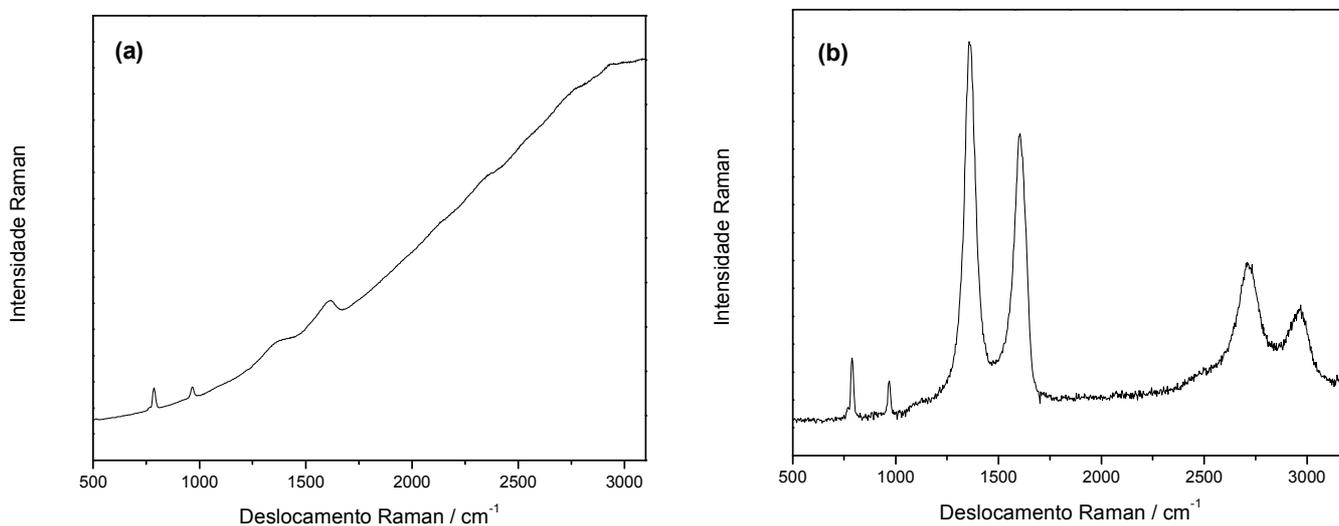


Figura 19. Espectros Raman das amostras SCM: (a) SCM-1, (b) SCM-2.

4.2.2 Evolução térmica, estrutural e morfológica do compósito WCM ($\text{WSi}_2/\text{SiC}_x\text{O}_y$)

O precursor polimérico de PMS/D₄Vi contendo 90% em massa de WSi_2 , foi submetido à análise termogravimétrica, em atmosfera inerte, com taxa de aquecimento de 5°C/min, até temperatura final de 950°C como exposto na Figura 20.

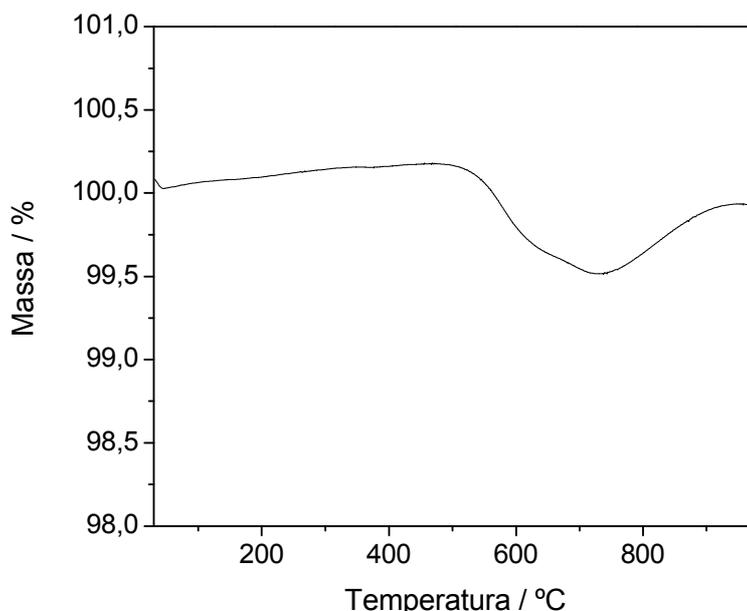


Figura 20. Curva termogravimétrica obtida para o precursor do compósito WCM.

A variação de massa registrada no aquecimento da amostra a 950°C encontra-se dentro do erro experimental do aparelho que é de ~1,0%. Deste modo, não se observou evolução de voláteis nesta faixa de temperatura, indicando que a carga de WSi_2 atuou como reativa no sistema, apesar da composição rica em carga deste compósito.

Os difratogramas de raios X, obtidos para os compósitos WCM-1 e WCM-2 encontram-se na Figura 21. Conforme esperado, os padrões de difração são típicos do WSi_2 tetragonal para ambos os compósitos [83], não sendo possível detectar nenhum outro sinal referente a qualquer outra espécie cristalina. Embora os resultados de tamanho de cristalitos obtidos pela equação de Scherrer, descritos na Tabela 4, indiquem uma pequena diminuição no tamanho dos domínios para o compósito obtido a 1500°C, o erro experimental associado a este tipo de cálculo impossibilita qualquer discussão adicional

envolvendo a dependência dos tamanhos de cristalitos em função do aumento da temperatura de pirólise. Nestes compósitos, a grande quantidade de WSi_2 não permitiu acompanhar as possíveis transformações da carga e da matriz com o aumento da temperatura de pirólise.

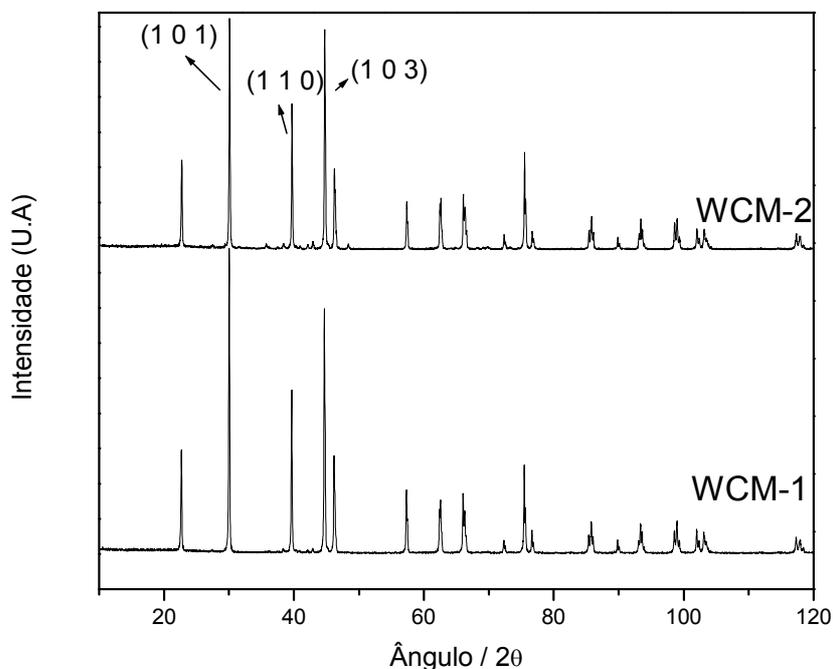


Figura 21. Difratoogramas de raios X obtidos para os compósitos WCM-1 e WCM-2, em massa de WSi_2 , e os produtos foram analisados por difração de raios X, sendo denominados WCM-1a e WCM-2a, conforme mostrado na Figura 22.

Tabela 4. Tamanho médio dos cristalitos dos compósitos WCM-1 e WCM-2 (90% WSi_2) segundo a equação de Scherrer calculado a partir do pico principal de difração do WSi_2 em $30,1^\circ$ (2θ).

Amostra	Tamanho médio / nm
WCM-1	67,5
WCM-2	65,1

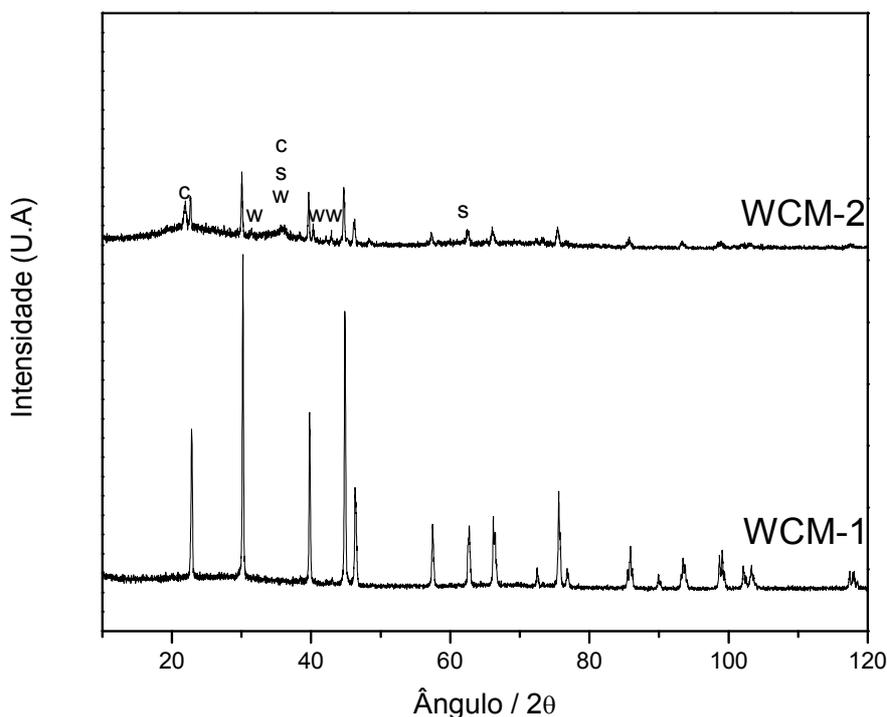
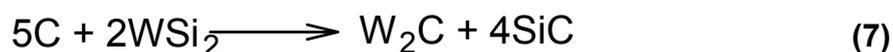
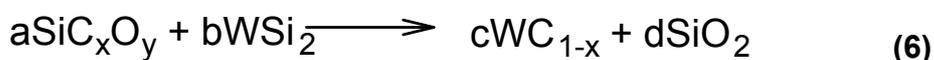


Figura 22. Difratomogramas de raios X obtidos para os compósitos WCM contendo 10% em massa WSi_2 (s – SiC, c – cristobalita, w – carbeto de tungstênio).

Nos compósitos WCM-1a e WCM-2a contendo apenas 10% de WSi_2 , foi possível identificar que o aumento da temperatura de pirólise promoveu não só uma diminuição da intensidade relativa dos picos de difração referentes ao WSi_2 , mas também o surgimento de novos picos de difração, assinalados nos espectros na região de $\sim 22^\circ$ (c, w), 31° (w), 36° (s, w), 40° (s, w), 42° (c) (2θ), e atribuídos aos sinais de difração da fase cristobalita de sílica (c- SiO_2), fase hexagonal do carbeto de tungstênio (WC) e carbeto de silício, confirmando a reatividade desta carga no precursor PMS/ D_4Vi/WSi_2 . O consumo da fase cristalina de WSi_2 durante a pirólise, provavelmente ocorreu pela reação com voláteis orgânicos provenientes da degradação do polímero, gerando novas fases não cristalinas, as quais passaram a cristalizar com o aumento da temperatura de pirólise. Entretanto, WSi_2 pode também ter reagido com a matriz amolecida a $1500^\circ C$, e/ou com a fase de carbono dispersa, contribuindo para a formação de novas fases no sistema, conforme ilustrado nas sugestões de reações a seguir:



Nas figuras 23a e 23b encontram os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{13}C , respectivamente, obtidos para a amostra WCM-1a. Devido ao caráter condutor da amostra, as análises foram realizadas após diluição prévia dos compósitos em KBr. De acordo com o espectro RMN ^{29}Si , além dos sinais usuais encontrados para os sítios Q, T, D, C e M do oxicarbeto de silício, a presença de um intenso e fino sinal em ~ 80 ppm foi atribuída ao Si da rede cristalina do WSi_2 . O espectro RMN ^{13}C apresentou dois sinais largos: entre ~ 0 a 50 ppm, associado ao C_{sp^3} , e de ~ 50 a 200 ppm correspondente aos domínios de C_{sp^2} presentes na amostra. Por outro lado, a presença de um ombro em ~ 207 ppm pode estar diretamente relacionado à formação de carbeto de tungstênio (WC_{1-x}) cujo sinal de ressonância para o carbono é fortemente influenciado pela baixa blindagem de metais do bloco d, conforme descrito por Zhang *et al.* [83]. O ajuste por meio de curvas gaussianas mostrado na Figura 22b indica a presença deste terceiro pico de ressonância.

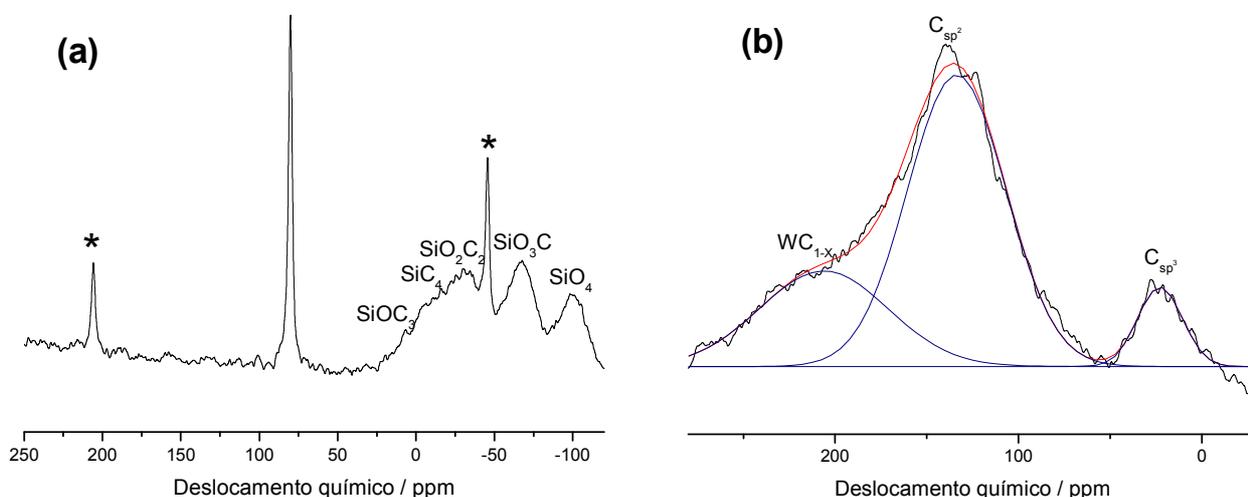


Figura 23. (a) Espectros da amostra WCM-1a de RMN ^{29}Si , e (b) RMN ^{13}C ajustado e após o tratamento matemático utilizando-se o ajuste gaussiano obtidos. (* bandas de rotação).

Os espectros Raman obtidos para as amostras WCM-1a e WCM-2a, são exibidos na Figura 24.

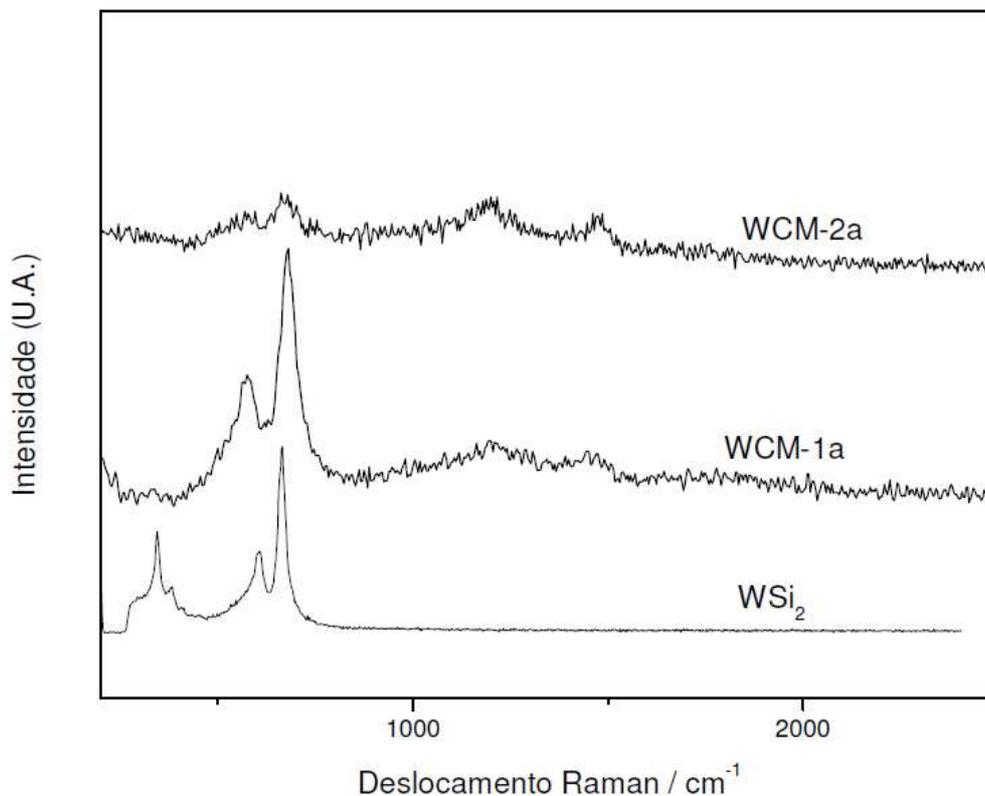


Figura 24. Espectros Raman das amostras WSi₂, WCM-1a e WCM-2a.

Para esta análise o feixe utilizado foi de 100x, o que possibilita a caracterização estrutural local podendo assim se observar fases que podem não serem detectadas por outras técnicas de caracterização de *bulk*, como no caso da difração de raios X. Outro fator a ser considerado é que a carga de WSi₂ pura foi também submetida à pirólise a 950°C, na mesma condição que WCM-1a. Para o espectro da carga de WSi₂ foram observados três sinais menos intensos em ~156, 263 e 323 cm⁻¹, os quais são descritos na literatura como referentes aos modos normais de vibração de W₅Si₃ [83], espécies de carbeto de tungstênio [84] e WO₃. Embora algumas destas fases não tenham sido observadas pelas técnicas de DRX e RMN, é possível que haja a formação de todas pelo tratamento térmico imposto à amostra ou mesmo pelo próprio feixe de laser empregado. A presença de duas outras bandas em ~708 e 803 cm⁻¹ são assinaladas aos modos de vibração da rede tetragonal do WSi₂. Nas amostras WCM-1a e WCM-2a os sinais na região de

150 a 325 cm^{-1} não foram observados, além de ocorrer uma diminuição das bandas referentes ao WSi_2 , especialmente em WCM-2a, mais uma vez indicando o consumo dessa fase. Por outro lado, as usuais bandas D e G, relacionadas à fase carbono grafítico dispersa na matriz de oxycarbeto de silício foram identificadas. Em WCM-1a, a banda D centrada em $\sim 1310 \text{ cm}^{-1}$ foi ligeiramente mais larga e intensa do que a banda G, centrada em $\sim 1557 \text{ cm}^{-1}$, resultando numa razão $I(D)/I(G) = 1,34$. De maneira similar ao observado para as amostras SiC_xO_y e SCM, o aumento da temperatura de pirólise a 1500°C , resultou na intensificação de D em relação à G ($I(D)/I(G) = 1,67$), indicando o aumento na quantidade de domínios grafíticos dentro da matriz, bem como a presença de defeitos nos mesmos.

A análise de condutividade elétrica para os compósitos WCM-1 e WCM-2 foi realizada de maneira similar à conduzida para as amostras SCM. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Condutividade elétrica dos compósitos WCM.

Amostra	Condutividade (média) / S.cm^{-1}
WCM-1	$640,3 \pm 5,1$
WCM-2	$645,7 \pm 4,7$
Pastilha pura de WSi_2	$(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^3$

Embora as condutividades medidas sejam cerca de 10 a 100 vezes inferiores aos valores descritos na literatura para diversos materiais de WSi_2 [84] obtidos com alta pureza via deposição física a vapor (PVD), a condutividade apresentada pelos compósitos é relativamente alta e se mantém constante mesmo com a variação da temperatura de pirólise. Considerando-se que a condutividade em compósitos depende de fatores como quantidade e natureza das partículas utilizadas como carga [63], interface entre matriz e carga [62], transformação de fases na interface entre os materiais [63], características como o início da formação das fases SiO_2 e WC no sistema e

a alta densidade (baixa fração em volume) da carga, os valores encontrados para os compósitos WCM-1 e WCM-2 são satisfatórios.

A avaliação morfológica dos compósitos WCM-1 e WCM-2 foi realizada por ensaios de microscopia conduzidos em microscópios eletrônicos de varredura de baixo vácuo (SEM-LV) e com fonte de emissão de campo (FESEM). As Figuras 25, 26a e 26b ilustram as imagens da superfície de fratura obtidas para o compósito WCM-1. Para este, observou-se que houve uma distribuição uniforme das partículas de WSi_2 no compósito, enquanto que a fase de oxycarbeto de silício não pode ser facilmente identificada como uma fase discreta, devido à composição deste. Aparentemente, a fase de SiC_xO_y recobriu as partículas de WSi_2 com formação de aglomerados e poros, e com boa adesão na interface. Uma boa distribuição de carga na matriz polimérica é essencial para se obter um compósito cerâmico com uniformidade de composição. Neste aspecto, polissiloxanos favorecem o processo pela sua baixa tensão superficial e alta molhabilidade [27].

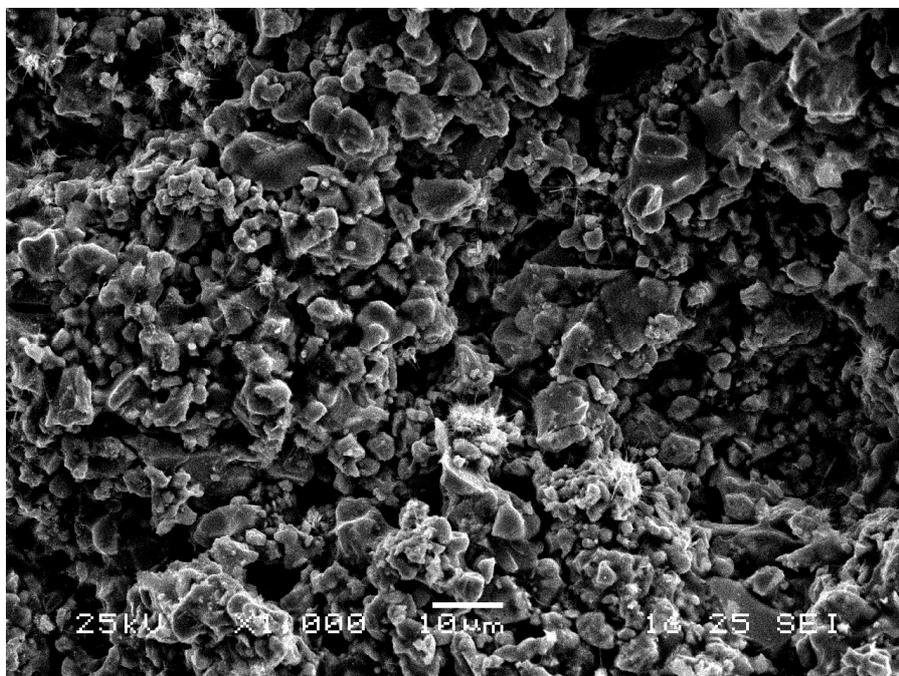


Figura 25. Micrografia eletrônica obtida para o compósito WCM-1.

No compósito WCM-1 observou-se a formação de nanoestruturas em forma de fios de dimensões variadas ao longo de distintas regiões da fratura. Em geral os nanofios apresentaram comprimento da ordem de dezenas de micrômetros e diâmetro variando desde 200 nm até valores de ~30 nm. Diversos trabalhos na literatura descreveram a formação de nanoestruturas na pirólise de polímero precursores cerâmicos, sobretudo na presença de átomos metálicos na estrutura [86]. Li e colaboradores [87] descreveram a síntese de nanofios de SiC, com formatos hexagonais ao longo de sua direção de crescimento, pelo método sol-gel seguido por aquecimento. A avaliação morfológica permitiu verificar que estes nanofios cresceram a partir de nanopartículas de SiC contendo faces hexagonais por um o processo de crescimento vapor-sólido (VS). No caso dos compósitos WCM, o mesmo mecanismo VS está provavelmente relacionado à formação das nanoestruturas desde que não foram observadas partículas em formas esféricas na extremidade dos nanofios, conforme é descrito para a formação de nanoestruturas pelo mecanismo VLS [76].

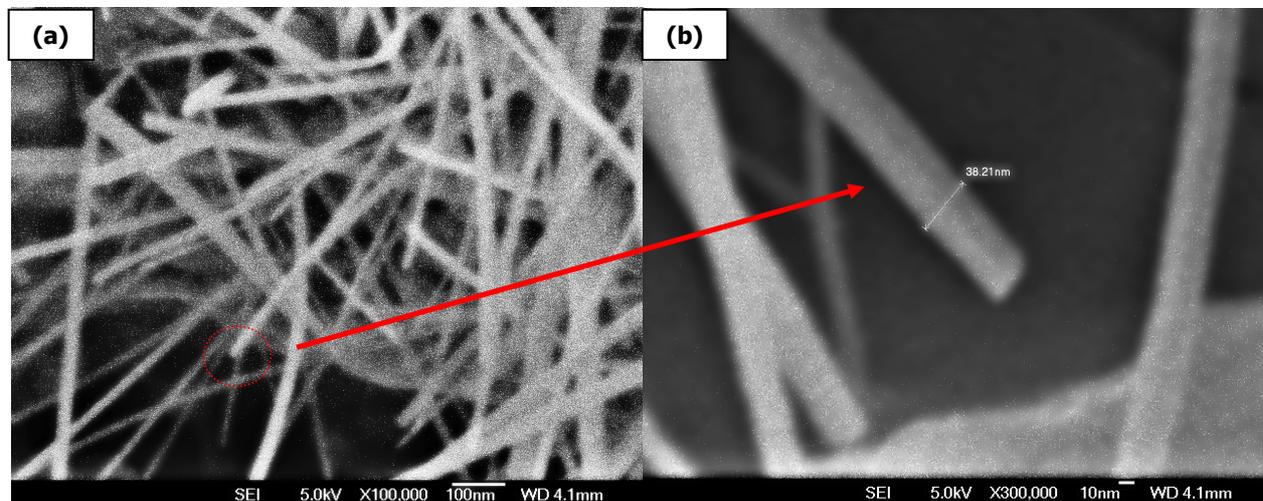


Figura 26. Micrografias eletrônicas de maior resolução obtidas para o compósito WCM-1.

Por outro lado, a amostra WCM-2 obtida a 1500°C, exibiu duas regiões distintas distribuídas na superfície de fratura. A primeira é mais lisa, constituída de partículas de WSi_2 (Figura 27) coalescidas, indicando a atuação da matriz de SiC_xO_y como agregante destas partículas.

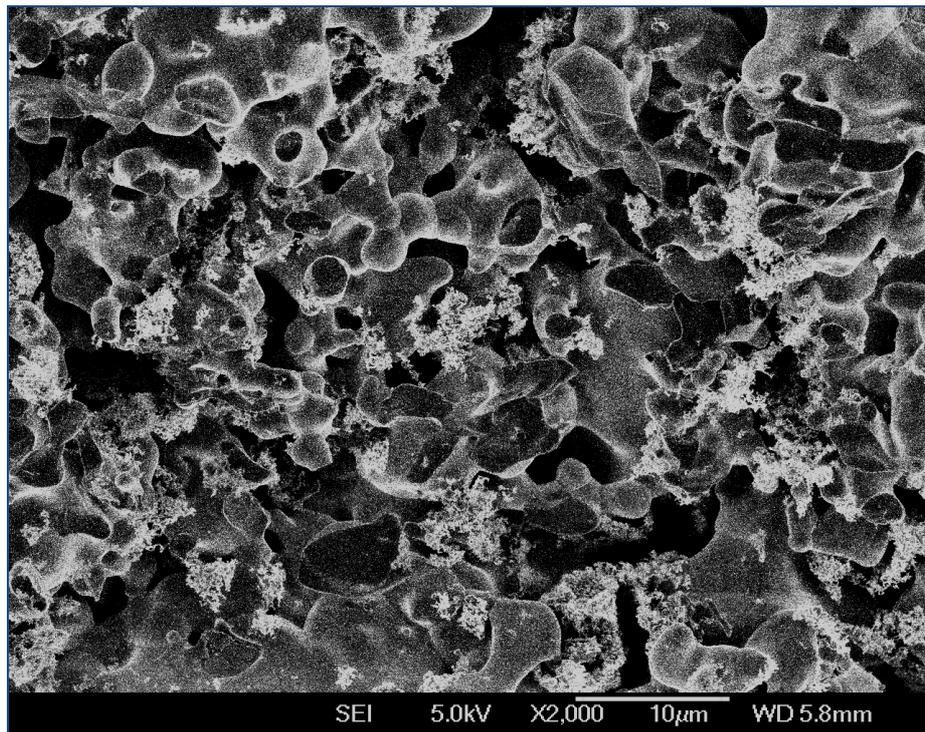


Figura 27. Micrografia eletrônica obtida para o composto WCM-2.

De maneira similar, foi observado o amolecimento dos nanofios presentes ao longo da região de fratura, conforme observado nas Figuras 28a e 28b. Este fato sugere que a composição destes nanofios seja de SiO_2 ou então de SiC_xO_y .

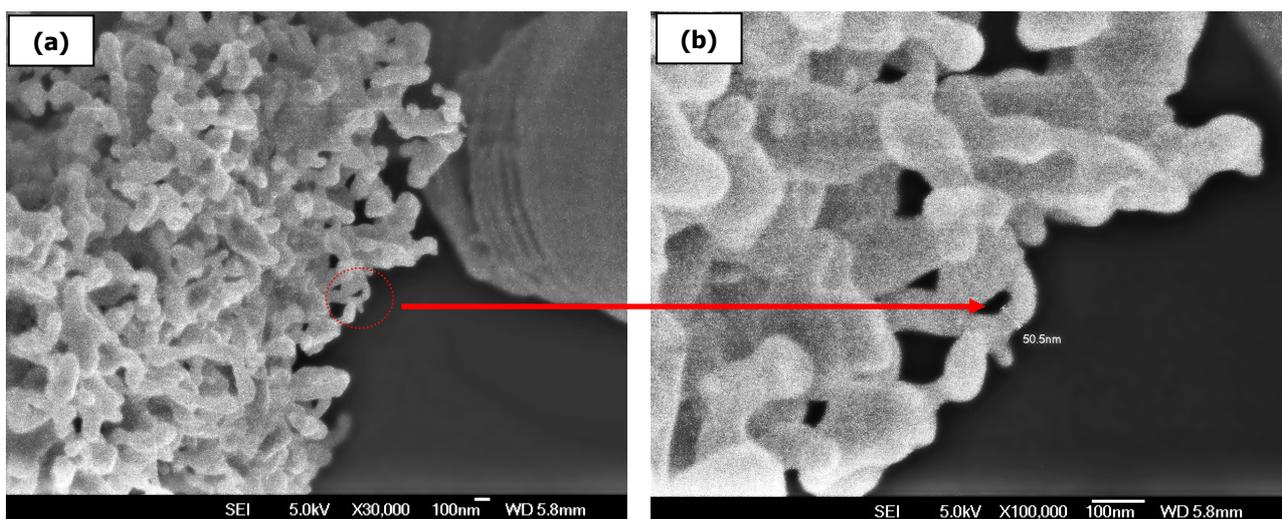


Figura 28. Micrografias eletrônicas de maior resolução obtidas para o composto WCM-2.

4.2.3 Evolução térmica, estrutural e morfológica do compósito GCM (C/SiC_xO_y)

O precursor polimérico PMS/D₄Vi contendo 50% em massa de grafite em pó foi submetido à análise termogravimétrica, em atmosfera inerte, com velocidade de aquecimento de 5°C/min, até temperatura final de 950°C como exposto na Figura 29.

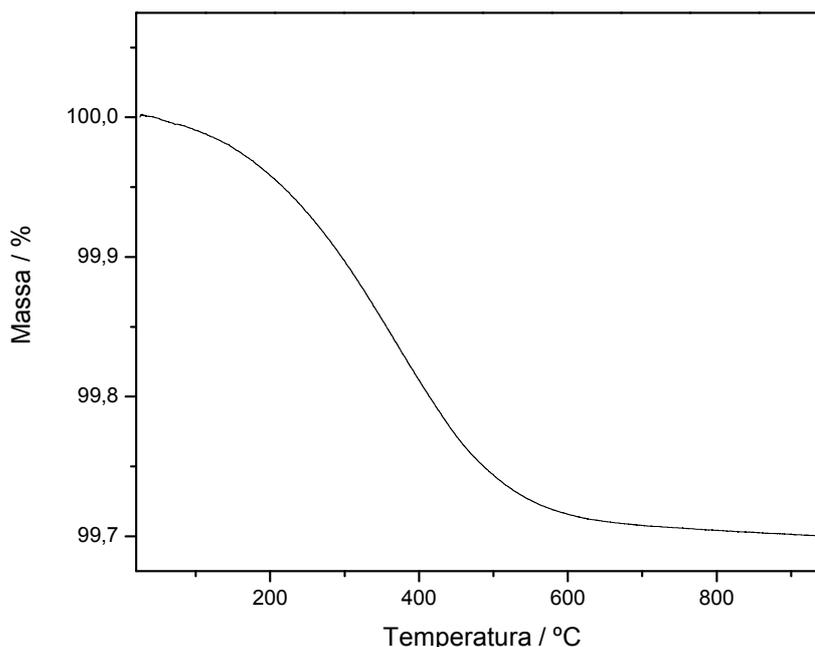


Figura 29. Curva termogravimétrica obtida para o precursor do compósito GCM.

De modo similar ao observado para o compósito com carga WSi₂, as variações de massa observadas durante o aquecimento do corpo verde não ultrapassaram o limite de erro do analisador, não sendo constatada, portanto, perda de massa. Dado que a fração em volume ocupada por 50 % de massa do grafite representa a principal parcela do volume total do corpo polimérico, a evolução de voláteis durante a pirólise pode ter sido dificultada, sendo aprisionadas nas lamelas do grafite. Além disso, pode ter ocorrido a reação entre os radicais (H·, CH₃·) gerados na degradação da rede polimérica, com as bordas ou defeitos das lamelas do grafite [88].

Os difratogramas de raios X obtidos para os compósitos GCM-1 (950°C) e GCM-2 (1500°C) encontram-se na Figura 30. Assim como para os compósitos WCM-1 e WCM-2, os padrões de difração das amostras contendo 50 % do grafite, não apresentaram evidência de outra fase cristalina, além do grafite. Dessa forma a preparação dos materiais contendo menor quantidade de grafite, no caso 10 % em massa, e a posterior análise dos sinais de difração encontrados fez-se necessária.

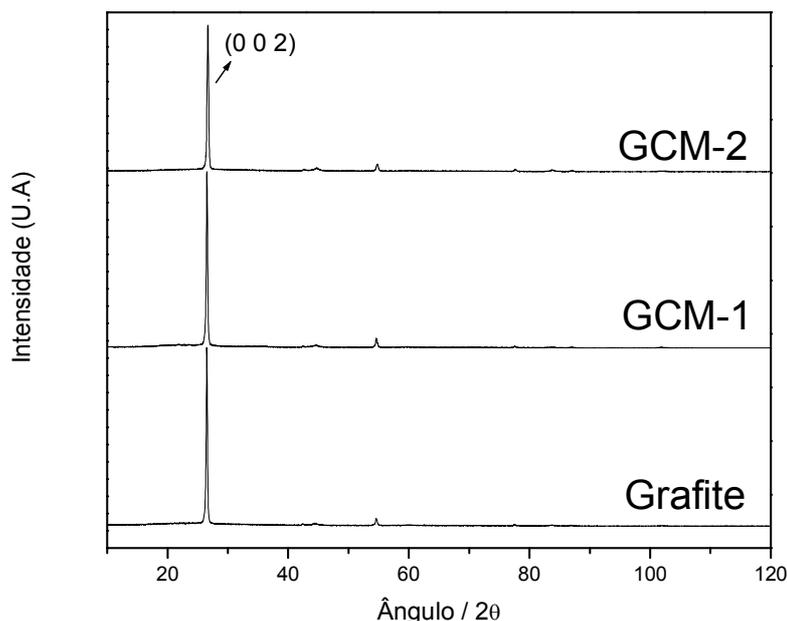


Figura 30. Difratogramas de raios X obtidos para o grafite em pó e para os compósitos GCM.

Os difratogramas para esses compósitos são mostrados na Figura 31, e os valores médios dos tamanhos de cristalitos na Tabela 5. O compósito GCM-2a obtido a 1500°C apresentou a diminuição da intensidade relativa do pico em 26° (2θ) e o aparecimento do sinal em 35,5° (2θ), típico de espécies cristalinas de carbetos de silício, sugerindo que houve reação de redução carbotérmica de sítios SiO₄(Q) com o grafite, conforme Equação 8. A análise da presença de sinais de difração em 120 e 133° (2θ) indicou a formação da espécie β-SiC [35].



Os valores dos cristalitos presentes nos compósitos GCM, determinados por Scherrer, encontram-se na Tabela 6. Observou-se diminuição no tamanho médio dos cristalitos de grafite no compósito GCM-2a (1500°C), o que concorda com a proposta de reação de carborredução envolvendo as bordas destes cristalitos, formando β -SiC com tamanho médio de cristalito de 17,3 nm.

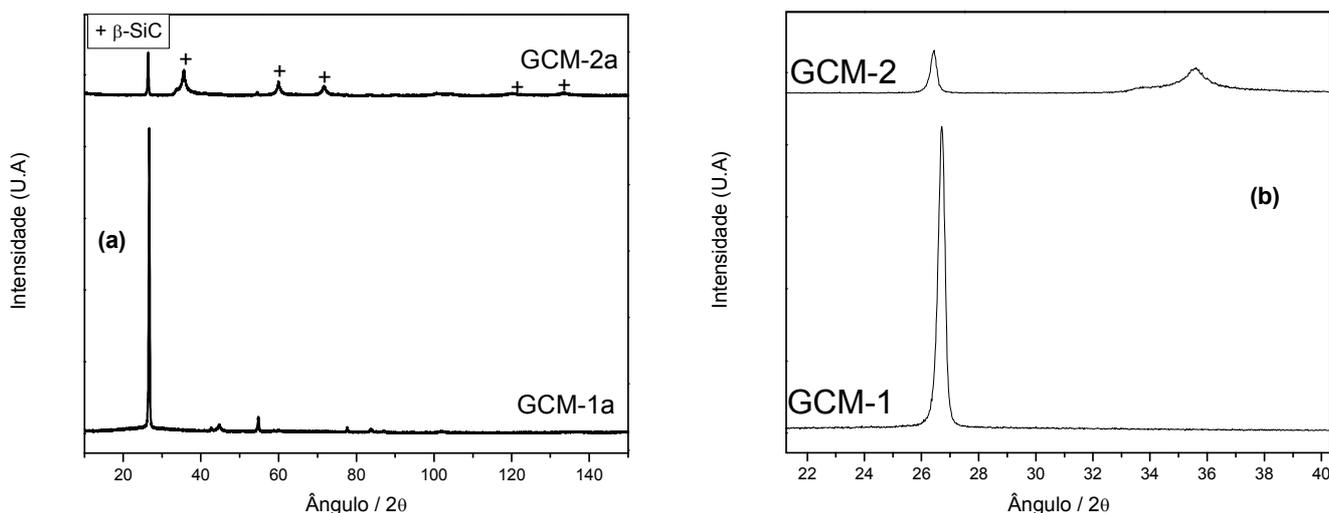


Figura 31. Difratogramas de raios X obtidos para os compósitos GCM-1a e GCM-2a. (b) Imagem ampliada.

Tabela 6. Tamanho médio dos cristalitos segundo a equação de Scherrer calculado a partir do principal pico de difração do grafite em 26,2° (2θ).

Amostra	Tamanho médio / nm
GCM-1a	42,3
GCM-2a	38,8 (grafite) e 17,3 (β -SiC)

A análise estrutural do compósito GCM-1a por RMN ^{13}C não forneceu resultados satisfatórios (Figura 32). Como citado anteriormente, a forte interação entre os elétrons deslocalizados da estrutura do grafite e o campo magnético gerado pelo aparelho, associados com os altos tempos de relaxação do ^{13}C na rede cristalina do grafite, resultam em uma pobre relação sinal/ruído e também na geração de efeitos anisotrópicos não eliminados completamente por rotação em ângulo mágico. Para esta amostra foi também necessária, a

diluição prévia em KBr. O principal sinal de ressonância em ~ 114 ppm reflete a região do deslocamento químico isotrópico do grafite. Entretanto, o grande fator anisotrópico relacionado à estrutura cristalina do grafite é responsável pela distribuição larga do sinal de ressonância de ~ -100 a 300 ppm. Desse modo a análise da presença de outras espécies de carbono no material ficou comprometida. Dada à limitação de tempo para o uso do aparelho e a dificuldade de obtenção de dados satisfatórios, optou-se pelo uso da espectroscopia Raman para a caracterização estrutural dos compósitos GCM-1a e GCM-2a.

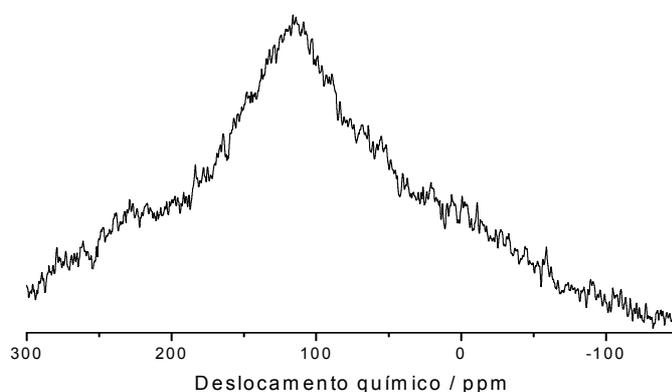


Figura 32. Espectro RMN ^{13}C obtido para o compósito GCM-1.

Os espectros Raman dos compósitos GCM-1a e GCM-2a bem como do grafite puro são exibidos na Figura 33. Como esperado, o espectro obtido para o grafite puro apresentou um espalhamento muito fraco em 1340 cm^{-1} (banda D), e outro fino e intenso em 1577 cm^{-1} (banda G). A relação de intensidades $I(\text{D})/I(\text{G})$ foi de 0,08, indicando o baixo nível de defeitos presentes nos cristais de grafite utilizados. A presença da banda G' centrada em 2710 cm^{-1} indica ainda a presença de grande ordenamento ao longo do eixo c. Com a pirólise a 950°C , o compósito GCM-1a passou a apresentar a contribuição do efeito de desordem, com a intensificação da banda D (1344 cm^{-1}), e banda G em 1577 cm^{-1} . Conseqüentemente, houve aumento da relação $I(\text{D})/I(\text{G})$ (0,59). A 1500°C , o alargamento da banda D, a diminuição brusca da intensidade da banda G, juntamente com o desaparecimento de G', indicaram a diminuição da

organização ao longo de c. Embora tenha sido observado o deslocamento dos centros das bandas para maiores comprimentos de onda, o efeito de consumo do grafite por reação de redução carbotérmica leva, como esperado, à inserção de defeitos em várias regiões dos planos de grafeno do cristal de grafite, o que é confirmado pelo aumento da razão $I(D)/I(G)$ (4,00).

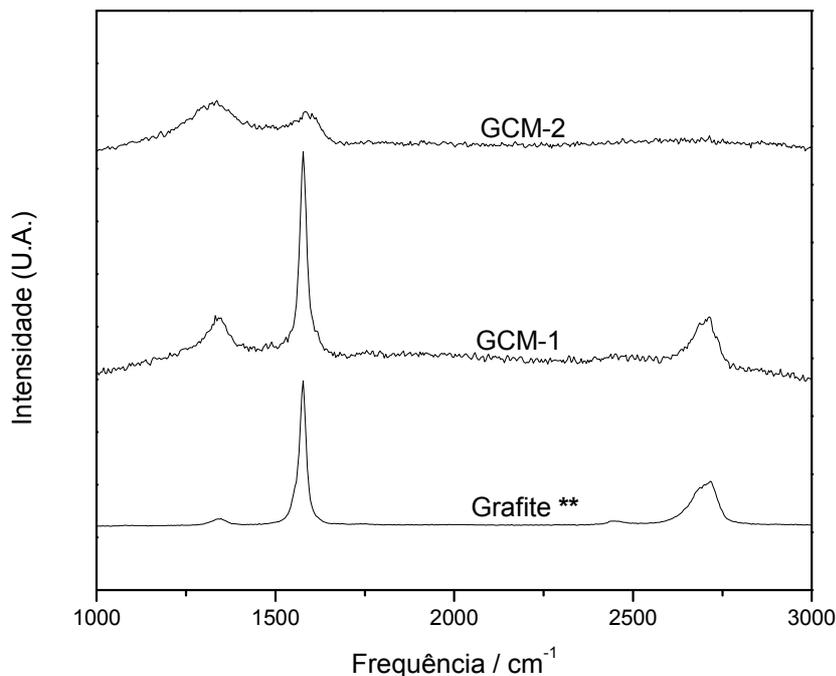


Figura 33. Espectros Raman das amostras GCM e do grafite puro. ** Intensidade dividida por 3.

As amostras GCM-1a, GCM-2a, GCM-1 e GCM-2 foram submetidas à técnica de adsorção de nitrogênio, com a finalidade de investigar os micro e mesoporos presentes nos materiais, assim como determinar a área superficial, volume e tamanho de poros. Os dados obtidos para as amostras pirolisadas contendo 10 e 50% em massa de grafite são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de área superficial específica (AS), volume de meso e microporos além dos tamanhos médios dos poros.

Amostras	Temperatura / °C	AS / m ² /g	Volume de mesoporos (10 ⁻³ cm ³ /g) ^a	Volume de microporos (10 ⁻³ cm ³ /g) ^b	Tamanho médio dos poros / nm
GCM-1a	950	0,4	2,8	0,2	1,5
GCM-2a	1500	101,0	15,1	1,3	6,1
GCM-1	950	1,8	5,5	0,6	12,5
GCM-2	1500	30,9	14,8	1,2	18,9

^a Distribuição de mesoporos obtida a partir do método de BJH utilizando-se dados da isoterma de dessorção.

^b Dados obtidos a partir do método t-plot. Intervalo de mesoporos = 2-50 nm e de microporos < 2nm.

As amostras obtidas apresentaram alterações significativas em suas respectivas texturas com a variação da quantidade de grafite e temperatura de pirólise. Comparando-se as amostras GCM-1a e GCM-2a, ocorreu o aumento de cerca de ~ 200 vezes na área superficial com o aumento da temperatura de pirólise, o que está relacionado ao aumento do volume de poros na matriz de SiC_xO_y, decorrente do consumo parcial da carga de grafite, e das reações de redistribuição, levando à formação de β-SiC, conforme já discutido anteriormente. Para o compósito GCM-1, observou-se um aumento da AS, em relação a GCM-1a, ao contrário em GCM-2 e GCM-2a. Em geral os materiais cerâmicos obtidos pela pirólise de redes de polissiloxanos a 950°C apresentaram valores extremamente baixos de área superficial, na faixa de 0,1 a 2 m²/g [90], sendo a grande maioria classificados como materiais densos. No caso das amostras pirolisadas a 1500°C, como citado anteriormente, o efeito da redução carbotérmica no consumo da matriz e da carga promoveram o aumento da área superficial dos materiais, sendo este fenômeno mais pronunciado na amostra GCM-2a, ou seja, naquela com menor quantidade da carga de grafite e maior volume de microporos.

As curvas de adsorção e dessorção obtidas para as amostras GCM-1a, GCM-2a, GCM-1 e GCM-2, encontram-se nas Figuras 34a a 34d.

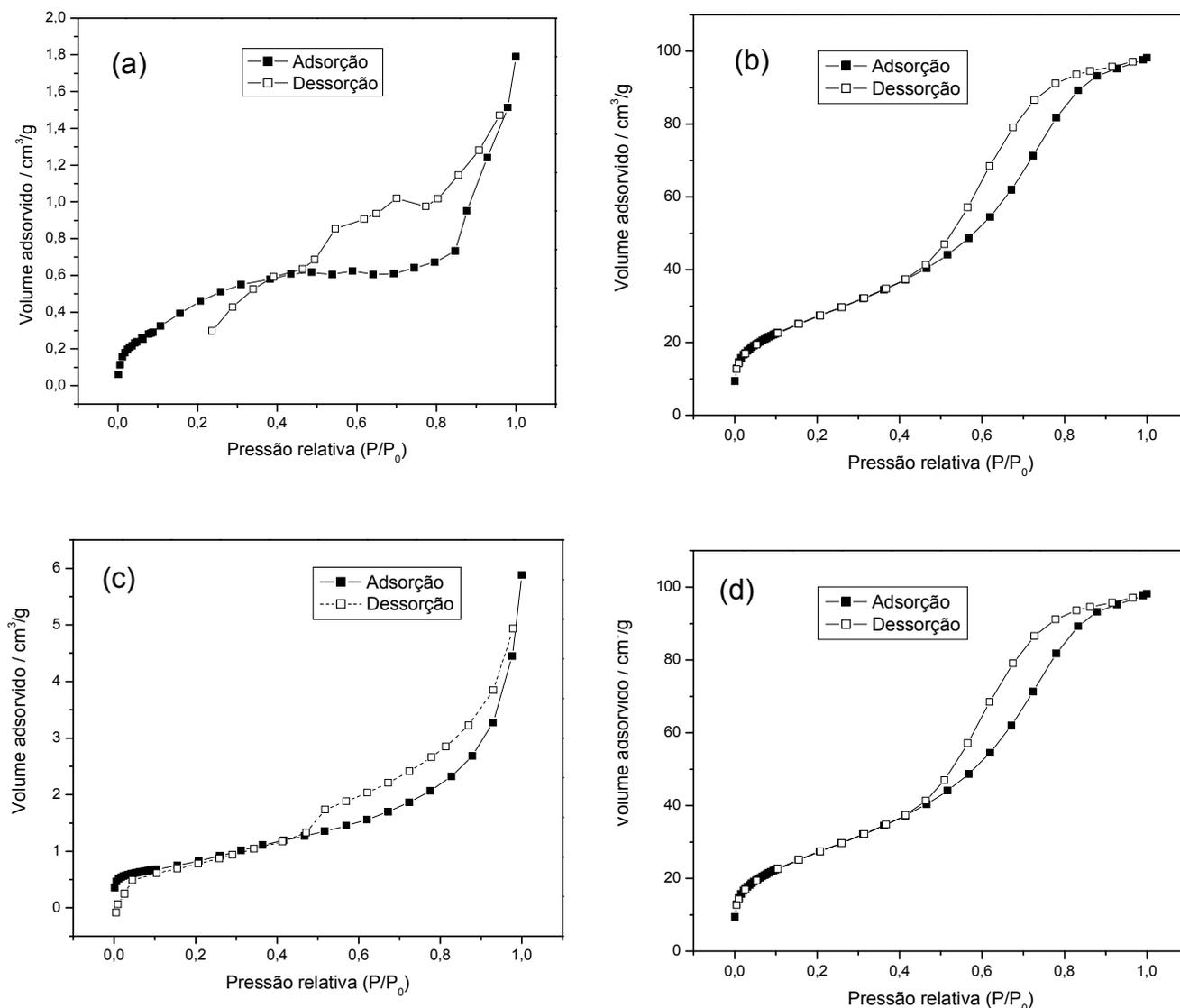


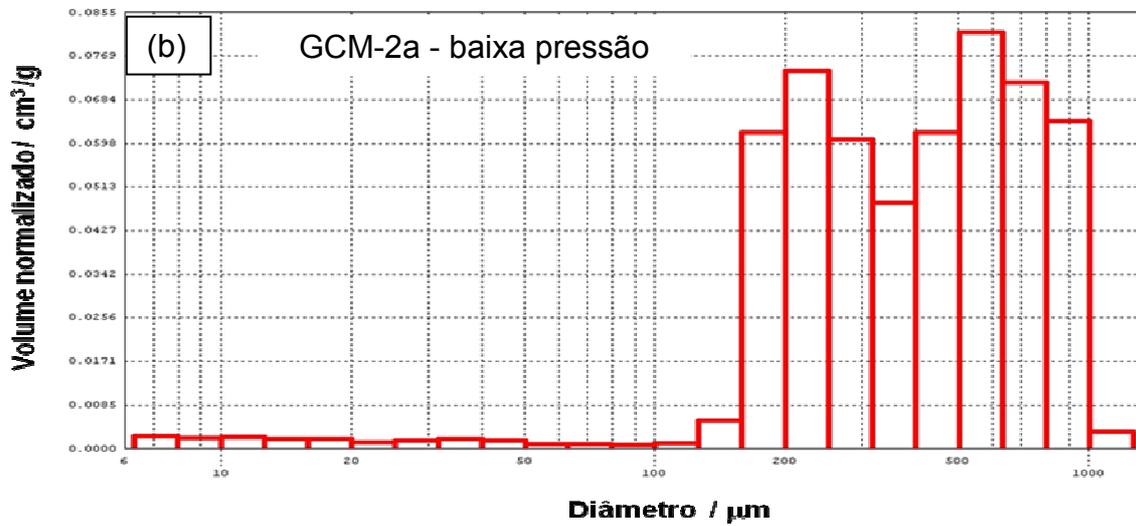
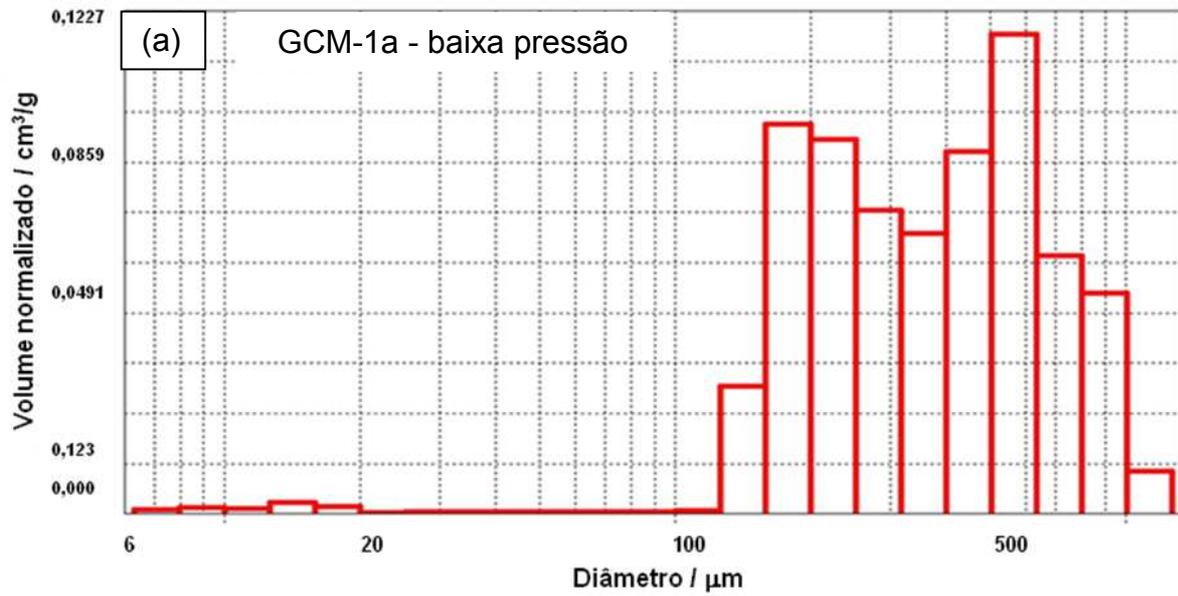
Figura 34. Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 dos compósitos com grafite. (a) GCM-1a, (b) GCM-2a, (c) GCM-1, (d) GCM-2.

A amostra GCM-1a apresentou baixo valor de AS e de volume de meso e microporos, enquanto que GCM-2a apresentou um aumento significativo no valor de área superficial específica. Esta última apresenta o padrão de isoterma típico de material mesoporoso, indicando que o processo de evaporação na dessorção é diferente do processo de condensação na adsorção [90]. Tal observação é confirmada pelo valor de tamanho médio de poro de 6,1 nm, o qual se encontra no intervalo considerado para esta classificação ($2 < d < 50$ nm). As isothermas observadas para GCM-1a não permitiram uma análise de seu padrão típico. Por outro lado, as curvas de adsorção e dessorção obtidas

para os compósitos GCM-1 e GCM-2, contendo 50% de grafite, apresentaram padrão de isoterma típico de materiais mesoporosos, embora a amostra GCM-1 tenha apresentado um volume de gás adsorvido consideravelmente menor quando comparada à amostra GCM-2. Em geral as amostras apresentaram o padrão típico de isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, onde a histerese verificada na curva de dessorção é usualmente mais pronunciada. Entretanto, nestas amostras não foram verificadas a presença de um platô característico na região de altas pressões relativas, o qual é atribuído à condensação completa nos poros [90]. A presença, posição e formato dos “loops” de histerese estão diretamente relacionados à geometria dos poros. Segundo classificação da IUPAC, o formato dos “loops” de histerese dos compósitos GCM-2 e GCM-2a, são designados como sendo do tipo H1, enquanto que o compósito GCM-1 apresenta padrão de histerese do tipo H3 [91]. Este tipo de isoterma não exibe um valor limite do volume de gás adsorvido em altas pressões relativas, o que indica que a adsorção aumenta gradativamente sem que um intervalo constante de adsorção seja atingido, justificando a ausência de um platô. Este comportamento é geralmente observado em materiais que apresentam poros com formatos do tipo fenda, o que é esperado em materiais cerâmicos obtidos via pirólise polimérica.

Os resultados obtidos pela técnica de porosimetria de intrusão de Hg encontram-se nas Figuras 35a a 35d. Os histogramas de volume normalizado (razão entre o volume de Hg intrudado e a massa da amostra) em função do diâmetro dos poros, obtidos nas duas estações, para as amostras GCM-1a e GCM-2a. A análise na estação de baixa pressão foi bastante similar para ambas as amostras (Figuras 33a e 33b), e permitiu identificar a presença de macroporos na faixa de 5 a 1000 μm , havendo uma maior quantidade de poros com tamanho superior a 175 μm , com predominância dos poros de diâmetro aproximado de 550 μm . Na análise em alta pressão, observou-se o aumento da polidispersão do tamanho de poros com diâmetro entre 2 e 5 μm quando comparadas as amostras GCM-1a e GCM-2a (Figuras 33c e 33d). O aumento do volume de poros com aumento da temperatura de pirólise é esperado como consequência das reações de redistribuição na matriz e pela reação de carborredução. Além disso, na cristalização da matriz, que envolve a

densificação de nanodomínios, pode ocorrer a abertura de micro e mesoporos na interface entre as fases cristalina/não cristalina de SiC_xO_y [91].



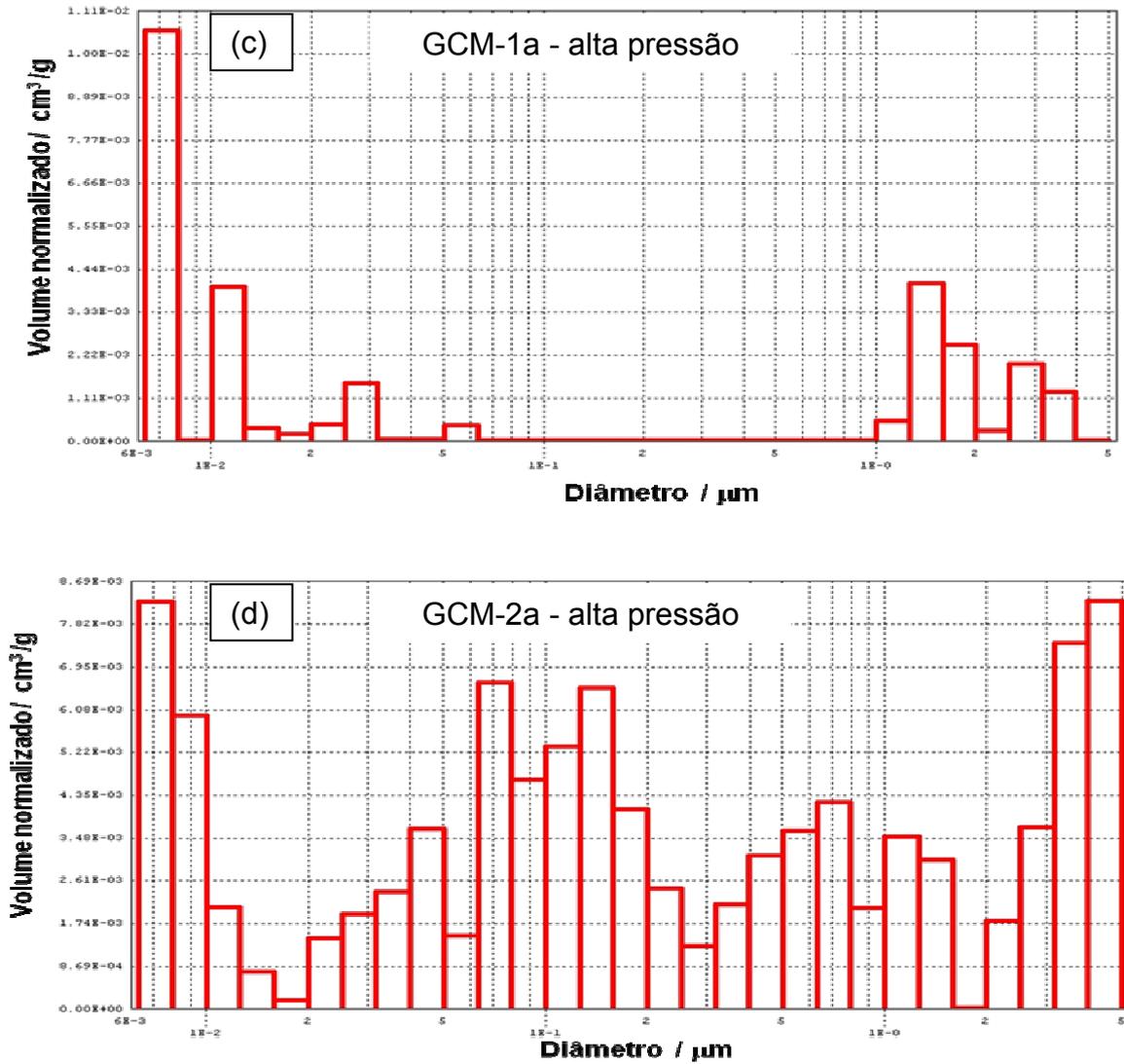


Figura 35. Histogramas de volume de Hg normalizado em função do diâmetro de poros das amostras GCM. (a) GCM-1a e (b) GCM-2a sob baixa pressão, (c) GCM-1a e (d) GCM-2a sob alta pressão.

A análise morfológica dos compósitos GCM-1a e GCM-2a foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. As imagens são apresentadas nas Figuras 36a a 36c e 37a a 37d, respectivamente.

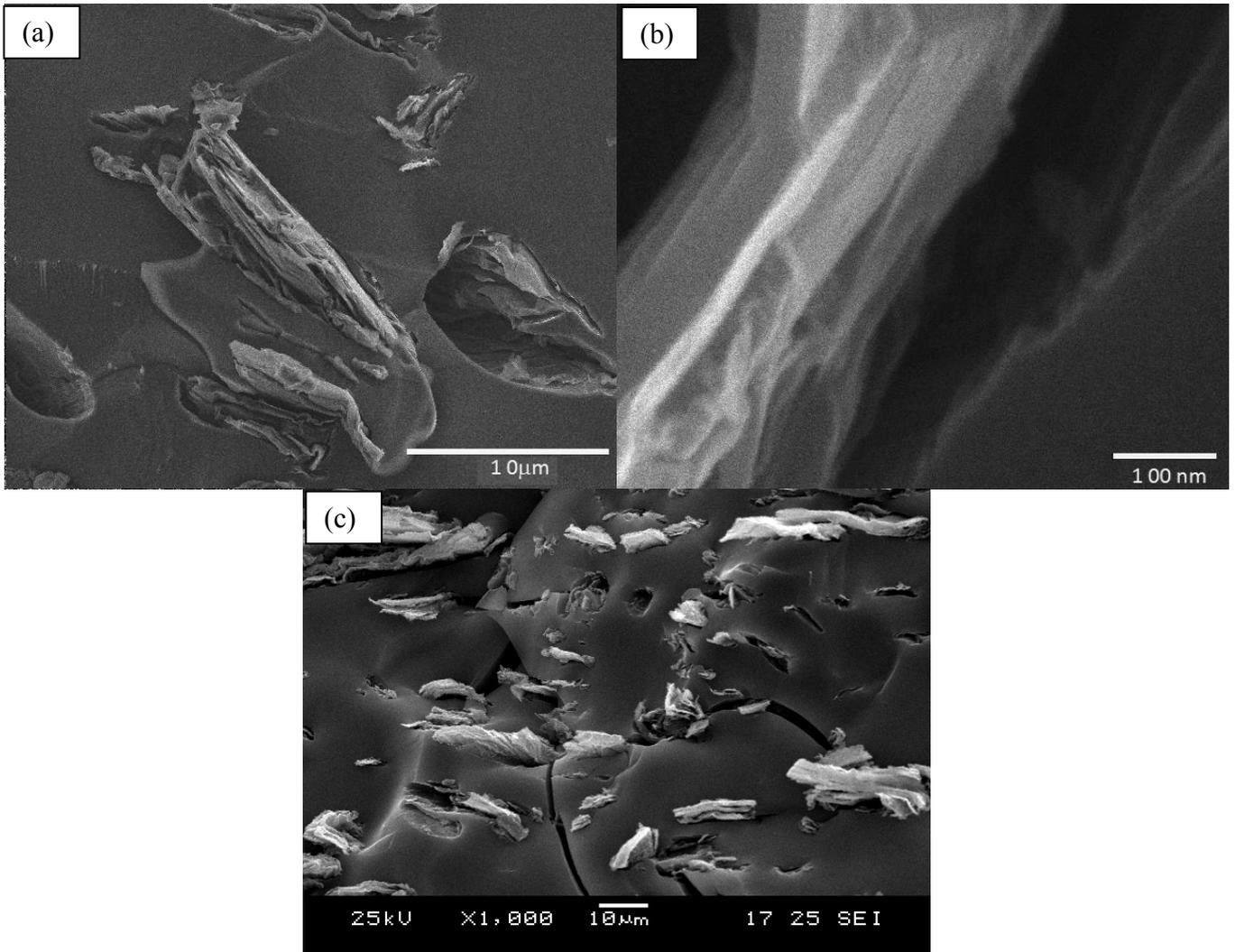


Figura 36. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para o compósito GCM-1a.

Para a amostra GCM-1a, observou-se a distribuição de aglomerados de grafite envolvidos pela matriz de SiC_xO_y , em toda região, indicando uma boa dispersão da carga, mas com a presença de vazios na região da interface entre o grafite e a matriz, sugerindo a baixa adesão entre carga e matriz, o que prejudica a condutividade elétrica do compósito [91]. Além disso, observou-se uma deformação nas bordas das partículas, provavelmente pela reação do grafite com produtos volatilizados durante a conversão da matriz polimérica à cerâmica. No compósito GCM-2a Figuras 37a a 37d, observou-se que os

domínios de grafite foram deformados, apresentando aspecto mais rugoso, devido à reação carborredução com a formação de cristalitos, provavelmente de SiC. A presença destes cristalitos, sobre os domínios que antes eram de grafite, formam uma interface química entre carga e matriz. Os domínios de carbono derivados das partículas de grafite são ricos em Csp^2 , sugerindo a possível ocorrência de planos de grafeno aleatoriamente distribuídos na matriz cerâmica.

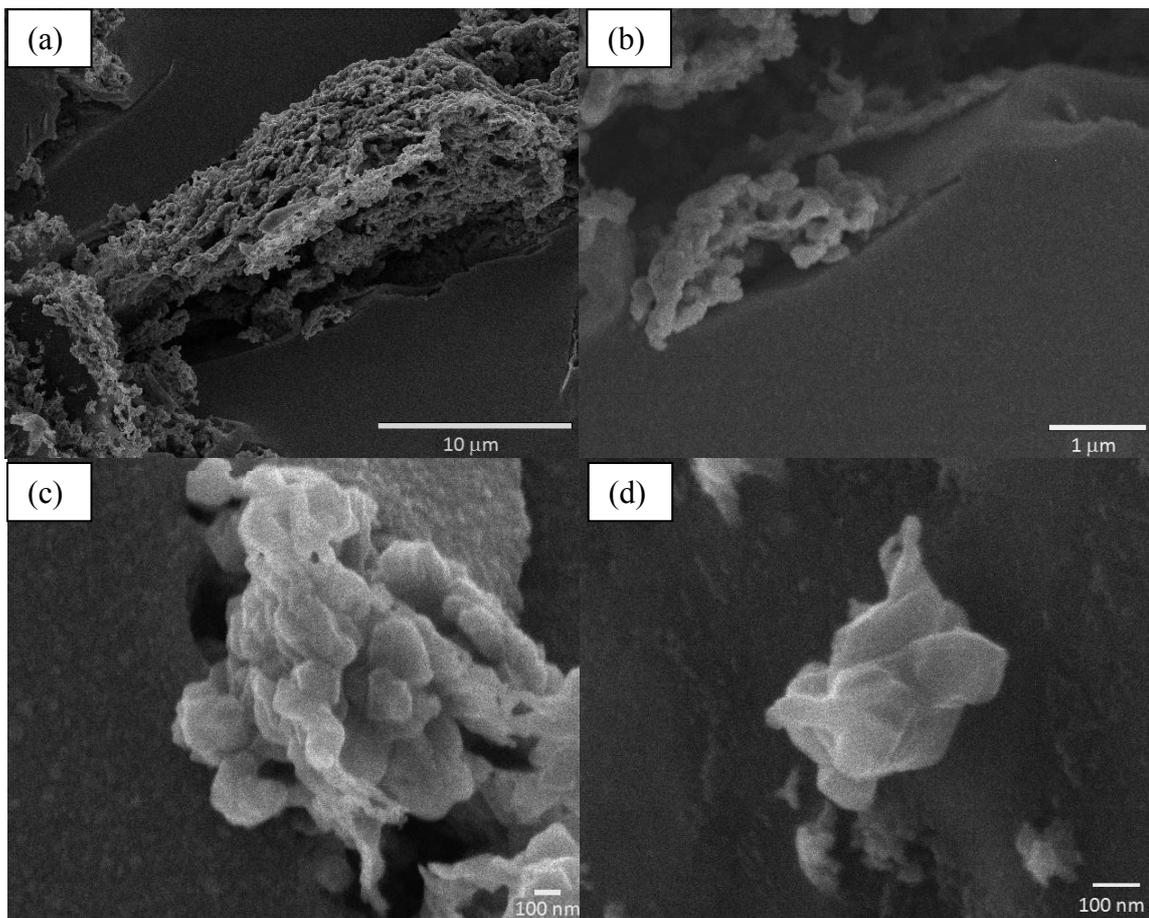


Figura 37. Micrografias eletrônicas obtidas para o composto GCM-2a.

No caso dos compósitos contendo grafite, a baixa densidade e a fácil dispersão da carga, também possibilitou a obtenção de corpos cerâmicos em diferentes faixas de composição, que mantiveram o requisito de não deformação após a pirólise. Todos os compósitos preparados foram caracterizados quanto aos valores médios de condutividade elétrica em função da quantidade de grafite adicionada (Figura 38).

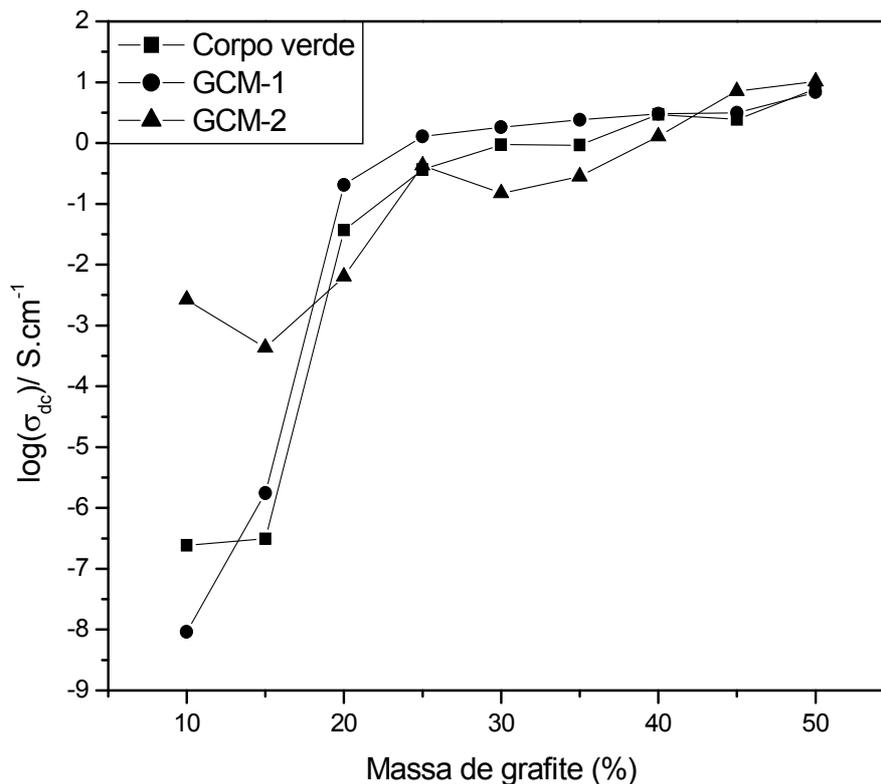


Figura 38. Medidas de condutividade elétrica para o compósito GCM em função da quantidade de grafite.

Os valores médios de condutividade para os compósitos GCM são em geral similares aos obtidos em materiais contendo grafite disperso em matrizes isolantes ou semicondutoras [92, 93], com a vantagem apresentar uma fácil moldagem dos corpos cerâmicos e boa estabilidade dimensional. Além disso, os valores de condutividade apresentados pelas amostras, sejam os corpos verdes ou àquelas pirolisadas a 950 e 1500°C, foram próximos entre si, não variando de forma significativa com a temperatura, com exceção das amostras obtidas a 1500°C contendo grafite inferior a 20%. Tal fato está relacionado ao efeito da reação de carborredução que culmina na formação do SiC e no consumo do grafite nestas amostras. Entre 15 e 20% em massa de grafite, observou-se nas amostras do corpo verde dos compósitos obtidos a 950°C um aumento de cerca de 10000 vezes na condutividade elétrica, sugerindo que o limiar de percolação fora atingido no intervalo entre estas duas regiões. Após a possível percolação, o aumento de σ_{dc} ocorreu de forma linear tanto para as amostras do corpo verde quanto GCM-1, sendo mais uma vez o efeito da carborredução o possível agente para o comportamento das amostras GCM-2,

uma vez que a falta de controle no consumo do grafite justificaria a variação encontrada nos valores de σ_{dc} . As amostras contendo a quantidade máxima de grafite exibiram valores de condutividade elétrica da ordem 10^1 S.cm^{-1} , sendo em geral os valores ligeiramente inferiores ao medido para uma pastilha pura de grafite $((5,1 \pm 0,3) \cdot 10^1) \text{ S.cm}^{-1}$.

Como citado anteriormente, o uso da equação de percolação é válido na predição dos valores de fração da carga necessários para ocasionar a transição isolante-condutor no compósito. Todavia, esta equação tem sido aplicada para o cálculo da fração crítica de percolação (f_c) somente em sistemas baseados em matrizes poliméricas contendo cargas condutoras, ou então em materiais compósitos obtidos por mistura de pós cerâmicos. A dificuldade de aplicação da equação de percolação em sistemas compósitos baseados na pirólise de precursores poliméricos reside em se determinar a fração em volume da carga após a conversão polímero cerâmica, uma vez que a perda de massa e alteração da densidade da matriz vitro-cerâmica varia a com a quantidade e natureza da carga adicionada. No caso de cargas reativas, por exemplo, a formação de novas fases ao longo do compósito dificulta o controle dos valores das frações volumétricas de forma drástica, desviando assim o sistema do comportamento ideal em que é justificado o uso da equação de percolação. Embora tenha sido esta uma dificuldade encontrada na determinação da fração crítica de grafite necessária para estabelecer a condução elétrica nos compósitos GCM, a possibilidade do cálculo da fração crítica de grafite nos corpos verdes, serve de base para que o valor do limiar de percolação em GCM-1 seja conhecido, uma vez que o comportamento de ambas as curvas foi similar. Para o cálculo do limiar de percolação da carga de grafite nos corpos verdes, foi utilizada a seguinte relação derivada da equação de percolação (Eq. 2):

$$\ln \sigma_t = -t \ln(f - f_c) + \ln \sigma_0$$

Utilizando-se esta equação, obteve-se a curva apresentada na Figura 39. Desta forma, o valor do limiar de percolação foi obtido graficamente, por meio do uso do programa Microcal Origin 6.1 utilizando-se a regressão não-

linear. Utilizando-se este método foi encontrado o valor de $f_c = 0,46$, o que corresponde a aproximadamente 16,4 % em massa de grafite, o que concorda com o comportamento observado no gráfico da Figura 38.

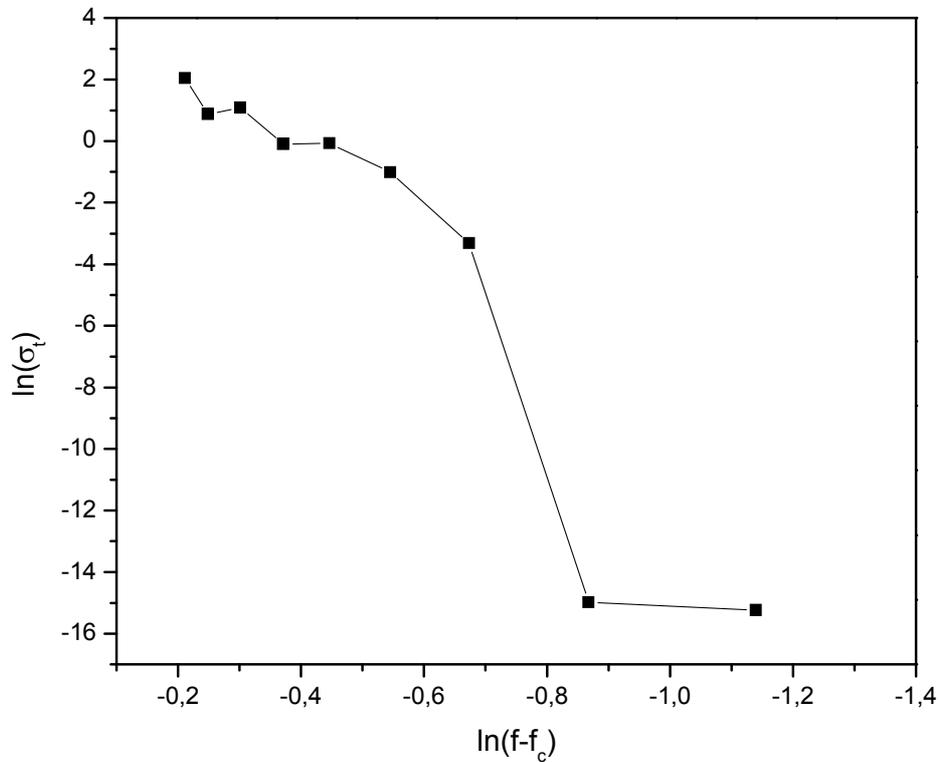


Figura 39. Medidas do logaritmo natural da condutividade (σ_t) dos compósitos poliméricos (corpo verde) em função do logaritmo da fração em volume de grafite adicionada.

A Tabela 8 resume os valores de condutividade obtidos para todos os compósitos, indicando que não houve variação significativa nos valores de condutividade com o aumento da temperatura de pirólise. Foi também observado como esperado, que o compósito WCM exibiu o maior valor de condutividade elétrica, embora tenha sido o compósito GCM que apresentou valor de condutividade elétrica mais próximo ao apresentado pela pastilha pura da carga, o que reflete o papel da porcentagem em volume da carga na formação de caminhos condutores contínuos ao longo dos compósitos.

Tabela 8. Valores médios de condutividade elétrica obtidos para todos os compósitos. (Dez medidas para cada amostra).

	Massa	Volume	950°C	1500°C
SCM	50	33	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
	70	46	$(3,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
WCM	50	29	**	**
	90	52	$(6,4 \pm 1,6) \cdot 10^2$	$(6,4 \pm 0,7) \cdot 10^2$
	10	32	$(9,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-9}$	$(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
	15	42	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(4,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$
	20	51	$(0,2 \pm 0,1)$	$(6,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$
	25	58	$(1,2 \pm 0,2)$	$(0,4 \pm 0,1)$
	30	64	$(1,8 \pm 0,1)$	$(0,3 \pm 0,1)$
	35	69	$(2,4 \pm 0,3)$	$(0,3 \pm 0,2)$
	40	74	$(3,0 \pm 0,1)$	$(1,3 \pm 0,2)$
	45	78	$(3,1 \pm 0,3)$	$(7,1 \pm 0,5)$
	50	81	$(6,8 \pm 0,5)$	$(10,2 \pm 0,5)$

5. Considerações Finais

O estudo da obtenção dos materiais compósitos cerâmicos baseados em matriz de SiC_xO_y , obtidos pela rota de pirólise controlada de polímeros precursores carregados com partículas na forma de pó, permitiu as seguintes conclusões:

- CMC's constituídos de matriz de SiC_xO_y contendo três diferentes tipos de carga foram obtidos e moldados de maneira simples, embora somente os compósitos contendo grafite possibilitaram a obtenção de corpos livres de deformação e irregularidades em amplas faixas de composição.

- Os aglomerados de grafite, reagiram por carborredução com a matriz de SiC_xO_y , gerando β -SiC na interface carga matriz, enquanto que WSi_2 deu origem as fases de WC, SiO_2 e β -SiC, por meio da reação com voláteis orgânicos provenientes de degradação da matriz polimérica e/ou com a matriz cerâmica amolecida.

- Os materiais obtidos apresentaram condutividade elétrica em valores ligeiramente inferiores ao apresentado pelas cargas puras, contudo os compósitos mantiveram o comportamento de condutividade similar ao das respectivas cargas, ou seja, SCM comportou-se como semicondutor, WCM e

GCM como condutores, sendo o compósito WCM o de maior condutividade elétrica, como esperado.

- O aumento da temperatura de pirólise de 950 a 1500°C não apresentou influência significativa nos valores de condutividade dos compósitos, o que sugere que as cerâmicas obtidas a 950°C sejam a opção mais viável para aplicação em situações em que materiais semicondutores ou condutores sejam necessários.

- Para os compósitos GCM, o limiar de percolação das partículas condutoras foi identificado em aproximadamente 16,4 % em massa de grafite (46% de volume). Além disso, para valores inferiores ao limiar de percolação o aumento da condutividade para os compósitos pirolisados à 1500°C, sugere que a possível formação de caminhos condutores entre algumas poucas camadas de grafeno.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] – P. G. Chantrell and P. Popper, “Inorganic Polymers for Ceramics”, in *Special Ceramics*, Ed. P. Popper, Academic Press, New York, 67, 1965.

[2] – H. Zhang and C. G. Pantano, “Synthesis and Characterization of Silicon oxycarbide Glasses”, *J. Am. Ceram. Soc.* 73(4), 958, 1990.

[3] – G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wötting, “Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reactions-bonded silicon–nitride” *J. Mater. Sci.* 22, 3041, 1987.

[4] – A. Lavedrine, D. Bahloul, P. Goursat, N. Coong Kwet Yive, R. Corriu, D. Leclerq, H. Mutin, A. Vioux, Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride, *J. Eur. Ceram. Soc.* 8, 221, 1991.

[5] – Aldinger, F., Weinmann, M., Bill, J., “Precursor-derived Si-B-C-N ceramics”, *Pure & Appl. Chem.* 70, 439, 1998.

[6] Brequel, H., Parmentier, J., Sorarù, G. D., Schiffini, L., Enzo, S., Study of the phase separation in amorphous silicon oxycarbide glasses under heat treatment, *Nanostructured materials*, 11, 721, 1999.

[7] – M. Birot, J. P. Pillot, J. Dunoguès, “Comprehensive Chemistry of polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazes as Precursors of Ceramics”, *Chem. Rev.* 95, 1443, 1995.

[8] – Semen J. and Loop J. G., A preceramic polymer route to molded SiC ceramic parts, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12, 1967, 1991.

- [9] – Schiavon, M. A., Pardini, L. C., Yoshida I. V. P., Processing of Monolithic Ceramic Bodies from Polysiloxane Precursor, *Key Eng. Mater.* 48, 189, 2001.
- [10] – Colombo, P., Silicon Oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 573, 1999.
- [11] – Colombo, P., Conductive Ceramic Foams from preceramic polymers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2265, 2001.
- [12] – Bernardo, E., Colombo, P., Manias, E., SiOC glass modified by montmorillonite Clay, *Ceram. Inter.*, 32, 679, 2006.
- [13] – Riedel R., Merag, Hauser R., Klonckzynski A., Silicon-Based Polymer Derived Ceramics: Synthesis Properties and applications: A Review, *J. Ceram. Soc. Of Japan.* 114 , 425, 2006.
- [14] – Ainger, F. W., Herbert, J.M., The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids, in “Special Ceramics”, Ed. P. Popper, Academic Press, New York ,168, 1960.
- [15] – Verbeek, W., *Ger. Pat.* N° 2218960 (Bayer AG), *U.S Pat.* N° 3853567, 1973.
- [16] – Winter, G., Verbeek, W., *Ger. Pat.* N° 2236078 (Bayer AG), 1974.
- [17] – Yajima, S., Hayashi, J., Omori, M., Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength, *Chem. Lett.* 931, 1975.
- [18] – Yajima, S., Hayashi, S., Omori, M. *US Pat.* N° 4052430, 1978.
- [19] – Becher P. F., Halen, S. A., *Mechanical Properties of Joined Silicon Nitride Solid-State Bonding of Si₃N₄*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 58, 582, 1979.
- [20] – Colombo P., Sglavo V., Pippel E. , Woltersdorf J., Joining of reaction-bonded silicon carbide using a pre-ceramic polymer, *J. Mater. Sci.*, 33, 2405, 1998.
- [21] – Schiavon, M. A.; Redondo, S. U. A.; Pina, S. R. O.; Yoshida, I. V. P. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses, *J Non-Cryst Solids*, 304, 92, 2002.
- [22] – Wideman, T., Su, K., Remsem, E. E., Zank, G. ^a, Sneddon, L. G. “Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of Borazine/Silazane Copolymers: New Polymeric Precursors to SiNCB Ceramics”. *Chem. Mater.*, 7, 2203, 1995.
- [23] - Yu, Y., Tai, J., Tang, X., Guo, Y., Tang, M., Li, X., “ Continuous Si–C–O–Al fiber derived from aluminum-containing polycarbosilane precursor”. *Composites: Part A*, 39, 1101, 2008.
- [24] – Schiavon, M.A., Gervais, C., Babonneau, F., Sorarù, G.D. “Crystallization behavior of novel silicon boron oxycarbide glasses”. *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 203, 2004.
- [25] – Schiavon, M. A., Armelins, N. A., Yoshida, I. V. P., “ Novel poly(borosiloxane) precursors to amorphous SiBCO ceramics”. *Material Chemistry and Physics*, 112, 1047, 2008.

- [26] – Greil, P. “Polymer Derived Engineering Ceramics” *Adv. Eng. Mater.* 2, 339, 2000.
- [27] – Clarson, S. J., Semlyen, J. A., “Siloxane Polymers”. Prentice Hall, New Jersey, 47, 1993.
- [28] – Abe, Y., Gunji, T., “Oligo- and polysiloxanes”, *Progress in Polymer Science*, 29, 149, 2004.
- [29] – Blum, Y. D., Macqueen, D. B., Kleebe, HJ., “Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides”. *Journal of Eur. Ceram. Soc.*, 25, 143, 2005.
- [30] – Kleebe, HJ.; Gregori, G.; Baboneau, F.; Blum, Y.D.; Macqueen, D.B.; Masse, S. “Evolution of C-rich SiOC ceramics. Part I. Characterization by integral spectroscopic techniques: Solid-state NMR and Raman spectroscopy”. *International Journal of Materials Research*, 97, 699, 2006.
- [31] – Monthieux, M., Delvedier, O., “Thermal Behaviour of (Organosilicon) Polymer-Derived Ceramics. V: Main Facts and Trends. *Journal of Eur. Ceram. Soc.*, 16, 721, 1996.
- [32] – Kroll, P., “Modeling the ‘free carbon’ phase in amorphous silicon oxycarbide”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 1121, 2005.
- [33] – Kroll, P. “Modelling polymer-derived ceramics”. *Journal of Eur. Ceram. Soc.*, 25, 163, 2005.
- [34] – Segatelli, M. G., Pires, A. T. N., Yoshida, I. V. P., “Synthesis and structural characterization of carbon-rich SiC_xO_y derived from a Ni-containing hybrid polymer”. *Journal of Eur. Ceram. Soc.*, 28, 2247, 2008.
- [35] – Gregori, G., Kleebe, HJ., Blum, Y. D., Babonneau, F. “Evolution of C-rich SiOC ceramics. Part II. Characterization by high lateral resolution techniques: electron energy-loss spectroscopy, high-resolution TEM and energy-filtered TEM”. *International Journal of Materials Research*, 97, 710, 2006.
- [36] – Huang, C.C., Huang, J. L., “Study of pretreatment prior to silicon-oxycarbide deposition on Cu interconnect”. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 26, 96, 2008.
- [37] – Grill, A., Patel, V., “Interaction of hydrogen plasma with extreme low-K SiCOH dielectrics”. *J. Electrochem. Soc.*, 151, 133, 2004.
- [38] – Kim, J. Y., Hwang, M. S., Kim, Y.-H., Kim, H. J. and Lee, Y., “Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition”. *J. Appl. Phys.*, 90, 2469, 2001.

- [39] – Valentinotti, M., Walter, S., Modena, S., Sorarù, G. D., “Low dielectric constant porous BN/SiCO made by pyrolysis of filled gels”. *Journal of Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2259, 2007.
- [40] – Morigaki, K., “Physics of Amorphous Semiconductors”, 85, Imperial College Press, Tokyo, 1999.
- [41] – Greil, P., Cordelair J., Electrical Conductivity measurements for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 1947, 2000.
- [42] - Sorarù, G. D., Modena S., Chemical Durability of silicon carbide glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1529, 2002.
- [43] – Schiavon, M. A.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P. Microstructural characterization of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder, *Powder Tech.*, 123, 232, 2002.
- [44] – Greil, P., “Active filler controlled pyrolysis of preceramic polymers (AFCOP)”. *Journal of American Ceramic Society*, 78, 835, 1995.
- [45] – Pina, S.R.O.; Pardini, L.C.; Yoshida, I.V.P. Carbon fiber/ceramic matrix composites: processing, oxidation and mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 42, 4245, 2007.
- [46] - Lee, SH., Weinmann, M., Gerstel, P., Aldinger, F., “Extraordinary thermal stability of SiC particulate-reinforced polymer-derived Si-B-C-N composites”. *Scripta Materialia*, 59, 607, 2008.
- [47] – Colombo, P., Silicon Oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 573, 1999
- [50] – Tang, Q., Wu, J., Li, Q., Lin, J., “High conducting multilayer films from poly(sodium styrenesulfonate) and graphite nanoplatelets by layer-by-layer self-assembly”. *Polymer*, 49, 5329, 2008.
- [51] – Waku, K., Hayashi, H., Kishimoto, A., “Resistivity of Alumina-Graphite Composite Ceramics”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 4168, 2008.
- [52] - Greil, P., Cordelair J., Electrical Conductivity measurements for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 1947, 2000.
- [53] - Breval; Z. Deng; S. Chiou, "Sol gel prepared Ni-Al₂O₃ composite materials", *J. Materials Science*, 27, 14648, 1992.
- [54] – Hauser, R., Francis, A., Riedel, R., “Processing and magnetic properties of metal-containing SiCN ceramic micro and nano composites”. *J. Mater. Sci.*, 43, 4042, 2008.

- [55] - Barbier; F. Thevenot, "Electrical resistivity in the titanium carbonitride-zirconia system", *J. Materials Science* 27, 2383, 2002.
- [56] - Morigaki, K., "Physics of Amorphous Semiconductors", 85, Imperial college Press, Tokyo, 1999.
- [57] - Lashtabeg, A., Bradley, J.L., Vives, G. "The effects of templating synthesis procedures on the microstructure of Yttria Stabilised Zirconia (YSZ) and NiO/YSZ templated thin films." *Ceramics International* 36, 653, 2010.
- [58] - Yang Q. Q., Liang, J. Z. "A percolation model for insulator-metal transition in polymer-conductor composites". *Appl. Phys. Lett.* 93, 131918-1, 2008.
- [59] - S. De Bondt; L. Froyen, "Electrical conductivity of composites: a percolation approach ". *J. Materials Science*, 27, 1983, 1992.
- [60] - D. S. Mclachlan; Michael Blaszkiewicz; Robert E. Newnham., ". Electrical resistivity of composites" *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 2187-2203, 1990.
- [61] - J. P. Straley, " Scaling predictions for physical properties" In *Annals of the Israel Physical Society, Percolation Process and Structures*, Vol. 5, eds., G. Dcutscher, R. Zallen and J. Adler, Israel Physical Society, Jerusalem, Israel 1983, v 5, p 356.
- [62] - R. Landauer, " The Electrical resistance of binary metallic mixtures", *J. Appl. Phys.*, 23: 779-784, 1952.
- [63] - Fitz Patrick, J. P., Halt, R. B. Spaepen, F. " Percolation theory and the conductivity of random close packed mixtures of hard spheres", *Phys. Lett.* 47: 207-208, 1974.
- [64] – Carmona, F. R. Conet; P. Delhaes, " Piezoresistivity of heterogeneous solids", *J. Appl. Phys.* 61: 2550-57, 1987.
- [65] - N. Deprez; D. S. Mclachlan, " The analysis of the electrical conductivity of graphite powders during compaction", *J. Appl Phys.* 21, 101, 1988.
- [66] - D. S. Mclachlan, " Equations for the conductivity of macroscopic mixtures", *J. Phys. C. Solid State Phys.* 19, 1339, 1986.
- [67] – Kim, B-S., Kim D. J. "Ti-based ceramic composites derived from polymer pyrolysis". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 837, 2007.
- [68] – Ojima, I. "The hydrosilylation reaction", in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Patai, S e Rappoport, Z., John Wiley & Sons, New York, Part II, cap. 25, 1989.

- [69] - Chang, P-S.; Hughes, T.S.; Zhang, YC.; Webster, G.R. Jr; Poczynok, D.; Buese, M.A. Synthesis and characterization of oligocyclosiloxanes via the hydrosilation of vinylsilanes and vinylsiloxanes with heptamethylcyclotetrasiloxane. *Journal of Polymer Science: Part A*, 31, 891, 1993.
- [70] - Belot, V., R. Corriu, J. P. D., Leclercq, P. H. "Thermal reactions occurring during pyrolysis of crosslinked polysiloxane gels, precursors to silicon oxycarbide glasses", *J. Non-Crystal. Solids*, 42 147, 1992.
- [71] - Duer, M. J., "Introduction to Solid State NMR Spectroscopy". Blackwell Science, 2002.
- [72] - Sorarù G. D, Suttor D., High temperature stability of sol-gel-derived SiOC glasses, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 14, 69, 1999.
- [73] - Sorarù, G. D., Modena S., Chemical Durability of silicon carbide glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1529, 2002.
- [74] - Hartmann, J. S., Richardson, M. F., Sheriff, B. L., Winsborrow, B., "Magic angle spinning NMR studies of silicon carbide: polytypes, impurities, and highly inefficient spin-lattice relaxation". *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6059, 1987.
- [75] - Schmidt, W. R., Marchetti, P. S., Interrante, L. V., "Ammonia-induced pyrolytic conversion of a vinylic polysilane to silicon nitride". *Chem. Mater.*, 4, 937, 1992.
- [76] - Gregor, T., Badheka, R., Babonaeau, F. Solid State NMR and TG/MS "Study on the Transformation of Methyl Groups During Pyrolysis of Preceramic Precursors to SiOC Glasses". *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 26, 279, 2003.
- [77] - Freitas, J. C. C., Emmerich, F. G., Cernicciaro, G. R. C., Sampaio, L. C., Bonagamba, T.J., "Magnetic Susceptibility Effects on ¹³C MAS NMR Spectra of Carbon Materials and Grafite". *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 20, 61, 2001.
- [78] - Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61 (2000) 14095-14107.
- [79] - Sellin, N., Síntese Fotoquímica, Caracterização elétrica e morfológica de compósitos Ppy/PVDF, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química - Unicamp, 1998.
- [80] - Richardson. M. F., Hartman, J. S., "NMR Chemical Shift Tensors and Peak Assignments for the 6H Polytype of Silicon Carbide". *Chem. Mater.*, 4, 318, 1992.
- [81] - Katoh, Y., Kondo, S., Snead, L. L., "DC electrical conductivity of silicon carbide ceramics and composites for flow channel insert applications". *Journal of Nuclear Materials*, 386, 639, 2009.

- [82] - Leu, I. -C.; Hon, M. -H.; Lu, Y. -M. Chemical vapor deposition of silicon carbide whiskers activated by elemental nickel. *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 184-188.
- [83] – Zhang, L., Fehse, C., Eckert, H., Vogt, C., “Solid state NMR spectroscopy as a probe of structure and bonding in the carbides Sc_3TC_4 (T = Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir)”. *Solid State Sciences*, 9, 699, 2007.
- [84] – Codella, P. J., Adar, F., Liu Y. S., “Raman microprobe analysis of tungsten silicide”. *Appl. Phys. Lett.*, 46, 1077, 1985.
- [85] – Souza-Filho, A. G., Freire, V. N., Sasaki, J.M., Mendes Filho, J., Julião, J. F., Gomes, U.U., “Coexistence of triclinic and monoclinic phases in WO_3 ceramics”. *J. Raman Spec.*, 31, 451, 2000.
- [86] – Li, F.; Wen, G.; Song, L. Growth of nanowires from annealing SiBONC nanopowders. *Journal of Crystal Growth*, 290, 466, 2006.
- [87] – Gong, QM., Li, Z.; Bai, X.D.; Li, D.; Liang, J. “The effect of carbon nanotubes on the microstructure and morphology of pyrolytic carbon matrices of C-C composites obtained by CVI”. *Composites Science and Technology*, 65, 1112, 2005.
- [88] – Pantea, D., Darmsdart, H., Kaliaguine, S., “Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology”. *Applied Surface Science*, 217, 181, 2003.
- [89] – Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [90] – Webb, P. A.; Orr, C. Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, USA, cap. 4, 1997.
- [91] – Webb, P. A.; Orr, C. Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, USA, cap. 3, 1997.
- [92] – Sun, Y., Bao, HD., Guo, ZX., Yu, J., “Modeling of the Electrical Percolation of Mixed Carbon Fillers in Polymer-Based Composites”. *Macromolecules*, 42, 459, 2009.
- [93] – Stauffer, D., Aharony, A., “Introduction to Percolation Theory”, 31, Taylor, & Francis, London, 1992.